Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier l'ensemble des membres du jury ainsi que mes directeurs de thèse, les professeurs Jean-Claude Gelin et Thierry Barrière, pour m'avoir permis de travailler sur ce projet et m'avoir encadré. Je remercie également les différents partenaires du projet FUI ProPIM qui ont contribué à son avancée.

Merci aux différents membres du laboratoire, Mohamed, Gérard, Xavier, Vincent, Sébastien, Jean-Louis et Betty, qui m'ont aidé tout au long de ces travaux et m'ont permis de réaliser les différentes expériences que j'aie eu à mener.

Je tiens à remercier mes collègues du laboratoire, pour leur sympathie, leur bonne humeur, et pour toute les soirées passées ensemble, et plus particulièrement Gaël, Julien, Ali, Rémi, Khaoula, Paul, Ayrat les membres du bureau 42H, mais également Xavier, Fabien, Mohamed, Kévin, Paul x2, Dimitri, Diala, Leandro, Fatah, Romeo, Emile, Ludovic, Bérenger, et Abou.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement mes parents, ma copine Léa, ma famille, Olivier et mes ami(e)s pour leur soutien et leur présence.

Table des matières

Table des matières II
Liste des figures VII
Liste des tableaux XII
Glossaire XIV
Introduction générale ..... - 1 -
I.1 Contexte de la thèse ..... - 1 -
I.2 Problématiques étudiées ..... - 3 -
I.3 Présentation du contenu de ce mémoire de thèse de doctorat: ..... - 3 -
Chapitre I Description du Procédé de Moulage par Injection de Poudres Métalliques. Présentation des procédés innovants de déliantage, des formulations de liants actuels et des polymères biosourcés. Application aux matériaux de type superalliage. ..... - 5 -
I.1 Introduction ..... - 5 -
I.2 Description du procédé de moulage par injection de poudres métalliques ..... - 6 -
I.2.1 Introduction au procédé de moulage par injection de poudres métalliques ..... - 6 -
I.2.2 Présentation des différentes étapes du MIM ..... - 7 -
I.2.2.a Elaboration des mélanges chargés ..... - 7 -
I.2.2.b Injection de mélanges chargés en poudres ..... - 9 -
I.2.2.c Etape de déliantage ..... - 11 -
I.2.2.d Etape de densification ..... - 14 -
I.2.3 Avantages et inconvénients du procédé MIM ..... - 16 -
I.2.4 Contexte économique ..... - 18 -
I.3 Présentation des liants conventionnels actuels et des polymères biosourcés envisageables ..... - 19 -
I.3.1 Caractéristiques du liant ..... - 19 -
I.3.2 Bilan des formulations existantes employées dans le procédé MIM ..... - 20 -
I.3.3 Le polyéthylène glycol ..... - 22 -
I.3.4 Les polymères biosourcés ..... - 22 -
I.3.4.a L'acide polylactique ..... - 24 -
I.3.4.b Les polyhydroxyalcanoates ..... - 25 -
I.4 Présentation des matériaux de type superalliage et propriétés spécifiques de l'Inconel ..... - 27 -
I.4.1 Procédés d'élaboration des poudres métalliques ..... - 27 -
I.4.2 Présentation des matériaux de type superalliage ..... - 29 -
I.4.2.a Avantages des superalliages ..... - 30 -
I.4.2.b Inconvénients des superalliages ..... - 30 -

I.4.3 Propriétés spécifiques de l'Inconel 718 ..... - 31 -
I.5 Le déliantage par fluide supercritique ..... - 32 -
I.5.1 Les fluides supercritiques ..... - 32 -
I.5.2 Le CO_2 supercritique ..... - 33 -
I.5.3 Le déliantage de composants MIM par CO_2 supercritique ..... - 34 -
I.6 Conclusions ..... - 35 -
Chapitre II Caractérisations thermo-physiques des matériaux entrant dans le développement de nouvelles formulations biosourcées et biodégradables à base de poudres d'Inconel 718. ..... - 37 -
II.1 Introduction ..... - 37 -
II.2 Caractérisation de la poudre d'Inconel 718 ..... - 38 -
II.2.1 Etude morphologique par MEB des poudres employées ..... - 38 -
II.2.1.a Présentation du MEB ..... - 38 -
II.2.1.b Présentation des résultats ..... - 39 -
II.2.2 Analyse granulométrique de la poudre par granulométrie laser ..... - 40 -
II.2.2.a Description de la mesure par granulométrie laser ..... - 40 -
II.2.2.b Résultats ..... - 42 -
II.2.3 Caractérisation par physisorption d'azote ..... - 43 -
II.2.3.a Description de la méthode ..... - 43 -
II.2.3.b Résultats comparatifs ..... - 46 -
II.2.4 Etude des propriétés rhéologiques de la poudre d'Inconel 718 ..... - 47 -
II.2.4.a Présentation des analyses (tests d'aération, compressibilité et perméabilité) ..... - 47 -
II.2.4.b Résultats des analyses ..... - 50 -
II.2.5 Conclusions sur l'analyse de la poudre d'Inconel 718 ..... - 52 -
II.3 Caractérisation des constituants des liants ..... - 53 -
II.3.1 Introduction ..... - 53 -
II.3.2 Caractérisation par DSC ..... - 53 -
II.3.2.a Présentation de la méthodologie ..... - 53 -
II.3.2.b Résultats ..... - 54 -
II.3.3 Caractérisation par ATG ..... - 55 -
II.3.3.a Présentation de la méthodologie ..... - 55 -
II.3.3.b Résultats ..... - 56 -
II.3.4 Caractérisation par rhéologie ..... - 59 -
II.3.4.a Description de la méthode ..... - 59 -

II.3.4.b Résultats ..... - 60 -
II.3.5 Propriétés mécaniques ..... - 61 -
II.3.6 Conclusions ..... - 62 -
II.4 Détermination de la densité des constituants ..... - 62 -
II.4.1 Description de la méthode de pycnométrie hélium ..... - 62 -
II.4.2 Résultats ..... - 63 -
II.5 Conclusions ..... - 63 -
Chapitre III Comportement physico-chimique des formulations de liants biosourcés lors du procédé de moulage par injection de poudres métalliques ..... - 65 -
III.1 Introduction ..... - 65 -
III.2 Etude de l'influence de la géométrie des vis du mélangeur bi-vis ..... - 65 -
III.2.1 Procédés d'élaboration des mélanges ..... - 65 -
III.2.2 Description du mélangeur ..... - 66 -
III.2.3 Etude de la géométrie des vis du mélangeur ..... - 67 -
III.2.4 Etude du couple de mélangeage ..... - 68 -
III.3 Etude des nouvelles formulations de liants à base de polymères biosourcés ..... - 71 -
III.3.1 Réalisation des liants et courbes de mélangeage ..... - 71 -
III.3.2 Etude rhéologique des liants ..... - 73 -
III.3.3 Homogénéité des liants après injection ..... - 75 -
III.3.4 Caractérisation par DSC ..... - 78 -
III.3.5 Caractérisation par ATG ..... - 81 -
III.4 Etude de la dégradation des différents constituants des liants ..... - 86 -
III.4.1 Description de la spectroscopie à transformée de Fourier ..... - 86 -
III.4.2 Caractérisation des liants par spectroscopie infrarouge ..... - 87 -
III.4.3 Dégradation du PLA lors de l'étape de mélangeage ..... - 88 -
III.5 Dégradation du PEG ..... - 90 -
III.5.1 Cinétique de dégradation du PEG ..... - 93 -
III.5.2 Effets sur les propriétés thermo-physiques de la dégradation du PEG ..... - 95 -
III.6 Etude de la dégradation de l'acide stéarique ..... - 97 -
III.7 Conclusions ..... - 101 -
Chapitre IV Etude des mélanges chargés de poudres d'Inconel 718 lors des différentes étapes du procédé d'injection de poudres métalliques. ..... - 103 -
IV.1 Introduction ..... - 103 -
IV.2 Détermination du taux de charge critique des différentes formulations ..... - 103 -

IV.2.1 Rappel du protocole d'élaboration des mélanges chargés - 103 -
IV.2.2 Détermination du taux de charge critique par Méthode incrémentale - 105 -
IV.2.3 Etude rhéologique des mélanges chargés - 107 -
IV.2.4 Injection des mélanges chargés et analyses d'homogénéité associées - 109 -
IV.2.5 Conclusions - 111 -
IV.3 Etudes comparatives de différents procédés de déliantage sur l'ensemble des formulations retenues - 112 -
IV.3.1 Influence des cinétiques de déliantage solvant du PEG - 112 -
IV.3.2 Apport des ultrasons dans le déliantage par solvant - 114 -
IV.3.3 Conclusions sur le déliantage par eau - 115 -
IV.3.4 Déliantage du PEG par fluide supercritique - 116 -
IV.3.4.a Présentation de l'équipement - 116 -
IV.3.4.b Protocole opératoire - 117 -
IV.3.4.c DSC du PEG sous condition supercritique - 117 -
IV.3.4.d Détermination des conditions optimales d'extraction du PEG des liants - 118 -
IV.3.4.e Influence de la pression - 119 -
IV.3.4.f Influence de la température - 119 -
IV.3.4.g Application au déliantage des feedstocks - 120 -
IV.3.4.h Conclusion - 120 -
IV.3.5 Conclusions sur l'étape de déliantage du PEG par solvant - 121 -
IV.4 Déliantage thermique du liant primaire / Frittage des composants - 121 -
IV.4.1 Présentation de l'équipement - 121 -
IV.4.2 Préparation des échantillons - 122 -
IV.4.3 Description de la méthode - 122 -
IV.5 Résultats - 124 -
IV.5.1 Dilatométrie - 125 -
IV.5.2 Comparaison des densités finales en fonction de la formulation - 126 -
IV.5.3 Dureté - 127 -
IV.5.3.a Présentation de la méthode - 127 -
IV.5.3.b Résultats - 127 -
IV.5.4 Microscopie électronique à balayage - 127 -
IV.6 Conclusion - 131 -
Chapitre V Conclusions générales et perspectives - 133 -

V.1 Conclusions ..... - 133 -
V.2 Perspectives ..... - 136 -
Références ..... - 138 -

Liste des figures

Figure 0-1. Bilan des thèses soutenues ou en cours ainsi que leurs sujets sur le MIM au sein du thème 2PC. - 2 -
Figure 0-2. Exemple de composants (a. injecté, b.fritté) réalisés lors du projet ProPIM. - 2 -
Figure I-1 Description du procédé de moulage par injection de poudres métalliques [12]. - 6 -
Figure I-2 Exemples de composants réalisés par MIM : (A) composant bi-injecté possédant une propriété magnétique seulement sur une branche. (B) composants de formes de complexe [19]. - 7 -
Figure I-3 Evolution du couple stabilisé de mélangeage en fonction de la surface spécifique pour les poudres d'alumine utilisées [6]. - 8 -
Figure I-4 Schéma descriptif des différentes étapes du cycle de moulage par injection comprenant les phases de dosage de la matière, de fermeture du moule, de remplissage et les phases statiques de maintien en pression et de refroidissement avant éjection du composant [34]. - 10 -
Figure I-5 Représentation de la durée des différentes étapes du cycle d'injection en pourcentage. - 10 -
Figure I-6 Exemple de défaut de moulage par injection, défaut dû à un jet libre associé à une nuance céramique et provoqué par une vitesse d'injection trop élevée [39]. - 11 -
Figure I-7 Description de l'étape de déliantage par solvant dans le cas de l'élimination du PEG par de l'eau, A: composant après moulage. B : début de l'étape de déliantage avec la dissolution progressive du PEG de la surface jusqu'au cœur de la pièce, C : étape intermédiaire avec l'apparition de canaux créés par l'apparition de pores et D : Composant après déliantage total du liant soluble avec son squelette de liant primaire.[40] - 12 -
Figure I-8 Exemples de défauts rencontrés lors de l'étape de déliantage, A : composant en 316L déformé par la pression des gaz lors de l'évaporation du liant, la formation de cloques est liée à la ductilité du matériau, B : Composant en céramique fissuré par la pression des gaz et C : composant en 17-4PH avec un trop fort taux de carbone (>0,1%) dû à une pollution par les résidus carbonés après dégradation du liant. [45] - 14 -
Figure I-9 Images MEB illustrant le phénomène de densification. A : poudre à l'état initial. B : début de la diffusion avec une diminution de la porosité et une augmentation de la taille de grain. C : état intermédiaire. D : état final, le composant est densifié malgré quelques pores résiduels[23]. - 15 -
Figure I-10 Photographies illustrant le phénomène de retrait lors des étapes de déliantage puis de densification sur des éprouvettes parallélipédiques (A) et des éprouvettes de flexion et traction (B) avec (a) composant injecté, (b) composant délianté solvant, (c) composant délianté thermique et (d) composant densifié. Le graphique C montre la différence de retrait en fonction des taux de charge en poudres, de la cinétique de chauffage et de la température finale de densification.[14,22] - 15 -
Figure I-11 Comparaison entre les différents procédés de mise en forme et le procédé MIM en termes d'évolution de complexité des composants produits en fonction de la quantité de pièce à produire [48]. - 17 -
Figure I-12. Exemple de composant réalisé par cofrittage : cofrittage d'un cylindre d'acier avec un anneau en cuivre [16]. - 17 -
Figure I-13 Evolution du chiffre d'affaires du MIM (gris) en Europe de 1991 jusqu'à 2014. - 18 -
Figure I-14 Répartition et évolution du chiffre d'affaires, ainsi que du taux de croissance annuel (CAGR%) du secteur du MIM suivant la région du monde entre 2009 et 2014. - 19 -
Figure I-15 Répartition des ventes par secteur en Europe et au Japon en 2014. - 19 -
Figure I-16 Représentation de la formule chimique du polymère PEG. - 22 -
Figure I-17 Schéma descriptif du cycle de vie des polymères biosourcés depuis leur élaboration jusqu'à leur décomposition [65]. - 23 -
Figure I-18 Capacité de production des biopolymères par continent en 2012 et en 2016 (prévision)[63].. - 24 -

Figure I-19 Schéma des différentes réactions de synthèse de l'acide polylactique [69]. ..... - 25 -
Figure I-20 Particules de PHA au sein de micro-organismes [72] ..... - 26 -
Figure I-21 Représentation de la formule chimique du PHA ainsi que de ses différentes familles[68]..... - 27 -
Figure I-22 Illustration des différences de tailles de particules typiques en fonction des procédés de métallurgie des poudres utilisés [74]. ..... - 28 -
Figure I-23 Production mondiale de poudres pour le MIM en fonction des trois méthodes d'élaboration.... - 28 -
Figure I-24 Images MEB de poudres métalliques élaborées par atomisation par eau (A), atomisation par gaz (B) et atomisation par voie carbonyle (C) et (D). L'image (D) montre une vue en coupe d'une particule formée par atomisation par voie carbonyle [74]. ..... - 29 -
Figure I-25 Limite d'élasticité de différents superalliages en fonction de la temperature[76]..... - 30 -
Figure I-26 Comparaison du prix de différentes classes de matériaux en fonction de leurs propriétés mécaniques et de leur densité. ..... - 31 -
Figure I-27 Diagramme de phase du dioxyde de carbone [83]. ..... - 34 -
Figure II-1 Schéma de principe du MEB [87] (A) et produits de l'interaction électrons / matière [88] (B)... - 39 -
Figure II-2 Microscopie MEB d'une particule d'Inconel 718 (A) et d'un ensemble de particules (B). ... - 40 -
Figure II-3 Illustration d'une tâche de diffraction d'une particule par un faisceau laser [91]. ..... - 41 -
Figure II-4 Schéma de fonctionnement du granulomètre laser [91]. ..... - 41 -
Figure II-5 Distribution en taille des particules d'Inconel 718 (a) et distribution cumulée (b). ..... - 42 -
Figure II-6. Photographie de l'équipement utilisé pour la mesure de surface spécifique. ..... - 45 -
Figure II-7. Schéma descriptif du phénomène d'adsorption de molécules de gaz sur une surface [93]. .... - 46 -
Figure II-8. Isotherme d'adsorption d'azote pour la poudre d'Inconel 718. ..... - 47 -
Figure II-9 Schéma du principe de la méthode de compressibilité de la poudre, avec δh la variation de hauteur [101]. ..... - 48 -
Figure II-10 Schéma du principe de la méthode de perméabilité de la poudre avec ΔP la variation de pression [101]. ..... - 49 -
Figure II-11 Schéma du principe de la méthode d'aération de la poudre [101]. ..... - 49 -
Figure II-12 Image du rhéomètre poudre utilisé (A) et du rotor lors du test d'aération (B). ..... - 50 -
Figure II-13 Evolution de la compressibilité de la poudre d'Inconel 718 en fonction de la contrainte normale appliquée lors du test de compressibilité. ..... - 51 -
Figure II-14 Evolution de la chute de pression dans la poudre d'Inconel 718 en fonction de la contrainte normale appliquée lors du test de perméabilité. ..... - 52 -
Figure II-15 Evolution de l'énergie nécessaire à la rotation du rotor dans la poudre d'Inconel 718 en fonction de la vitesse de l'air appliquée lors du test d'aération. ..... - 52 -
Figure II-16 Schéma descriptif du principe de fonctionnement de l'analyse DSC ainsi qu'une photographie de l'appareil utilisé. ..... - 53 -
Figure II-17. Analyse par DSC des différents polymères purs. ..... - 55 -
Figure II-18. Schéma descriptif du fonctionnement de l'analyse ATG ainsi qu'une photographie de l'équipement utilisé. ..... - 56 -
Figure II-19. Analyses thermogravimétriques des différents polymères purs sous atmosphère d'argon. - 58 -
Figure II-20. Photographie du rhéomètre rotatif utilisé ainsi qu'un schéma illustrant la géométrie du cône utilisé. ..... - 59 -
Figure II-21. Photographie du rhéomètre capillaire utilisé ainsi qu'un schéma descriptif du fonctionnement de la méthode de caractérisation par capillaire. ..... - 60 -

Figure II-22. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à 180°C du PP (a), PLA003 (b), PLA005 (c), PHBV (d), PHA (e) PEG (f) et SA (g). - 61 -
Figure II-23. Photographie de l'équipement de pycnométrie et schéma du principe de fonctionnement. - 63 -
Figure III-1. Photographie descriptive du mélangeur bis-vis. - 66 -
Figure III-2. Photographies et dimensions des vis z [105]. - 67 -
Figure III-3. Photographie des géométries de vis 1 et 2. - 68 -
Figure III-4. Photographies des configurations inclinée et droite de vis. - 68 -
Figure III-5. Exemple de courbe d'évaluation du couple de mélangeage en fonction du temps (T=180°C, V=30 rpm, formulation III-1). - 69 -
Figure III-6. Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps pour les mélanges élaborés avec différentes géométries de vis (T=180°C, V=30 rpm, formulation tableau III-1). - 70 -
Figure III-7. Analyses thermogravimétriques des mélanges obtenus avec les différentes géométries de vis (vitesse de chauffe 2°C/min, atmosphère : argon). - 71 -
Figure III-8. Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps pour les différentes formulations de liants (T=180°C, V=30 rpm). - 72 -
Figure III-9. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à 180°C pour les différentes formulations de liants. - 73 -
Figure III-10. Presse hydraulique Arburg 220S utilisée pour l'injection. - 76 -
Figure III-11. A. Photographie de l'outillage. B. Schéma descriptif de la forme géométrique de l'outillage. - 76 -
Figure III-12. Photographie d'un composant injecté avec le liant PEG/PLA005/SA. - 77 -
Figure III-13. Microscopie de composants injectés avec les différentes formulations de liants. - 77 -
Figure III-14. Courbes d'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le PLA005 et le liant PEG+PLA005. - 78 -
Figure III-15. Courbes d'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le PLA003 et le liant PEG+PLA003. - 79 -
Figure III-16. Courbes d'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le PHA et le liant PEG+PHA. - 80 -
Figure III-17. Courbes d'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le PP et le liant PEG+PP. - 80 -
Figure III-18. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PLA005, le PEG et le liant PEG+PLA005 (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon). - 81 -
Figure III-19. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PP, le PEG et le liant PEG+PP (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon). - 82 -
Figure III-20. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PLA003, le PEG et le liant PEG+PLA003 (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon). - 82 -
Figure III-21. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PHA, le PEG et le liant PEG+PHA (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon). - 83 -
Figure III-22. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PHBV, le PEG et le liant PEG+PHBV (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon). - 83 -
Figure III-23. Spectres WAXD du PHA et du liant PHA/PEG après mélangeage. - 84 -
Figure III-24. Spectres WAXD du PLA005 et du liant PLA005/PEG après mélangeage. - 85 -
Figure III-25. Spectres infrarouge du PLA005 à 180°C avant et après l'étape de mélangeage. - 87 -
Figure III-26. Spectres infrarouge du PEG à 120°C avant et après l'étape de mélangeage. - 88 -

Figure III-27. Spectres infrarouge de SA à 120°C avant et après l'étape de mélangeage. - 88 -
Figure III-28. Courbes d'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à 180°C du PLA005 et du PLA005 après mélangeage. - 89 -
Figure III-29.Analyse thermogravimétrique sous argon du PLA005 et du PLA005 après mélangeage (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon). - 89 -
Figure III-30. Analyses DSC du PLA005 et du PLA005 après mélangeage. - 90 -
Figure III-31.Spectres infrarouge du PEG à 180°C après 0 min (a), 5 min (b), 15 min (c) et 25 min (d). - 91 -
Figure III-32.Spectres infrarouge du PEG à 200°C après 0 min (a), 5 min (b), 15 min (c) et 25 min (d). - 92 -
Figure III-33.Spectres infrarouge du PEG à 40°C (a), 140°C (b), 180°C (c) et 200°C (d). - 93 -
Figure III-34.Schéma simplifié du mécanisme de dégradation du PEG en présence d'oxygène. - 93 -
Figure III-35.Analyses thermogravimétriques du PEG à 180°C, 190°C et 200°C pendant une phase de maintien en température de 1h. - 94 -
Figure III-36.Evolution du ratio entre les aires des pics (C=O/C=C) en fonction du temps à 180°C et 200°C. - 95 -
Figure III-37.Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement du PEG et du PEG dégradé. - 96 -
Figure III-38.Evolution de la perte de masse du PEG et du PEG dégradé dans l'eau à 50°C. - 97 -
Figure III-39.A. Cylindre de PEG avant immersion. B. Cylindres de PEG (blanc) et de PEG dégradé (jaune) après immersion. - 97 -
Figure III-40.Spectres infrarouge de l'acide stéarique avant et après 1h à 180°C sous air. - 98 -
Figure III-41. ATG de l'acide stéarique sous air à 180°C. - 99 -
Figure III-42.Evolution de la chute de pression dans la poudre d'Inconel 718, la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique et la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique après dégradation en fonction de la contrainte normale appliquée lors du test de perméabilité. - 100 -
Figure III-43.Evolution de l'énergie nécessaire à la rotation du rotor dans la poudre d'Inconel 718, la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique et la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique après dégradation en fonction de la vitesse de l'air appliqué lors du test d'aération. - 100 -
Figure III-44.Evolution de la compressibilité de la poudre d'Inconel 718, de la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique et de la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique après dégradation en fonction de la contrainte normale appliquée lors du test de compressibilité. - 101 -
Figure IV-1. Evolution du couple de mélangeage au cours du temps des différentes formulations de mélanges chargés à 60% en volume de poudre d'Inconel 718. - 104 -
Figure IV-2. Evolution du couple de mélangeage lors de la détermination du taux de charge critique par méthode incrémentale, pour un mélange In718/PP/PEG/SA. - 106 -
Figure IV-3. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les différentes formulations de mélanges chargés à 60% en volume de poudre d'Inconel 718 à 180°C. - 108 -
Figure IV-4. Photographies d'un composant injecté illustrant la peau issue de l'injection ainsi que les emplacements des échantillons prélevés pour l'ATG. A. Photographie de l'enveloppe du cylindre injecté. B. Vue de l'échantillon côté éjecteur. - 109 -
Figure IV-5. ATG réalisées à trois emplacements différents pour des composants injectés avec les différentes formulations : (a) In718/PP/PEG/SA (b) In718/PHBV/PEG/SA (c) In718/PHA/PEG/SA (d) In718/PLA003/PEG/SA (e) In718/PLA005/PEG/SA. Les positions des mesures sont définies à la figure IV-4 : 1=intermédiaire, 2=cœur, 3=surface. - 111 -

Figure IV-6. Evolution de la perte de masse de PEG en fonction des méthodologies et des conditions expérimentales lors de l'étape de déliantage par eau pour des composants injectés avec les différentes formulations. ..... - 113 -
Figure IV-7. Photographies des composants injectés avec les différentes formulations de mélanges chargés après différentes étapes de déliantage par eau (effet de la température du bain et de l'agitation) pour un temps de cycle de 48h. ..... - 113 -
Figure IV-8. Photographie du bain à ultrasons utilisé pour l'étape de déliantage par eau ultrasonique. - 114 -
Figure IV-9. Photographies des échantillons après l'étape de déliantage par eau ultrasonique pour des composants injectés avec les différentes formulations de mélanges chargés. ..... - 115 -
Figure IV-10. Photographies de l'équipement de déliantage supercritique (A) et du porte échantillon (B).. - 116 -
Figure IV-11. Schéma descriptif du fonctionnement de l'équipement de déliantage supercritique..... - 117 -
Figure IV-12. Courbe DSC du PEG20K à 400 bars sous CO_2. ..... - 118 -
Figure IV-13 Photographies d'échantillons des différents mélanges chargés après un cycle de 4h à 400°C et 80°C de déliantage supercritique. ..... - 120 -
Figure IV-14. Photographies de l'analyseur setsys evolution en configuration DMA (A) et des portes échantillons (B)(4), du support échantillon (B)(3), de l'échantillon (B)(2) et du palpeur (B)(1). ..... - 122 -
Figure IV-15. Schéma descriptif du cycle complet de déliantage/frittage. ..... - 123 -
Figure IV-16. Photographies de composants injectés avant déliantage thermique (A) avec une élimination partielle du PEG (20 % de PEG éliminé) et (C) avec une élimination complète du PEG et après déliantage thermique (B) et (D) respectivement. La dénomination des échantillons est la suivante : 1) In718/PLA005/PEG/SA. 2) In718/PLA003/PEG/SA. 3) In718/PHA/PEG/SA. 4) In718/PHBV/PEG/SA. 5) In718/PP/PEG/SA ..... - 125 -
Figure IV-17. Courbes de dilatométrie obtenues pour les différents échantillons répertoriés au tableau IV-9. ..... - 126 -
Figure IV-18. Microscopie MEB des différents échantillons définis dans le tableau IV-9. ..... - 128 -
Figure IV-19. Cartographies EDS pour les différents échantillons, définis dans le tableau IV-12, où le titane, le niobium et l'aluminium sont mis en avant. ..... - 129 -
Figure IV-20. Cartographie EDS pour l'échantillon 1 où le carbone est mis en avant. ..... - 130 -
Figure IV-21. Microscopie MEB d'un précipité de nitrure de titane TiN. ..... - 130 -
Figure IV-22. Diagramme de phase de l'Inconel 718. ..... - 131 -

Liste des tableaux

Tableau I-1 Composition élémentaire en pourcentage massique des Inconel 718 et 625. ..... - 32 -
Tableau I-2 Evolution des propriétés mécaniques de l'Inconel 718 en fonction des procédés de mise en forme utilisés [8]. ..... - 32 -
Tableau II-1. Tableau récapitulatif des formulations de liant utilisées lors de ces travaux de thèse. ..... - 38 -
Tableau II-2. Composition chimique en pourcentage massique de la poudre d'Inconel 718 utilisée dans ces travaux de thèse. ..... - 38 -
Tableau II-3 Valeurs caractéristiques de la poudre d'Inconel 718 déterminées par granulomètre laser. - 43 -
Tableau II-4. Surface spécifique de la poudre d'Inconel 718 mesurée par méthode BET et diamètre de la poudre calculé correspondant. ..... - 46 -
Tableau II-5. Tableau récapitulatif des températures de fusion, de dégradation et de transition vitreuse des différents polymères purs obtenues par DSC et ATG. ..... - 57 -
Tableau II-6. Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques des polymères purs composant le liant primaire (données fournies par les fournisseurs). ..... - 62 -
Tableau II-7. Masse volumique des différents matériaux utilisés calculée par pycnométrie hélium. ..... - 63 -
Tableau III-1. Composition du mélange chargé utilisé pour les essais d'optimisation de la géométrie des vis du mélangeur. ..... - 67 -
Tableau III-2. Analyse numérique des couples de mélangeage présentant le couple moyen stabilisé et son écart type suivant les différentes géométries de vis (T=180°C, V=30 rpm, formulation du tableau III-1).Les valeurs de couple mesurées sont précises à 0,2 N.m. ..... - 70 -
Tableau III-3. Analyse numérique des couples de mélangeage présentant le couple moyen stabilisé et son écart type suivant les différentes formulations de liants. ..... - 73 -
Tableau III-4. Indices d'écoulement et de consistance de la loi d'Ostwald-de Waele pour les différentes formulations de liants à 180°C. ..... - 75 -
Tableau III-5. Conditions d'injection pour les différentes formulations de liants. ..... - 76 -
Tableau III-6.Liaisons chimiques du PEG ainsi que leur localisation et mode de vibration par spectroscopie infrarouge. ..... - 92 -
Tableau III-7.Perte de masse du PEG après 1h à 180°C, 190°C et 200°C. ..... - 94 -
Tableau IV-1.Couple moyen et écart type du couple stabilisé pour les différentes nuances de mélanges chargés à 60% de poudre d'Inconel 718. ..... - 104 -
Tableau IV-2. Taux de charge critique déterminé par méthode incrémentale pour les différentes formulations de mélanges chargés. ..... - 107 -
Tableau IV-3. Tableau récapitulatif des coefficients de la loi d'Ostwald- de Waele déterminés par rhéologie pour les différentes formulations de mélanges chargés à 60% en volume de poudre d'Inconel 718 à 180°C. ..... - 108 -
Tableau IV-4. Perte de masse de PEG après l'étape de déliantage par eau ultrasonique pour des composants injectés avec les différentes formulations de mélanges chargés. ..... - 115 -
Tableau IV-5. Evolution de la perte de masse de PEG (%) pour les différentes formulations après déliantage par CO_2 supercritique à différentes pressions. ..... - 119 -
Tableau IV-6. Evolution de la perte de masse de PEG(%) pour les différentes formulations après déliantage par CO_2 supercritique à différentes températures. ..... - 119 -
Tableau IV-7. Evolution de la perte de masse de PEG (%) pour les différentes formulations de mélanges chargés après déliantage par CO_2 supercritique à différentes températures. ..... - 120 -
Tableau IV-8. Tableau récapitulatif des températures des paliers de déliantage pour les différentes formulations de mélanges chargés. ..... - 123 -

Tableau IV-9. Tableau récapitulatif des différents échantillons qui seront analysés par MEB..... - 125 -
Tableau IV-10. Tableau récapitulatif de la densité obtenue pour chaque échantillon..... - 126 -
Tableau IV-11. Dureté Vickers déterminée pour les différents échantillons. ..... - 127 -
Tableau IV-12. Composition chimique en masse des différents échantillons analysés par sonde EDS.- 128 -
Tableau V-1. Tableau récapitulatif du comportement des différentes formulations de mélanges chargés lors des différentes étapes du procédé de moulage par injection de poudres métalliques..... - 136 -

Glossaire

PEG : polyéthylène glycol

PP : polypropylène

PLA : acide polylactique

PHA : polyhydroxyalcanoate

PHBV : Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)

SA : acide stéarique

ATG : analyse thermogravimétrique

MEB : microscope électronique à balayage

MIM : moulage par injection de poudres métalliques

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

CAB : cellulose acetate butyrate

BET : Brunauer, Emmett et Teller

WAXD : diffraction des rayons X aux bas angles

Introduction générale

I.1Contexte de la thèse

Le procédé de Moulage par Injection de Poudres Métalliques connait, depuis une vingtaines d'années, un important développement générant de nombreux travaux de recherche et articles scientifiques. La majeure partie de ces travaux a conduit à des développements technologiques générant l'émergence d'applications industrielles qui ont abouti à la réalisation de petits composants complexes à base de poudres d'acier inoxydable de type 304L, 316L dans le domaine de l'horlogerie, de l'armement [1], de poudres de 17-4 PH pour des applications automobiles. Depuis quelques années, sont apparus des développements spécifiques sur les poudres de superalliages, telles que les Inconel, à base de nickel et de chrome. Leurs utilisations dans le domaine de l'aéronautique est en pleine expansion [2–4].

Le contexte économique et environnemental actuel demande une limitation de la consommation d'énergie, une réduction des déchets et de leurs traitements, une utilisation de ressources renouvelables ainsi qu'une maîtrise de la production. La réduction de l'impact des activités humaines sur l'environnement est au coeur de nombreux programmes de recherche. Des voies à explorer pour la réduction de l'impact environnemental de ce procédé peuvent passer par l'utilisation de matériaux biodégradables et/ou biosourcés, la mise en place d'étapes de déliantage et de frittage plus écologiques et économiques en réduisant les temps de cycles et/ou en employant de nouveaux procédés plus propres[5].

En France, le projet FUI ProPIM (Moulage par injection de poudres haute performance), porté par Eurotungstène, a pour vocation de développer la technologie MIM en s'appuyant sur des acteurs 100% français. Ce projet, démarré en Janvier 2013, vise également à lever les verrous technologiques inhérents aux problématiques de la haute précision dimensionnelle des composants et des microcomposants produits à hautes cadences, en développant 3 axes de travail : l'axe matières, l'axe outils et l'axe procédés. Ces travaux de thèse, financés dans le cadre du projet FUI ProPIM, s'inscrivent dans les axes matières et procédés et ont été réalisés en collaboration avec les entreprises et centres de recherche présents dans le projet : Eurotungstène, Radiall, ARaymond, CEA LITEN, Innovation Plasturgie Composites (IPC, ex-PEP), Institut Femto-ST, Vuillermoz SAS, VP Plast et Runipsys.

Les travaux se sont déroulés à l'Institut FEMTO-ST, au sein du Département de Mécanique Appliquée, dans le thème de recherche Polymères et Polymères Chargés (2PC) dirigé par le Pr. Jean-Claude Gelin. Les objectifs du thème de recherche concernent le développement de microcomposants à propriétés fonctionnelles, par les procédés d'injection et/ou de compression à chaud, avec des polymères thermoplastiques ou élastomères. Ces polymères peuvent être chargés en micro ou nano particules métalliques, céramiques ou encore des nanotubes de carbone. Ils sont utilisés dans différents domaines de

la micromécanique, de l'aéronautique, du biomédical ou du nucléaire civil. Depuis quelques années, plusieurs thèses de doctorat se sont déroulées, au sein du thème 2PC, autour du procédé de Moulage par Injection de Poudres (MIP) utilisant soit des poudres métalliques (Moulage par Injection de Poudres Métalliques, MIM) soit des poudres céramiques (Moulage par Injection de Poudres Céramiques, CIM) [6,7]. Un bilan des thèses soutenues et en cours est décrit à la figure 0-1.

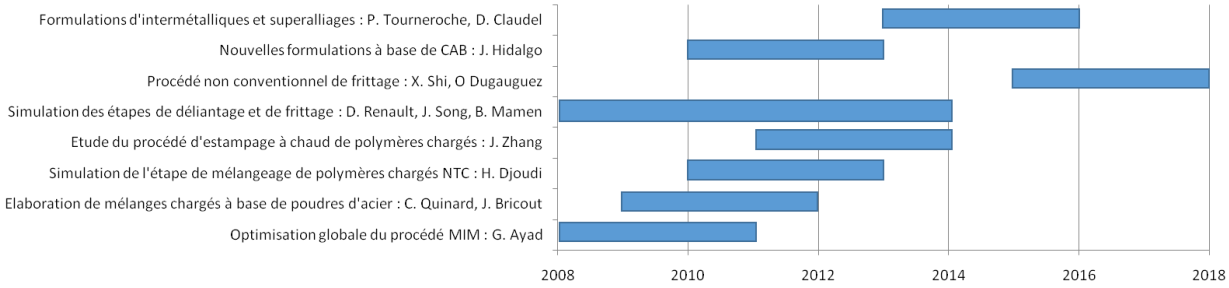


Figure 0-1. Bilan des thèses soutenues ou en cours ainsi que leurs sujets sur le MIM au sein du thème 2PC.

Le sujet de thèse de doctorat présenté dans ce manuscrit porte sur l'application et le développement de ce procédé MIM à une nuance de superalliage en utilisant des matériaux polymères ainsi que des procédés les plus écologiques possibles. Il concerne l'utilisation d'Inconel 718 comme poudre de superalliage pour l'élaboration de microcomposants aéronautiques. Un exemple de composant à base de superalliage d'Inconel réalisé lors du projet FUI ProPIM dans le domaine de la connectique aéronautique est illustré à la figure 0-2. Ce superalliage a été choisi pour ses propriétés amagnétiques, de résistance à la corrosion et de résistance mécanique. Cette nuance de superalliage a déjà été étudiée pour le procédé MIM par Özgun et al. [8]. Au sein du thème 2PC, les travaux de thèse de D. Claudel [9] concernant la modélisation et l'identification de modèles rhéologiques adaptés au procédé MIM pour des formulations dites conventionnelles, ont initié l'utilisation d'Inconel 718 sans toutefois s'intéresser aux étapes de déliantage et de frittage.

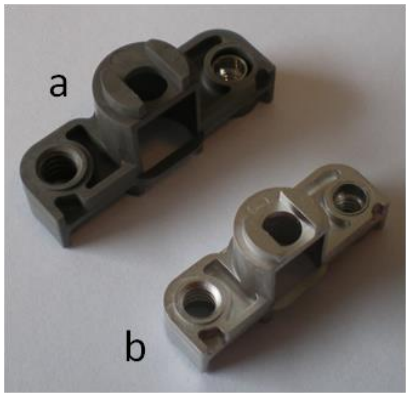


Figure 0-2. Exemple de composants (a. injecté, b.fritté) réalisés lors du projet ProPIM.

I.2 Problématiques étudiées

Les obstacles rencontrés concernent autant la maîtrise du procédé MIM appliqué à des composants devant répondre aux normes aéronautiques que l'utilisation de polymères biosourcés et le contrôle du procédé pour une nuance de superalliage. En effet, les matériaux biosourcés possèdent des propriétés et un comportement thermique différents des polymères usuels issus de l'industrie pétrolière et leur mise en œuvre requiert une attention particulière. De plus, les mélanges de plusieurs polymères différents sont complexes et leur comportement difficilement prévisible, ce qui constitue un problème important, étant donné que l'homogénéité d'un mélange influe sur l'ensemble du procédé MIM, et plus particulièrement sur la ségrégation de la poudre. Un autre objectif de ces travaux, a été de diminuer l'impact environnemental du procédé MIM via l'utilisation d'un procédé de déliantage plus propre et plus rapide.

Les travaux de cette thèse de doctorat seront concentrés sur le développement de mélanges chargés d'Inconel 718 élaborés avec un liant constitué de polymères biosourcés et/ou permettant d'utiliser des procédés plus écologiques lors des étapes du procédé MIM. Les problématiques du développement de mélanges fortement chargés en poudres seront investiguées afin de conduire à des mélanges homogènes sans défauts de ségrégation, injectables, possédant des taux de charge les plus élevés possibles et résistants sans déformations induites par les cycles de déliantage (élimination du liant) et de frittage. Les méthodologies permettant l'estimation des taux de charge critiques et maximaux issues de la littérature seront appliquées à différentes formulations de mélange. Pour cela, des travaux spécifiques d'optimisation sont nécessaires afin d'affiner les paramètres des étapes de mélangeage et d'injection du procédé de moulage par injection. L'analyse de ces résultats permettra la constitution de bases de données indispensables pour réaliser des mélanges chargés plus adaptés. Les caractérisations thermo-physiques et/ou rhéologiques qui seront réalisées porteront sur les différents liants purs ainsi que sur les mélanges chargés investigués.

I.3Présentation du contenu de ce mémoire de thèse de doctorat:

Ce mémoire de thèse est composé de quatre chapitres principaux en plus de l'introduction et de la conclusion générale. Le premier chapitre est une présentation générale du procédé séquentiel de Moulage par Injection de Poudres Métalliques détaillant notamment ses quatre principales étapes et leurs spécificités. Ces étapes sont la phase de mélangeage des poudres et des liants thermoplastiques, la mise en forme par le procédé de moulage par injection, l'étape d'élimination du liant thermoplastique qui a servi de fluide porteur par déliantage hybride (solvant et thermique) et enfin l'étape finale de consolidation par densification par diffusion à l'état solide. Une seconde partie de ce chapitre est consacrée aux nouveaux polymères utilisés dans l'industrie exploitant le procédé MIM ainsi qu'aux polymères biosourcés étudiés. Enfin, les récents développements de procédés innovants améliorant le procédé MIM, en termes de nouvelles méthodologies de déliantage, ainsi qu'une description des spécificités et propriétés du superalliage utilisé sont présentés.

Le contenu du deuxième chapitre est dédié à la présentation des résultats des différentes caractérisations thermo-physiques (composition chimique, densité, répartitions granulométriques, morphologiques, rhéologie poudre ….) des matériaux utilisés comme poudre et liants. Pour la nuance de poudre d'Inconel étudiée, différentes caractérisations thermo-physiques ont aussi été effectuées. Les différents liants thermoplastiques utilisés entrant dans la composition des différentes formulations utilisées dans ces travaux seront caractérisés en termes de densité, de température de fusion et de dégradation, de viscosité de cisaillement et de propriétés mécaniques...

Le troisième chapitre est focalisé sur l'étude et le développement des différents nouveaux liants à base de polymères biosourcés ainsi que sur l'analyse de leur comportement thermo-chimique tout au long du processus d'élaboration, leurs interactions et leurs apports aux propriétés finales du mélange chargé seront aussi investigués. La détermination des conditions optimales de mélangeage, via l'utilisation de différentes géométries de vis, sera également investiguée au début de ce chapitre. Des analyses poussées des interactions ou dégradations d'un ou plusieurs ingrédients entrant dans la composition des formulations seront spécifiquement réalisées sur les phases de mélangeage et d'injection. Et enfin, une étude de l'influence de l'incorporation de l'acide stéarique sera également étudiée.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre se concentre sur l'élaboration de mélanges chargés, l'élaboration de composants par moulage par injection, le déliantage de ces composants par différents procédés et la densification des composants. Les mélanges ont été réalisés suivant les conditions optimales déterminées, pour les différentes formulations de liant, dans les chapitres II et III. Des composants de forme cylindrique ont ensuite été injectés avec les différentes formulations. La mise en œuvre de trois procédés de déliantage, dont un innovant utilisant un fluide supercritique comme solvant, a été étudiée. Enfin, les propriétés mécaniques des composants après un cycle de densification par diffusion à l'état solide ont été déterminées. L'ensemble des essais réalisés a permis de mettre en avant les conditions optimales d'utilisation des différentes formulations.

La dernière partie de ce mémoire mettra en avant une synthèse des travaux réalisés, présentera les conclusions quant aux résultats obtenus, et offrira quelques perspectives permettant de prolonger les avancées et ruptures technologiques faites lors de cette thèse.

Chapitre I Description du Procédé de Moulage par Injection de Poudres Métalliques. Présentation des procédés innovants de déliantage, des formulations de liants actuels et des polymères biosourcés. Application aux matériaux de type superalliage.

I.1 Introduction

Le Moulage par Injection de Poudres Métalliques est un procédé de mise en forme permettant d'élaborer des composants complexes en utilisant les avantages de l'injection de polymères thermoplastiques et ceux des poudres métalliques, à savoir une grande variété de nuances de poudres utilisables. Ce procédé est adapté aux quantités supérieures à 10 000 unités par an, aux petits composants complexes et aux matériaux onéreux [10], grâce au peu de déchets engendrés lors du procédé. L'utilisation d'un liant polymère permet de mettre, et de maintenir, en forme le squelette de poudres métalliques jusqu'au procédé final de densification. Le liant polymère étant composé de plusieurs polymères des interactions entre polymères, mais également avec la poudre, peuvent exister. Jusqu'à présent les liants polymères utilisés sont réalisés majoritairement à base de polymères issus du pétrole, et nécessitent l'utilisation de procédés de déliantage, c'est-à-dire d'élimination des liants polymères, polluants notamment par solvant chimique [10,11].

Ce chapitre décrit les différentes étapes du Procédé de Moulage par Injection de Poudres en commençant par la phase d'élaboration des mélanges de poudres métalliques et de liants polymères, puis l'injection de ces mélanges, suivie de l'étape de déliantage où le liant est éliminé du composant injecté, pour finir par l'étape de densification qui permet l'obtention d'un composant dense aux propriétés mécaniques désirées. Ce chapitre présentera également une synthèse des différentes formulations de liants et des différentes nuances de poudres métalliques qui sont les plus étudiées, notamment des nuances de superalliages récemment employées dans le procédé MIM. Une présentation de polymères biosourcés récemment développés pour le moulage par injection et utilisés dans ces travaux de thèse sera réalisée. Enfin, un résumé de nouveaux procédés émergents de déliantage permettant une amélioration de l'impact environnemental (diminution du temps de cycle, diminution de la consommation énergétique,…) du procédé d'injection de poudres métalliques sera également proposé.

I.2 Description du procédé de moulage par injection de poudres métalliques

I.2.1 Introduction au procédé de moulage par injection de poudres métalliques

Le Moulage par Injection de poudres métalliques (MIM) est un procédé de mise en forme datant des années 1960 adapté à la réalisation en grande quantité de petits composants aux formes complexes [10,11]. Il combine les avantages de l'injection de polymères thermoplastiques pour la réalisation de formes complexes par réplication et les avantages de la métallurgie des poudres pour les nuances de matériaux utilisés. Le MIM est un procédé composé de quatre étapes principales, un descriptif du procédé est illustré à la figure I-1. La première étape consiste en un mélangeage de la poudre et des différents composants du liant polymère puis d'un broyage en granulés de ce mélange chargé. Cette étape permet l'élaboration de la matière première, dit « feedstock ». La deuxième étape est le moulage par injection de ce mélange chargé en poudres. Elle permet de donner la forme désirée au composant par réplication de la forme de l'outillage, qui est appelée « pièce verte ». Ensuite, une étape de déliantage est réalisée afin de retirer le liant polymère, qui a servi de fluide porteur lors de l'étape d'injection, du composant injecté, on parle alors de « pièce brune ». Cette étape est souvent réalisée en deux parties, d'abord par solvant puis thermiquement. Enfin, le composant est densifié par diffusion à l'état solide pour obtenir un composant final densifié aux propriétés mécaniques souhaitées [10,11].

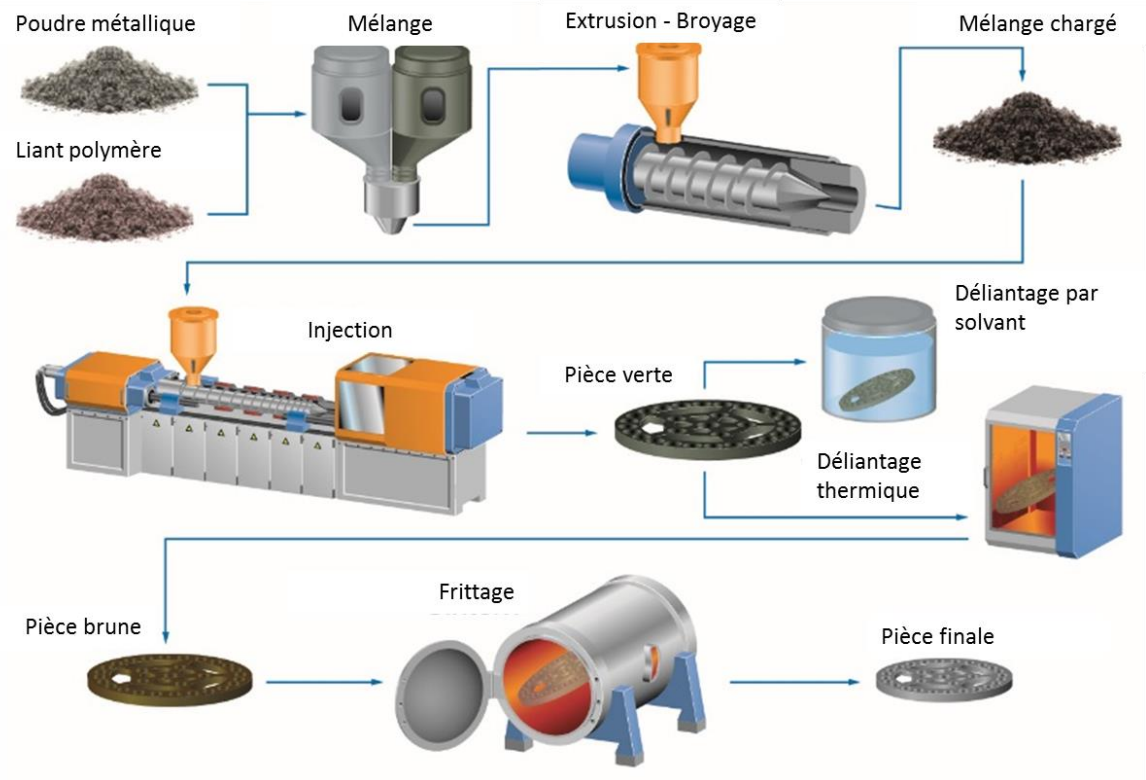


Figure I-1 Description du procédé de moulage par injection de poudres métalliques [12].

Le MIM s'adapte à différentes nuances de poudres métalliques telles que les aciers (316 L, 304 L, Invar, 17-4PH, …), les superalliages (Ti, Inconel…), les intermétalliques (TiAl) mais aussi aux céramiques (Al, Zr…) voir aux combinaisons des deux (316L+Cu…)[2,13–16]. Les poudres utilisées possèdent généralement une granulométrie médiane (d_{50}) de 20µm et une morphologie sphérique [10,17,18]. Les secteurs d'utilisation du procédé MIM sont principalement le biomédical, l'automobile, l'aéronautique, l'armement et le luxe [8]. Des exemples de composants réalisés à l'aide de ce procédé sont illustrés à la figure I-2A et B.

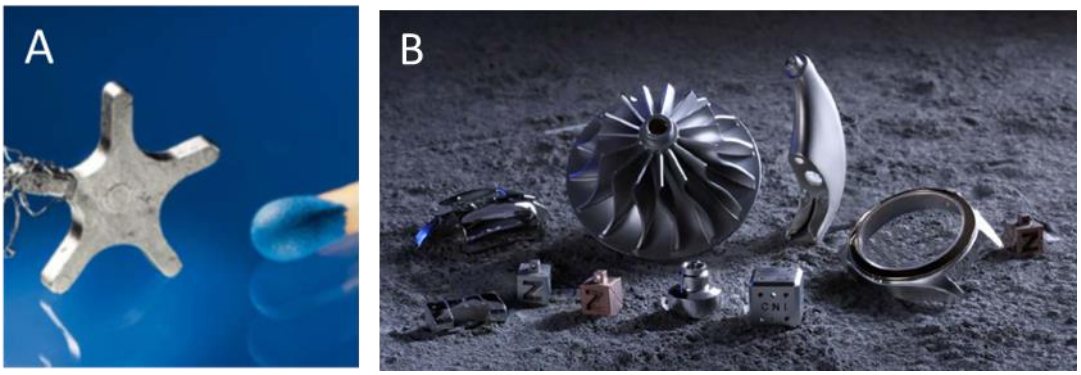


Figure I-2 Exemples de composants réalisés par MIM : (A) composant bi-injecté possédant une propriété magnétique seulement sur une branche. (B) composants de formes de complexe [19].

I.2.2 Présentation des différentes étapes du MIM

I.2.2.a Elaboration des mélanges chargés

La première étape joue un rôle crucial dans le procédé MIM, elle consiste à mélanger la poudre de fine granulométrie avec un liant composé d'un mélange de différents polymères thermoplastiques. Les paramètres les plus influents de cette étape sont la formulation du liant, la nature et la composition physico-chimique de la poudre, la granulométrie et la morphologie de la poudre. Tous ces paramètres influent grandement sur le taux de charge de poudre. Ce taux de charge, souvent donné en taux de charge volumique, représente la quantité de poudres dans le mélange par rapport au liant polymère. Généralement, le taux de charge en volume est de 60% de poudre pour 40% de liant polymère [10,11]. Ce taux de charge est très important, en effet, il influe grandement sur le retrait que subissent les composants tout au long du procédé ainsi que sur la densité finale du composant. Les mélanges sont généralement réalisés dans des mélangeurs bi-vis ou via une extrudeuse. Le liant polymère est d'abord introduit dans le mélangeur et ensuite après fusion et homogénéisation du liant, la poudre est ajoutée. Après refroidissement, le mélange est broyé afin de réaliser des granulés exploitables en injection.

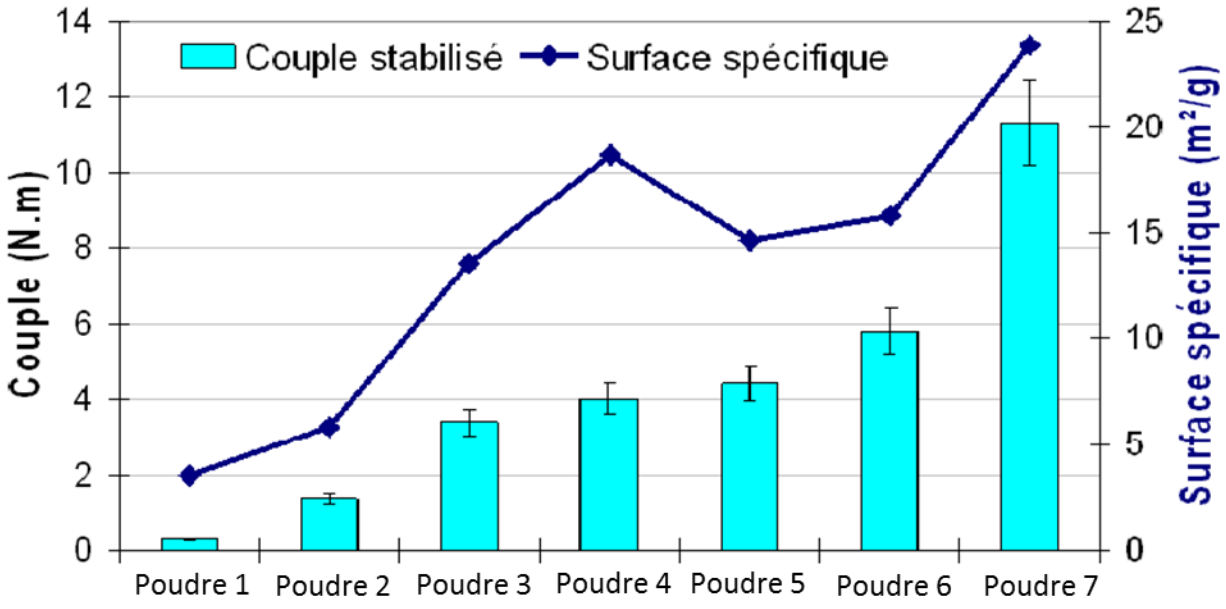


Figure I-3 Evolution du couple stabilisé de mélangeage en fonction de la surface spécifique pour les poudres d'alumine utilisées [6].

Les particules de poudre utilisées doivent posséder certaines caractéristiques morphologiques (forme, taille) afin de faciliter et d'améliorer les différentes étapes du procédé MIM. Suivant l'application, les particules possèdent un diamètre médian aux alentours de 50 µm et une forme sphérique [20]. Cette taille et cette morphologie dépendent de la nature de la poudre et de son mode d'élaboration. La tendance actuelle est à la diminution de la taille des particules afin d'améliorer l'état de surface des composants, la précision dimensionnelle, les propriétés mécaniques ainsi que le temps et la température finale de frittage [21,22]. Toutefois, l'utilisation de poudres possédant une taille moyenne trop faible peut engendrer des complications lors de la phase d'élaboration du mélange en augmentant le couple moyen de mélangeage et diminuant le taux de charge maximum. Ce phénomène est illustré à la figure I-3, avec l'évolution du couple de mélangeage en fonction de la surface spécifique de poudre. De plus, la dispersion en taille des particules des poudres joue également un rôle important notamment sur l'homogénéité du retrait. Récemment, des études ont été menées sur une nuance de fer en utilisant une poudre possédant deux distributions granulométriques différentes (d_{50} = 4 µm et d_{50} = 100 nm), une de très faible dimension et une de grande dimension, afin d'obtenir des propriétés similaires aux poudres de très petites tailles mais pour un coût inférieur [23,24]. Ces caractéristiques imposent généralement de les produire par atomisation [25].

La formulation du liant joue un rôle prépondérant et doit être adaptée à la nuance de poudre utilisée. En effet, elle doit donner assez de fluidité au mélange afin de conduire à un taux de charge volumique de poudre élevé et rendre ce mélange injectable. Elle doit également assurer la cohésion du composant après injection et également résister aux différentes contraintes que peut subir le composant tout au long du procédé sans

l'endommager [11,13,26]. Pour cela, les liants sont généralement composés de trois polymères possédant des propriétés spécifiques complémentaires. Le premier appelé liant primaire, sert à donner de la résistance mécanique au composant injecté et créer un squelette autour des grains de poudres. Généralement, il est composé de polyoléfines dont le polypropylène, le polyéthylène ou le polystyrène sont les principaux polymères utilisés [27]. Le deuxième, appelé parfois fluidifiant, diminue la viscosité du mélange et permet un bon écoulement lors de la phase d'injection. Des cires de type paraffine ou oléique sont principalement utilisées, mais depuis plusieurs années des formulations à base de polyéthylène glycol sont également utilisées [28–30]. Ce liant est le premier retiré lors de l'étape de déliantage. Il permet alors la création d'un réseau de pores par lesquels le liant primaire s'évacue plus facilement lors de la deuxième étape du déliantage. Le dernier composant du liant est un agent de mouillage qui va permettre d'éviter la ségrégation de la poudre mais également un meilleur mouillage des polymères autour des particules de poudres. L'acide stéarique est le polymère le plus fréquemment utilisé pour assurer cette fonction [31].

I.2.2.b Injection de mélanges chargés en poudres

L'injection du mélange est une étape importante, en effet, elle permet la mise en forme du mélange chargé en poudres par réplication de l'empreinte de la cavité de l'outillage. Cette étape est réalisée similairement à l'injection d'un polymère thermoplastique. Le mélange chargé de poudres sous forme de granulés est introduit dans la trémie de la presse à injecter puis passe dans le fourreau qui est régulé à la température d'injection du mélange. Cette température, déterminée par une étude rhéologique du mélange, doit être comprise entre la plus haute température de fusion des polymères composant le liant, et la plus basse température de dégradation des constituants du liant. Le procédé d'injection est un cycle discontinu de mise en forme, les différentes étapes du cycle sont illustrées à la figure I-4. Le cycle d'injection commence tout d'abord par le dosage du volume de matière à injecter (phase 1). Pour remplir correctement les empreintes de l'outillage, ce volume doit inclure le volume des composants mais aussi le volume lié au système d'alimentation, c'est-à-dire la carotte et les canaux. Pour réaliser le dosage, la matière descend dans le fourreau régulé à la température souhaitée puis la matière est acheminée jusqu'à la buse via la rotation d'une vis sans fin. Le profil de la température augmente légèrement tout au long du fourreau. Une fois le volume de matière dosé, la vis s'arrête. Le moule peut alors se fermer et la matière peut ainsi être acheminée sous pression dans l'empreinte de l'outillage (phases 2 et 3). S'ensuit un maintien en pression de la matière dans l'outillage puis un refroidissement du composant afin d'atteindre la phase solide du mélange. Une fois cette phase atteinte, le composant est suffisamment rigide, il peut être extrait par des éjecteurs (phase 4). La durée des différentes étapes du procédé d'injection est décrite à la figure I-5. Le temps de cycle est court, environ 20 secondes pour un composant centimétrique. Le temps de cycle dépend majoritairement des phases de maintien et refroidissement du composant. Le temps de refroidissement dépend quant à lui des propriétés du mélange injecté [32,33] ainsi que de l'épaisseur du composant mis en forme. En plus des points précédents,

les principaux paramètres du procédé de moulage par injection sont : les températures de la matière et de l'outillage, la pression et les vitesses d'injection et de dosage.

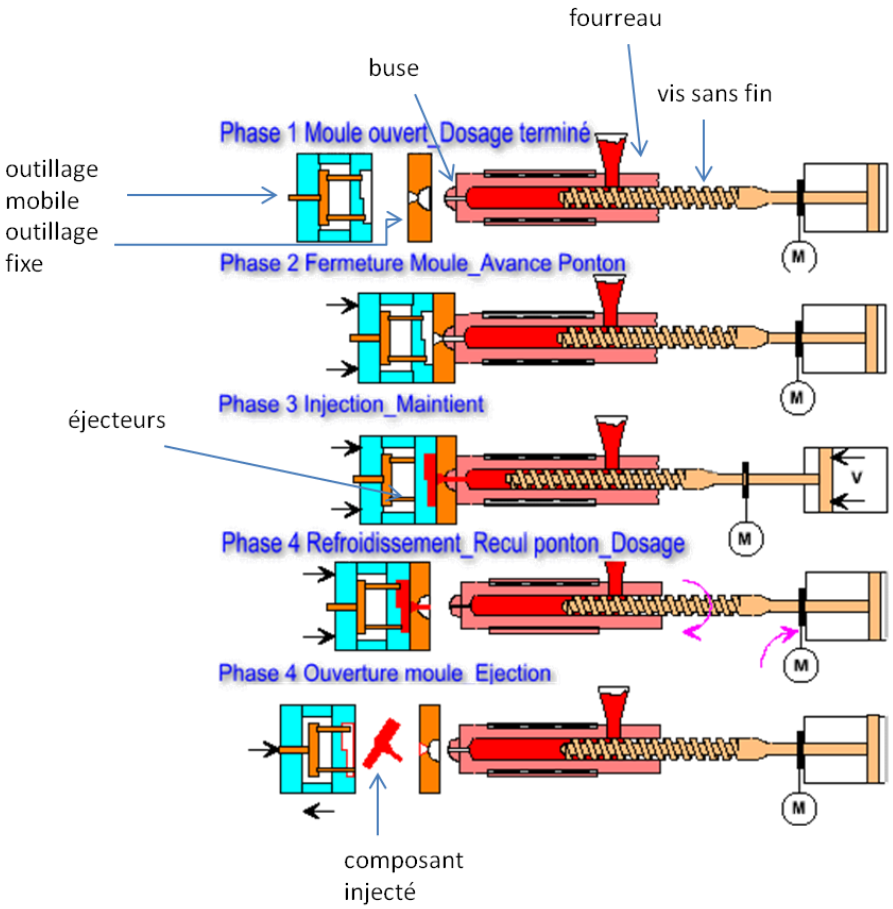


Figure I-4 Schéma descriptif des différentes étapes du cycle de moulage par injection comprenant les phases de dosage de la matière, de fermeture du moule, de remplissage et les phases statiques de maintien en pression et de refroidissement avant éjection du composant [34].

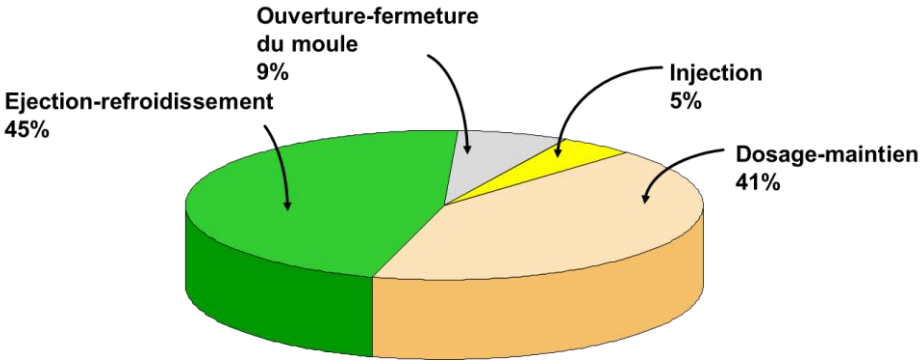


Figure I-5 Représentation de la durée des différentes étapes du cycle d'injection en pourcentage.

Cependant, dans le cas de l'injection d'un mélange chargé en poudres quelques différences existent afin d'éviter les problèmes que peut poser l'utilisation de cette matière spécifique, notamment des taux de charge élevés en poudres. Tout d'abord, la vis ainsi que le fourreau subissent un traitement de surface afin d'augmenter la résistance à l'abrasion et leurs durées de vie. Afin d'éviter toute dégradation de la matière due à un temps de séjour trop important dans le fourreau, la forme de la vis doit être adaptée et optimisée. Des phénomènes de ségrégation ou démixtion, c'est-à-dire de séparation de la poudre et du liant conduisant à une hétérogénéité du composant injecté, peuvent apparaître lors de l'étape d'injection, cela a pour conséquence d'engendrer un retrait anisotrope des composants densifiés [35–37]. Afin de limiter au maximum ce phénomène, l'utilisation de vitesses de rotation faibles lors de l'étape de dosage pour amener la matière chargée en poudres en tête de vis devant le clapet de dosage est recommandée. Cela a pour effet d'éviter la séparation des particules de poudre et du liant [38]. D'autres défauts peuvent apparaitre comme la formation de fissures, un mauvais remplissage des empreintes de l'outillage ou encore un phénomène dit de jets libres ou jets en paroi, figure I-6. Le jet en paroi est caractérisé par un remplissage non progressif du seuil au fond de la cavité générant de nombreuses lignes de soudure. Ces défauts peuvent être engendrés par une mauvaise conception de l'outillage ou du composant ou encore par des paramètres d'injection non optimisés. A la fin de cette étape de moulage par injection le composant MIM est appelé « pièce verte », pour une nuance de poudres métalliques, ou « pièce crue », pour une nuance de poudres céramiques.

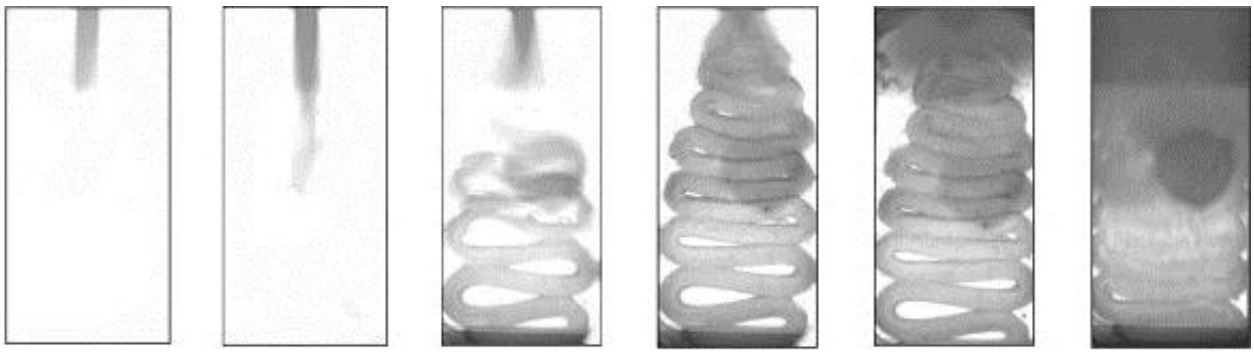


Figure I-6 Exemple de défaut de moulage par injection, défaut dû à un jet libre associé à une nuance céramique et provoqué par une vitesse d'injection trop élevée [39].

I.2.2.c Etape de déliantage

Le déliantage est la troisième étape du procédé MIM, elle consiste à enlever les différents liants polymères du composant. Il s'agit d'une étape fondamentale, en effet, elle est responsable d'une part très importante des défauts qui peuvent apparaitre sur les composants lors du procédé. Ces défauts sont de deux types : physiques, avec l'apparition de fissures ou de déformations du composant, ou chimiques, pollution du composant via une carburation, nitruration ou oxydation. Des défauts liés au déliantage peuvent également apparaitre après l'étape de densification, notamment des défauts internes liés à des cinétiques de déliantage

inappropriées. Le déliantage est également l'étape la plus longue en termes de temps. Cette étape se déroule généralement en deux phases distinctes.

Premièrement, le liant fluidifiant est retiré lors d'une étape de déliantage généralement par solvant. Puis, le liant primaire est extrait via un déliantage thermique en parallèle d'un pré-frittage du composant [10,11]. Le premier déliantage permet d'ouvrir des pores depuis la surface du composant jusqu'à son cœur. Cela permet de créer des chemins afin d'éliminer le liant primaire plus facilement et d'éviter la formation de défauts de types fissures ou déformations. La première étape du déliantage dans le cas d'un déliantage par solvant est décrite à la figure I-7. La dissolution progressive du liant soluble (I-7B et I-7C) permet la création de canaux (I-7C et I-7D), qui permettront de faciliter l'évacuation du liant primaire. Cette étape est la plus longue du déliantage et peut être réalisée via différents procédés. Deux nouveaux procédés seront décrits dans la suite de ce manuscrit (à savoir le déliantage avec l'utilisation d'eau ultrasonique et par CO_2 à l'état supercritique) et feront l'objet d'une description plus approfondie.

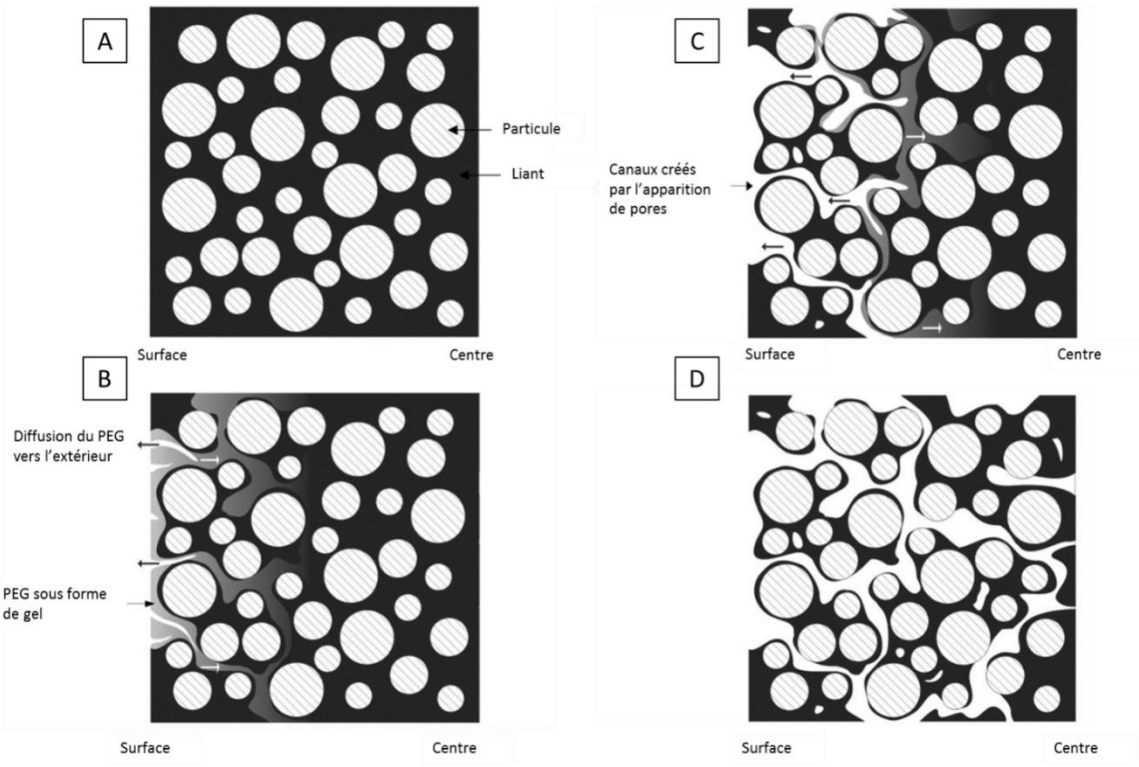


Figure I-7 Description de l'étape de déliantage par solvant dans le cas de l'élimination du PEG par de l'eau, A: composant après moulage. B : début de l'étape de déliantage avec la dissolution progressive du PEG de la surface jusqu'au cœur de la pièce, C : étape intermédiaire avec l'apparition de canaux créés par l'apparition de pores et D : Composant après déliantage total du liant soluble avec son squelette de liant primaire.[40]

Tout d'abord, l'élimination du liant fluidifiant peut être réalisée de manière thermique. Pour cela, le polymère est dégradé par une élévation progressive de la température jusqu'à sa température de dégradation puis un maintien à cette température est réalisé afin d'éliminer complètement le liant. Cette méthode est peu utilisée pour le premier déliantage, en effet elle nécessite des températures de dégradation de liants suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas retirer tout le liant. De plus, cette méthode génère souvent des déformations ou fissures sur le composant. Des exemples de défauts apparus sur des composants suite au déliantage sont décrits à la figure I-8. La deuxième méthode, développée par BASF, est dite catalytique. Elle a été spécifiquement dédiée au mélange commercial Catamold © (BASF) mais peut s'appliquer à tous les polyacétals. Les composants sont placés dans un four sous atmosphère d'azote chauffé entre 110°C et 140°C, puis de l'acide nitrique est introduit dans l'enceinte. Le polymère est alors dissout par l'environnement acide. Ce type de déliantage, très rapide, permet à un composant d'épaisseur de 3 mm environ d'être délianté entre 1 à 3 heure(s) sans apparition de défauts ou de distorsions [41,42]. Une troisième méthode, dite par solvant, consiste à éliminer le liant par dissolution dans un solvant chauffé ou non. Pour cela, le composant est immergé dans un bain propre du solvant adéquat. Le solvant utilisé dépend des formulations de liant choisies. Par exemple, les liants à base de cires sont éliminés via du cyclohexane, toutefois extrêmement polluant. L'utilisation d'eau ou d'éthanol, pour des liants à base de polyéthylène glycol, a été développée ces dernières années afin de limiter l'utilisation de solvants polluants. Une nouvelle méthode consiste à utiliser un fluide à l'état supercritique, principalement du CO_2, comme solvant [43,44]. Cette méthode sera décrite dans une autre partie de ce manuscrit.

A la fin de cette première partie du déliantage, le composant devient poreux et prend l'aspect d'un squelette de poudres dont la forme est maintenue par le liant primaire qui lui confère une résistance mécanique suffisante, pour être manipulé jusqu'à la deuxième étape du déliantage. Toutefois, son maniement requiert certaines précautions, en effet, le composant demeure fragile.

Le deuxième déliantage est réalisé quasiment exclusivement de manière thermique. Il permet l'élimination du liant primaire et de tout résidu de liant plastifiant et de surfactant. Il peut être réalisé dans le même four que l'étape de densification en couplant les deux cycles de chauffe afin de diminuer les manipulations qui pourraient endommager le composant mais également d'éviter les pollutions ou oxydations de l'échantillon. Dans ces conditions l'étape de déliantage consiste en un palier de température permettant l'élimination du liant. Ensuite, la cinétique de chauffe reprend et le composant est chauffé jusqu'à densification totale. Le déliantage thermique est une étape lente, en effet, les cinétiques de chauffe sont lentes afin de retirer le liant progressivement et d'éviter ainsi la formation de défauts sur le composant. Des exemples de défauts de déliantage couramment rencontrés sont illustrés à la figure I-8A, B et C. Ils sont dus à une cinétique de

dégradation trop rapide, générant des microfissures dues à un effet de surpression des gaz créés par l'évaporation des liants résiduels pour des composants métalliques ou céramiques.



Figure I-8 Exemples de défauts rencontrés lors de l'étape de déliantage, A : composant en 316L déformé par la pression des gaz lors de l'évaporation du liant, la formation de cloques est liée à la ductilité du matériau, B : Composant en céramique fissuré par la pression des gaz et C : composant en 17-4PH avec un trop fort taux de carbone (>0,1%) dû à une pollution par les résidus carbonés après dégradation du liant. [45]

I.2.2.d Etape de densification

L'étape finale du procédé consiste à densifier totalement le composant afin d'obtenir les propriétés fonctionnelles et mécaniques souhaitées. Cette étape appelée densification ou frittage, est basée sur la diffusion à l'état solide engendrée par une élévation de température. La température finale de frittage est très proche, mais en dessous, de la température de fusion du matériau. Le phénomène de densification est illustré à la figure I-9. Après un maintien suffisant en température et un refroidissement, le composant possède la microstructure souhaitée et d'excellentes propriétés mécaniques très proches du matériau de base. Lors de cette étape, un retrait d'amplitude de 10 à 20%, dû à l'élimination des pores du composant, est observé (figure I-10A et I-10B). Ce retrait dépend du volume de liant dans le composant, de la nuance du matériau utilisé ainsi que des cinétiques de densification (figure I-10C). Ce retrait arrivant entre l'étape de moulage et l'étape finale, il doit être estimé et pris en compte lors de la conception et du dimensionnement de l'outillage d'injection. L'évolution du retrait entre les différentes étapes du procédé MIM pour des éprouvettes de traction et de flexion est illustrée à la figure I-10. Un mélange non homogène ou un mauvais choix de paramètres de mise en forme sont des facteurs pouvant modifier localement la valeur du retrait. De plus, suivant la géométrie du composant le retrait ne sera pas isotrope suivant toutes les directions à cause du frottement entre le plateau et le composant lors de l'étape de densification ou encore à cause de la gravité.

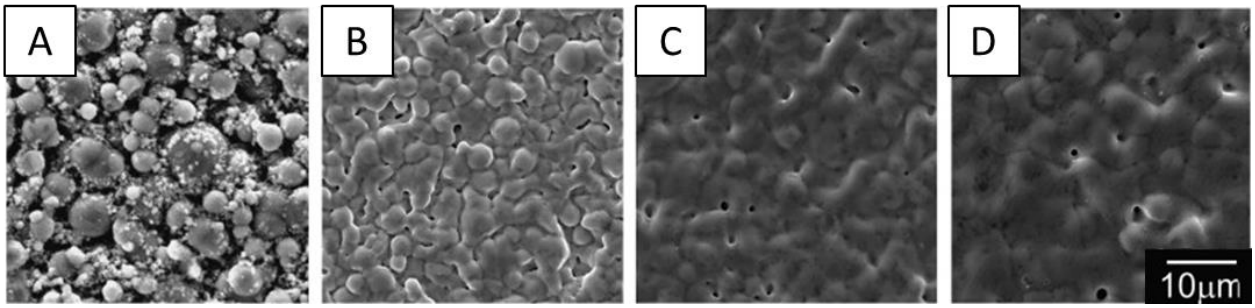


Figure I-9 Images MEB illustrant le phénomène de densification. A : poudre à l'état initial. B : début de la diffusion avec une diminution de la porosité et une augmentation de la taille de grain. C : état intermédiaire. D : état final, le composant est densifié malgré quelques pores résiduels[23].

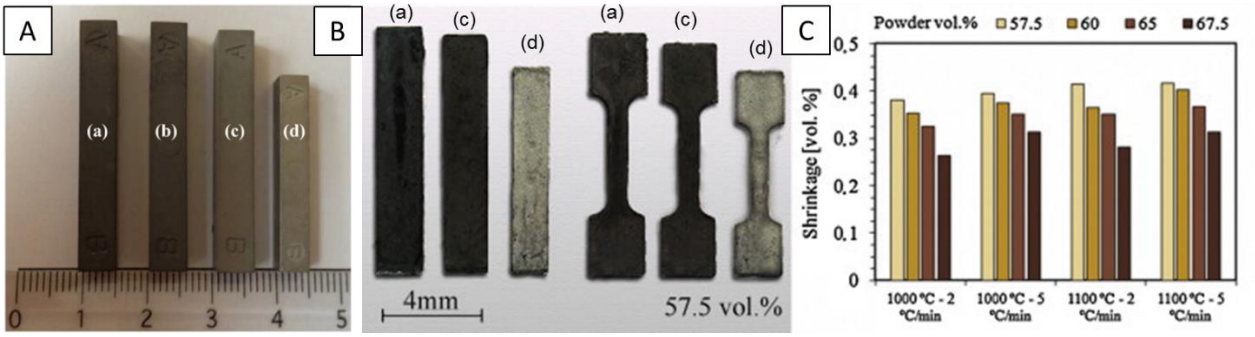


Figure I-10 Photographies illustrant le phénomène de retrait lors des étapes de déliantage puis de densification sur des éprouvettes parallélipédiques (A) et des éprouvettes de flexion et traction (B) avec (a) composant injecté, (b) composant délianté solvant, (c) composant délianté thermique et (d) composant densifié. Le graphique C montre la différence de retrait en fonction des taux de charge en poudres, de la cinétique de chauffage et de la température finale de densification.[14,22]

La qualité de l'étape de densification dépend de différents paramètres. L'atmosphère (vide, pression, gaz) dans laquelle le composant subit le cycle thermique permet de limiter la possibilité d'oxydation, de nitruration ou encore de carburation qui fragiliserait le composant. La température, les vitesses de chauffe et de refroidissement ainsi que le temps de maintien à la température finale de densification sont des paramètres fondamentaux qui impactent la densité, la microstructure et par conséquence sur les caractéristiques mécaniques du composant final.

Le phénomène de densification repose sur le principe thermodynamique qui veut qu'un système tend toujours à atteindre un minimum d'énergie, se traduisant par des gradients locaux de contribution de la surface à l'énergie. Ces gradients se traduisant en gradients de potentiels chimiques, qui sont les moteurs de la diffusion et de la densification. Ainsi, une diffusion atomique entre les particules en contact va s'opérer et ainsi souder puis fusionner les particules. La porosité est alors supprimée et le composant devient dense [46]. La densification peut être réalisée à l'état solide ou en présence d'une partie de phase liquide. La densification à l'état solide est la plus courante et celle qui sera étudiée ici, celle en phase liquide est utilisée avec des matériaux où deux composants ont des températures de densification éloignées [47].

Trois stades apparaissent dans le processus de densification, chaque stade est illustré avec une image MEB à la figure I-9. Premièrement, les grains vont se souder les uns aux autres, mais une porosité interconnectée issues du déliantage existe (I-9B). Puis les porosités sont progressivement éliminées du fait du rapprochement et de la croissance des grains (I-9C). Seules quelques porosités isolées demeurent présentes, certaines dites fermées persisteront jusqu'à la fin du processus de densification (I-9D). A ce stade, l'évolution du retrait est alors très rapide avec la montée en température. Enfin, les porosités fermées restantes sont réduites ou idéalement complètement éliminées, ce qui reste toujours difficile à réaliser. Cette dernière étape est cruciale pour la densité et la microstructure du produit final mais elle est longue et complexe.

I.2.3 Avantages et inconvénients du procédé MIM

Le moulage par injection de poudres est un procédé de mise en forme de composants combinant les avantages du moulage par injection des polymères thermoplastiques avec les avantages réalisés par métallurgie des poudres. Les différents procédés de mise en forme sont comparés à la figure I-11 en fonction de la complexité de la forme du composant à réaliser et de la quantité de la série de pièces à produire. Le procédé MIM permet d'élaborer des composants de petites dimensions avec une masse de moins de 50g, possédant une géométrie complexe, dans une matière à hautes caractéristiques mécaniques (notamment une grande dureté). Ils sont produits en assez grande quantité (plus de 10 000 composants par an). Ces composants possèdent une densité élevée (entre 97% et 99,9%), une bonne qualité de surface (Ra <1,5 µm), une bonne tolérance dimensionnelle (<50 µm) ainsi qu'une bonne reproductibilité. Ce procédé permet également d'éviter l'usinage dans la masse du composant et donne une possibilité d'assemblage par cofrittage de plusieurs composants en un seul composant final, ou de réaliser des composants par bi-injection de deux matières différentes, figure I-12. Ainsi, il permet l'élaboration de composants de formes complexes en une seule opération au lieu de plusieurs opérations successives dans le cas des procédés d'ablation. Cela permet également de limiter les pertes de matière première sous forme de copeaux lors de l'usinage d'un composant. Une grande part de la réussite du procédé dépend du design du composant qui doit être adapté et maximiser les performances du procédé [10,11,48].

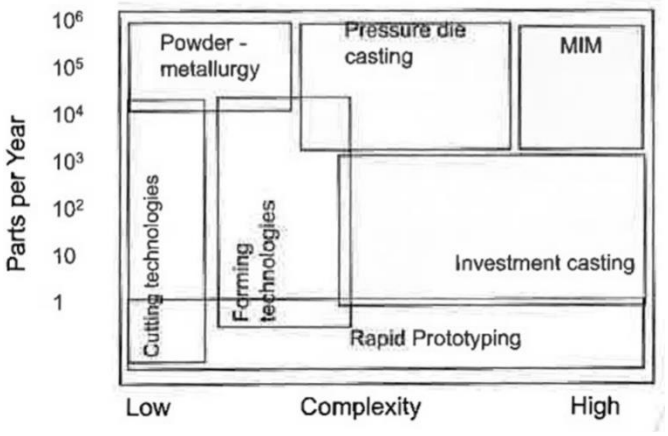


Figure I-11 Comparaison entre les différents procédés de mise en forme et le procédé MIM en termes d'évolution de complexité des composants produits en fonction de la quantité de pièce à produire [48].

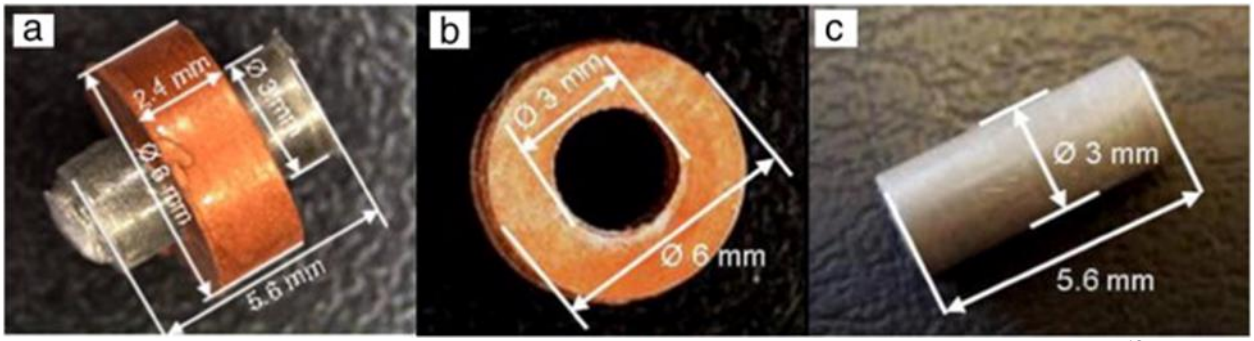


Figure I-12. Exemple de composant réalisé par cofrittage : cofrittage d'un cylindre d'acier avec un anneau en cuivre [16].

Les principaux verrous technologiques du procédé sont à l'heure actuelle :

- la difficulté de produire des composants de grandes dimensions ou épais due à une injection plus compliquée à mettre en œuvre pour maîtriser l'homogénéité des composants injectés, un déliantage plus long et plus complexe afin de respecter la composition physico-chimique des poudres initiales et un retrait inhomogène lors de l'étape de frittage.

- le coût des différents équipements nécessaires à la production de composants. En effet, ce coût élevé provient principalement de la fabrication de l'outillage, du coût de la matière première sous forme de poudres ou mélanges chargés ou des possibles reprises d'usinage sur les composants produits.

Les limites sont aussi dues à l'utilisation d'un procédé multi-étapes possédant chacune plusieurs paramètres influents, ainsi les défauts pouvant survenir au cours de l'une de ces étapes seront amplifiés à l'étape suivante. Le peu d'études scientifiques menées jusqu'à présent sur la compréhension des phénomènes influents sur le comportement des différents ingrédients d'une formulation MIM limitent également ce procédé. De plus, peu d'études concernant l'utilisation de liants à base de polymères biosourcés et

biodégradables, et leurs influences sur les étapes suivantes, ont été menées. Les travaux de thèse de J. Hidalgo [5] ont été précurseurs dans ce domaine et ont été appliqués à des poudres d'Invar et de zircone.

I.2.4 Contexte économique

Les premiers produits commercialisés via le procédé MIM datent des années 80 aux USA. Depuis, la quantité de composants vendus n'a cessé d'augmenter, figure I-13. Ces dernières années une hausse moyenne de 14% par an des ventes est constatée. Le marché du MIM est essentiellement dédié à l'élaboration de composants métalliques. En effet, en 2010, 80% des composants produits étaient métalliques. Parmi ces 80%, 43% concernent les aciers inoxydables austénitiques (316L,…), 27% les aciers, 8% les alliages de tungstène (W, WCo, WCu,…), 7% les alliages fer-nickel, 4% le titane, 2% les superalliages (Inconel…) et 9% divers métaux comme le cuivre [49]. Les 20% de composants céramiques sont principalement des carbures pour la réalisation d'outils de coupe. Il y avait en 2010, 366 entreprises présentes sur ce secteur dans le monde qui représentaient environ 8 000 emplois. Le marché asiatique est le plus important avec 37% des entreprises devant l'Amérique du nord (31%) et l'Europe (27%). Cela s'explique par le faible coût de la main d'œuvre en Chine. En effet, le procédé MIM nécessite de manipuler plusieurs fois le composant lors de sa fabrication. La répartition du chiffre d'affaires suivant les différentes zones de production est illustrée à la figure I-14. Les nations les plus développées dans ce secteur sont la Chine, les Etats-Unis, l'Inde, le Japon et l'Allemagne[11].

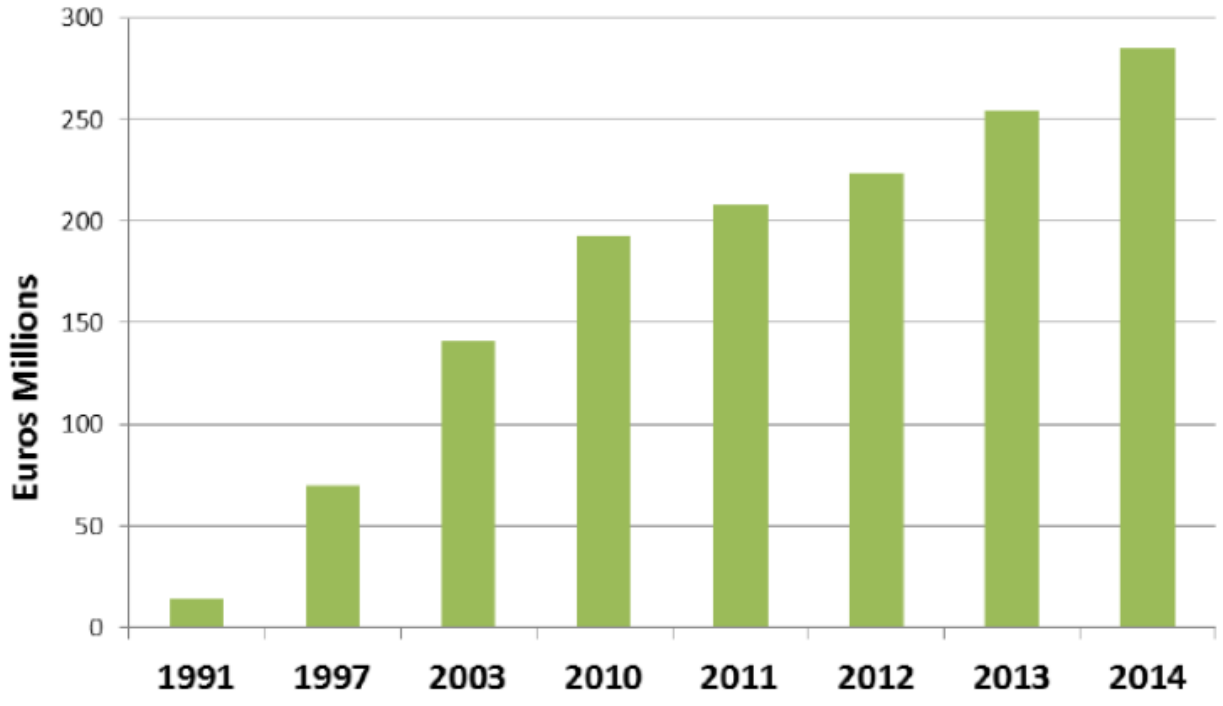


Figure I-13 Evolution du chiffre d'affaires du MIM (gris) en Europe de 1991 jusqu'à 2014.

	2009		2014		CAGR%
	($ Millions)	(% Share)	($ Millions)	(% Share)	2009-2014
Asia	460.8	48	959.0	51	15.8
Europe	279.7	28	484.0	25	11.6
North America	231.0	23	424.0	22	12.9
Rest of World*	13.4	1	33.0	2	19.8
Total	984.9	100	1900.0	100	14.0

Figure I-14 Répartition et évolution du chiffre d'affaires, ainsi que du taux de croissance annuel (CAGR%) du secteur du MIM suivant la région du monde entre 2009 et 2014.

Les domaines d'applications sont très variés. La répartition des applications suivant la zone géographique est illustrée sur le graphique de la figure I-15. Les principaux secteurs d'activités sont le biomédical, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, les pièces mécaniques et le domaine de la consommation comme l'industrie horlogère ou les produits liés aux sports.

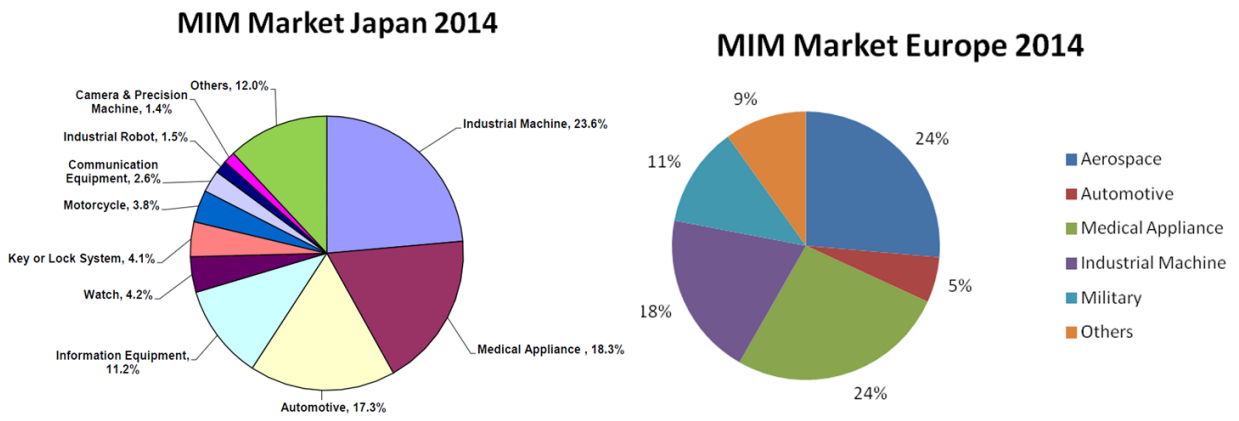


Figure I-15 Répartition des ventes par secteur en Europe et au Japon en 2014.

I.3 Présentation des liants conventionnels actuels et des polymères biosourcés envisageables

I.3.1 Caractéristiques du liant

Le liant joue un rôle prépondérant dans le procédé MIM, car il contribue pleinement à plusieurs tâches fondamentales. En effet, il permet d'acheminer la poudre dans les empreintes de l'outillage lors de la phase d'injection mais également de lui donner de la cohésion afin de la maintenir en forme après moulage. Pour cela, le liant doit posséder différentes propriétés. Tout d'abord, il doit posséder une faible viscosité et une

bonne adhésion à la poudre afin de pouvoir supporter un taux de charge en poudres élevé, d'acheminer la poudre dans l'empreinte de l'outillage de façon homogène, sans ségrégation. Les mélanges industriels possèdent un taux de charge volumique aux alentours de 60%. Il doit également être neutre chimiquement envers la poudre pour ne pas polluer celle-ci. Le liant doit posséder une bonne résistance mécanique une fois refroidi après moulage pour maintenir le composant en forme et supporter les manipulations que nécessite le procédé MIM sans endommager le composant. Le liant doit optimiser l'étape de déliantage en facilitant et accélérant son élimination du composant. Enfin, il doit être recyclable, écologique, non-toxique et économique [11,13,26].

Pour satisfaire tous ces critères, le liant est composé de trois matériaux remplissant chacun un rôle différent. Le premier appelé liant primaire, sert à donner de la résistance mécanique au composant injecté et créer un squelette de poudres rigide. Le deuxième, appelé parfois fluidifiant, diminue la viscosité du mélange et permet un bon écoulement lors de la phase d'injection. Le dernier composant du liant est un agent de mouillage, appelé surfactant, qui va permettre d'éviter la ségrégation de la poudre mais également un meilleur mouillage des polymères autour des particules de poudres. Il est important de noter que les différents polymères utilisés peuvent interagir entre eux et ainsi modifier le comportement du liant tout entier. De plus, une formulation de liant est adaptée à un procédé de déliantage mais également à une nuance de poudre ou encore une application. De multiples formulations ont ainsi été développées au fil des ans.

I.3.2 Bilan des formulations existantes employées dans le procédé MIM

Les liants sont classés en trois catégories suivant la nature de leur liant primaire. Ceux à base de thermoplastiques, ceux à base de thermodurcissables et ceux à base de gel [48]. Les formulations de liants les plus utilisées actuellement sont à base de polymères thermoplastiques. Il existe une multitude de nuances de formulations bien que certaines reviennent plus fréquemment. Parmi les formulations à base de thermoplastiques, les liants ont été tout d'abord développés à base de cire comme liant fluidifiant. Les cires les plus utilisées sont la cire de paraffine (PW), la cire de carnauba (CW) et la cire d'abeille (BW). Les cires permettent de diminuer la viscosité des mélanges grâce à leur faible viscosité et possèdent également un point de fusion aux alentours de 60°C mais elles sont souvent insolubles dans l'eau, elles doivent être éliminées par un déliantage thermique ou via des solvants organiques de type cyclohexane [11,48]. Ces cires sont associées individuellement, ou peuvent être mixées ensemble, avec du polyéthylène (PE)[50,51], du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA)[26,52] ou du polypropylène (PP) [8,16]. Récemment, afin de limiter l'utilisation de solvants chimiques, de nouvelles formulations à base de polyéthylène glycol (PEG) sont apparues. Le polyéthylène glycol a été choisi, car il permet de réaliser un déliantage par eau ou éthanol. Avec son utilisation de nouveaux liants primaires ont été adoptés, le PEG proposant des propriétés différentes des cires en termes de viscosité. Le PEG est le plus souvent associé avec du PP[53], du

polyméthacrylate de méthyle (PMMA)[54] ou du PE[40]. Le ratio entre les différents polymères dépend de la formulation choisie. Un ratio aux alentours de 60% de fluidifiant pour 40% de liant primaire permet d'obtenir une viscosité suffisamment faible pour le moulage par injection et une résistance mécanique suffisante pour le maintien en forme et les manipulations du composant. De plus, l'utilisation d'une plus grande proportion de fluidifiant permet de réaliser un réseau de pores suffisant pour la première étape du déliantage. Une proportion trop faible de ce liant créerait un réseau insuffisant de pores engendrant un déliantage thermique plus délicat afin d'éviter les fissures et également de plus longue durée.

Les liants à base de thermodurcissables permettent d'obtenir des pièces vertes plus résistantes et plus rigides. Ils sont également souvent plus stables thermiquement et se décomposent à des températures supérieures lors du déliantage thermique. Toutefois, ces polymères sont très peu utilisés à cause du fait qu'ils ne sont pas recyclables et qu'ils nécessitent une étape supplémentaire de réticulation. De plus, l'élimination plus tardive de ces polymères lors de l'étape de déliantage thermique augmente le risque de contamination dû au taux de carbone résiduel [5]. Ils sont composés généralement de polycarbosilane, de résine acrylique [55,56] ou de résine époxy[48].

Les liants à base de gel permettent de réduire l'utilisation de polymères et peuvent être constitués de gels aqueux ou de gel de silice. Certains polysaccharides sont utilisés comme constituant du fait de leurs propriétés de gélification dans l'eau. En effet, si l'on prend le cas de l'agar-agar dans l'eau, ce système se présente sous forme de solution très peu visqueuse à des températures proches de 100°C puis sous forme de gel en dessous de 37°C. Dans ce cas, l'étape de déliantage est réalisée simplement en évaporant progressivement l'eau créant ainsi le réseau de pores puis en dégradant thermiquement l'agar-agar [57].

Des surfactants sont utilisés en très faible quantité afin de diminuer l'agrégation de la poudre lors des étapes de mélangeage et de moulage. Les surfactants sont des molécules possédant de longues chaines moléculaires. Le surfactant va réagir via une réaction acido basique de Lewis avec la surface de la particule de poudre, où des molécules –OH sont adsorbées, pour se fixer et repousser les autres particules par exclusion stérique grâce à la longueur de sa chaine moléculaire [58]. Il permet aussi de faciliter le mouillage de la particule par le liant polymère[31]. Les surfactants sont présents aux alentours de 5% en volume dans le liant. German et al. [58] ont montré que la quantité de surfactant, dans son cas, l'acide stéarique sur des poudres d'alumine, doit être optimisée. En effet, une proportion trop grande de surfactant peut avoir l'effet inverse de celui désiré : une agrégation des particules mais également une augmentation de la viscosité de cisaillement du mélange et un accroissement des résidus carbonés issus de la combustion des composants du liant. German et al. [58] ont montré que le surfactant joue également le rôle de fluidifiant, en diminuant fortement la viscosité de cisaillement du mélange par la réduction du frottement interparticulaire. German et al. [58] ainsi que d'autres études [59,60] ont démontré l'importance de l'utilisation de surfactant sur des poudres

de céramiques mais Li et al. [31] ont montré que les surfactants génèrent les mêmes effets sur les poudres métalliques, dans leur cas des poudres d'acier inoxydable. L'acide stéarique[31] est le plus utilisé mais des alternatives existent comme l'acide oléique[13,59]. L'acide stéarique est un acide carboxylique possédant 18 carbones, il fait partie des acides gras saturés. Sa température de fusion est de 70°C et sa formule chimique semi-développée est CH_3-$[CH_2]_{16}$-COOH.

I.3.3 Le polyéthylène glycol

Le polyéthylène glycol (PEG) est un thermoplastique cristallin issu de l'éthylène glycol. Il fait partie de la famille des polyéthers compte tenu de la présence de groupements éthers dans sa formule. La représentation de la formule chimique du PEG est donnée à la figure I-16. Il est généralement appelé polyéthylène glycol pour des masses molaires inférieures à 20 000 $g.mol^{-1}$ et poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyéthylène) pour des masses molaires supérieures. Il possède des terminaisons hydroxyles qui le rendent soluble dans l'eau pour une masse molaire comprise entre 400 et 40 000 $g.mol^{-1}$. Il est également soluble dans l'acétone et l'éthanol mais pas dans les hydrocarbures. Les caractéristiques du PEG dépendent grandement de sa masse molaire. Par exemple, sa température de fusion passe de 20°C à 65°C entre le PEG 600 $g.mol^{-1}$ et le PEG 20 000 $g.mol^{-1}$. Le PEG est non biodégradable mais est biocompatible totalement ce qui le rend très intéressant et très utilisé dans le biomédical [61]. De nombreuses recherches utilisent le PEG comme vecteur médicamenteux grâce à sa biocompatibilité [62]. De nombreux secteurs de l'industrie utilisent également le PEG, par exemple, comme épaississant ou gélifiant dans les produits cosmétiques comme les savons liquides, les crèmes hydratantes ou encore les shampoings. Dans l'industrie du procédé MIM, il est de plus en plus utilisé comme fluidifiant pour de nouvelles formulations déliantables à l'eau [14,40,53,54].

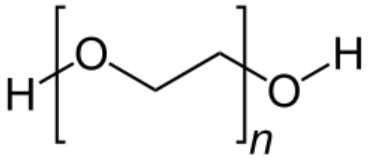


Figure I-16 Représentation de la formule chimique du polymère PEG.

I.3.4 Les polymères biosourcés

Les polymères font partie de l'univers quotidien, en effet, ils présentent des caractéristiques (légers, résistants, isolants, faciles à mettre en œuvre) qui leurs permettent d'être utilisés dans des secteurs aussi divers que le bâtiment, l'emballage, l'industrie électrique et électronique, l'électroménager, le jouet, l'automobile. La quasi-totalité de la production mondiale, plus de 99%, provient de l'industrie pétrolière[63]. Toutefois le réchauffement climatique, la gestion des déchets issus des polymères ainsi que la diminution des ressources pétrolières offrent une réelle opportunité aux polymères issus de ressources renouvelables, appelés aussi bio polymères ou polymères biosourcés. En effet, les bio polymères possèdent des propriétés

différentes, notamment très intéressantes pour l'industrie médicale. Tout d'abord, ces bio polymères utilisent des ressources naturelles renouvelables comme l'amidon ou la cellulose et sont synthétisés par la fermentation de végétaux ou par une synthèse bactérienne, ce qui a pour effet de diminuer les rejets de gaz carbonique dans l'atmosphère lors de leur cycle de vie. Le cycle de vie des biopolymères est décrit à la figure I-17. De plus, ils sont souvent biodégradables, compostables et biocompatibles. Enfin, ils constituent de nouveaux débouchés pour l'agriculture [63,64]. La diminution du prix, encore très élevé il y a 15 ans, des biopolymères leur permet de devenir très compétitifs par rapport aux polymères conventionnels. Aujourd'hui, ils ne représentent que 1 % de la production de polymères mais devraient constituer 20 % de la production en 2020-2030. La capacité de production par continent en 2012 ainsi qu'une prévision pour 2016 est illustrée à la figure I-18.

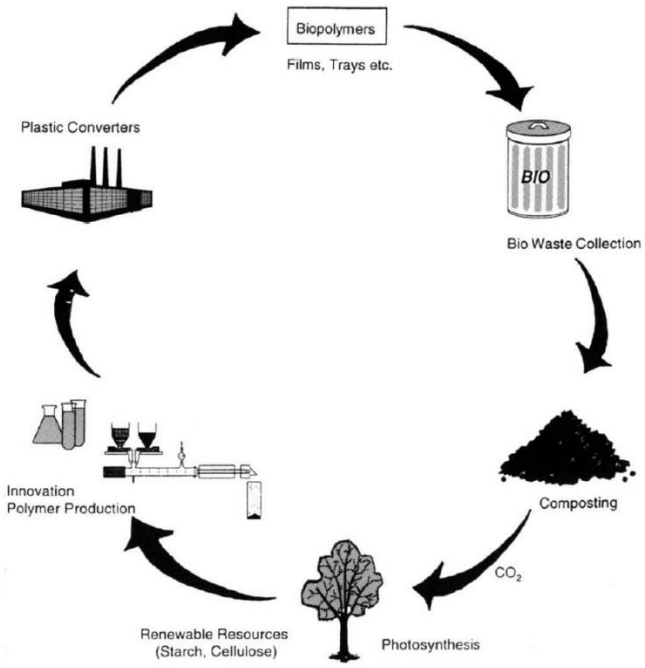


Figure I-17 Schéma descriptif du cycle de vie des polymères biosourcés depuis leur élaboration jusqu'à leur décomposition [65].

Les polymères biosourcés peuvent être divisés en deux familles. Ceux identiques aux polymères issus du pétrole comme le PE et ceux aux propriétés nouvelles comme l'acide polylactique (PLA) ou les polyhydroalcanoates (PHA). Dans l'industrie du MIM, l'utilisation de thermoplastiques polysaccharides a été étudiée ces dernières années. Les polysaccharides proviennent le plus souvent de la cellulose. Quelques exemples de polysaccharides sont l'acétate de cellulose, le butyle acétate de cellulose (CAB) ou encore le propionate acétate de cellulose [5]. Des formulations à base de CAB et de PEG ont été développées récemment par J. Hidalgo et al [66] et associées à des nuances de poudres d'Invar ou de zircone.

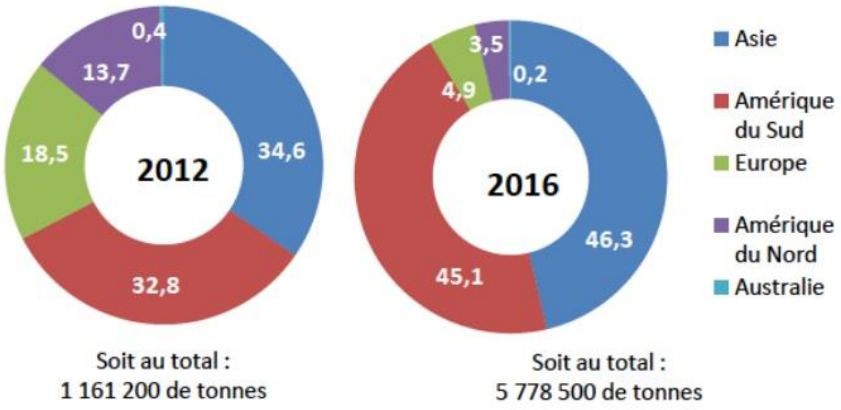


Figure I-18 Capacité de production des biopolymères par continent en 2012 et en 2016 (prévision)[63].

I.3.4.a L'acide polylactique

L'acide polylactique (PLA) est un polymère appartenant à la famille des polyesters aliphatiques. Il est issu de ressources renouvelables et fait partie des polymères biosourcés les plus couramment utilisés dans le monde du moulage par injection [67]. En effet, il provient de la fermentation bactérienne de deux matières premières différentes : l'amidon de maïs ou le sucre de la canne à sucre. La première étape de sa fabrication commence par la synthèse d'acide lactique par les bactéries. Ensuite, le PLA peut être synthétisé par trois voies différentes : par polymérisation par condensation directe, par condensation par déshydratation azéotropique ou par polymérisation par ouverture de cycle [68]. Les différentes réactions de production du PLA sont décrites à la figure I-19. La voie par polymérisation par condensation directe est la méthode la moins onéreuse mais ne permet que d'élaborer des PLA de faible masse molaire. La voie par polymérisation par ouverture de cycle est la plus couramment utilisée. Différentes formes de PLA existent mais les PLA disponibles commercialement sont généralement soit des homopolymères de poly(L-lactide) ou PLLA soit des copolymères poly(D,L-lactide) ou PDLLA [64,68]. Le PLLA est un polymère semi-cristallin possédant un taux de cristallinité de 90%, une température de fusion comprise entre 160°C et 180°C ainsi qu'une température de transition vitreuse aux alentours de 60°C. Le PLLA possède une résistance à la traction élevée (60 MPa), un module de Young de 3GPa et une faible élongation à la rupture (inférieure à 6%) [68]. Le taux de cristallinité du PLLA dépend grandement de sa vitesse de refroidissement, par exemple, lors de l'injection le PLLA devient moins cristallin à cause de la vitesse de refroidissement élevée. Le PDLLA est quant à lui un copolymère amorphe possédant des propriétés mécaniques moindres et un temps de dégradation plus faible. Le PLA est un polymère biodégradable, sa dégradation dans l'environnement se réalise en deux étapes. La première étape est une réduction de la masse molaire du PLA par scission des chaines. Ensuite, les micro-organismes métabolisent le PLA en produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'humus[68].

Le PLA est un polymère biocompatible approuvé pour l'industrie alimentaire. De plus, il est facilement mise en forme par extrusion ou moulage par injection, ce qui en fait un polymère très utilisé dans l'industrie, notamment de l'impression 3D [64]. De par ses propriétés, le PLA est très utilisé dans de nombreuses industries comme l'emballage, les bouteilles ou les sacs mais également dans l'industrie pharmaceutique et médicale comme point de suture ou stent.

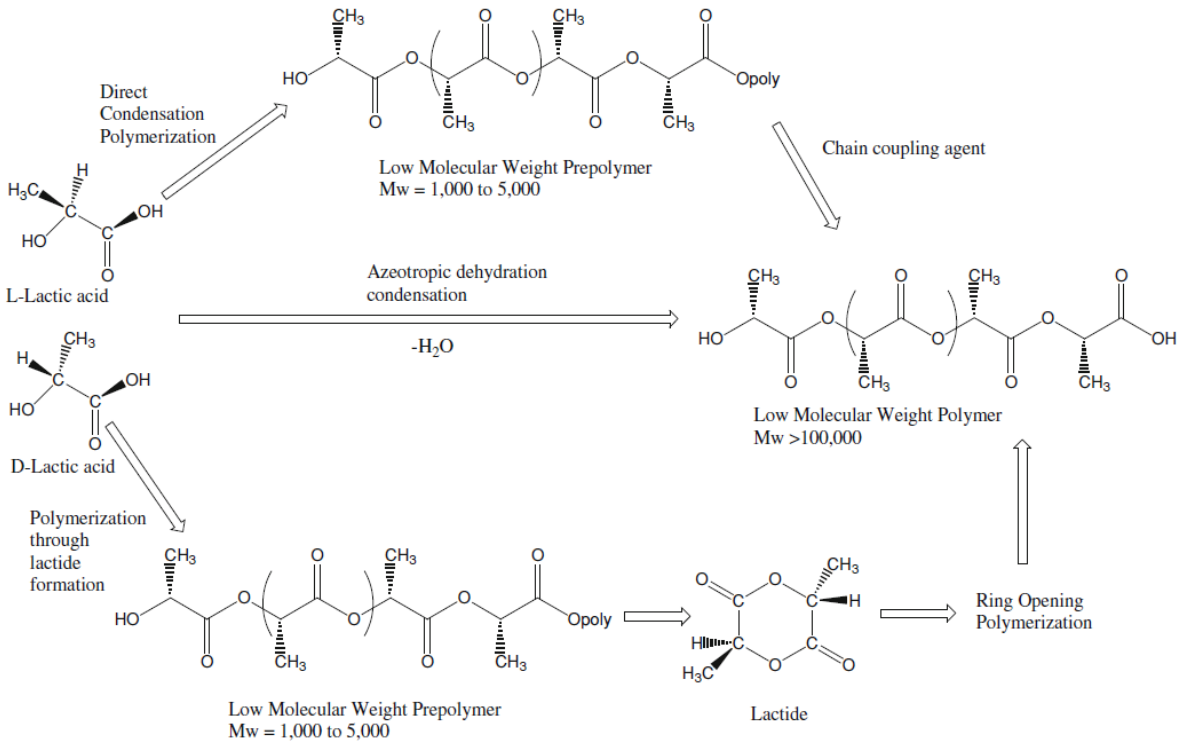


Figure I-19 Schéma des différentes réactions de synthèse de l'acide polylactique [69].

I.3.4.b Les polyhydroxyalcanoates

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters biodégradables produits naturellement par des bactéries. Ils ont été découverts vers 1920 par un français, Maurice Lemoigne [70]. Contrairement aux autres polymères biosourcés issus de réactions chimiques, les PHA sont obtenus directement depuis le métabolisme des bactéries. Ils sont synthétisés sous forme de granules de taille comprise entre 0,2 et 0,5 µm [68]. Les micro-organismes à l'origine des PHA peuvent contenir jusqu'à 80% de leur poids en monomère. Des bactéries contenant des granules de PHA sont illustrées à la figure I-20. Plus de 250 espèces de bactéries ont été référencées comme synthétisant du PHA. Ces bactéries produisent ces granulés comme réserve d'énergie lorsqu'elles se retrouvent dans un environnement pauvre en nutriment et en excès de carbone [71]. La masse molaire des PHA dépend tout d'abord de l'espèce de bactérie mais aussi de l'environnement dans lequel les bactéries synthétisent le PHA. Elle est comprise entre 2.10^5 g.mol^{-1} et 3.10^6 g.mol^{-1} [68].

Les PHA possèdent la même structure générale qui varie suivant le nombre de carbones du motif de répétition mais aussi par différents groupements. Sa structure générale, ainsi que les différentes familles qui en découlent sont décrites à la figure I-21. Les deux nuances les plus utilisées et étudiées sont le poly(3-hydroxybutyrate) abrégé PHB et le copolymère poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvolerate) abrégé PHBV. Le PHB possède une température de fusion de 175°C, une résistance à la traction de 40 MPa et un taux de cristallinité de 80% [68]. Ces propriétés en font un polymère très similaire au polypropylène. Toutefois, le PHB possède une élongation à la rupture très faible de seulement 4%. L'ajout de 3-hydroxyvolerate (HV) permet d'améliorer l'élongation à la rupture mais diminue également le taux de cristallinité, la température de fusion et la résistance à la traction du polymère [71]. D'un point de vue écologique, les PHA sont biodégradables en 6 semaines dans un compost et en 350 semaines dans de l'eau. Toutefois, les PHA ne se dégradent pas dans des conditions de stockage. Les produits de dégradation des PHA diffèrent suivant l'environnement : du dioxyde de carbone et de l'eau en conditions d'aérobie et du méthane en anaérobie.

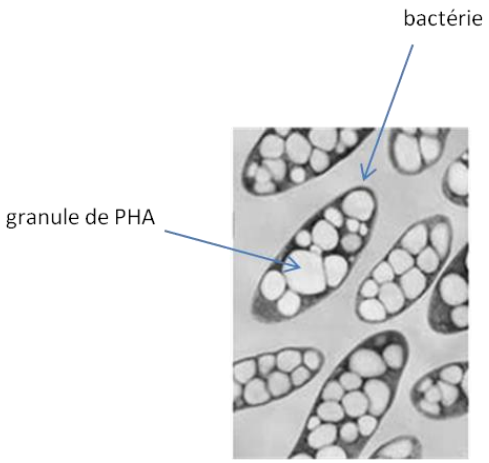
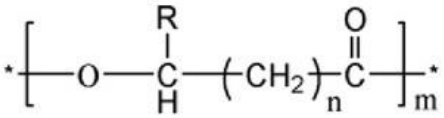


Figure I-20 Particules de PHA au sein de micro-organismes [72]

Les propriétés ainsi que la biocompatibilité des PHA leurs permettent d'être utilisés dans de nombreux domaines industriels. L'industrie pharmaceutique et médicale ainsi que l'industrie de l'emballage sont les plus grandes consommatrices de PHA, mais des applications dans l'automobile ou l'électronique sont de plus en plus nombreuses [68].



n = 1	R =	hydrogen	poly(-3-hydroxypropionate)
		methyl	poly(-3-hydroxybutyrate)
		ethyl	poly(-3-horoxyvalerate)
		propyl	poly(-3-hydroxyhexanoate)
		pentyl	poly(-3-hydroxyoctanoate)
		nonyl	poly(-3-hydroxydodecanoate)
n = 2	R =	hydrogen	poly(-4-hydroxybutyrate)
n = 3	R =	hydrogen	poly(-5-hydroxyvalerate)

Figure I-21 Représentation de la formule chimique du PHA ainsi que de ses différentes familles[68].

I.4 Présentation des matériaux de type superalliage et propriétés spécifiques de l'Inconel

I.4.1 Procédés d'élaboration des poudres métalliques

La métallurgie des poudres est un ensemble de procédés permettant de réaliser des composants à partir de poudres via le processus de frittage. Les principaux procédés de mise en forme sont le compactage à chaud, le MIM et la fabrication additive comme l'impression 3D ou le frittage de poudres par laser. Ces procédés utilisent des poudres fines aux morphologies spécifiques. Les différentes tailles de particules à obtenir suivant les procédés de la métallurgie des poudres sont illustrées à la figure I-22. Afin d'être adaptées au MIM les poudres métalliques doivent être relativement petites (d_{50} de 20µm), posséder une surface sans porosités ni aspérités et être de forme sphérique [10,20]. Pour obtenir ces caractéristiques, les poudres sont produites par atomisation. Les poudres dédiées au MIM peuvent être produites par trois procédés : l'atomisation à l'eau, l'atomisation par gaz et par voie carbonyle. La production mondiale de poudres par procédé d'atomisation est illustrée à la figure I-23. L'atomisation à l'eau consiste à pulvériser un filet de métal en fusion par des jets d'eau hautes pressions (de 500 à 1500 bars), ce qui a pour effet de disperser le métal en fines gouttelettes sphériques. Le principe de l'atomisation par gaz est similaire à celui de l'atomisation à l'eau. En effet, dans ce procédé l'eau est remplacée par de l'air ou des gaz inertes tels que l'hélium, l'azote ou encore l'argon. L'air et l'azote sont les gaz les plus fréquemment utilisés en atomisation au gaz mais peuvent provoquer une pollution de la poudre via la création d'oxyde ou nitrure pour des métaux réactifs. L'utilisation de gaz inertes comme l'argon est alors préférable. Le procédé par voie carbonyle s'applique à la production de poudres de fer. En effet, ce procédé produit des poudres sphériques par

décomposition thermale de pentacarbonyle de fer $Fe(CO)_5$. Lors du procédé de décomposition, des couches de fer viennent se déposer sur les particules, ce phénomène via la microscopie de la coupe d'une particule est illustré à la figure I-24D. L'atomisation par gaz et par voie carbonyle permet d'obtenir des poudres plus sphériques qu'avec l'utilisation de l'eau [48,73]. Des microscopies de poudres obtenues via les trois procédés sont comparées à la figure I-24.

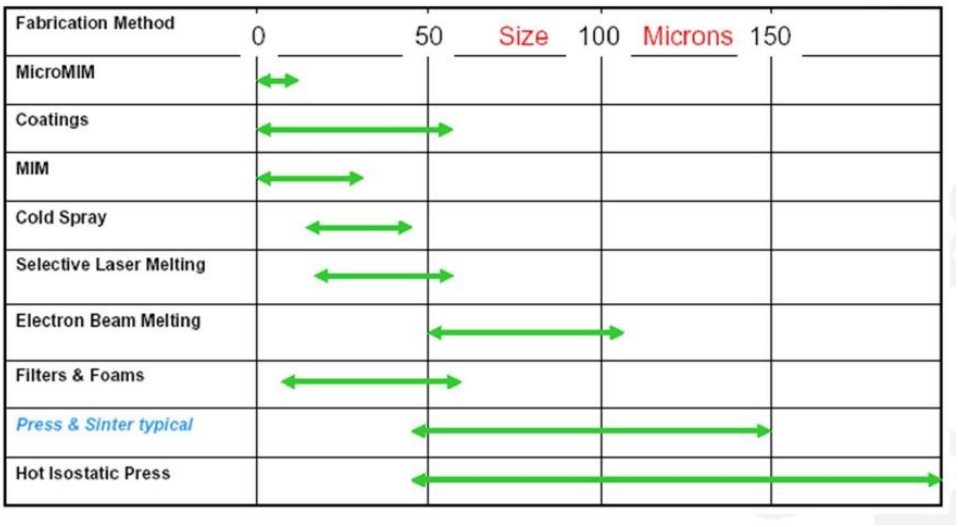


Figure I-22 Illustration des différences de tailles de particules typiques en fonction des procédés de métallurgie des poudres utilisés [74].

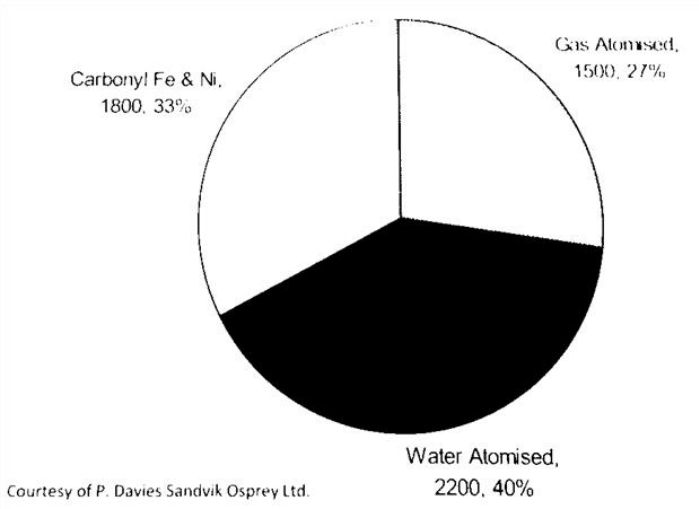


Figure I-23 Production mondiale de poudres pour le MIM en fonction des trois méthodes d'élaboration.

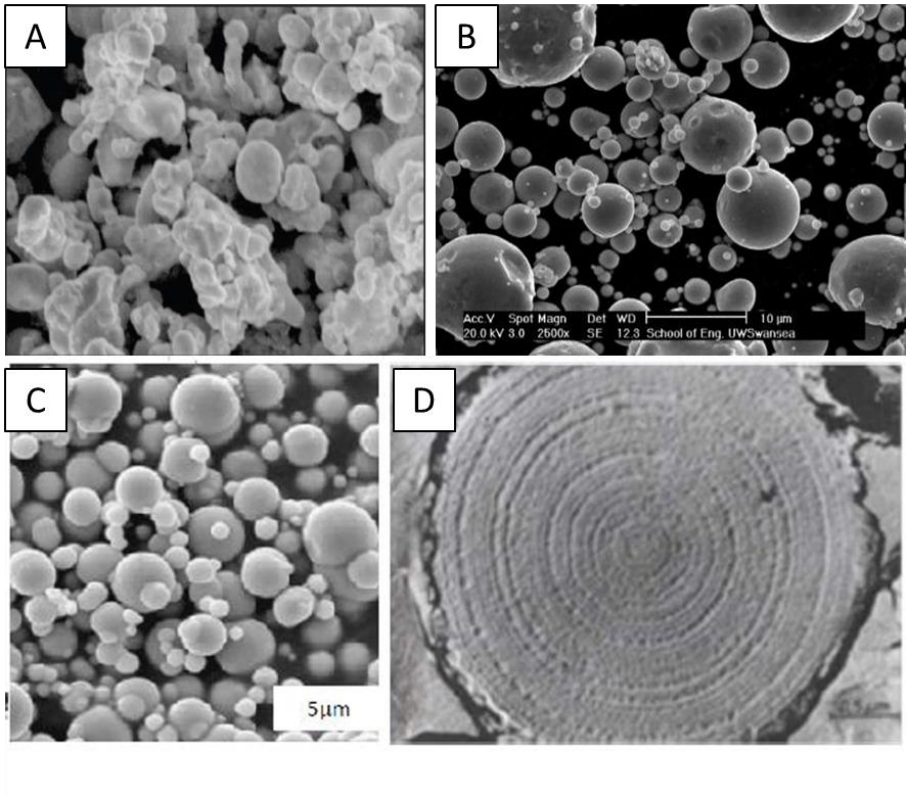


Figure I-24 Images MEB de poudres métalliques élaborées par atomisation par eau (A), atomisation par gaz (B) et atomisation par voie carbonyle (C) et (D). L'image (D) montre une vue en coupe d'une particule formée par atomisation par voie carbonyle [74].

I.4.2 Présentation des matériaux de type superalliage

Un matériau superalliage est un alliage métallique possédant, tout d'abord, un taux important d'au moins un des éléments suivants : nickel, cobalt, titane, chrome, aluminium, niobium et/ou fer. De plus, il possède, à haute température, une excellente résistance mécanique, une bonne résistance au fluage, une bonne stabilité surfacique ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation [75]. Toutefois, cette définition peut évoluer avec la découverte de nouvelles compositions d'alliages métalliques qui pourront être considérées comme des superalliages. Les superalliages possèdent généralement une structure cristallographique cubique faces centrées de type austénitique. Les superalliages ont été développés au début des années 1920 avec l'émergence des turbines de machine à vapeur nécessitant des matériaux résistant aux hautes températures. Le premier superalliage utilisé était un alliage composé de 80% de nickel et 20% de chrome. Puis, de l'aluminium fut ajouté augmentant fortement la dureté du matériau et créant ainsi le premier superalliage breveté par Merica (USA). De nos jours, les superalliages sont majoritairement utilisés dans l'industrie aéronautique et la production d'énergie afin de réaliser des turbines. Toutefois, en raison de leur très bonne résistance à la corrosion, l'industrie chimique les utilise également (environ 5% de la production de superalliages dans le monde) [75].

I.4.2.a Avantages des superalliages

Les superalliages à base nickel sont utilisés pour leurs très bonnes propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion à très haute température. Leur propriété de ténacité ainsi que leur limite élastique élevée en font également des matériaux très performants. La bonne tenue mécanique en température est également l'une des propriétés importantes des superalliages à base nickel. L'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température de différents superalliages est illustrée à la figure I-25. On constate que la résistance spécifique des superalliages à base nickel diminue plus faiblement et moins vite à haute température que celle des autres matériaux métalliques. Les superalliages à base nickel possèdent de très bonnes propriétés de corrosion et une bonne tenue au fluage.

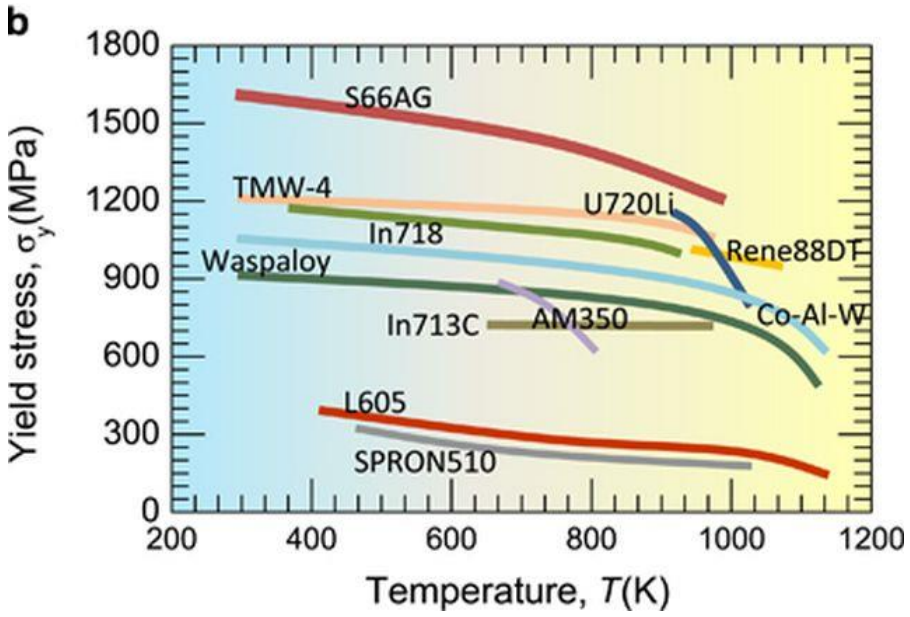


Figure I-25 Limite d'élasticité de différents superalliages en fonction de la temperature[76].

I.4.2.b Inconvénients des superalliages

Le principal inconvénient des superalliages à base nickel est leur prix. Un comparatif de prix de différents matériaux en fonction de leurs propriétés est illustré à la figure I-26. On constate sur ce comparatif que le prix des superalliages est approximativement dix fois plus élevé que les aciers inoxydables, et cela pour des propriétés mécaniques deux fois plus importantes. L'utilisation du procédé MIM est alors très intéressante pour cette gamme de matériau puisque la mise en forme par ce procédé n'engendre que peu de déchets de matière. Un deuxième inconvénient de ces superalliages à base nickel est leur densité similaire à celle des aciers inoxydables. Cela pose un problème vis-à-vis de la tendance industrielle actuelle visant un allégement des moyens de transport afin de réduire la consommation de carburant et les coûts. De plus, cela constitue un désavantage comparé aux alliages de titane plus légers et vers lesquels s'orientent les recherches actuelles.

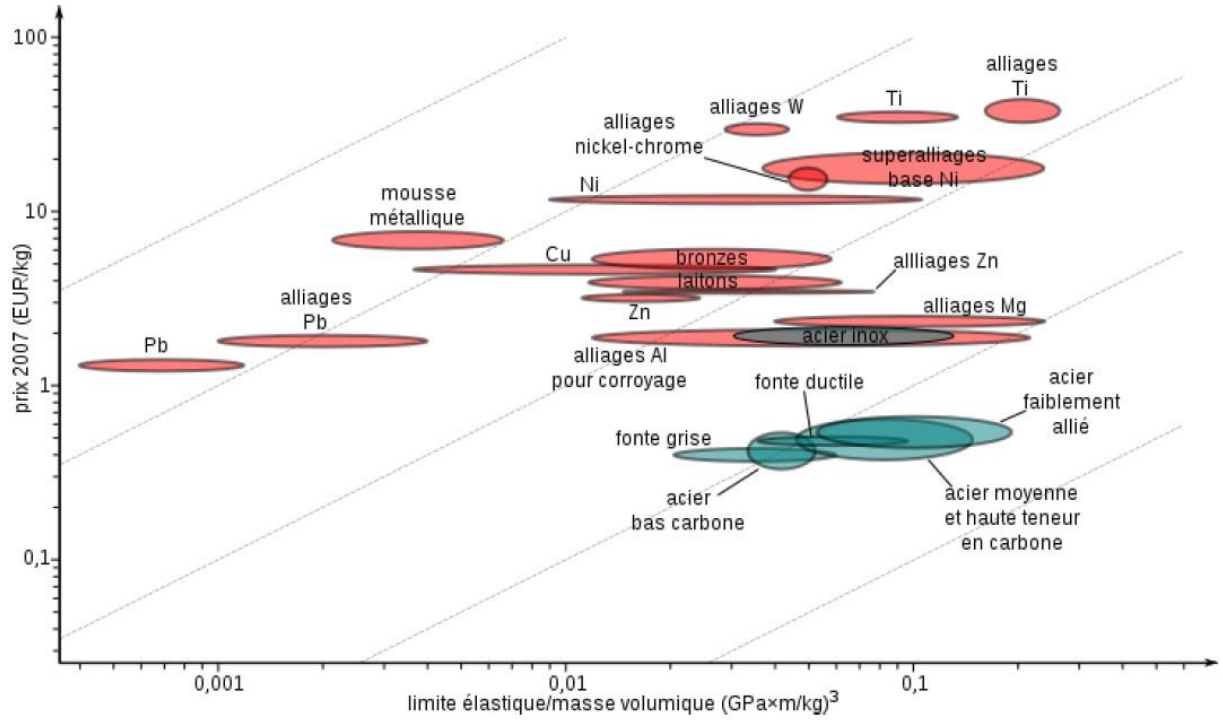


Figure I-26 Comparaison du prix de différentes classes de matériaux en fonction de leurs propriétés mécaniques et de leur densité.

I.4.3 Propriétés spécifiques de l'Inconel 718

L'Inconel est un superalliage composé principalement de nickel et de chrome. L'appellation Inconel est une marque déposée par Special Metals Corporation. L'Inconel désigne environ vingt-cinq superalliages dont les plus courants sont l'Inconel 600, l'Inconel 625 et l'Inconel 718. Les Inconel sont très résistants à la corrosion et l'oxydation à haute température et possèdent également de très bonnes propriétés mécaniques. Les compositions des Inconel 718 et 625 sont récapitulées au tableau I-1. Le nickel est le constituant principal (53% massique), il a une forte influence sur la limite d'élasticité et sur la contrainte à la rupture en fluage. Le chrome assure une bonne résistance à l'oxydation en formant une couche d'oxyde imperméable en surface, et participe au durcissement en solution solide. Le molybdène, quant à lui, améliore les propriétés mécaniques de l'alliage à hautes températures. Le niobium, le titane et l'aluminium permettent la formation lors des traitements thermiques des phases durcissantes γ'' et γ', qui assurent la tenue à chaud par leur bon accord cristallographique avec la matrice austénitique mais avec une cristallographie plus complexe rendant leur franchissement par les dislocations de la matrice sous l'effet des contraintes appliquées plus complexe. La présence de fer constitue un facteur économique tendant à abaisser le prix du superalliage, mais cela abaisse également la tenue à la corrosion et à l'oxydation [77]. Grâce à ses propriétés, l'Inconel est un matériau très utilisé dans l'aéronautique et l'énergie nucléaire. L'Inconel 718 est surement la nuance la plus utilisée [78]. Les pièces mécaniques en Inconel 718 sont principalement réalisées par fonderie ou forgeage. Toutefois,

ces procédés sont lourds à mettre en œuvre, en effet, ils créent l'apparition de phase non désirable dans le matériau et nécessitent des opérations de reprise d'usinage, qui sont difficiles et coûteuses à cause de la haute dureté de l'Inconel 718 [79,80]. L'utilisation de la métallurgie des poudres est alors très intéressante pour produire des composants en Inconel 718 [8].

Elément	Ni	Cr	Ti	Mn	Mo	Si	C	Al	B	Nb	Fe
Inconel 625	58	20	0,4	0,5	8	0,5	0,1	0,4	0,007	3,15	bal.
Inconel 718	50	17	2,1	0,35	2,8	0,35	0,08	0,2	0,006	4,75	bal.

Tableau I-1 Composition élémentaire en pourcentage massique des Inconel 718 et 625.

L'Inconel 718 nécessite des traitements thermiques afin d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques possibles après densification. Özgun et al. [8] comparent les limites élastiques, limites à la rupture et l'allongement à la rupture d'Inconel 718 fabriqué par forgeage, fonderie et métallurgie des poudres avec ou sans traitement thermique. Les résultats sont donnés au tableau I-2. Ces résultats montrent une grande différence entre le matériau obtenu par frittage et celui obtenu par forgeage, avec une différence de plus de 100% au niveau de la limite à la rupture. Ces résultats montrent aussi que le traitement thermique post frittage permet d'améliorer de 30% les propriétés mécaniques de l'Inconel densifié.

Matériau	Limite élastique (MPa)	Limite à la rupture (MPa)	Déformation à rupture (MPa)
Fritté avant traitement thermique	506	667	5,8
Fritté après traitement thermique	780	1022	5,3
Moulé par fonderie	915	1090	11
Forgé	1185	1435	21

Tableau I-2 Evolution des propriétés mécaniques de l'Inconel 718 en fonction des procédés de mise en forme utilisés [8].

I.5 Le déliantage par fluide supercritique

I.5.1 Les fluides supercritiques

L'état supercritique est un état de la matière découvert en 1822 par le français Charles Cagniard de Latour [81]. Cet état est observé lorsque la matière est soumise à des conditions de température et de pression telles qu'elle se situe au-delà de son point critique. Cet état supercritique permet d'obtenir des propriétés intermédiaires entre l'état gazeux et l'état liquide. En effet, le fluide obtenu est caractérisé par une grande diffusivité, de l'ordre de celle des gaz, et une densité élevée qui le dote d'une capacité de transport et d'extraction importante. Seule une substance possédant un point critique (point du diagramme température-pression où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz) peut se retrouver à l'état supercritique. Les fluides les

plus couramment utilisés à l'état supercritique sont l'eau et le dioxyde de carbone. Toutefois des composés organiques comme les alcanes (méthane, éthane, propane...), alcools (méthanol, éthanol) ou cétones (acétone) peuvent être utilisés à l'état supercritique. Les fluides supercritiques sont de très bons solvants. La solubilité dans un fluide supercritique dépend généralement de sa densité à cet état, plus le fluide est dense et plus la solubilité est importante. Les fluides supercritiques sont utilisés dans de nombreux domaines industriels. Ils sont utilisés comme extracteur de composés dans les usines de parfum, comme catalyseur de décomposition de biomasse, comme nettoyant de pièces mécaniques ou encore comme milieu afin de synthétiser des nanoparticules.

I.5.2 Le CO_2 supercritique

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus utilisé, en effet, il est le plus facile à obtenir à cause de son point critique situé à basse température et pression (T=304,1 °K et P=7,38 MPa), facilement atteignable avec les technologies disponibles aujourd'hui. Le diagramme de phase du dioxyde de carbone est illustré à la figure I-27. De plus, le CO_2 est largement disponible à haute pureté et bas prix. En condition supercritique, il présente l'avantage d'être un solvant « écologique », c'est-à-dire qu'il est neutre, non toxique, non polluant et non inflammable. Les molécules solubles dans le CO_2 supercritique, donc extractibles, sont les composés peu polaires de faible masse moléculaire comme les composés lipidiques tels que les acides gras, mais également comme les huiles essentielles (aldéhydes) ou encore comme les hydrocarbures, monomères et petits polymères. Les protéines, les sucres, mais aussi les polymères et les matières textiles sont des produits peu solubles dans le CO_2 mais pourront être purifiés par le CO_2. Le pouvoir de solvant du CO_2 est modulable selon les conditions de pression et de température qu'on lui applique. En effet, sa densité augmente avec la pression et la température, ce qui a pour effet d'améliorer les pouvoirs de solvant du CO_2 [82].

La technologie du CO_2 supercritique présente de nombreux atouts sur les plans qualitatif et écologique. Les avantages du procédé sont : une extraction à basse température et sans oxygène, un procédé qui ne génère pas d'effluents, une extraction sélective, un recyclage du CO_2 lors du procédé et une absence de modification du composant. Le CO_2 est appliqué pour réaliser divers procédés comme l'extraction d'une molécule, la purification d'un composant, la génération de particules ou encore l'amélioration de réactions chimiques sans l'utilisation de solvants chimiques polluants.

Les utilisations du CO_2 supercritique au stade industriel sont de plus en plus nombreuses et en constante évolution, démontrant ainsi leur intérêt technique et économique. De nombreux secteurs d'activité utilisent déjà le CO_2 comme la cosmétique, la parfumerie, le biomédical ou l'industrie mécanique.

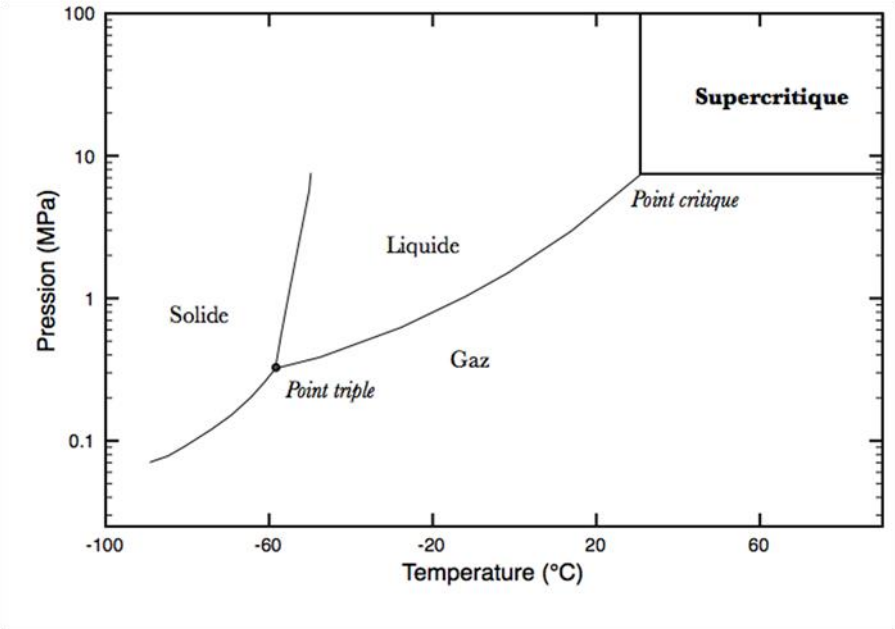


Figure I-27 Diagramme de phase du dioxyde de carbone [83].

I.5.3 Le déliantage de composants MIM par CO_2 supercritique

La méthode de déliantage par CO_2 consiste à extraire le liant primaire via l'utilisation du CO_2 supercritique comme solvant. Cette technologie a été étudiée pour la première fois pour des composants MIM par Shimizu et al. [84] en 1997 pour retirer de la cire d'échantillons métalliques de 5 mm d'épaisseur. L'emploi de cette technologie requiert dans le cas du procédé MIM l'utilisation de liants fluidifiants spécifiques solubles dans le CO_2 supercritique et de liants primaires non solubles. Les cires sont le plus souvent employées [84] comme liant fluidifiant grâce à leur bonne solubilité dans le CO_2 mais le polyéthylène glycol peut également être utilisé [43]. Le choix d'un liant primaire est plus facile, en effet, très peu de polymères sont solubles dans le CO_2 compte tenu des conditions nécessaires de solubilité énumérées dans le paragraphe précédent.

Le principal avantage à l'utilisation de CO_2 supercritique est la diminution du temps de déliantage. L'étape de déliantage peut alors ne durer que quelques heures contrairement à un déliantage par solvant qui peut durer jusqu'à plusieurs jours, comme dans le cas du PEG dans l'eau [54]. Le CO_2 permet également d'éliminer l'utilisation de solvants polluants et de limiter les déformations des composants lors du déliantage. Chartier et al. [85] ont montré sur des composants céramiques élaborés par extrusion que l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique comme solvant permet d'améliorer les propriétés mécaniques comparée à des composants déliantés thermiquement. Ceci est dû à la diminution des défauts créés par l'étape de déliantage et du module de Weibull. En effet, l'extraction par fluide supercritique se faisant à basse température, les défauts liés à l'évaporation et au réarrangement du liant devenu liquide sont évités. A travers ces travaux, Chartier et al. [44,85,86] ont également montré que l'extraction de liant par l'utilisation de fluide supercritique

est limitée par deux paramètres. Premièrement, par la solubilité des composés organiques dans le fluide supercritique et deuxièmement par la diffusivité des composés dissous à travers le composant.

I.6 Conclusions

L'état de l'art qui vient d'être présenté montre le développement ainsi que les avantages du procédé MIM, aussi bien au niveau de la recherche que de l'industrie, pour l'élaboration de composants aux formes complexes. Il montre également que les connaissances et les domaines d'applications sont importants et variés. Toutefois, certains aspects de ce procédé nécessitent encore des investigations afin d'être optimisés et adaptés aux nouvelles exigences, notamment environnementales. Les travaux de cette thèse vont donc s'appuyer sur cet état de l'art afin d'étudier les améliorations futures de ce procédé spécifique par l'intermédiaire du choix de nouveaux matériaux, notamment des polymères biosourcés (PLA et PHA) pour l'élaboration de nouvelles formulations, mais également par l'utilisation de nouveaux procédés, comme le déliantage par fluide supercritique ou par l'utilisation d'eau ultrasonique. L'ensemble de ces travaux sera appliqué à des nuances de poudres de superalliage d'Inconel 718, à l'élaboration de composants millimétriques pour des applications liées à la micro-mécanique nécessitant de bonnes propriétés mécaniques en vue de nouvelles applications dans le domaine de l'aéronautique, de la connectique sous sollicitations sévères… Bien sûr, les nouvelles formulations devront respecter les propriétés physico-chimiques, des poudres aux composants finaux, et conduire aux propriétés mécaniques de la nuance investiguée. Des études spécifiques de la miscibilité, de l'interaction des différents ingrédients entrant dans la composition des nouvelles formulations seront aussi réalisées, et leurs influences sur les propriétés physiques finales seront investiguées.

Chapitre II Caractérisations thermo-physiques des matériaux entrant dans le développement de nouvelles formulations biosourcées et biodégradables à base de poudres d'Inconel 718.

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de caractérisations thermo-physico-chimiques de la poudre et des polymères utilisés dans les formulations des mélanges chargés étudiés dans ces travaux de thèse. Le choix de la nuance de poudre métallique s'est porté, en adéquation avec le projet FUI ProPIM, sur l'utilisation de l'Inconel 718, présenté dans le chapitre précédent. En effet, l'Inconel 718 possède les trois propriétés recherchées dans ce projet : une grande résistance à la corrosion, une bonne résistance mécanique et un amagnétisme. La poudre a été élaborée par Sandvik Osprey® via atomisation par gaz dans une granulométrie adaptée à l'élaboration des microcomposants développés au sein du projet. La répartition granulométrique ainsi que la morphologie et la porosité de la surface seront caractérisées par granulométrie laser, analyse MEB et physisorption d'azote. L'étude des propriétés rhéologiques de la poudre a également été réalisée à l'aide d'un rhéomètre poudre.

Le développement de liants polymères, adaptés aux caractéristiques de la poudre choisie, est basé sur l'utilisation de PEG pour sa capacité à être délianté par l'eau, et sur l'utilisation de polymères biosourcés en remplacement des polymères usuels issus de l'industrie pétrolière. Les propriétés du PEG variant avec sa masse molaire, il a été choisi dans ces travaux, et en adéquation avec les travaux précédents au sein de notre thème de recherche, de travailler avec du PEG20K de masse molaire 20 000 g/mol. Les polymères biosourcés ont été choisis pour leurs propriétés mécaniques ainsi que pour leur faculté à être mis en œuvre aisément. Pour cela, différentes nuances de PLA et de PHA ont été choisies pour cette étude. Une étude comparative des formulations utilisant des polymères biosourcés, à une formulation développée au sein du laboratoire contenant du PEG, du PP et du SA a été menée afin de quantifier les apports de ces nouveaux polymères. Cette formulation de référence a été élaborée lors des travaux de thèse de P. Tourneroche [3] et D. Claudel [9], pour l'utilisation de poudres de superalliage et intermétallique lors du procédé MIM. Le tableau II-1 récapitule les nouvelles formulations choisies dans ces travaux, ainsi que la formulation conventionnelle de référence. Les différents polymères seront caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Des études rhéologiques par viscosimétrie et rhéologie capillaire seront également effectuées.

Liant primaire	Plastifiant	Surfactant	Origine de la formulation
PP	PEG20K	SA	Développée au sein du laboratoire
PLA 003	PEG20K	SA	Cadre de ces travaux de thèse
PLA 005	PEG20K	SA	
PHBV	PEG20K	SA	
PHA	PEG20K	SA	

Tableau II-1. Tableau récapitulatif des formulations de liant utilisées lors de ces travaux de thèse.

II.2 Caractérisation de la poudre d'Inconel 718

La poudre d'Inconel 718 est élaborée par atomisation par gaz inerte et possède un diamètre D_{90} de 32 µm d'après le fournisseur, toutefois afin de s'assurer de ses caractéristiques la poudre a été analysée par granulométrie laser ainsi que par physisorption d'azote. La composition chimique de la poudre fournie par Sandvik Osprey est donnée au tableau II-2, et correspond à une composition d'Inconel 718 (tableau I-1). De plus, la forme ainsi que la qualité des particules de poudres ont été observées par microscopie électronique à balayage.

Elément	Ni	Cr	Ti	Mn	Mo	Si	C	Al	B	Nb	Fe
Inconel 718	53,2	20	0,68	0,14	3,24	0,24	0,04	0,32	0,006	4,87	bal.

Tableau II-2. Composition chimique en pourcentage massique de la poudre d'Inconel 718 utilisée dans ces travaux de thèse.

II.2.1 Etude morphologique par MEB des poudres employées

II.2.1.a Présentation du MEB

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB) est décrit à la figure II-1A. Le principe de fonctionnement repose sur l'interaction entre la matière et des électrons. Des électrons sont produits par un canon à électrons et sont ensuite focalisés sur l'échantillon, à l'aide de lentilles magnétiques, puis les électrons interagissent avec l'échantillon. Afin d'obtenir une image de la totalité de l'échantillon, le faisceau d'électrons effectue un balayage de l'échantillon. Plusieurs produits sont issus de cette interaction, figure II-1B. La détection de ces produits conduit à différentes techniques d'analyse. Le MEB détecte les électrons secondaires issus de l'échantillon. Les électrons secondaires correspondent à des électrons des couches électroniques externes des atomes métalliques proches de la surface de l'échantillon qui ont été éjectés par le choc avec un électron provenant du faisceau d'électrons. Les électrons secondaires

possèdent une faible énergie ce qui les rend facilement détectables, et permet ainsi de collecter un grand nombre de ces électrons et d'obtenir des images de bonne qualité et de bonne résolution. La résolution se situe entre 0,4 nm et 20 nm. Le MEB conduit à une image avec une meilleure résolution que celle des microscopes optiques, grâce à la longueur d'onde plus faible des électrons par rapport à celle des photons, et une grande profondeur de champ permettant de mieux voir le relief.

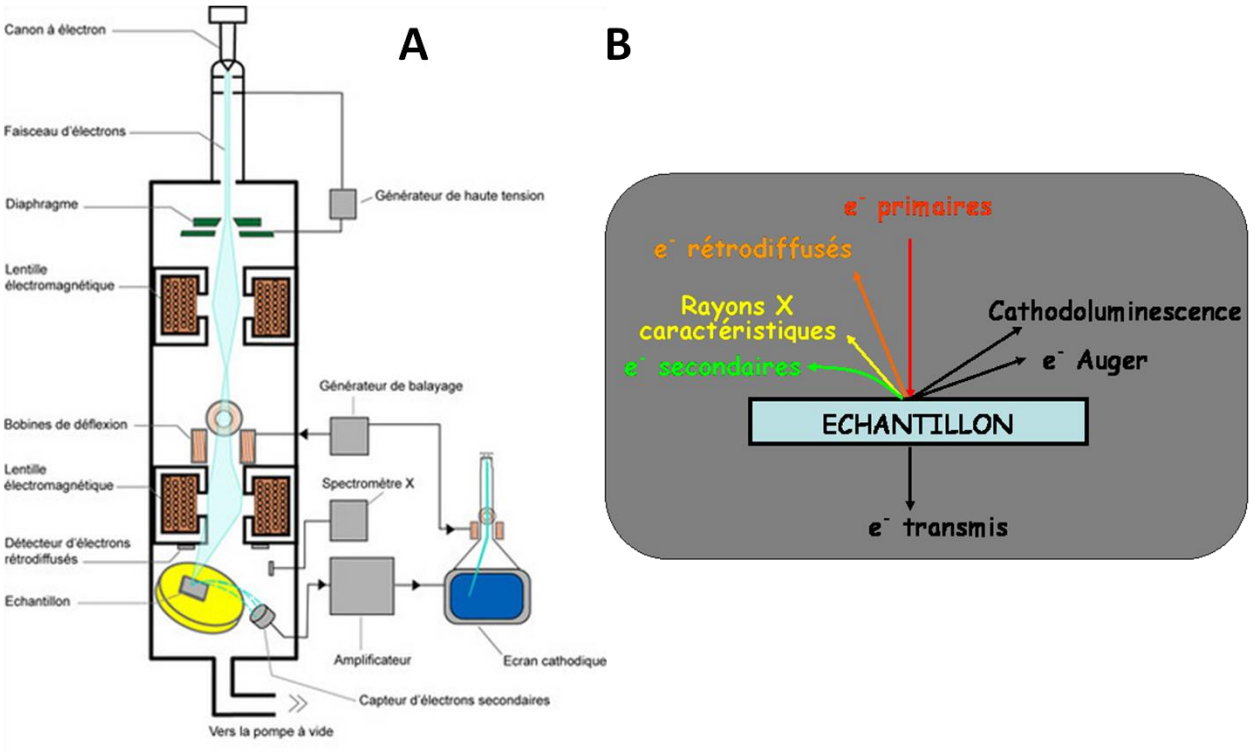


Figure II-1 Schéma de principe du MEB [87] (A) et produits de l'interaction électrons / matière [88] (B).

II.2.1.b Présentation des résultats

La morphologie de la poudre, caractérisée par MEB, est illustrée à la figure II-2. La morphologie des particules est de forme sphérique et présente une surface relativement nette et sans porosité. Cette forme est idéale pour conduire à des taux de charge critiques et maximaux élevés lors des étapes de mélangeage et de mise en forme par injection pour le procédé MIM [50]. De plus, il est possible d'observer la présence de particules fines dites « satellites » collées aux grosses particules. Ce phénomène pourrait provenir de collisions entre de fines gouttelettes et des gouttelettes plus grossières lors de l'étape d'atomisation. La taille des particules visibles sur la figure II-2 ne dépasse pas les 20 µm. Toutefois, seule une analyse granulométrique permet d'obtenir une distribution en taille des particules.

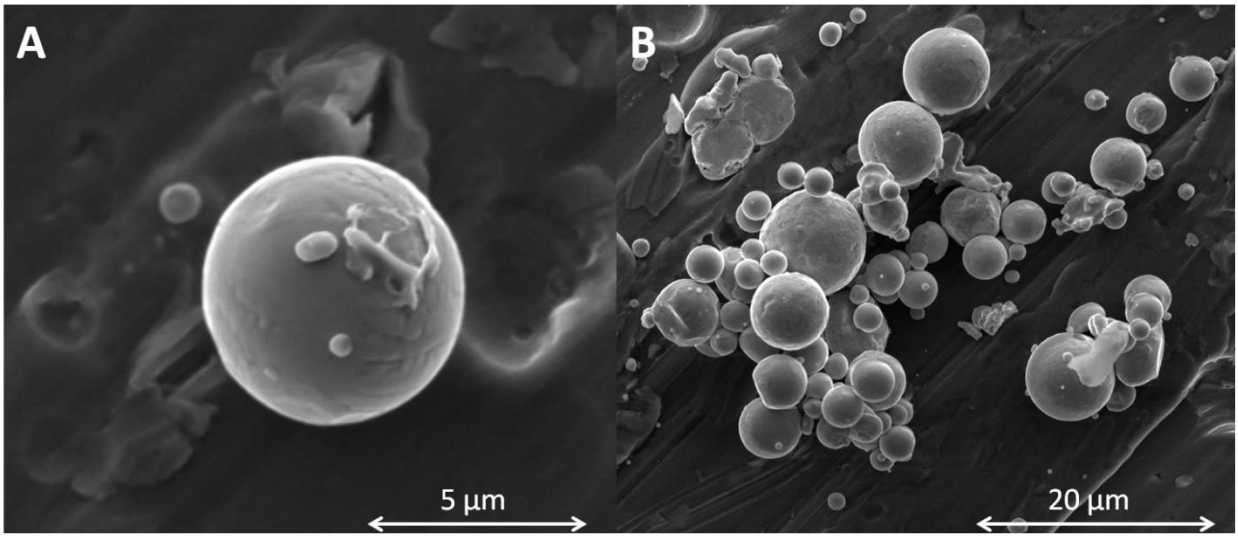


Figure II-2 Microscopie MEB d'une particule d'Inconel 718 (A) et d'un ensemble de particules (B).

II.2.2 Analyse granulométrique de la poudre par granulométrie laser

II.2.2.a Description de la mesure par granulométrie laser

La taille des particules de poudres peut être caractérisée par granulométrie laser. Cette méthode permettant de mesurer des dimensions comprises entre 0,01 et 3 000 µm, est une estimation de la dimension des particules de poudres via la détermination de leurs rayons, basée sur les théories de Mie et de Fraunhofer[89,90]. Le résultat de cette analyse est plus précis qu'une méthodologie utilisant des tamis et permet également d'utiliser moins de poudres. La distribution granulométrique est déduite par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau illustrée à la figure II-3 issue de l'interaction entre un ensemble de particules et un faisceau laser incident. En effet, lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on observe des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Ainsi, plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. La théorie de Mie complète et remplace la théorie de Fraunhofer pour les particules inférieures à 100 µm, c'est donc celle-ci qui est appliquée par le granulomètre utilisé. Des algorithmes de traitements d'images sont utilisés pour convertir le signal en traitement d'informations granulométriques, distribution en taille et nombre de particules correspondant à chaque taille. La théorie de Fraunhofer pour mesurer la taille des particules, appelée «diamètre équivalent de diffraction», est basée sur les hypothèses suivantes: les particules sont sphériques, non poreuses, opaques, possèdent un diamètre supérieur à la longueur d'onde du faisceau incident, suffisamment éloignées les unes des autres, sont animées d'un mouvement aléatoire et enfin diffractent la lumière avec la même efficacité quelles que soient leurs tailles. La morphologie de la poudre étudiée dans notre cas correspond à ces hypothèses.

Le granulomètre laser utilisé est décrit à la figure II-4. Il possède deux voies de mesure et de dispersion: une voie sèche et une voie liquide. La mesure par voie liquide est privilégiée dans cette étude, en effet, elle permet de diminuer les agrégats de poudres via l'utilisation d'ultrasons permettant ainsi d'éviter de fausser le résultat en mesurant des agrégats de particules plutôt que des particules isolées. La voie liquide est réalisée dans un circuit d'eau où une pompe fait circuler le fluide avec les particules de poudres à travers une cellule de verre à faces parallèles éclairée par un faisceau de lumière laser, possédant une longueur d'onde entre 633 nm et 466 nm[89]. Cet équipement permet une précision garantie à 0,1% sur une gamme de mesure de 0,01 à 3 000 µm.

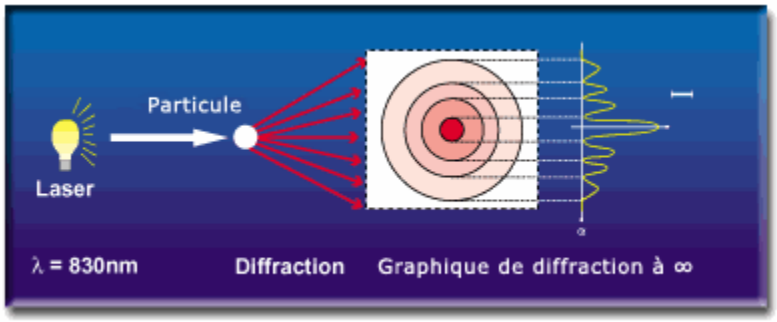


Figure II-3 Illustration d'une tâche de diffraction d'une particule par un faisceau laser [91].

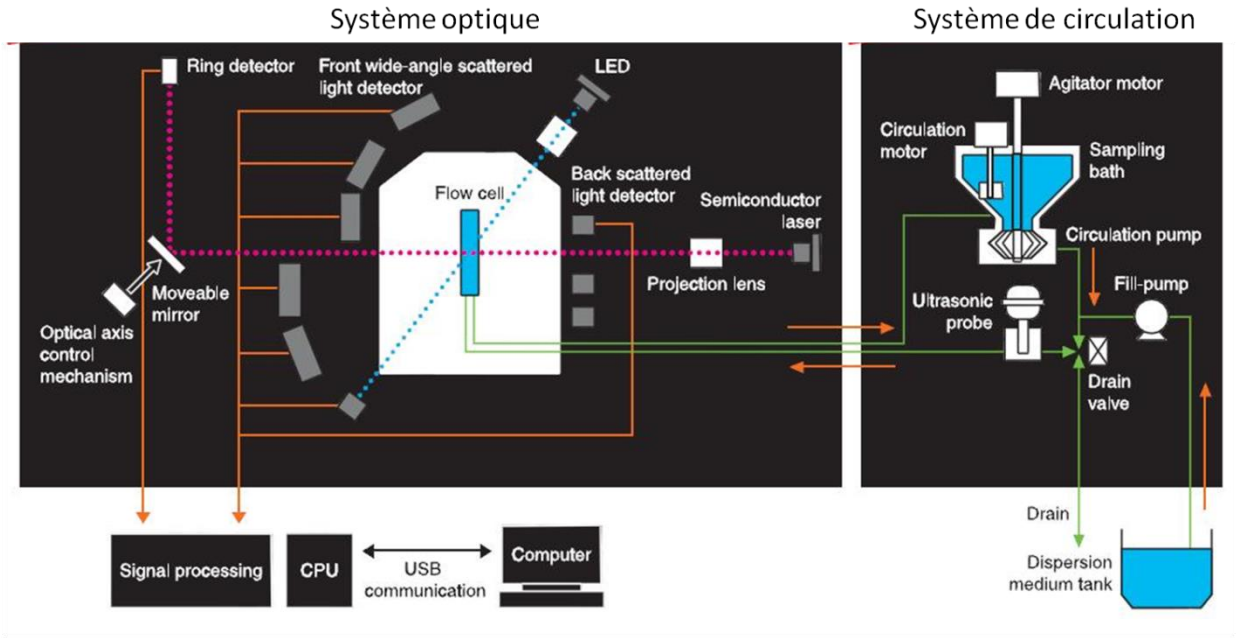


Figure II-4 Schéma de fonctionnement du granulomètre laser [91].

II.2.2.b Résultats

Les résultats obtenus avec le MEB ont permis de déterminer une forme sphérique des particules de poudres adaptée à la caractérisation par granulométrie laser. Plusieurs essais successifs ont été réalisés sur différents échantillons du lot de poudres afin de caractériser au mieux la poudre et d'éviter une erreur due à un échantillon de poudres non représentatif. Les résultats obtenus sont comparés sur la figure II-5 en termes de représentation des distributions cumulées et non cumulées en taille de particules de poudres. Ces résultats montrent une évolution de la taille des particules suivant une loi normale pour chacun des lots de poudres caractérisés avec une distribution mono-modale. Les données spécifiques des valeurs D_{10}, D_{50} et D_{90} sont récapitulées au tableau II-3. La valeur D_{10} correspond à 10% du passant cumulé sur la courbe granulométrique. Ces résultats donnent un D_{90} bien inférieur aux données du fournisseur. De plus, les dimensions de cette nuance de poudre d'Inconel conduisent à l'utilisation d'une nuance de poudre fine avec un D_{50}<9 µm.

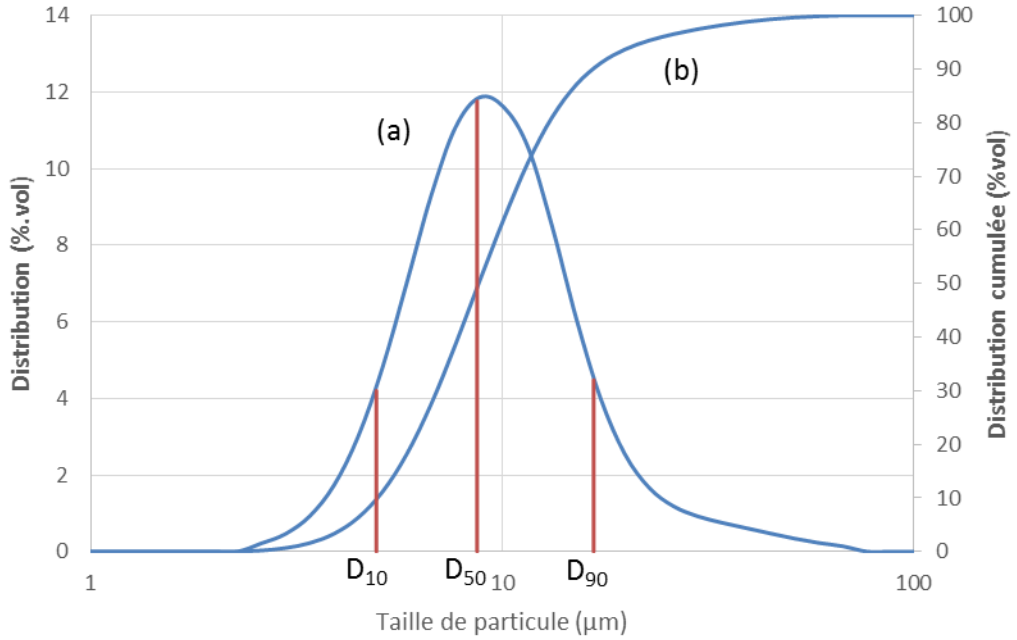


Figure II-5 Distribution en taille des particules d'Inconel 718 (a) et distribution cumulée (b).

Le paramètre S_w (paramètre de pente ou en anglais *distribution slope parameter*), déterminé à partir des mesures granulométriques, est défini par l'équation II-1. S_w représente la pente de la courbe semi-logarithmique de la distribution des particules. Le numérateur de ce paramètre est défini par le fait que l'écart entre 10 % et 90 % correspond à 2,56 écarts-type pour une distribution gaussienne. Une valeur importante associée à ce paramètre correspond donc à une répartition étroite des particules et inversement. Généralement, les poudres les plus facilement injectables possèdent une valeur S_w égale à 2. Des problèmes

peuvent être rencontrés à partir de valeurs comprises entre 4 et 5. Au-delà d'une valeur de 7, les injections de poudres deviennent compliquées [22]. De ce point de vue, la poudre utilisée n'est pas optimale puisque sa valeur de S_w est de 4,61.

$$S_w = \frac{2{,}56}{\log \frac{D_{90}}{D_{10}}}$$

Equation II-1 Paramètre de pente

La distribution de la taille des particules de poudres peut également être caractérisée par un coefficient d'uniformité appelé Cu, qui s'il est inférieur à 6 correspond à une distribution uniforme, sinon il correspond à une distribution étalée. Ce coefficient est calculé à partir des valeurs de D_{10} et de D_{60} suivant la relation suivante :

$$Cu = \frac{D_{60}}{D_{10}}$$

Equation II-2

Le résultat obtenu pour la poudre d'Inconel 718 est donné au tableau II-3. Ce résultat étant inférieur à 6, la distribution de la taille des particules de poudres est donc uniforme.

	D_{10}	**D_{50}**	**D_{60}**	**D_{90}**	**S_w**	**Cu**
Inconel 718	4,9 µm ± 0,5 µm	8,7 µm ± 0,5 µm	9,6 µm ± 0,5 µm	16,7 µm ± 0,5 µm	4,61	1,96

Tableau II-3 Valeurs caractéristiques de la poudre d'Inconel 718 déterminées par granulomètre laser.

II.2.3 Caractérisation par physisorption d'azote

II.2.3.a Description de la méthode

Une étude par physisorption d'azote de la valeur de la surface spécifique de la poudre utilisée dans ces travaux est réalisée afin d'apporter de nouvelles informations par rapport aux taux de charge à appliquer aux mélanges étudiés mais également concernant la porosité de la poudre et sa taille. Les travaux de thèse de J. Bricout [6] ont montré que la surface spécifique possède un impact important sur les taux de charge critiques et maximaux des mélanges chargés en poudres de céramiques ou d'actinides. En effet, les taux de charge critiques et maximaux des mélanges chargés sont plus faibles lors de l'élaboration des mélanges avec l'utilisation de poudres ayant des surfaces spécifiques élevées. Cela est dû à une agrégation plus importante des poudres possédant une surface spécifique plus élevée. Ainsi, plus la valeur de la surface spécifique est faible et plus le taux de charge maximal en poudres obtenu sera élevé lors de l'étape de mélangeage pour une même formulation de liants thermoplastiques. La méthode de physisorption d'azote

permet également de calculer la taille moyenne de la poudre en approximant la forme des particules à des sphères parfaites et en utilisant l'équation II-3 donnant la surface spécifique S_S d'une poudre en fonction du diamètre moyen D. L'équation II-3 traduit la division de la surface d'une sphère de diamètre D par sa masse, multiplication du volume par la densité de la poudre ρ. L'équation II-4 donne le diamètre moyen D en fonction de la surface spécifique après simplification. De plus, la forme de l'isotherme d'adsorption et de désorption permet également de déterminer l'éventuelle porosité de la poudre. La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [92].

$$S_S = \frac{4\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3\rho}$$

Équation II-3. Surface spécifique déterminée selon le modèle de BET.

$$D = \frac{6}{S_S\rho}$$

Équation II-4. Diamètre des particules déterminé par surface spécifique.

L'équipement utilisé pour cette étude est un ASAP 2020 Micromeritics qui est présenté à la Figure II-6. Il contient deux postes de dégazage et un poste d'analyse. Le Dewar central sert de piège froid afin d'éliminer les éventuelles impuretés. Les échantillons testés sont pesés puis placés dans des tubes d'analyse. Le tube rempli est ensuite placé sur l'un des postes de dégazage où la température va être augmentée jusqu'à atteindre 90°C avec une cinétique de 10°C/min à l'aide d'un ballon chauffant. Cette température est ensuite stabilisée pendant une heure, puis augmentée à nouveau jusqu'à atteindre les 350°C avec la même cinétique. La température est maintenue pendant quatre heures puis redescend à température ambiante. L'étape de dégazage sert à enlever le gaz déjà adsorbé à la surface de l'échantillon. Le tube dégazé est ensuite transféré vers le poste d'analyse où il est plongé dans l'azote liquide permettant de descendre la température de l'échantillon à 77 K. C'est à cette température que l'échantillon est soumis à un gaz d'analyse inerte dont la quantité augmente de manière incrémentale et est précisément contrôlée. Il s'agit en général de diazote ou de krypton lorsque la surface spécifique est faible.



Figure II-6. Photographie de l'équipement utilisé pour la mesure de surface spécifique.

Pour cette étude, l'azote a été utilisé. Après chaque ajout de gaz, la pression s'équilibre et sa mesure permet, grâce à la loi des gaz parfaits, de calculer le volume de gaz présent. Ces injections de gaz vont conduire au remplissage par adsorption des pores à la surface de l'échantillon, puis à la formation de couches uniformes une fois les pores remplis, Figure II-7. La représentation graphique des courbes de volume lors de l'adsorption et de la désorption (phénomène inverse à l'adsorption) permet de déterminer le volume de gaz nécessaire pour remplir les pores et couvrir la surface de l'échantillon afin de mesurer la surface spécifique.

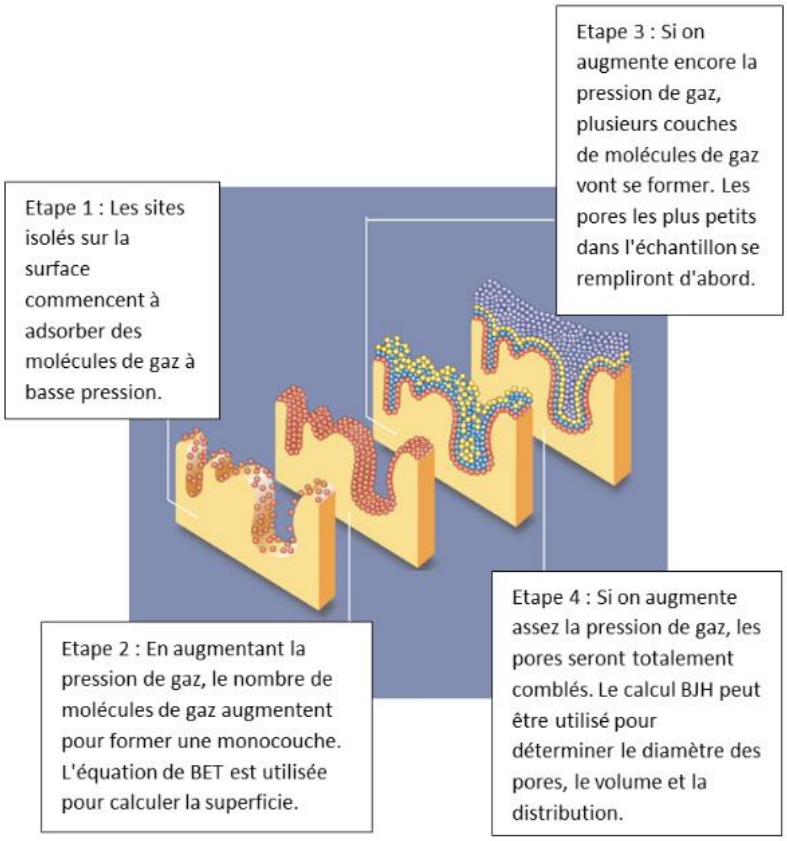


Figure II-7. Schéma descriptif du phénomène d'adsorption de molécules de gaz sur une surface [93].

II.2.3.b Résultats comparatifs

Le résultat de la mesure de surface spécifique est donné au tableau II-4. La valeur du diamètre moyen déterminée avec l'équation II-3 à partir de la valeur de la surface spécifique est également donnée. L'isotherme d'adsorption de la poudre d'Inconel 718 est donnée à la figure II-8. Le diamètre calculé est en adéquation avec les résultats obtenus par granulométrie laser. En effet, le diamètre calculé de 10,7 µm correspond à un diamètre compris entre D_{50} et D_{90}. Ce diamètre est inférieur au diamètre moyen obtenu par granulométrie laser, ce qui peut être due à la présence de satellites sur les particules.

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre calculé (µm)
Inconel 32µm	0,0679 ± 0,0023	10,7 ± 0,4

Tableau II-4. Surface spécifique de la poudre d'Inconel 718 mesurée par méthode BET et diamètre de la poudre calculé correspondant.

L'isotherme d'adsorption possède une forme de type II [94]. Jusqu'à p/p° = 0,25, il y a adsorption d'une couche d'azote à la surface de l'échantillon. Ensuite, un palier apparait jusqu'à p/p° = 0,65 où la quantité adsorbée correspond à la condensation capillaire interparticulaire. La forme de l'isotherme ainsi que la faible quantité

adsorbée jusqu'à p/p°=0,5 comparée à la quantité adsorbée après p/p°=0,65 conforte les résultats observés en MEB : la poudre possède une surface relativement lisse et une faible porosité.

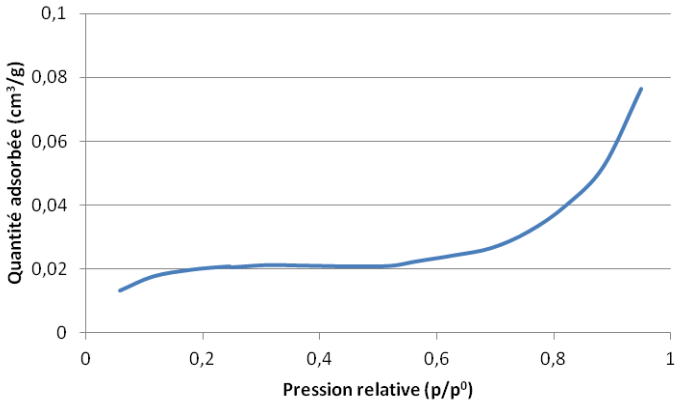


Figure II-8. Isotherme d'adsorption d'azote pour la poudre d'Inconel 718.

II.2.4 Etude des propriétés rhéologiques de la poudre d'Inconel 718

II.2.4.a Présentation des analyses (tests d'aération, compressibilité et perméabilité)

Le comportement des poudres, et notamment l'aptitude à s'agréger ou à s'écouler, sont des propriétés importantes pour leur mise en œuvre et ainsi améliorer la qualité des produits finaux. L'écoulement d'une poudre est complexe due aux contributions des forces cohésives inter-particulaires qui sont de nature électrostatique, de Van der Waals et chimique (liaison hydrogène) [95]. En effet, la cohésion des particules diminue l'écoulement d'une poudre. De plus, ces forces dominent l'effet de la gravité et de l'inertie pour les petites particules via l'augmentation de la surface spécifique des particules [96]. Le comportement rhéologique des poudres dépend de trois propriétés [97] :

- Les propriétés physiques comme la taille, la densité, la forme, la porosité ou encore la rugosité des particules.
- Les propriétés de l'ensemble des particules comme la distribution en taille des particules, la densité ou encore la distribution des forces de cohésion.
- L'environnement de la poudre comme la température ou l'humidité.

La classification de Geldart [98] permet de prédire l'écoulement d'une poudre via la taille des particules et la densité, de même que l'indice de Carr [99] ou Hausner [100]. Toutefois, ces indices ne suffisent pas à décrire et expliquer totalement le comportement d'une poudre [97]. La rhéologie des poudres permet de caractériser le comportement dynamique d'une poudre ainsi que ses propriétés suivant différents paramètres. Les paramètres mesurés sont le couple, la force et la distance de la filière. Ces paramètres permettent de caractériser la cohésion entre les particules, la compressibilité, la perméabilité, la teneur en eau ou en additif

ainsi que l'écoulement dans une filière de la poudre. La rhéologie des poudres en voie sèche est une méthode non destructive nécessitant une faible quantité de poudres, environ 50 g. Différentes méthodes expérimentales complémentaires permettent de caractériser la poudre. Leturia et al. [97] ont évalué l'utilisation d'un rhéomètre poudre comparé aux méthodes traditionnelles de caractérisation de poudres et en ont déduit qu'elle permet d'obtenir des résultats répétables et en adéquation avec les méthodes traditionnelles pour les tests d'aération, de compressibilité et de perméabilité. Dans ces travaux, ces trois méthodes permettant de caractériser la cohésion de la poudre ont été utilisées. Le principe de chacun de ces trois tests est décrit des figures II-9 à II-11. Le test de compressibilité consiste à appliquer une contrainte normale à la poudre et à mesurer la variation de distance par rapport à la position initiale. Il permet de quantifier la capacité de la poudre à être compactée. Le test de perméabilité consiste à un test de compressibilité mais en injectant par le dessous de la poudre un flux d'air. Cela permet de quantifier la capacité de la poudre à transmettre un fluide, dans notre cas de l'air. Enfin, le test d'aération utilise un rotor, figure II-12, qui va descendre dans l'échantillon de poudres, à vitesses de rotation et de descente constantes, et mesurer l'énergie nécessaire au mouvement du rotor en fonction du débit d'air. Cela permet de quantifier la cohésion entre les particules. Les tests sont réalisés à température ambiante et suivant un cycle de conditionnement permettant d'homogénéiser l'échantillon de poudres.

Les essais réalisés sur la poudre d'Inconel 718 ont été répétés cinq fois suivant la même méthodologie, les résultats présentés au paragraphe II.4.b représentent la moyenne de ces essais. Tout d'abord, des cycles de conditionnement sont réalisés avant chaque essai. Ces cycles de conditionnement sont très importants afin d'éliminer l'histoire de la poudre (pré-consolidation ou excès d'air) et ainsi obtenir des résultats répétables [97]. Le cycle de test correspondant à l'essai choisi est ensuite réalisé. L'appareil utilisé dans cette étude est un FT4 de Freeman Technology.



Figure II-9 Schéma du principe de la méthode de compressibilité de la poudre, avec δh la variation de hauteur [101].

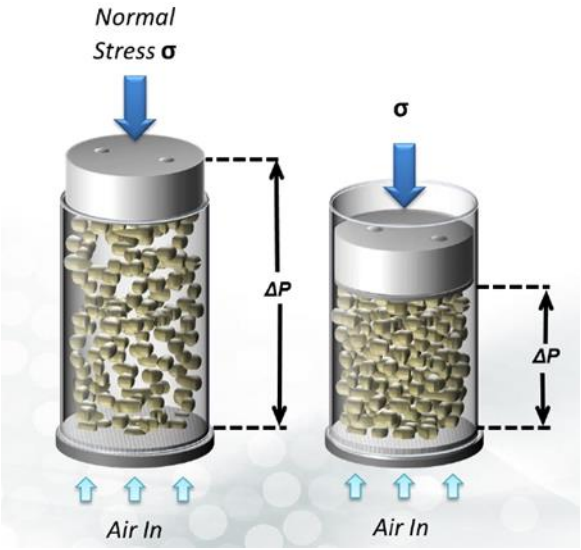


Figure II-10 Schéma du principe de la méthode de perméabilité de la poudre avec ΔP la variation de pression [101].

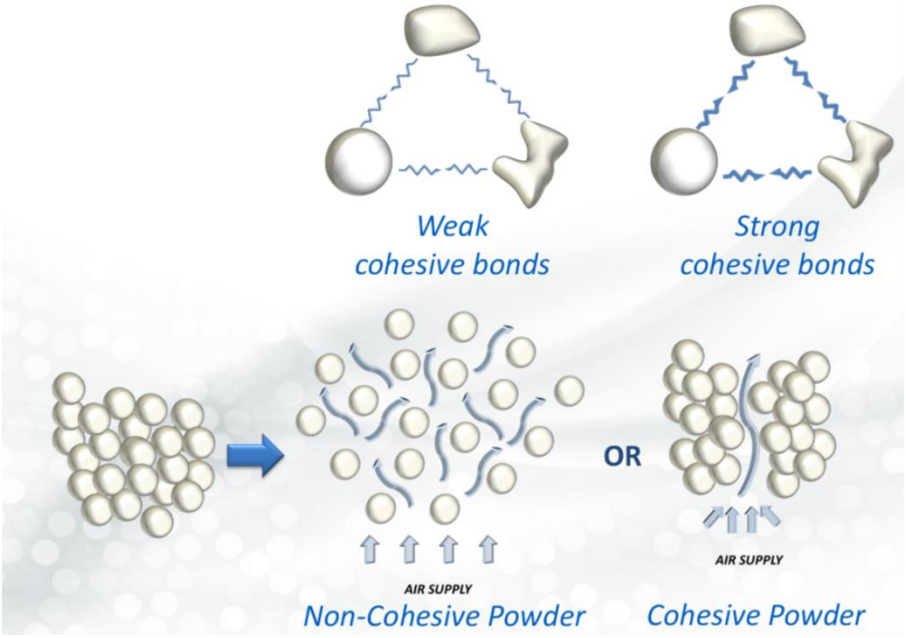


Figure II-11 Schéma du principe de la méthode d'aération de la poudre [101].

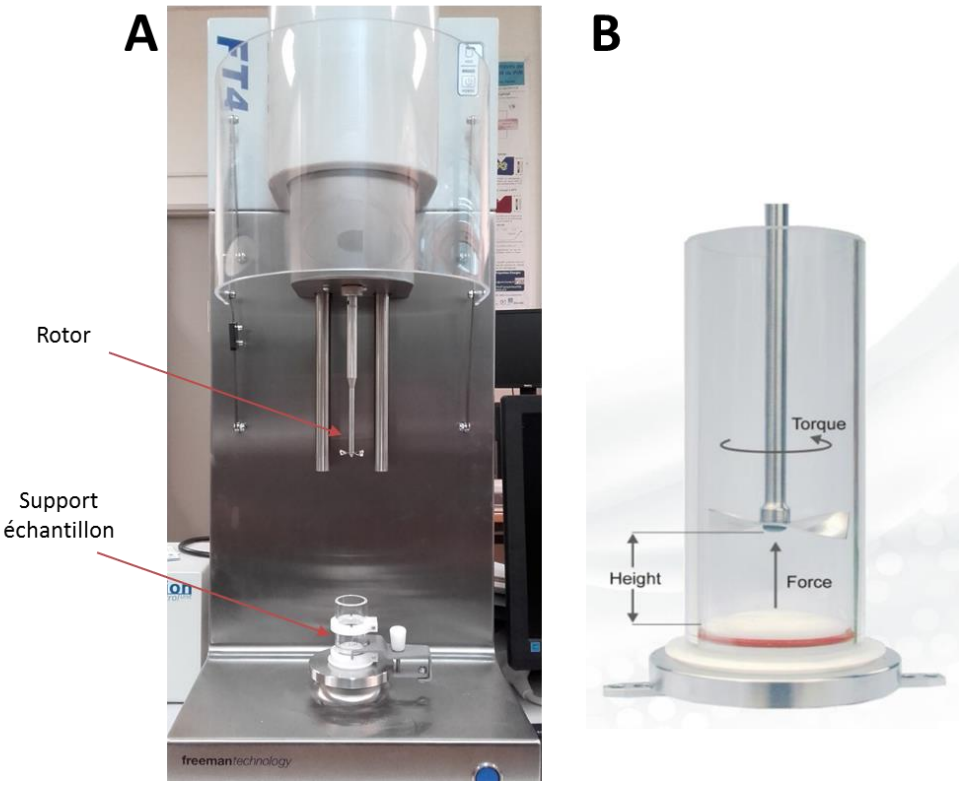


Figure II-12 Image du rhéomètre poudre utilisé (A) et du rotor lors du test d'aération (B).

II.2.4.b Résultats des analyses

La poudre utilisée dans ces travaux (avec les données granulométriques du tableau II.3 et ρ=8,25 g.cm^{-3}) correspond au groupe C de la classification de Geldart [98], c'est-à-dire qu'elle possède un comportement cohésif. Les résultats des différents tests de rhéologie appliqués à la poudre d'Inconel 718 sont récapitulés aux figures II-13, II-14 et II-15. Ils montrent un comportement de poudre cohésive [96,97,102]. Ce résultat est conforme à la classification de Geldart [98] de la poudre utilisée dans ces travaux. En effet, les essais de compressibilité montrent une augmentation continue du taux de compressibilité avec l'augmentation de la contrainte normale. L'absence de palier correspondant à un taux maximal de compressibilité ainsi que la valeur élevée du taux de compressibilité (15%) sont typiques d'une poudre cohésive. Ces résultats sont confortés par les essais de perméabilité et d'aération. En effet, le test de perméabilité montre la nécessité d'une pression importante afin de permettre un écoulement de l'air. Cela signifie que peu de canaux existent entre les particules permettant une circulation de l'air [96,97]. Le test d'aération, quant à lui, donne une valeur élevée d'énergie nécessaire à la circulation d'air à travers la poudre, environ 100 mJ à 2 mm/s et décroit à une valeur finale de 60 mJ à 10 mm/s. Cela signifie que la cohésion entre les particules est élevée, ce qui a pour effet de diminuer les espaces entre les particules permettant à l'air de circuler. Les indices de Carr [99]

C et Hausner [100] H sont donnés par les équations II-5 et II-6, où Vb correspond au volume initial de poudre et Vt au volume tassé de poudre.

$$C = 100\ \frac{(Vb - Vt)}{Vb}$$

Équation II-5. Indice de Carr

$$H = \frac{100}{100 - C}$$

Équation II-6. Indice de Hausner

Ces indices valent respectivement C=23 et H=1,29. Un indice de Carr de 23 correspond à une poudre possédant un écoulement faible. Un indice de Hausner de 1,29 correspond à un écoulement moyen de la poudre. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés précédemment, c'est-à-dire avec un comportement de poudre cohésive. En effet, une poudre cohésive possède un faible écoulement.

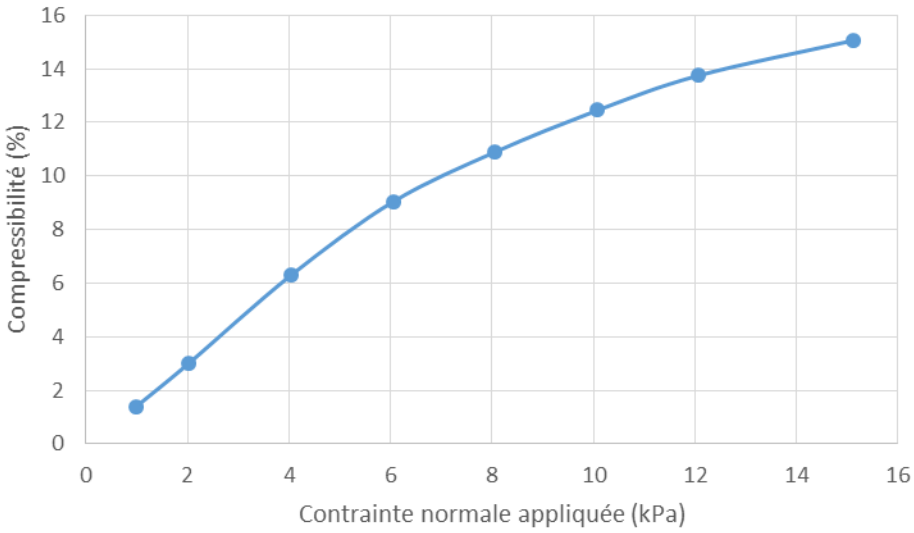


Figure II-13 Evolution de la compressibilité de la poudre d'Inconel 718 en fonction de la contrainte normale appliquée lors du test de compressibilité.

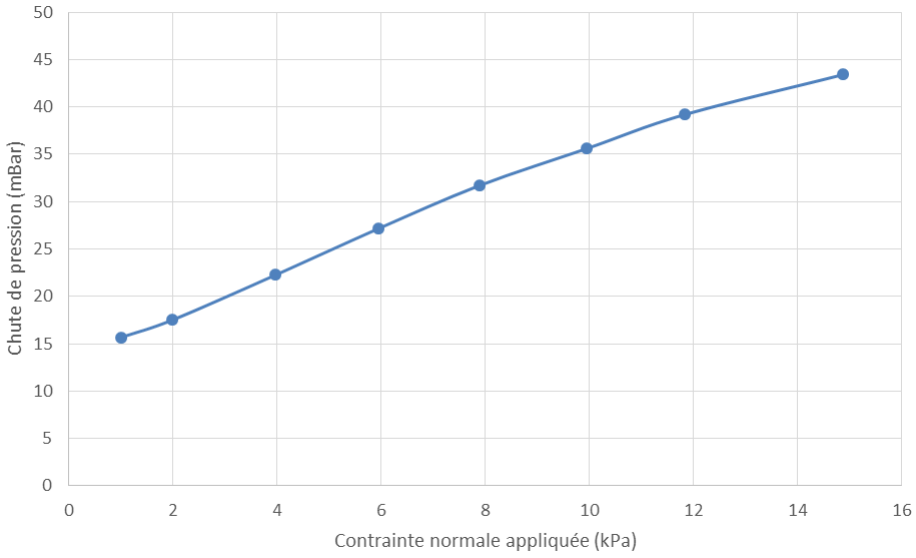


Figure II-14 Evolution de la chute de pression dans la poudre d'Inconel 718 en fonction de la contrainte normale appliquée lors du test de perméabilité.

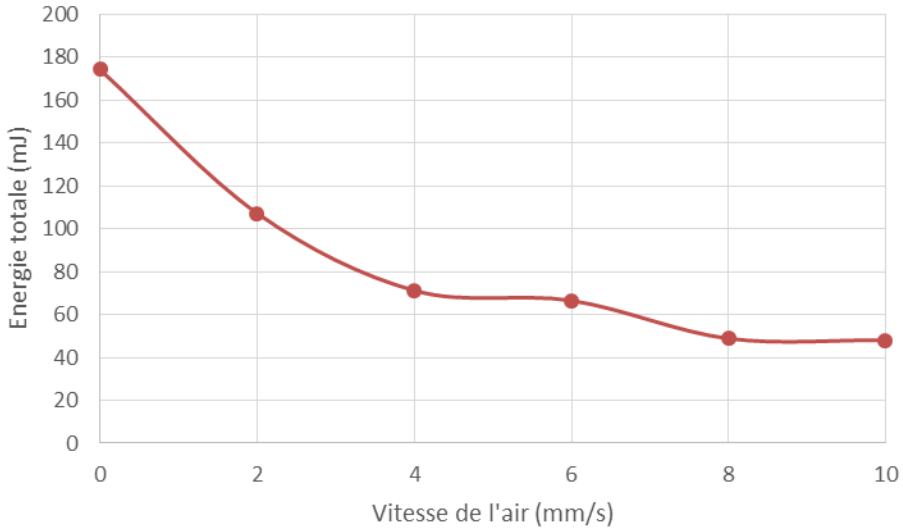


Figure II-15 Evolution de l'énergie nécessaire à la rotation du rotor dans la poudre d'Inconel 718 en fonction de la vitesse de l'air appliquée lors du test d'aération.

II.2.5 Conclusions sur l'analyse de la poudre d'Inconel 718

Les différents tests réalisés sur la poudre d'Inconel 718 ont permis d'obtenir des informations importantes pour appréhender son comportement lors du procédé de moulage par injection de poudres métalliques. La microscopie électronique à balayage a permis de montrer que les particules de poudres étaient de formes sphériques fines et peu poreuses ce qui valide l'utilisation de cette poudre dans le procédé MIM. L'analyse granulométrique a permis de montrer une taille de particules inférieure aux données du fabricant ainsi qu'une distribution mono modale relativement large. Les résultats des tests de rhéologie des poudres ainsi

que la faible valeur de la surface spécifique montrent que la poudre ne permettra pas d'obtenir des taux de charge volumiques très élevés à cause d'une tendance à l'agrégation des particules.

II.3 Caractérisation des constituants des liants

II.3.1 Introduction

La détermination des propriétés des polymères constituant le liant, notamment la température de fusion et la température de dégradation, est essentielle dans le procédé du moulage par injection et particulièrement lors des étapes d'élaboration des mélanges et de leur mise en forme par moulage par injection. En effet, la méthodologie de mélangeage employée implique que l'élaboration des mélanges chargés s'effectue à une température suffisamment élevée pour que tous les liants de la formulation soient à l'état liquide et bien sûr inférieure à leur température de dégradation afin que les différents liants ne se détériorent pas. Les températures de fusion et de dégradation sont caractérisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG) et cela sur l'ensemble des ingrédients des liants qui ont été présentés dans le tableau II.1.

II.3.2 Caractérisation par DSC

II.3.2.a Présentation de la méthodologie

L'analyse par DSC (enthalpie différentielle à balayage), figure II-16, permet d'observer les transformations physiques d'un matériau durant lesquelles une quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence, telles que les transitions de phase. La nature endothermique ou exothermique de cet échange permet de déterminer la nature de la transformation physique observée. Par exemple, un solide passant à l'état liquide va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence, ce qui correspond à une transition de phase endothermique. De même, un processus exothermique, tel que la cristallisation, correspond à un échantillon transmettant de la chaleur au système. Ainsi, en mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, on mesure la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette méthode permet également d'observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses.

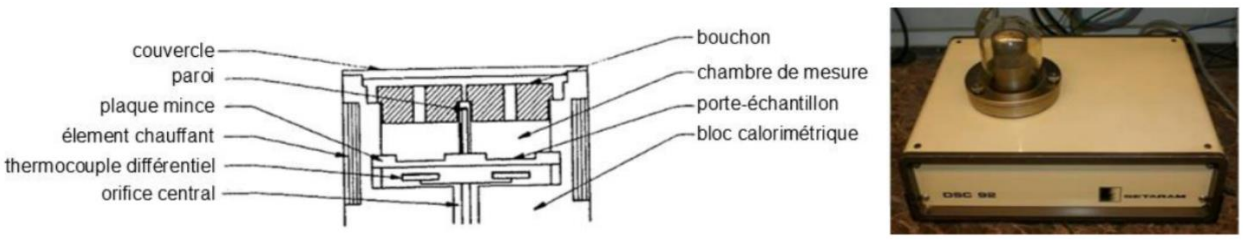


Figure II-16 Schéma descriptif du principe de fonctionnement de l'analyse DSC ainsi qu'une photographie de l'appareil utilisé.

Le principe de l'analyse par DSC est le suivant : deux chambres de mesures cylindriques distinctes sont situées dans un même bloc calorimétrique à température homogène et contrôlée. Dans l'axe de chacune de ces chambres, un logement porte-échantillon est supporté par une plaque mince assurant une conductance thermique radiale vers le bloc. La différence des flux thermiques entraine un très faible écart de température entre les deux supports d'échantillon. Cet écart, représentatif de la différence des puissances calorimétriques mises en jeu, est mesuré directement par un système de thermocouples différentiels. Un thermocouple mesure la température du bloc calorimétrique. Un élément chauffant entoure le bloc et un deuxième thermocouple contrôle la température. Deux bouchons métalliques massifs ferment les orifices des chambres à la partie supérieure et un couvercle coiffe l'ensemble, pour éviter les échanges thermiques avec l'extérieur. Un orifice central permet d'introduire un gaz dans les chambres d'analyse. L'équipement peut couvrir des températures allant de -70°C, en utilisant de l'azote liquide comme fluide réfrigérant, jusqu'à 550°C. La cinétique de chauffage varie de 0,01°C.min^{-1} jusqu'à 30°C.min^{-1}. Deux natures de creusets peuvent être utilisées, en aluminium ou en acier inoxydable pour les plus fortes pressions. Différentes atmosphères peuvent être utilisées, comme des gaz inertes (argon, azote, hélium…) ou des gaz réactifs (oxygène, hydrogène, CO_2…).

Dans notre étude, des creusets en aluminium sont utilisés sous air avec une cinétique de chauffage de 5°C/min. Les essais ont été effectués pour des températures allant de 30°C à 250°C suivant les différentes températures remarquables théoriques des polymères.

II.3.2.b Résultats

Les résultats des analyses DSC effectuées sur l'ensemble des ingrédients des liants défini au tableau II.1 sont présentés à la Figure II-17. Sur ces courbes, le pic issu de la fusion du matériau correspond au premier pic endothermique. Il est également possible de distinguer les températures de transition vitreuse pour le PLA003 et la PLA005. Les températures de fusion, de transition vitreuse (déterminée par DSC) et de dégradation (déterminée par ATG) de l'ensemble des polymères étudiés sont récapitulées au Tableau II-4.

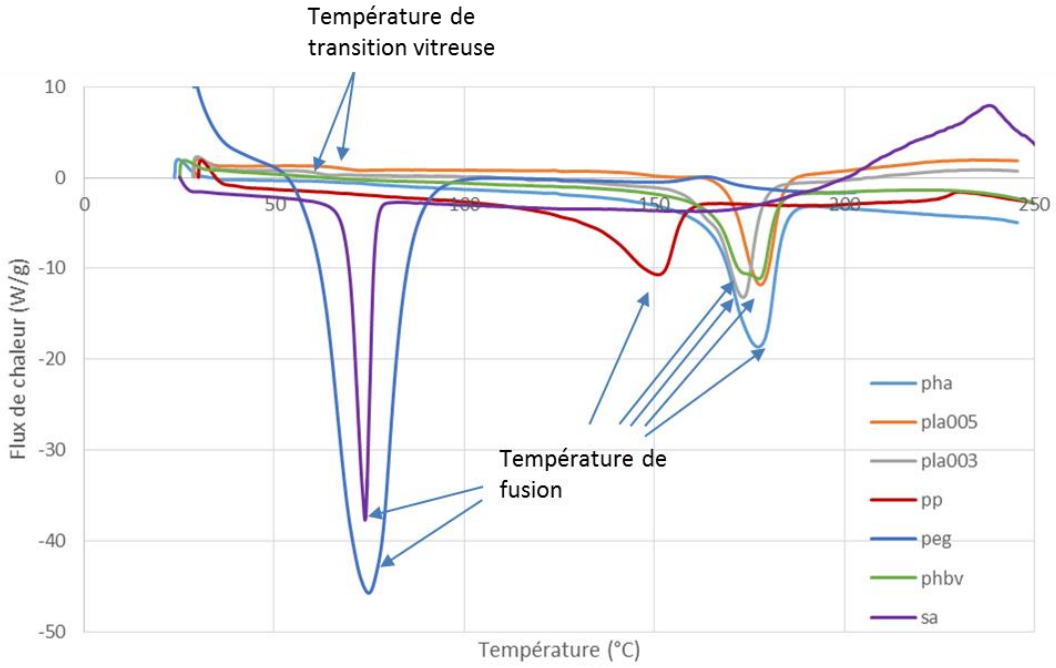


Figure II-17. Analyse par DSC des différents polymères purs.

II.3.3 Caractérisation par ATG

II.3.3.a Présentation de la méthodologie

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée afin de déterminer la température de dégradation des différents polymères utilisés et de confirmer les résultats obtenus par DSC. Cette méthode d'analyse consiste à mesurer la masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps. Les résultats de ces analyses permettent de déterminer le comportement d'un polymère seul ou de déterminer la composition d'une formulation complète. Cette méthode d'analyse permet également de caractériser l'évolution du comportement des mélanges lors de l'étape de déliantage thermique. Cette analyse peut être réalisée avec différentes atmosphères (H_2, N_2, Ar…) et différentes cinétiques de chauffage. L'appareil utilisé est un SETARAM Setsys évolution TGA 2400 décrit à la figure II-18. L'appareil possède une précision de 10 µg, pour une température maximum de 2400 °C. La température maximum de l'essai est fixée à 500 °C, température à laquelle la totalité des polymères sera intégralement dégradé et l'atmosphère choisie est l'Argon, pour son caractère inerte mais il s'agit également de l'atmosphère retenue pour l'étape de densification de l'Inconel 718 qui sera également celle du déliantage thermique. Lors des essais sur les polymères, il a été choisi une cinétique de montée en température de 1°C/min conduisant à des résultats très précis. Le calcul de la dérivée de la courbe de la perte de masse permet d'extraire le pourcentage massique des liants, dans le cas d'échantillons composés de plusieurs matériaux différents. Les polymères correspondant à ces dégradations sont identifiés grâce à leurs températures d'évaporation.

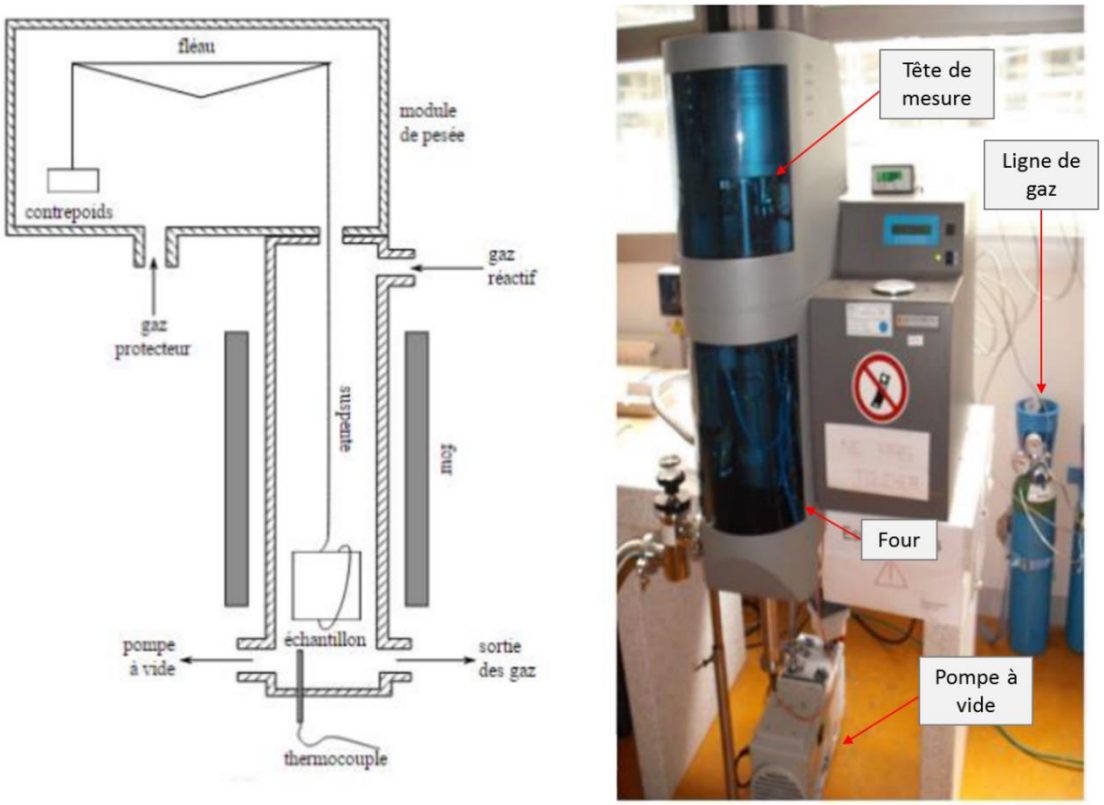


Figure II-18. Schéma descriptif du fonctionnement de l'analyse ATG ainsi qu'une photographie de l'équipement utilisé.

II.3.3.b Résultats

Les résultats des analyses ATG sur les différents polymères sont disponibles à la figure II-19. L'acide stéarique possède une température de dégradation aux alentours de 180°C. Compte tenu des températures de fusion des polymères obtenues en DSC, cela réduit la plage de températures utilisable pour la mise en œuvre des mélanges. Une étude plus approfondie de la dégradation de l'acide stéarique et de ses effets sera réalisée et sera détaillée dans le chapitre III.

Il est à noter que les polymères biosourcés possèdent une température de dégradation inférieure à celle du polypropylène. Le PHA et le PHBV possèdent une température de dégradation faible, aux alentours de 220°C. Le PLA005 et le PLA003 possèdent un résidu carboné d'environ 10% à la fin de chaque ATG, cela peut fragiliser le composant final via des inclusions de carbone ou encore provoquer une pollution par carburation.

Les températures de fusion, de transition vitreuse (déterminées par DSC) et de dégradation (déterminées par ATG) de l'ensemble des polymères étudiés sont récapitulées au Tableau II-5. Les résultats obtenus par analyse ATG et par DSC permettent de déterminer une gamme de températures d'utilisation des mélanges, lors des différentes étapes du procédé. Cette plage d'utilisation est définie et imposée par la température de

fusion du polymère possédant la plus haute température de fusion, et par la température de dégradation du polymère ayant la température de dégradation la plus basse. Par exemple, dans le cas d'une formulation PP/PEG/SA, ces valeurs critiques conduisent à l'imposition de la température des étapes de mélange et d'injection. Généralement, toutes les étapes de manipulation nécessitant une fusion et une conservation des polymères devront être réalisées entre 170°C et 180°C. Dans le cas présent, la marge d'erreur est relativement faible. En effet, les résultats obtenus l'ont été sur des polymères n'ayant subi aucunes sollicitations thermiques ou mécaniques. Ainsi, le vieillissement des polymères, ou encore leurs éventuelles dégradations lorsqu'ils sont soumis à des températures légèrement inférieures à leurs températures de dégradation pendant de longues durées devront être étudiés pour assurer des conditions optimales d'utilisation. De même, il est important de prendre en compte d'éventuelles réactions physico-chimiques entre les polymères. Une étude de l'évolution du comportement des polymères au cours des étapes de mélangeage et de moulage par injection sera présentée au chapitre III de ce manuscrit.

L'acide stéarique possédant une température de dégradation de 180°C et tous les autres polymères possédant une température de fusion à 175°C maximum, il est possible de définir une plage de température commune utilisable pour le mélange et l'injection de ces polymères. Ainsi, une température de mélangeage de 180°C semble être la plus adaptée pour les formulations choisies. En effet, il est à noter que les températures de fusion enregistrées correspondent à la température pour laquelle le polymère est complètement fondu, c'est-à-dire au point correspondant à la fin du pic de fusion. A l'inverse, la température de dégradation correspond au début de la dégradation, c'est-à-dire au point correspondant au début du pic de dégradation. De plus, la température de dégradation obtenue par ATG n'est pas suffisante pour déterminer si les polymères subissent une dégradation lors des cycles de mélangeage et d'injection. Une étude de la possible dégradation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est nécessaire et sera développée dans le chapitre III de ce manuscrit.

Matériaux	**PEG**	**PP**	**SA**	**PLA005**	**PLA003**	**PHA**	**PHBV**
Température de fusion (°C)	67 ± 2	155 ± 2	68 ± 2	172 ± 2	175 ± 2	173 ± 2	172 ± 2
Température de dégradation (°C)	350 ± 1	355 ± 1	181 ± 1	290 ± 1	252 ± 1	218 ± 1	235 ± 1
Température de transition vitreuse (°C)	-	-	-	63 ± 2	61 ± 2	-	-

Tableau II-5. Tableau récapitulatif des températures de fusion, de dégradation et de transition vitreuse des différents polymères purs obtenues par DSC et ATG.

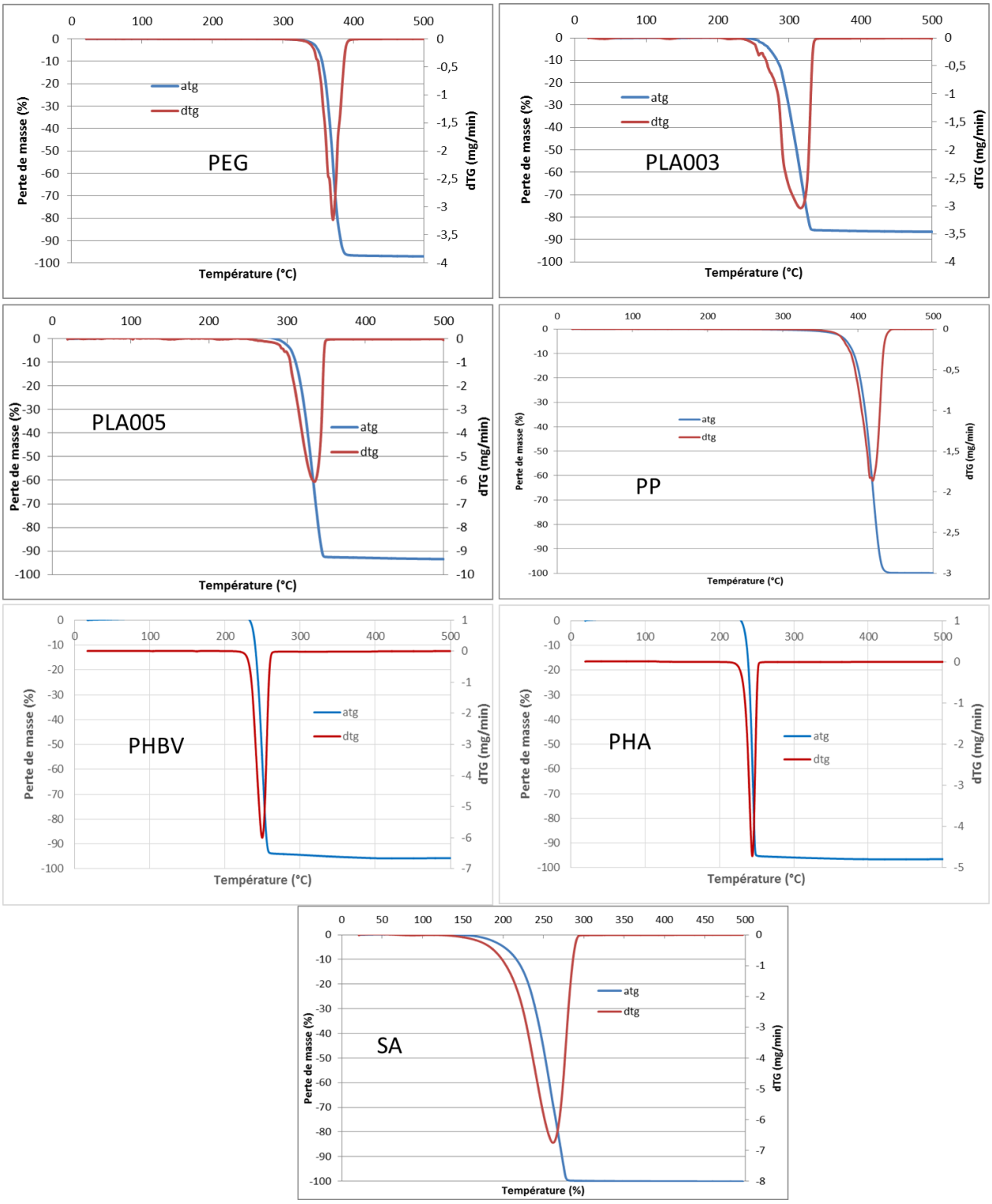


Figure II-19. Analyses thermogravimétriques des différents polymères purs sous atmosphère d'argon.

II.3.4 Caractérisation par rhéologie

II.3.4.a Description de la méthode

Les essais de rhéologie sont réalisés sur deux rhéomètres différents, l'un étant un rotatif et l'autre un capillaire. Les essais ont été réalisés à la température de 180°C en adéquation avec les résultats obtenus par DSC. L'utilisation des rhéomètres permet d'étudier expérimentalement les relations entre les taux de cisaillement, la contrainte de cisaillement et la viscosité de cisaillement. Selon le régime mesuré, les rhéomètres traditionnels peuvent se diviser en trois catégories : les rhéomètres fonctionnant en régime permanent (type de Couette et Poiseuille), ceux fonctionnant en régime transitoire (rhéomètres à fluage ou relaxation) et ceux fonctionnant en régime dynamique (oscillatoire) [103]. Les rhéomètres capillaire et rotatif seront utilisés en régime permanent et sont illustrés aux figure II-20 et figure II-21. L'utilisation de ces deux rhéomètres permet de caractériser le comportement des polymères sur une plus grande plage de taux de cisaillement (0,01 s^{-1} à 200 000 s^{-1}) en combinant les résultats.

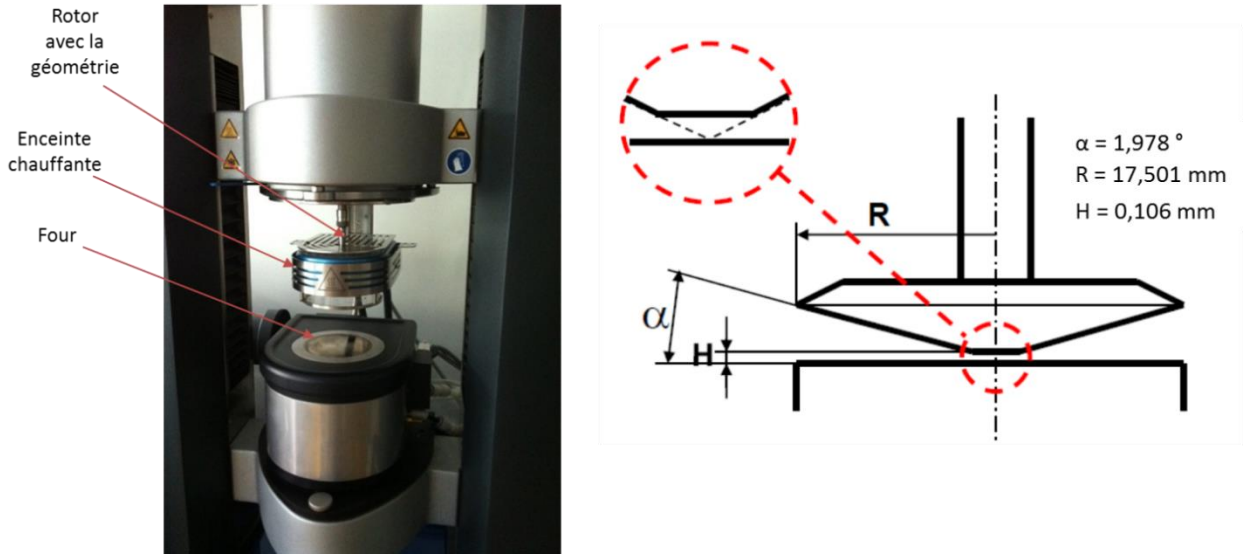


Figure II-20. Photographie du rhéomètre rotatif utilisé ainsi qu'un schéma illustrant la géométrie du cône utilisé.

Le rhéomètre rotatif permet d'utiliser des taux de cisaillement de 0,01 s^{-1} à 1000 s^{-1}, correspondant aux taux de cisaillement de l'étape de mélangeage. Les rhéomètres rotatifs peuvent être équipés de plusieurs géométries d'écoulement: cône/plan, plan/plan et cylindres coaxiaux. Dans ces travaux de thèse, un rhéomètre rotatif HAAKE MARS III a été utilisé avec une géométrie de forme cône/plan, figure II-20. Ce rhéomètre permet d'effectuer des mesures rhéologiques à vitesse contrôlée, à contrainte contrôlée et à déformation contrôlée en mode de rotation. Il permet aussi des mesures à contrainte contrôlée et à déformation contrôlée en mode d'oscillation. Il permet au maximum d'atteindre, suivant les géométries, un taux de cisaillement de 9000 s^{-1}, un couple de 0,2 N.m, une force normale de 50 N, une température de 400 °C et une plage de fréquence de 10^{-5} à 100 Hz.

Le rhéomètre capillaire quant à lui permet d'utiliser des taux de cisaillement beaucoup plus élevés, jusqu'à 200 000 s^{-1}, permettant la caractérisation du comportement des polymères avec des taux de cisaillement similaires à ceux de l'étape d'injection. Le rhéomètre capillaire est basé sur le principe de l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire. La matière à caractériser est extrudée à partir d'un réservoir cylindrique au moyen d'un piston se déplaçant à une vitesse constante sous une force, puis s'écoule à travers une filière illustrée à la figure II-21. La pression d'extrusion est mesurée par un capteur de pression en entrée de la filière du capillaire. Le rhéomètre capillaire utilisé est un ROSAND RH2000. Il s'agit d'un rhéomètre capillaire bi-canal pouvant atteindre une force maximale de 20 kN et une température d'utilisation de 500 °C. La précision de la température est inférieure à 0,1 °C. La longueur des deux canaux est de 250 mm. Les diamètres des filières utilisables sont de 0,5, 1 et 2 mm pour des longueurs respectives de 8, 16 et 32 mm permettant ainsi de conserver le même rapport diamètre sur longueur pour chacune d'elles.

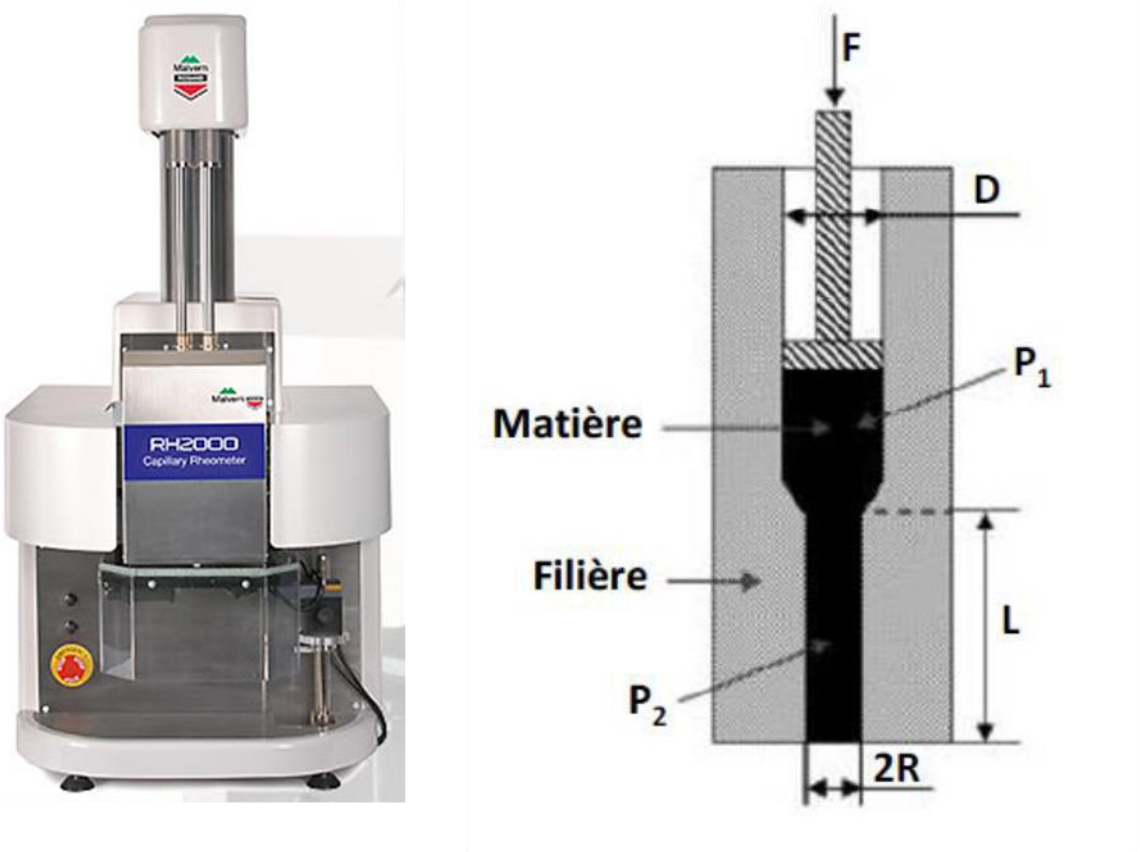


Figure II-21. Photographie du rhéomètre capillaire utilisé ainsi qu'un schéma descriptif du fonctionnement de la méthode de caractérisation par capillaire.

II.3.4.b Résultats

Les résultats des essais de rhéologie sont illustrés à la figure II-22. Les mesures ont été répétées trois fois et les résultats présentés sont les moyennes. Le comportement du PEG n'a pu être mesuré qu'avec l'utilisation

du rhéomètre rotatif, sa viscosité étant trop faible pour être mesurée avec le rhéomètre capillaire. Les résultats montrent un comportement Newtonien du PEG jusqu'à 100 s^{-1} avec une valeur de viscosité de cisaillement très faible d'environ 7 Pa.s. Le PHA et le PP possèdent un comportement pseudo-plastique de 1 s^{-1} à 50000 s^{-1}. Les deux nuances de PLA ainsi que le PHBV possèdent un plateau Newtonien avec ensuite un seuil d'écoulement correspondant au début du comportement pseudo plastique. Les polymères étudiés possèdent des viscosités de cisaillement similaires à 50 000 s^{-1}, c'est-à-dire aux taux de cisaillement correspondant à ceux rencontrés lors de la phase d'injection [32]. Les taux de cisaillement inférieurs à 100 s^{-1} correspondent aux conditions rencontrées lors de l'étape de mélangeage. A ce niveau de taux de cisaillement, des différences importantes de viscosité de cisaillement sont visibles, de 80 Pa.s pour le PHBV à 700 Pa.s pour le PP. Ces différences peuvent grandement influencer le comportement des mélanges lors de l'étape de mélangeage ainsi que le taux de charge maximal supporté par le mélange. En effet, une viscosité de cisaillement faible permettra d'obtenir un taux de charge maximal plus important. Toutefois, les mélanges chargés étant composés de plusieurs polymères, des interactions entre les polymères peuvent changer ce comportement, comme par exemple dans le cas d'un mélange de PVC et de PMMA [104]. Cela sera étudié dans le chapitre III de ces travaux de thèse.

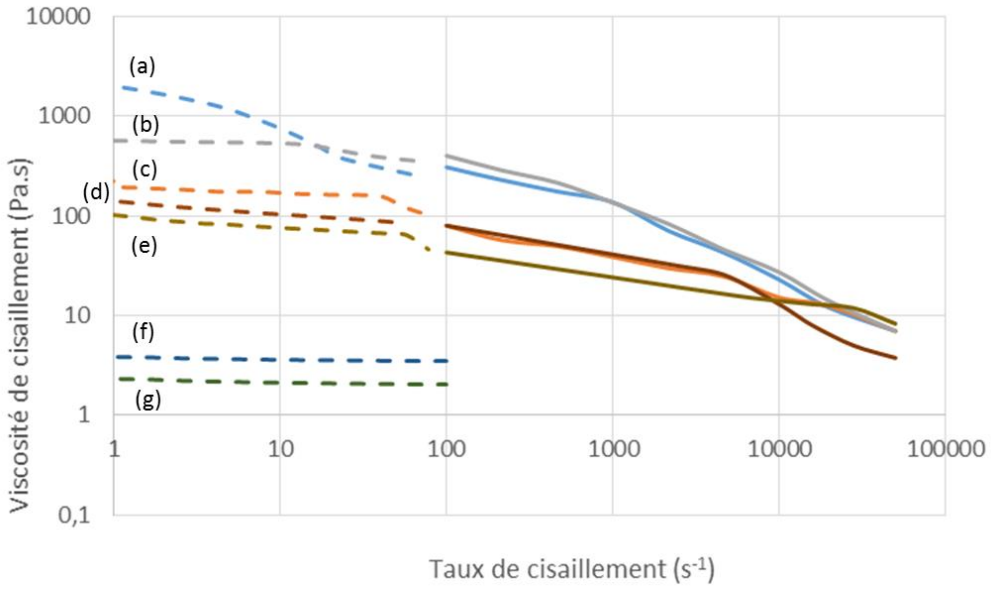


Figure II-22. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à 180°C du PP (a), PLA003 (b), PLA005 (c), PHBV (d), PHA (e) PEG (f) et SA (g).

II.3.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des polymères choisis comme liant primaire sont très importantes, en effet, le liant primaire est le matériau conférant la rigidité à la pièce injectée. Les propriétés mécaniques des différentes nuances de polymères choisies comme liant sont récapitulées au tableau II.5. Ces données sont issues des résultats de caractérisations mécaniques effectuées par nos fournisseurs. En effet, les

caractérisations n'ont pu être effectuées au laboratoire, leurs valeurs étant incompatibles avec les équipements à notre disposition. Les polymères biosourcés (PLA003, PLA005, PHA002) possèdent un comportement fragile avec un très faible allongement à la rupture (entre 2% et 5%). Mais les PLA possèdent une contrainte à la rupture élevée, environ 60 MPa. Le PP670KH possède quant à lui un comportement plastique important avec un allongement à la rupture de 600% mais possède une contrainte à la rupture plus faible (32 MPa).

Matériau	PP670KH	PLA003	PLA005	PHA002	PHBV
Contrainte à la rupture (MPa)	32	67	60	39	16
Allongement à la rupture (%)	600	4,2	4,7	2	0,5
Module d'Young (MPa)	1600	3 500	3 500	2 800	2900

Tableau II-6. Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques des polymères purs composant le liant primaire (données fournies par les fournisseurs).

II.3.6 Conclusions

Les caractérisations effectuées sur les polymères ont permis de déterminer une température de mélange de 180°C. Les analyses ATG ont montré des températures de dégradation plus faibles pour les PLA, PHBV et PHA par rapport au PP, permettant un déliantage thermique à des plus faibles températures. De plus, les tests de rhéologie ont permis de montrer que les polymères possèdent une viscosité de cisaillement proche pour des taux de cisaillement élevés, comme rencontrés lors de l'injection, mais que des différences importantes existaient pour des taux de cisaillement plus faibles, rencontrés lors de l'étape de mélangeage.

II.4 Détermination de la densité des constituants

II.4.1 Description de la méthode de pycnométrie hélium

Une valeur précise de la densité est une donnée indispensable lors de l'élaboration des mélanges chargés afin de calculer précisément les taux de charge volumiques. De plus, les densités des poudres ont une influence significative sur la ségrégation lors de l'étape de mise en forme par injection. La mesure de la densité est réalisée par un pycnomètre hélium décrit à la figure II-23. Il conduit à la détermination rapide des volumes spécifiques, d'échantillons solides ou pulvérulents, par mesure de la réduction de volume provoquée par la présence de l'échantillon dans une chambre au volume connu. Le gaz utilisé est de l'hélium qui pénètre dans les pores les plus petits et dans les irrégularités de surface. Par différence de pression, le volume spécifique de l'échantillon peut être calculé (équation II-6). En mesurant la masse de l'échantillon, on peut alors déterminer sa masse volumique.

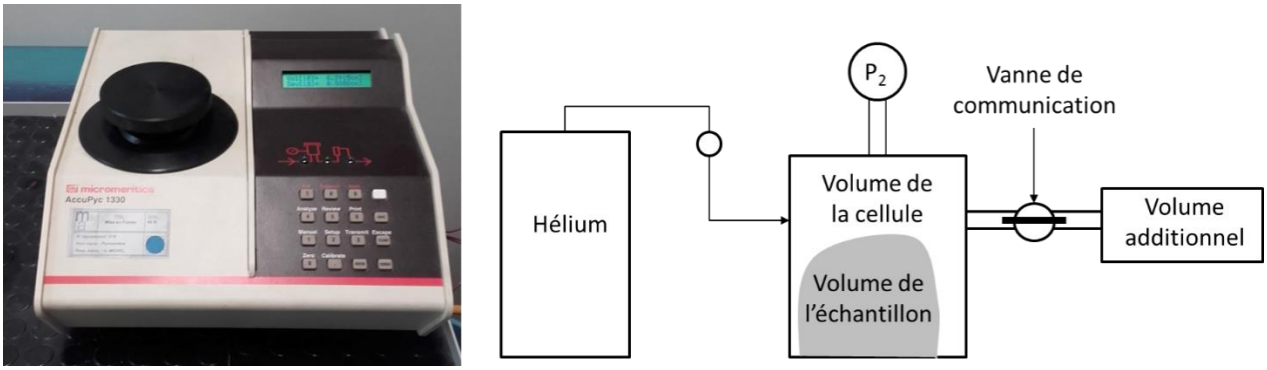


Figure II-23. Photographie de l'équipement de pycnométrie et schéma du principe de fonctionnement.

$$V_{échantillon} = V_{cellule} - \frac{V_{expérimental}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)}$$

Équation II-7. Détermination du volume de l'échantillon par pycnométrie.

Où Vcellule et Vexperimental sont les volumes définis en fonction de la cellule utilisée et P1 et P2 correspondent respectivement aux pressions d'introduction et d'équilibre.

Pour effectuer une mesure, un échantillon de masse connue est introduit dans une chambre d'un volume de 1 cm^3. Un cycle de purge est réalisé afin d'éliminer les vapeurs pouvant se dégager de l'échantillon. Lorsque la pression dans la chambre n'évolue plus, signe que le dégazage de l'échantillon est terminé, une série de 20 mesures successives est réalisée. L'évolution des pressions permet de déterminer le volume réel de l'échantillon.

II.4.2 Résultats

Les résultats sont donnés au tableau II-7. Les résultats sont très proches des données fournisseurs. Ils permettront de déterminer le taux de charge volumique de chaque constituant du mélange chargé.

Matériau	**In718**	**PEG**	**PP**	**SA**	**PLA003**	**PLA005**	**PHA**	**PHBV**
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	8,25 ± 0,04	1,21 ± 0,04	0,9 ± 0,04	0,94 ± 0,04	1,25 ± 0,04	1,25 ± 0,04	1,41 ± 0,04	1,41 ± 0,04

Tableau II-7. Masse volumique des différents matériaux utilisés calculée par pycnométrie hélium.

II.5 Conclusions

Les différentes caractérisations réalisées sur la poudre d'Inconel 718 ont permis de déterminer des propriétés importantes permettant de montrer que la poudre choisie est adaptée à une utilisation par le procédé de moulage par injection de poudres métalliques. En particulier, la poudre possède une forme sphérique, de distribution mono modale avec une granulométrie fine, aucune porosité et un diamètre moyen inférieur à

22µm. Les caractérisations des polymères choisis en tant que liant primaire ont révélé des propriétés mécaniques différentes, ductile pour le polypropylène et fragile pour les polymères bio-sourcés, mais également des températures de dégradation plus basses pour les polymères bio-sourcés. L'ensemble des polymères étudiés possède une température de mélange de 180°C. L'ensemble des caractérisations thermo-physiques réalisées permet l'utilisation de différents ingrédients entrant dans l'élaboration et le développement de nouvelles formulations à base de polymères biosourcés (PLA, PHA et PHBV) et non encore investiguées dans la littérature. L'utilisation de ces polymères aux propriétés différentes, mais également leurs possibles interactions avec les autres composants du feedstock, seront étudiées dans le chapitre suivant lors des étapes de mélangeage et de moulage par injection.

Chapitre III Comportement physico-chimique des formulations de liants biosourcés lors du procédé de moulage par injection de poudres métalliques

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats d'élaboration et de caractérisations thermo-physiques des différentes formulations de liants polymères biosourcés investiguées dans ces travaux de thèse. Une présentation de l'équipement de mélangeage ainsi qu'une étude d'optimisation de la géométrie des vis du mélangeur seront d'abord présentées. L'homogénéité des mélanges chargés issus de ces différentes géométries de vis sera étudiée afin de déterminer la géométrie la plus adaptée. L'analyse de l'homogénéité sera évaluée au moyen des courbes d'évolution des couples finaux de mélangeage et par analyse thermogravimétrique.

Les différentes formulations de liants seront réalisées avec la géométrie de vis optimale et caractérisées lors des phases de mélangeage et d'injection afin de déterminer leur comportement thermo-physique ainsi que de possibles dégradations ou interactions entre les constituants. La première partie de cette étude est réalisée via l'étude des courbes du couple de mélangeage et via une étude rhéologique des différentes formulations. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de possibles interactions et dégradations des constituants lors des étapes de mélangeage et d'injection des liants composés des polymères biosourcés. Cette étude sera réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge, d'une DSC et d'une ATG. Une étude de l'homogénéité des liants sera également effectuée. Une investigation des phénomènes de dégradation potentielle de l'acide stéarique et du PEG sera menée avec des comparaisons physiques issues de la littérature afin de suivre leurs comportements au cours des phases de mélangeage et de moulage par injection. Une étude spécifique de l'influence de l'incorporation de l'acide stéarique à la poudre d'Inconel sera réalisée à l'aide du rhéomètre, via les tests d'aération, de compressibilité et de perméabilité.

Les résultats obtenus sur les liants purs permettront de définir des comportements optimaux pour la réalisation de feedstock et de définir des critères de choix des constituants des liants polymères.

III.2 Etude de l'influence de la géométrie des vis du mélangeur bi-vis

III.2.1 Procédés d'élaboration des mélanges

Un mélange chargé, ou non, en poudres peut être élaboré via différents types d'équipements. D'un point de vue recherche, la mise au point des mélanges chargés est effectuée à l'aide d'un mélangeur à pales ou bi-vis. Le mélangeur bi-vis, utilisé au laboratoire, permet l'élaboration de mélanges avec un taux de cisaillement plus élevé et un temps de maintien réduit par rapport aux mélangeurs à pales. Il permet de suivre l'évolution du couple de mélangeage en fonction des paramètres du procédé (température de

mélangeage, température de la chambre de mélangeage, vitesse de rotation des vis, temps de mélangeage, …) et d'optimiser le choix de la formulation par l'étude de ce couple. L'analyse de la valeur du couple final permet aussi d'estimer la valeur de la viscosité du mélange élaboré en termes de fluidité, de rigidité, ... D'un point de vue industriel, la production du mélange est faite avec une extrudeuse bi-vis couplée à différents doseurs et munie d'un granulateur en sortie de jonc, une fois que la formulation a été établie et validée. Cet équipement assure une homogénéité du lot optimale[6,7].

Dans ces travaux, différentes études ont été menées avec le mélangeur bi-vis. Tout d'abord, l'étude de la géométrie des vis du mélangeur via l'utilisation de formes adaptables réalisées au laboratoire a été réalisée afin de déterminer la configuration optimale permettant d'élaborer des mélanges chargés homogènes. La configuration de vis la plus adaptée sera ensuite utilisée pour les études suivantes. Tout d'abord, les liants seuls seront élaborés et étudiés. Cela a pour objectif de déterminer le comportement thermo-physique, rhéologique et mécanique des liants mais également de possibles interactions entre les polymères. Enfin, les résultats obtenus serviront à l'élaboration des mélanges chargés avec la poudre d'Inconel 718, caractérisée dans le chapitre II.

III.2.2 Description du mélangeur

Le pôle mise en forme des matériaux du DMA est équipé d'un mélangeur bi-vis Brabender afin d'élaborer des mélanges chargés en poudres, figure III-1. Cet équipement permet la réalisation de mélanges chargés en poudres homogènes à forts taux de charge[7]. Il possède une chambre de mélangeage thermo-régulée de 50 cm^3 qui peut atteindre la température maximale de 500°C. Le mélangeur est constitué de deux vis de forme Z blade contrarotatives, dont la conception est spécialement adaptée aux mélanges de polymères fortement chargés en poudres, figure III-2.

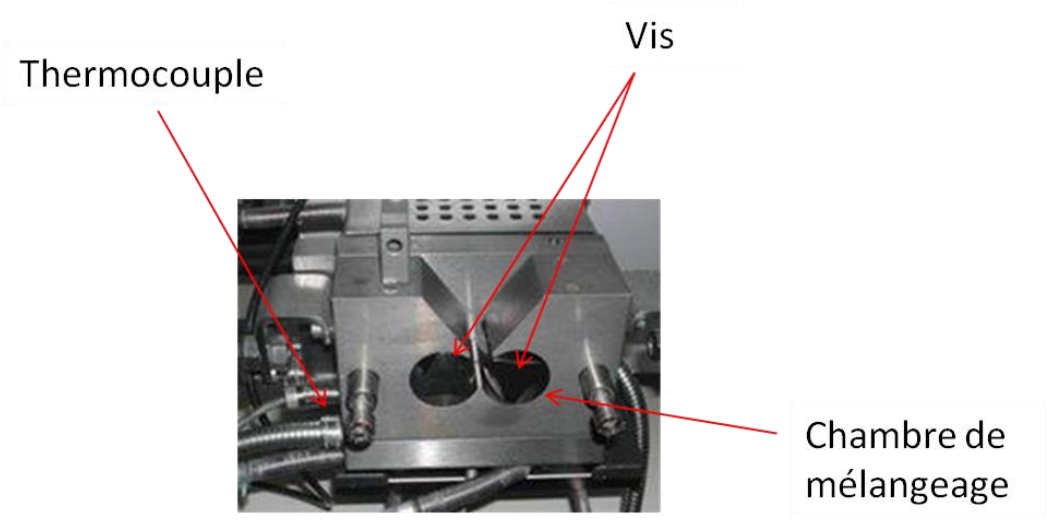


Figure III-1. Photographie descriptive du mélangeur bis-vis.

La vitesse maximale de rotation des deux vis est de 120 rotations par minute (rpm) et le couple de mélangeage maximal est de 150 N.m. L'évolution du couple de mélangeage lors de la réalisation des mélanges est mesurée par un capteur en fonction des différents paramètres du procédé. Les données recueillies sont ainsi analysées et utilisées pour la détermination des taux de charge critiques et maximaux par des méthodes incrémentales, et qui seront décrites dans le chapitre suivant.

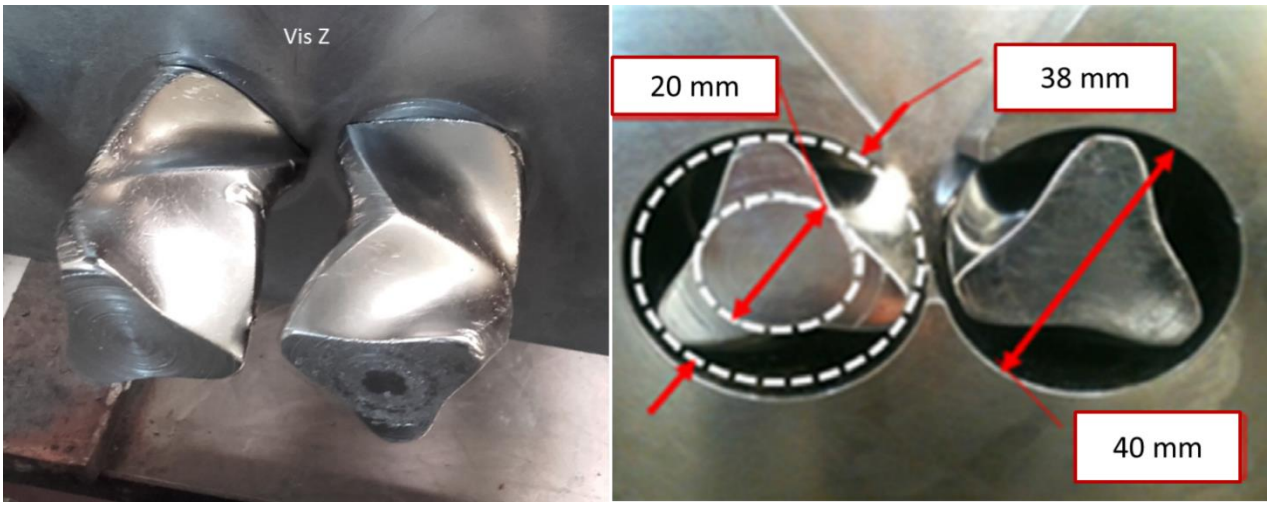


Figure III-2. Photographies et dimensions des vis z [105].

III.2.3 Etude de la géométrie des vis du mélangeur

L'homogénéité des mélanges chargés est primordiale afin d'obtenir des composants homogènes lors de l'étape d'injection. L'étape de mélangeage permet de réaliser l'homogénéisation des mélanges. Cette étape est réalisée avec un mélangeur bi-vis Brabender. Les essais ont été réalisés avec un mélange chargé dont la composition est donnée au tableau III-1. Déjà étudié et optimisé au sein du laboratoire, ce mélange conventionnel de référence a été choisi pour l'étude. Le taux de charge de 60% volumique en poudres a été choisi de façon arbitraire, mais il est cependant proche des taux de charge utilisés traditionnellement pour les mélanges industriels. Les essais ont été réalisés avec une température de 180°C, en adéquation avec les résultats du chapitre II, et une vitesse de rotation des vis de 30 rpm, ce qui correspond aux conditions déterminées avec les vis z Blade lors d'une étude précédente au laboratoire [16].

Matériaux	**Inconel 718**	**Polypropylène**	**Polyéthylène glycol**	**Acide stéarique**
Taux de charge volumique (%)	60	16	22	2

Tableau III-1. Composition du mélange chargé utilisé pour les essais d'optimisation de la géométrie des vis du mélangeur.

Deux géométries ont été étudiées, elles sont présentées à la figure III-3. Ces deux géométries peuvent être utilisées alignées ou inclinées avec un angle de 45°, comme présenté à la figure III-4. Les mélanges issus de ces différentes géométries ont été caractérisés par ATG afin de déterminer de possibles différences dans leur homogénéité. En effet, pour un mélange homogène les courbes d'ATG doivent pouvoir se superposer, cela montre que chaque granule du mélange possède la même quantité de constituant.

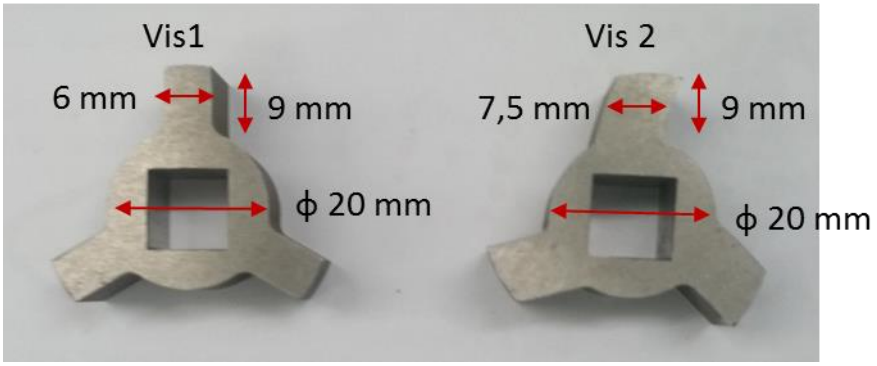


Figure III-3. Photographie des géométries de vis 1 et 2.

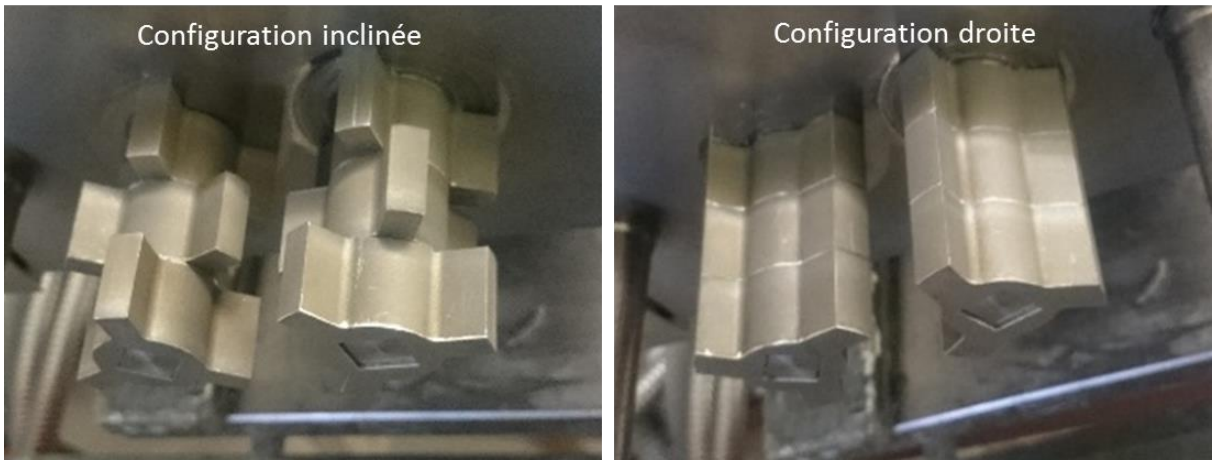


Figure III-4. Photographies des configurations inclinée et droite de vis.

III.2.4 Etude du couple de mélangeage

L'étude du couple de mélangeage donne une indication sur l'homogénéité du mélange élaboré, ainsi que sur le temps nécessaire à obtenir un mélange homogène et injectable. Un exemple de courbe montrant l'évolution du couple de mélangeage en fonction du temps est présentée à la figure III-5. Les résultats obtenus avec les différentes géométries de vis sont disponibles à la figure III-6. Ces résultats, qui sont des moyennes de trois essais, montrent des courbes de mélangeage similaires, possédant un temps de stabilisation court (inférieur à 40 minutes) et un couple stabilisé compris entre 1 N.m et 3 N.m. L'utilisation des vis z Blade induit un couple de mélangeage plus élevé que l'utilisation des autres géométries de vis. Cela peut s'expliquer soit par un meilleur brassage du mélange, soit par un cisaillement plus faible du

mélange qui engendrerait une viscosité de cisaillement du mélange plus grande et ainsi un couple plus élevé. De plus, le couple stabilisé lors de l'utilisation des vis z Blade semble plus régulier, ce qui pourrait traduire une meilleure homogénéité de la matière.

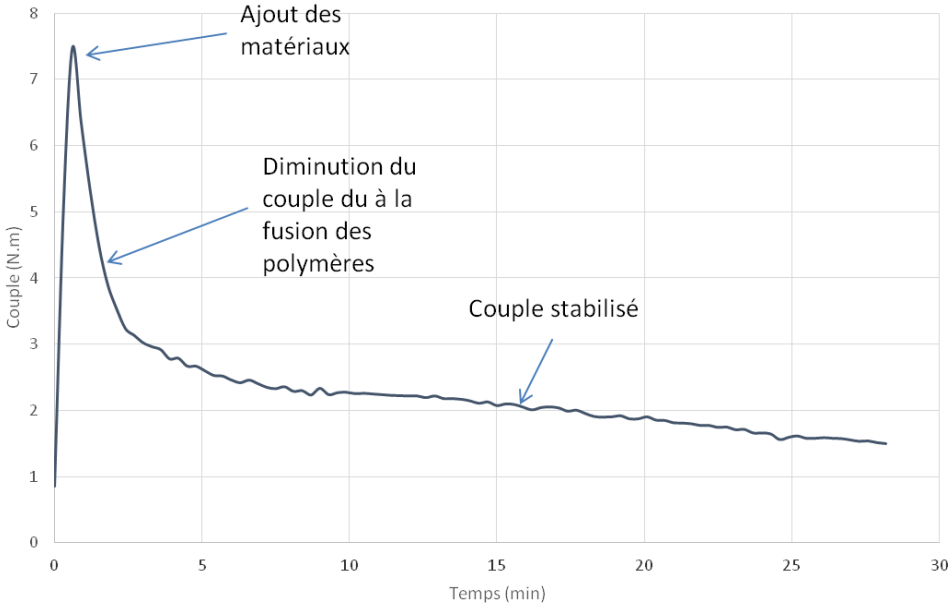


Figure III-5. Exemple de courbe d'évaluation du couple de mélangeage en fonction du temps (T=180°C, V=30 rpm, formulation III-1).

Il est possible d'étudier l'homogénéité des mélanges lors de cette étape en analysant numériquement les courbes, afin de valider l'hypothèse faite sur l'homogénéité et de comparer la qualité des mélanges élaborés obtenus. Les résultats numériques obtenus pour cette étude sont présentés dans le tableau III-2. Pour cette étude numérique, la moyenne du couple stabilisé ainsi que son écart type ont été calculés. Les inhomogénéités entrainent une variation du couple et par conséquent un écart type, qui va croissant avec l'augmentation du couple moyen. En effet, avec un couple plus élevé, les « pics » de couple auront une plus grande amplitude, augmentant ainsi l'écart type. Les résultats obtenus sont très proches pour l'utilisation des vis 1 et 2 en configurations droite et inclinée. L'utilisation des vis z Blade donne un écart type plus faible, ce qui signifierait que le mélange élaboré serait plus homogène.

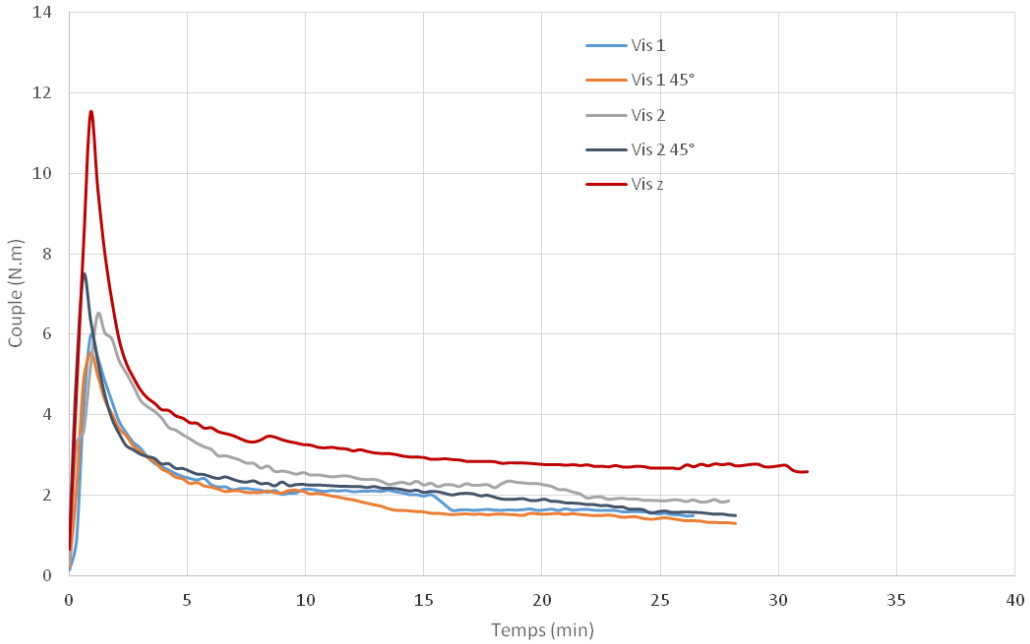


Figure III-6. Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps pour les mélanges élaborés avec différentes géométries de vis (T=180°C, V=30 rpm, formulation tableau III-1).

L'homogénéité des mélanges peut aussi être vérifiée à l'aide d'analyses thermogravimétriques. Il s'agit dans ce cas d'effectuer plusieurs mesures sur des prélèvements du mélange élaboré et broyé, et de comparer les courbes de perte de masse. Dans le cas d'un mélange homogène, les courbes seront confondues [5]. Les résultats obtenus sont présentés à la figure III-7. Ils montrent une meilleure homogénéité pour l'utilisation des vis z Blade. Les courbes ATG sont très proches. De plus, le taux de charge massique étant de 92% pour ces mélanges, la perte de masse due au liant doit être de 8%. Les ATG du mélange réalisé avec les vis z sont les plus proches de cette valeur. L'utilisation des autres vis donne une plus grande disparité entre les essais. Il est à noter également que la configuration inclinée des vis donne les résultats les moins concluants en ATG. L'utilisation des vis z Blade donnant les meilleurs résultats, elles seront utilisées dans la suite de ces travaux.

Type de vis	Couple stabilisé moyen (Nm)	Ecart type du couple stabilisé
Vis 1	1,8	0,24
Vis 1 45°	1,6	0,24
Vis 2	2,2	0,24
Vis 2 45°	1,9	0,25
Vis z Blade	2,8	0,16

Tableau III-2. Analyse numérique des couples de mélangeage présentant le couple moyen stabilisé et son écart type suivant les différentes géométries de vis (T=180°C, V=30 rpm, formulation du tableau III-1).Les valeurs de couple mesurées sont précises à 0,2 N.m.

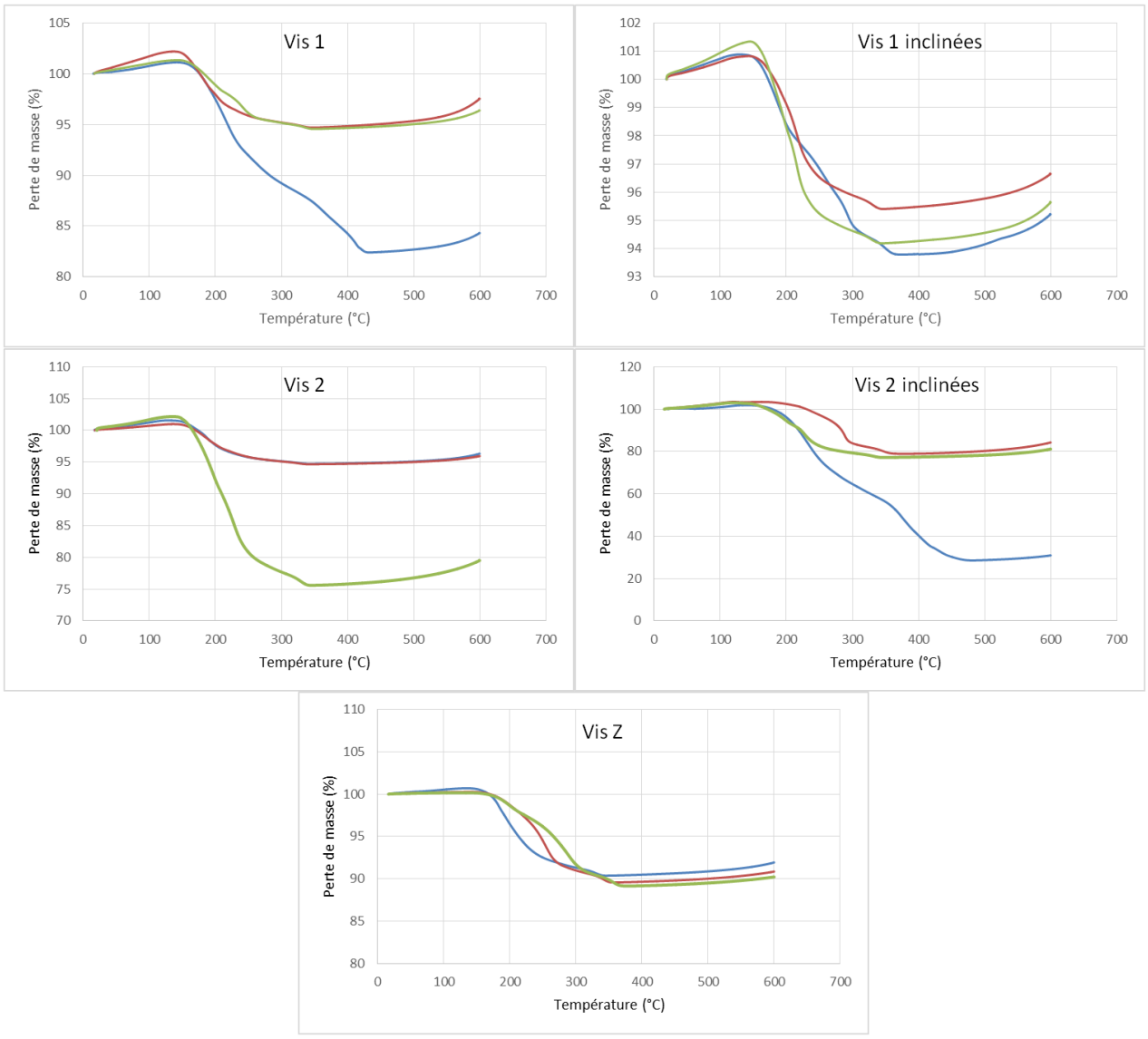


Figure III-7. Analyses thermogravimétriques des mélanges obtenus avec les différentes géométries de vis (vitesse de chauffe 2°C/min, atmosphère : argon).

III.3 Etude des nouvelles formulations de liants à base de polymères biosourcés

Le liant joue un rôle prépondérant dans le procédé MIM en contribuant à plusieurs tâches fondamentales, voir chapitre I. Il doit pour cela posséder différentes propriétés. L'étude des liants a pour objectif de déterminer les propriétés mécaniques et thermo-physiques des différents liants mais également les possibles dégradations subies lors des différentes étapes de mise en forme ou encore les possibles interactions entre les différents constituants.

III.3.1 Réalisation des liants et courbes de mélangeage

Les liants sont élaborés avec le même procédé que les mélanges chargés, afin de pouvoir caractériser les différentes formulations. Les liants sont élaborés dans le mélangeur bi-vis avec les vis z Blade, à une vitesse

de rotation de 30 rpm et une de température de 180°C, en adéquation avec les résultats obtenus dans le chapitre II. Les courbes d'évolution du couple de mélangeage obtenues pour les différentes formulations sont disponibles à la figure III-8. Comme pour l'étude précédente sur la géométrie des vis du mélangeur, une analyse des courbes de mélangeage a été effectuée. Les résultats sont disponibles au tableau III-3. Ces résultats montrent un couple moyen très proche pour les différents liants, seul le mélange à base de PLA003 possède un couple moyen plus élevé. L'écart type du couple moyen du mélange à base de PHA est plus élevé que pour les autres mélanges. Cet écart peut être associé à une moins bonne homogénéité du mélange due à une affinité moins bonne entre le PHA et le PEG. Une étude plus approfondie du comportement et de l'homogénéité des formulations est décrite dans la suite de ce chapitre.

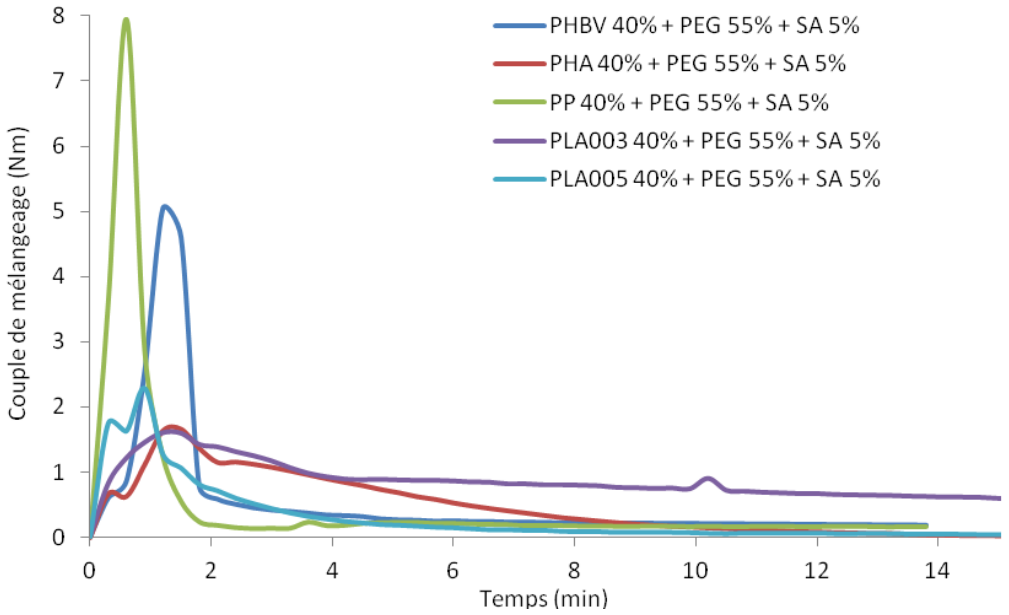


Figure III-8. Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps pour les différentes formulations de liants (T=180°C, V=30 rpm).

Mélange	Couple moyen stabilisé (Nm)	Ecart type du couple moyen
PHBV 40% + PEG 55% + SA 5%	0,2	0,02
PHA 40% + PEG 55% + SA 5%	0,2	0,18
PP 40% + PEG 55% + SA 5%	0,1	0,02
PLA003 40% + PEG 55% + SA 5%	0,7	0,08
PLA005 40% + PEG 55% + SA 5%	0,1	0,03

Tableau III-3. Analyse numérique des couples de mélangeage présentant le couple moyen stabilisé et son écart type suivant les différentes formulations de liants.

III.3.2 Etude rhéologique des liants

Les mélanges de liants polymères ont été caractérisés à l'aide du rhéomètre cône/plan Mars III, décrit au chapitre II. Les courbes d'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les différentes formulations de liants sont comparées à la figure III.9.

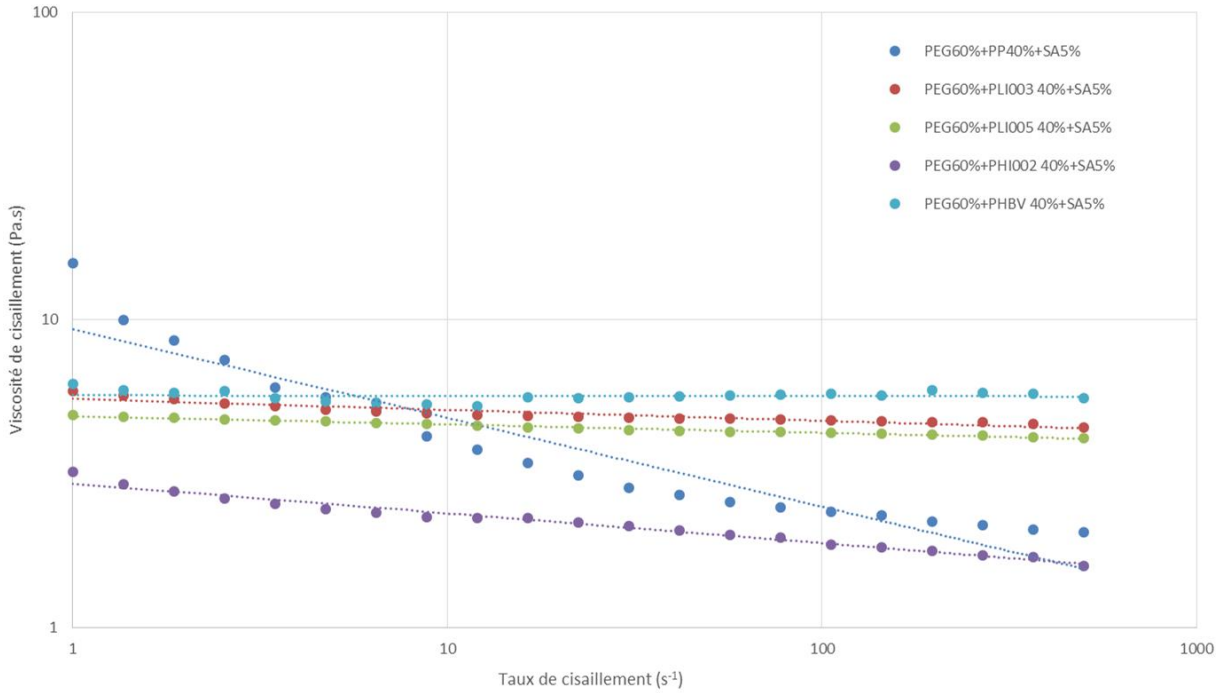


Figure III-9. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à 180°C pour les différentes formulations de liants.

Le comportement visqueux des polymères thermoplastiques peut généralement se décomposer en trois zones, suivant le taux de cisaillement. Deux zones où la viscosité de cisaillement est indépendante du taux de cisaillement. Ces deux zones, dites première et deuxième région newtonienne correspondent respectivement à des taux de cisaillement très faibles (inférieurs à 10^{-2} s^{-1}) et très élevés (supérieurs à 10^{8} s^{-1}). La région intermédiaire correspond à une région pseudo plastique, ou rhéofluidifiante, pour laquelle la viscosité de cisaillement diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. En effet, pour les faibles gradients de cisaillement, la contrainte de cisaillement générée est trop faible pour modifier la structure du polymère, la viscosité reste donc constante. Pour des taux de cisaillement moyens, la contrainte de cisaillement est suffisamment forte pour désenchevêtrer les structures macromoléculaires qui s'orientent alors dans le sens de l'écoulement et provoquent la diminution de la viscosité de cisaillement. Enfin, pour les forts taux de cisaillement, l'ensemble des structures moléculaires est orienté dans le sens de l'écoulement et n'est plus affecté par une augmentation de la vitesse de cisaillement, la viscosité de cisaillement est alors constante.

Sur le domaine de cisaillement exploré, le comportement pseudoplastique des thermoplastiques fondus peut être représenté par une loi d'Ostwald-de Waele ou loi puissance [106], équation III-1.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

Equation III-1. Loi Puissance ou d'Ostwald-de Waele

Cette loi peut être utilisée lorsque l'indice d'écoulement, n, est constant sur une plage de taux de cisaillement. Elle est donc valable pour les deux plateaux newtoniens et pour la zone pseudoplastique. Cet indice varie par contre lors de la transition entre ces zones. L'indice d'écoulement mesure l'écart du matériau par rapport à un comportement newtonien et permet de caractériser trois types de fluides : n=1 pour un fluide newtonien, n<1 pour un fluide rhéofluidifiant et n>1 pour un fluide rhéoépaississant [103,107]. Les valeurs des indices d'écoulement et de consistance des différents liants obtenues avec l'utilisation de la loi d'Ostwald-de Waele sont résumées au tableau III.4. L'indice d'écoulement obtenu pour les liants à base de PLA, PHA et PHBV est très proche de 1, ce qui signifie que le comportement de ces liants est proche d'un comportement Newtonien. Cela signifie également que ces liants se situent dans leur première région newtonienne à ces taux de cisaillement. Le liant à base de PP, quant à lui, possède un indice d'écoulement plus éloigné de 1, signe d'un comportement pseudoplastique. Il est à noter que ces résultats sont obtenus pour des taux de cisaillement faibles qui ne correspondent pas aux taux de cisaillement plus élevés rencontrés lors de l'étape d'injection, mais rencontrés lors de l'étape de mélangeage. Les valeurs de viscosité de cisaillement sont beaucoup trop faibles pour pouvoir être caractérisées par le rhéomètre capillaire à haut taux de cisaillement.

Mélange	Indice de consistance K	Indice d'écoulement n	Coefficient de corrélation r^2
PHBV 40% + PEG 55% + SA 5%	5,687	0,999	0,996
PHA 40% + PEG 55% + SA 5%	2,942	0,903	0,977
PP 40% + PEG 55% + SA 5%	9,339	0,711	0,901
PLA003 40% + PEG 55% + SA 5%	5,535	0,965	0,989
PLA005 40% + PEG 55% + SA 5%	4,872	0,973	0,989

Tableau III-4. Indices d'écoulement et de consistance de la loi d'Ostwald-de Waele pour les différentes formulations de liants à 180°C.

III.3.3 Homogénéité des liants après injection

Les essais d'injection ont été réalisés avec les équipements du pôle mise en forme des matériaux dans les locaux de l'ENSMM (Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, Besançon) sur une presse hydraulique Arburg 220S, figure III-10. Le volume injectable de la presse est compris entre 3 à 12 cm^3. La presse dispose d'une vis de diamètre 15 mm sur une longueur de 600 mm et d'une pression d'injection pouvant atteindre 250 MPa. Les valeurs de vitesse, température et débit d'injection peuvent atteindre respectivement 366mm/s, 400°C et 22$cm^3.s^{-1}$. Pour ces essais d'injection, l'outillage utilisé est décrit à la figure III-11. Il s'agit d'un outillage pour l'injection d'éprouvettes de traction et de flexion de faibles dimensions qui a été utilisé dans les travaux de doctorats de C. Quinard [7] ou encore de J.G. Hidalgo [5]. Il est employé afin de déterminer la capacité d'un mélange à être utilisé pour la réalisation de composants minces.

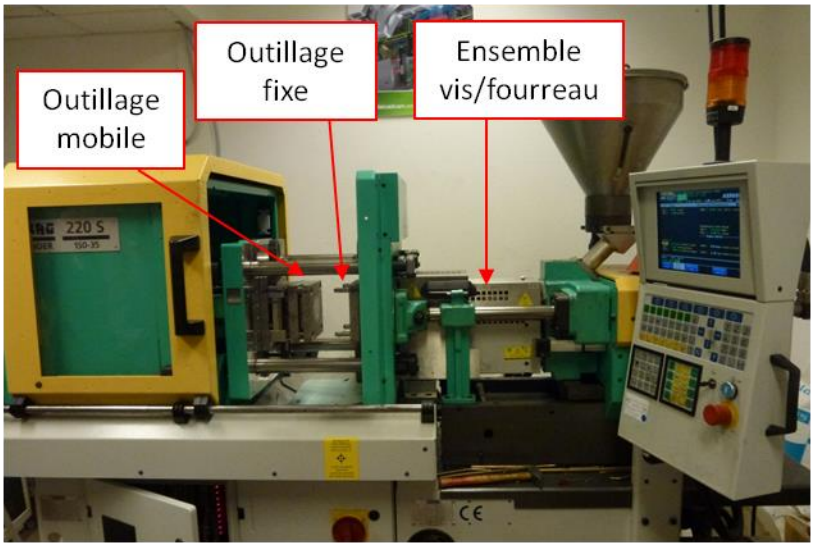


Figure III-10. Presse hydraulique Arburg 220S utilisée pour l'injection.

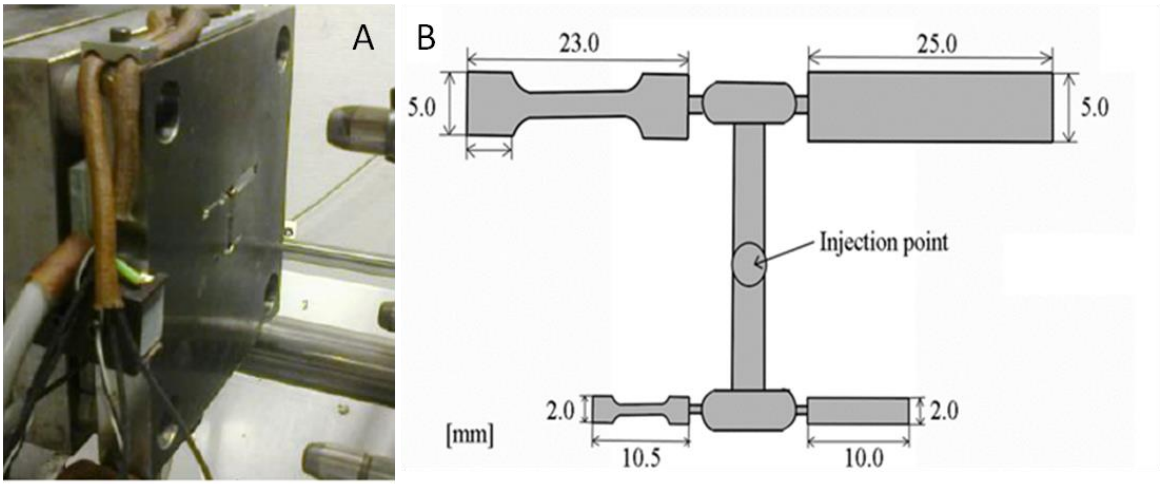


Figure III-11. A. Photographie de l'outillage. B. Schéma descriptif de la forme géométrique de l'outillage.

Les conditions d'injection des différents mélanges sont récapitulées au tableau III-5.

Formulation	Température d'injection (°C)	Pression d'injection (MPa)	Volume injecté (cm^3)	Temps de refroidissement (s)
PEG+PLA005+SA	165	180	4,8	30
PEG+PLA003+SA	165	180	4,8	30
PEG+PP+SA	170	180	4,8	10
PEG+PHA+SA	160	180	4,8	40
PEG+PHBV+SA	160	180	4,8	40

Tableau III-5. Conditions d'injection pour les différentes formulations de liants.

L'injection des liants a permis de mettre en évidence des problèmes à l'injection. En effet, des problèmes de dosage de la matière par la vis sont apparus nécessitant une augmentation de la contre pression et une diminution de la température d'injection. Lors de l'étape de démoulage, il a été constaté une trop grande souplesse des composants pour les mélanges contenant du PHA, PLA ou PHBV, empêchant leur démoulage. Une augmentation du temps de refroidissement a également été nécessaire.



Figure III-12. Photographie d'un composant injecté avec le liant PEG/PLA005/SA.

L'homogénéité des composants injectés avec les différentes formulations de liants a été caractérisée par microscopie optique. Les résultats sont disponibles figure III-13. Le composant injecté avec le mélange PEG/PP montre une séparation entre le PP, en blanc, et le PEG, transparent. Les autres formulations présentent une meilleure répartition des composants. Cette inhomogénéité du mélange PEG/PP peut conduire à une fragilité des composants injectés ainsi qu'à une ségrégation plus importante de la poudre lors de l'injection du mélange. Des essais sur les mélanges chargés seront développés dans le chapitre IV afin de déterminer l'influence réelle de cette inhomogénéité sur le comportement final du mélange chargé. Une étude du comportement thermo-physico-chimique des liants a été effectuée dans la suite de ce chapitre afin de comprendre l'homogénéité des composants injectés.

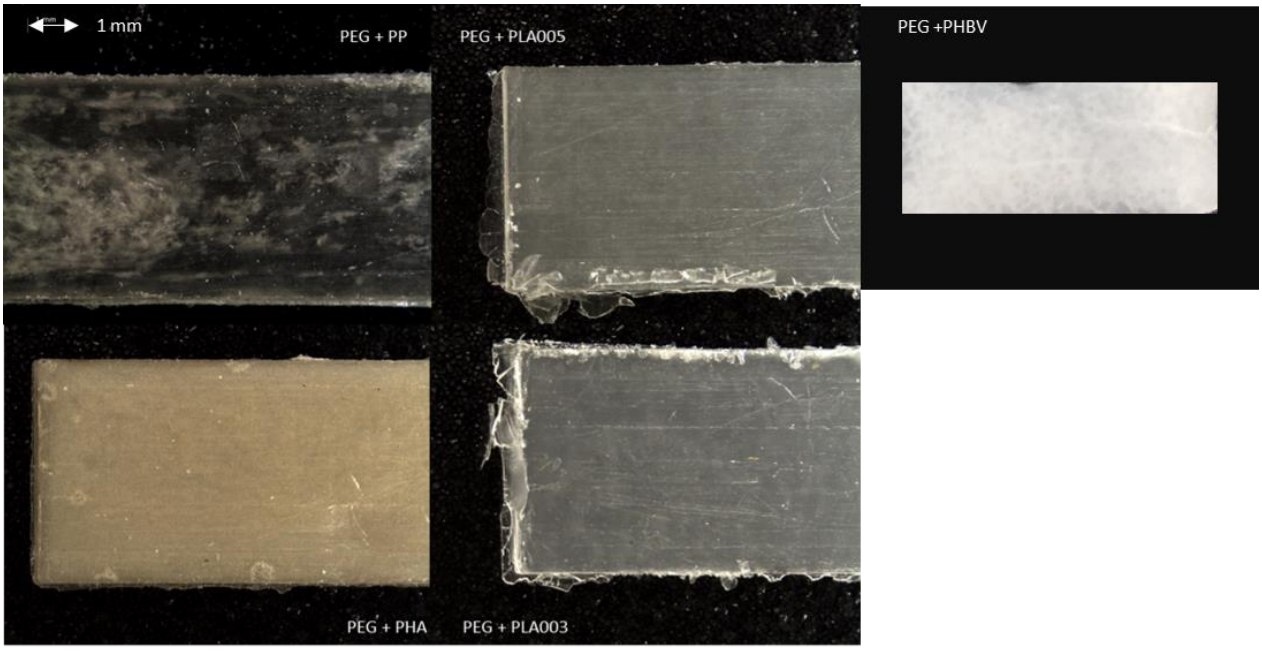


Figure III-13. Microscopie de composants injectés avec les différentes formulations de liants.

III.3.4 Caractérisation par DSC

Les mélanges de liants polymères ont été caractérisés par DSC afin d'étudier une possible modification des propriétés thermiques indiquant une possible interaction entre les constituants, ce qui peut être un signe de miscibilité, mais également de possibles dégradations ou modifications des polymères lors du cycle de mélangeage et d'injection. Les résultats obtenus pour les liants après l'étape de mélangeage sont disponibles aux figures III-14 à III-17. Ces résultats montrent l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température, pour une vitesse de chauffe de 2°C/min, pour les polymères purs et le mélange de deux d'entre eux (exemple : PEG + PLA005).

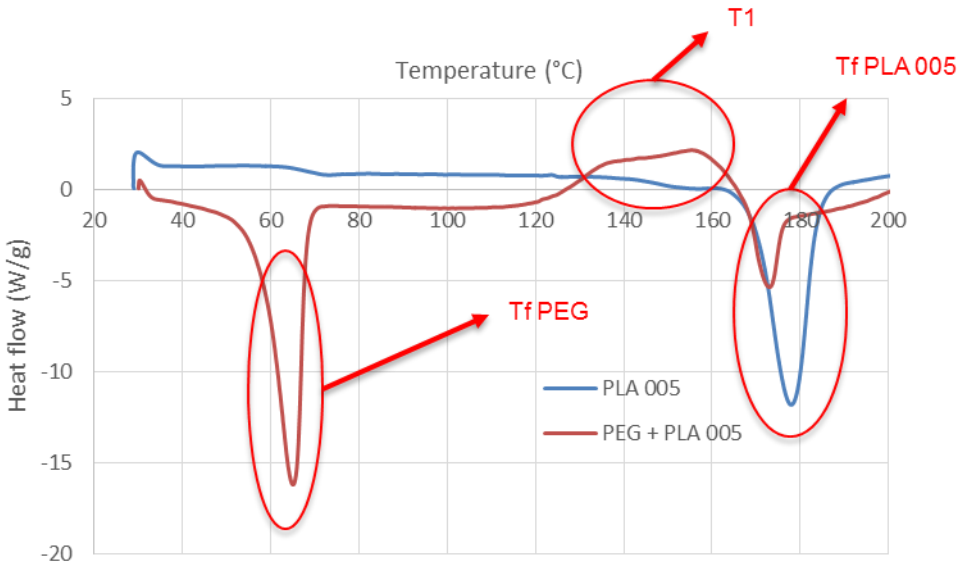


Figure III-14. Courbes d'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le PLA005 et le liant PEG+PLA005.

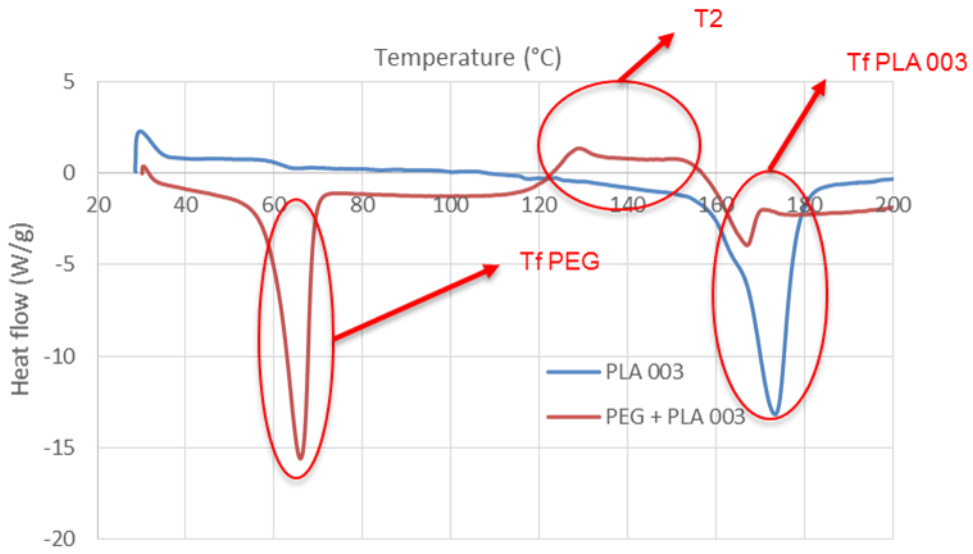


Figure III-15. Courbes d'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le PLA003 et le liant PEG+PLA003.

L'analyse DSC des mélanges contenant du PLA005 ou du PLA003 montre un léger déplacement de la température de fusion, vers des températures plus basses. Cela peut être dû à plusieurs phénomènes. Soit il s'agit d'une dégradation du PLA lors de la phase de mélange, soit il s'agit d'une interaction entre le PLA et le PEG, comme une miscibilité par exemple. En effet, plusieurs études [108,109] ont montré un mécanisme complexe de dégradation du PLA lors d'étapes d'injection et d'extrusion. Cette dégradation est due à trois paramètres: la température, le cisaillement et l'oxygène. Toutefois, Oliveira et al. [109] ont montré que l'effet de la température combinée au cisaillement était prépondérant dans la dégradation du PLA. L'apparition d'un pic exothermique aux alentours de 130°C (T1 et T2) correspond à une cristallisation à froid due à la mise en œuvre du PLA [108]. Des caractérisations par spectroscopie infrarouge et ATG seront réalisées dans la suite de ce chapitre afin de déterminer exactement la nature de ces modifications.

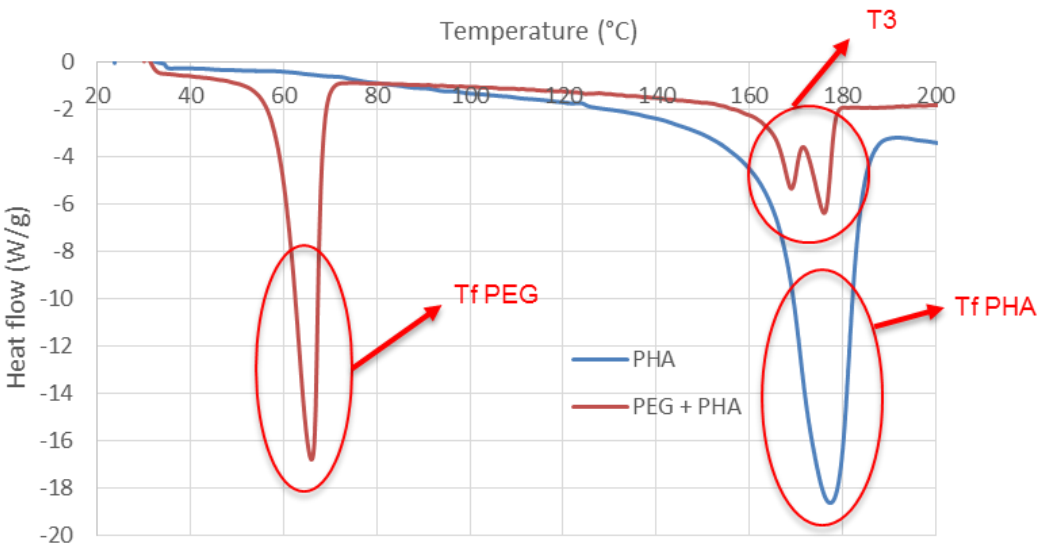


Figure III-16. Courbes d'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le PHA et le liant PEG+PHA.

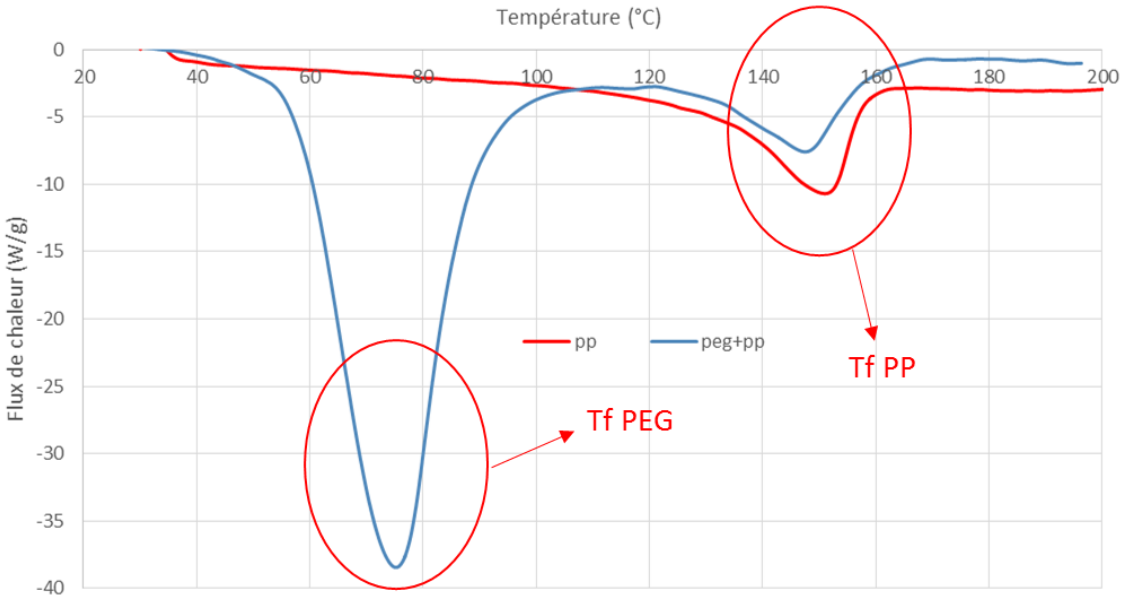


Figure III-17. Courbes d'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le PP et le liant PEG+PP.

Les résultats présentés à la figure III-16 pour le mélange contenant du PHA, montrent l'apparition d'un double pic à la température de fusion du PHA. Cela peut s'expliquer soit par une miscibilité partielle du PHA avec le PEG provoquant la diminution de la température de fusion du PHA, soit par une dégradation du PHA due à sa mise en œuvre [110]. La deuxième solution semble la plus probable, en effet, Hilliou et al. [110] ont montré que lors de la mise en œuvre du PHBV (le PHA étant le nom générique de PHBV) à haute

température, une séparation des températures de fusion des blocs HV et HB apparait et génère un double pic. L'analyse DSC du mélange PEG+PP ne montre quant à lui aucune modification du PP ou du PEG.

III.3.5 Caractérisation par ATG

Les mélanges ont été caractérisés par ATG afin de déterminer la température de dégradation des différents composants en vue de l'étape de déliantage thermique, mais également afin de caractériser une éventuelle modification de comportement par rapport aux polymères purs (Chapitre II). Une modification de la température de dégradation d'un ou des composants, peut-être un signe d'interactions entre les polymères ou d'une dégradation du composé lors de l'étape de mélangeage. Les résultats obtenus pour les différents mélanges, à une température de chauffe de 2°C/min, sont disponibles aux figures III-18 à III-22. Les essais ont été réalisés sous argon afin de se rapprocher des conditions réelles de déliantage thermique. L'étape de déliantage thermique est réalisée sous gaz inerte afin de ne pas polluer la poudre (oxydation, carburation ou nitruration).

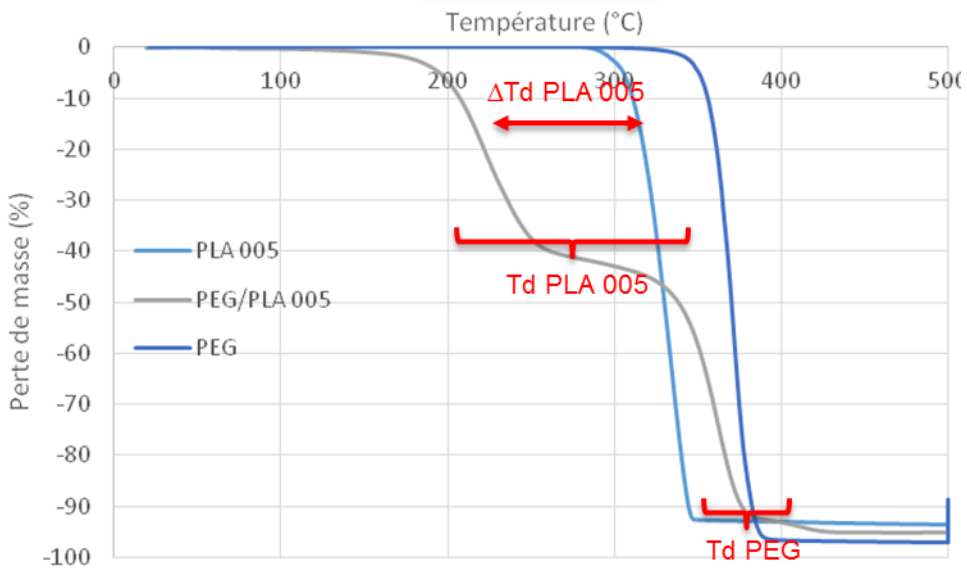


Figure III-18. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PLA005, le PEG et le liant PEG+PLA005 (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon).

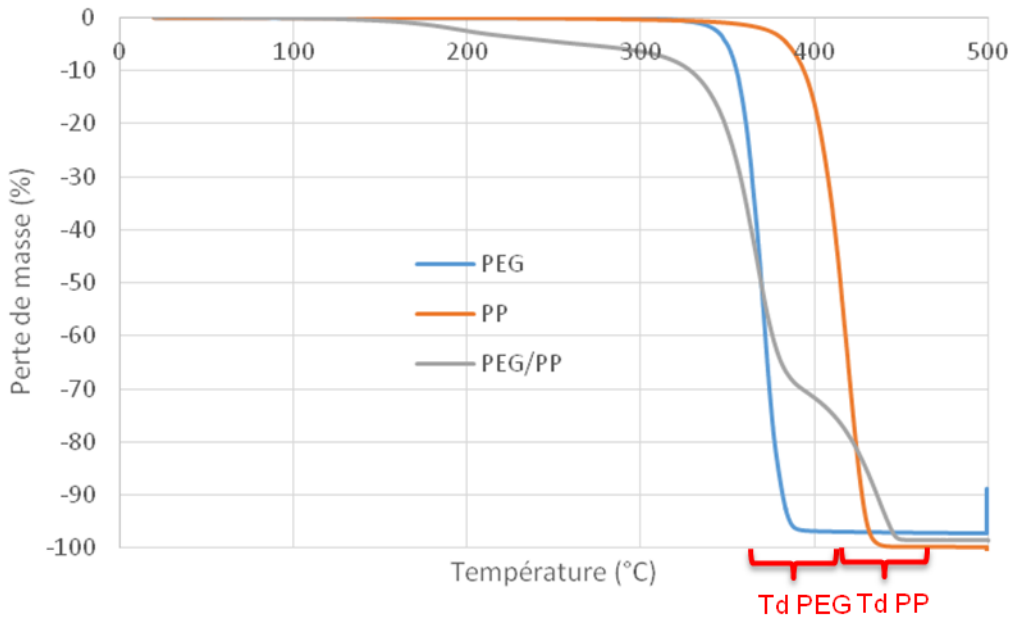


Figure III-19. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PP, le PEG et le liant PEG+PP (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon).

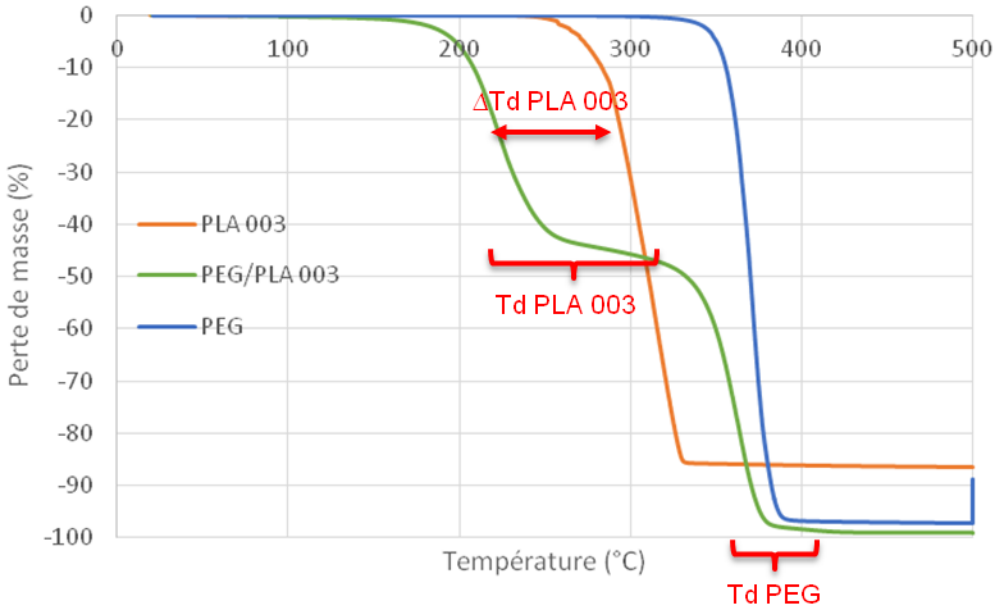


Figure III-20. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PLA003, le PEG et le liant PEG+PLA003 (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon).

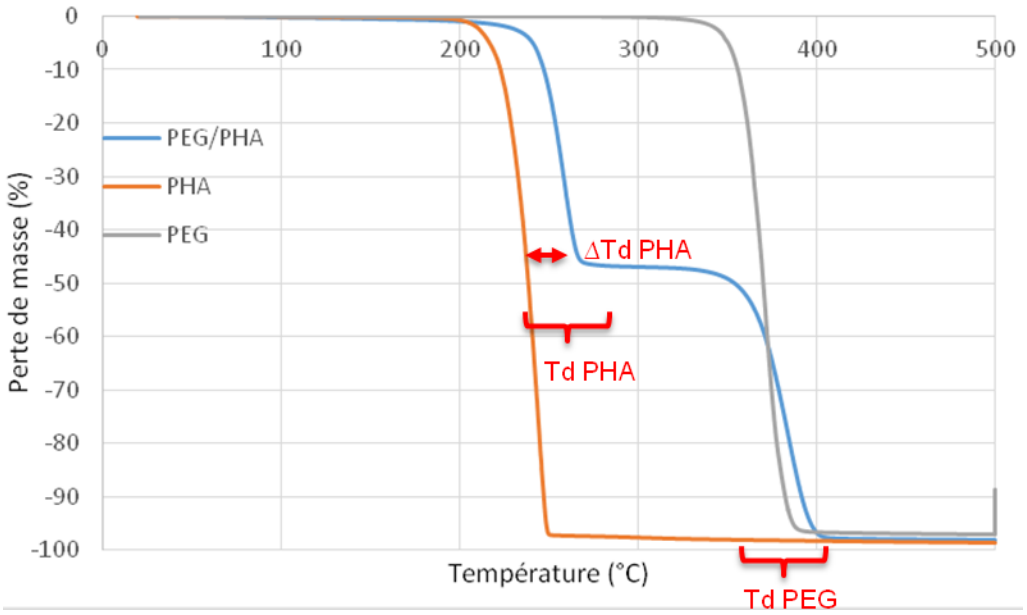


Figure III-21. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PHA, le PEG et le liant PEG+PHA (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon).

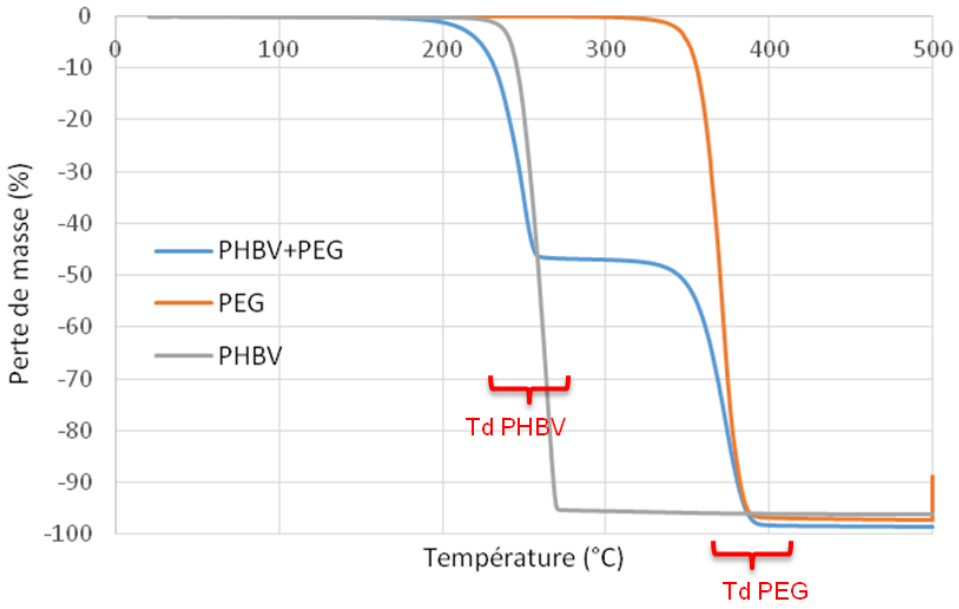


Figure III-22. Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PHBV, le PEG et le liant PEG+PHBV (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon).

Les résultats obtenus pour les mélanges contenant du PLA005 ou du PLA003 sont en adéquation avec les analyses DSC précédentes et montrent une modification des propriétés du PLA. En effet, la température de dégradation du PLA005 diminue de 110°C et celle du PLA003 de 80°C. La température du PEG ne se déplaçant pas, le ΔTd PLA005 est dû à une dégradation du PLA005, comme l'ont montré Carrasco et al. [108] . Toutefois, la variation de température de dégradation remarquée par Carrasco et al. [108] est d'environ 10°C et cela pour un PLA ayant subi plusieurs cycles d'injection, ce qui n'est pas le cas ici. Cette variation peut

alors s'expliquer soit par l'utilisation d'une nuance différente de PLA, soit par une interaction entre le PEG et le PLA. Cette interaction pourrait catalyser la dégradation du PLA. Afin de déterminer exactement la dégradation du PLA lors de la phase de mélange, une étude spécifique a été réalisée dans le paragraphe III.4.3 de ce chapitre. De plus, cette modification de la température de dégradation est très importante car celle-ci devient probablement trop faible pour pouvoir réaliser un déliantage thermique de qualité avec cette formulation. En effet, en étant éliminé vers 200°C le PLA ne permet plus de maintenir la forme du composant jusqu'à une température suffisante où un pré-frittage de la poudre permettra de conserver la forme du composant. L'impact réel de cette modification sera étudié dans le chapitre IV.

Une étude par WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction) des mélanges PHA/PEG et PLA005/PEG a été effectuée et le résultat des analyses est illustré aux figures III-23 et III-24. Ces essais ont été réalisés en collaboration avec L. Hilliou de l'université de Guimarães, au Portugal. Cette méthode est basée sur le même principe que la diffraction aux rayons X classique mais pour déterminer l'organisation à des échelles beaucoup plus grandes que celles séparant les atomes et les plans atomiques consécutifs, comme par exemple la différence d'interface au sein d'un mélange de liquides non intimement miscibles. Cette étude permet de montrer que les polymères ne co-cristallisent pas ensemble, et donc ne sont pas miscibles. On distingue les pics pour chacun des deux matériaux, signe que les pics du PHA ne sont pas altérés en présence du PEG. Concernant les spectres du PLA005 un pic du PLA s'est légèrement déplacé en présence du PEG. Toutefois, cela ne peut être suffisant pour conclure à une co-cristallisation. En effet, ce phénomène peut aussi être dû à la dégradation du PLA durant la phase de mélangeage.

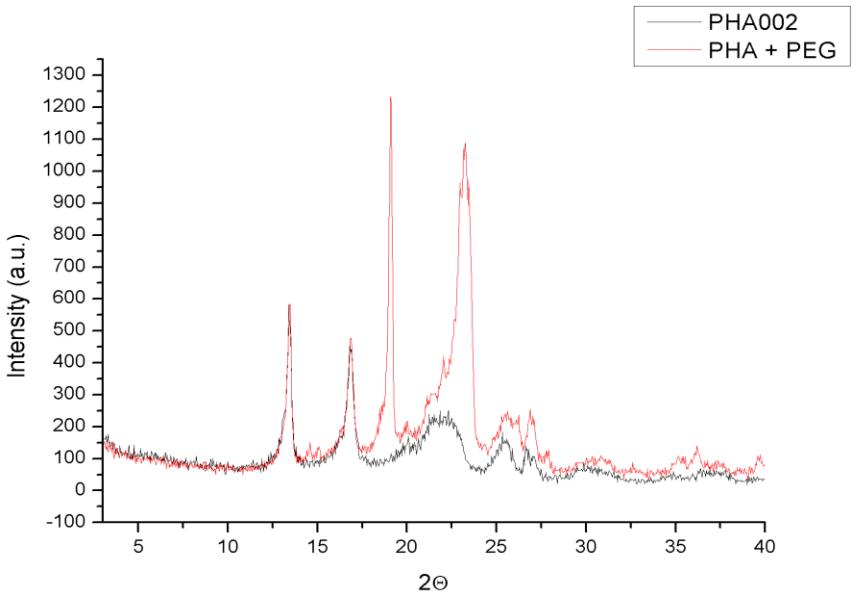


Figure III-23. Spectres WAXD du PHA et du liant PHA/PEG après mélangeage.

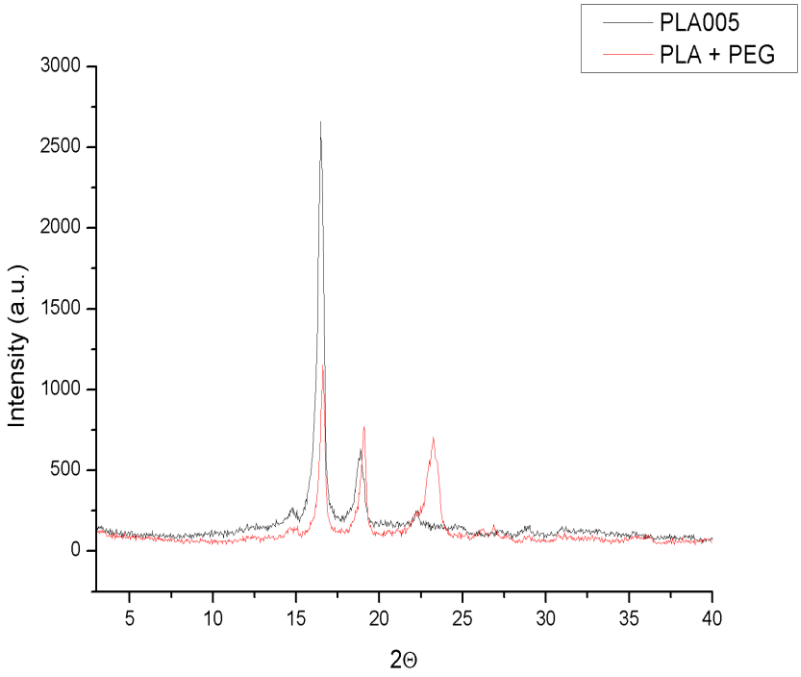


Figure III-24. Spectres WAXD du PLA005 et du liant PLA005/PEG après mélangeage.

A contrario avec les résultats obtenus pour les PLA, l'ATG du mélange contenant du PHA montre une augmentation de la température de dégradation du PHA de 20°C. Cette modification est due à la présence de résidus de fermentation issus du procédé de fabrication du PHA. En effet, Hilliou et al. [110] ont montré une augmentation de la température de dégradation du PHBV possédant un taux de résidus de fermentation (résidu issu de la synthèse du PHBV) de 11% en masse, tandis qu'un PHBV possédant seulement 1% en masse de résidus voit sa température de dégradation diminuer. Cette modification permet probablement d'améliorer les propriétés de déliantage thermique du mélange. L'analyse du mélange à base de PHBV montre une légère diminution de la température de dégradation du PHBV, ce qui correspond à une dégradation du PHBV [110] . Cette différence de comportement entre le PHA et le PHBV nous donne une indication sur le taux de résidus de fermentation à l'intérieur des deux matériaux. Le PHBV possède moins d'impuretés. Ces résultats sur le PHA et le PHBV sont typiques de sa mise en œuvre des PHBV. Il a été montré que lors de la mise en œuvre, une perte de 50% de la masse molaire du PHBV peut être observée ainsi qu'une baisse de 30% des propriétés mécaniques [111] . L'analyse du mélange contenant du PP ne montre aucune modification apparente des deux matériaux, signe d'aucune dégradation du PP et du PEG mais également d'aucune interaction entre les composants.

III.4 Etude de la dégradation des différents constituants des liants

Le comportement thermochimique des différents constituants des mélanges lors de la phase de mélangeage a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier afin de déterminer de possibles modifications chimiques des matériaux lors de l'étape de mélangeage ou d'injection.

III.4.1 Description de la spectroscopie à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre également de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que l'intensité de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre l'intensité du signal et la proportion ou l'épaisseur.

L'équipement innovant utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à réflexion couplé à un rhéomètre plan. Il permet de caractériser les matériaux jusqu'à une température de 500°C.

III.4.2 Caractérisation des liants par spectroscopie infrarouge

Les différents polymères ont été caractérisés avant et après l'étape de mélangeage. Les spectres infrarouge des polymères PLA005, PEG et SA sont disponibles aux figures III-25, III-26 et III-27 respectivement. Ces résultats ne montrent pas de changement dans l'organisation des matériaux, à l'exception du PEG où un nouveau pic représentant une nouvelle liaison atomique apparaît ; et de l'acide stéarique où une modification d'un pic d'absorption apparaît.

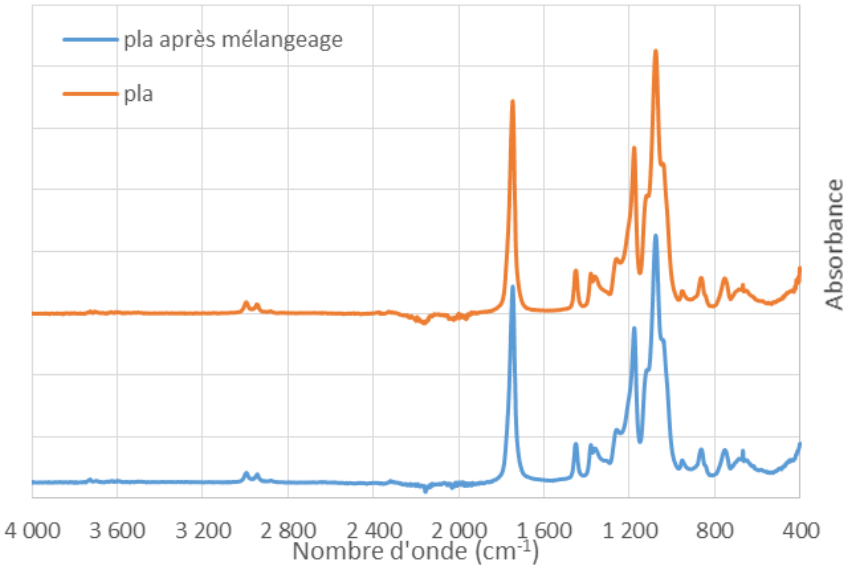


Figure III-25. Spectres infrarouge du PLA005 à 180°C avant et après l'étape de mélangeage.

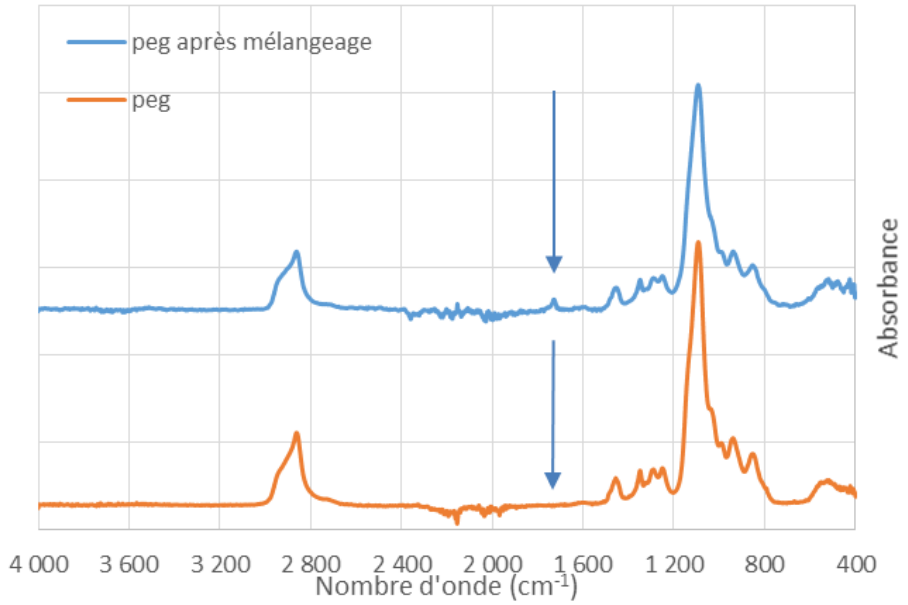


Figure III-26. Spectres infrarouge du PEG à 120°C avant et après l'étape de mélangeage.

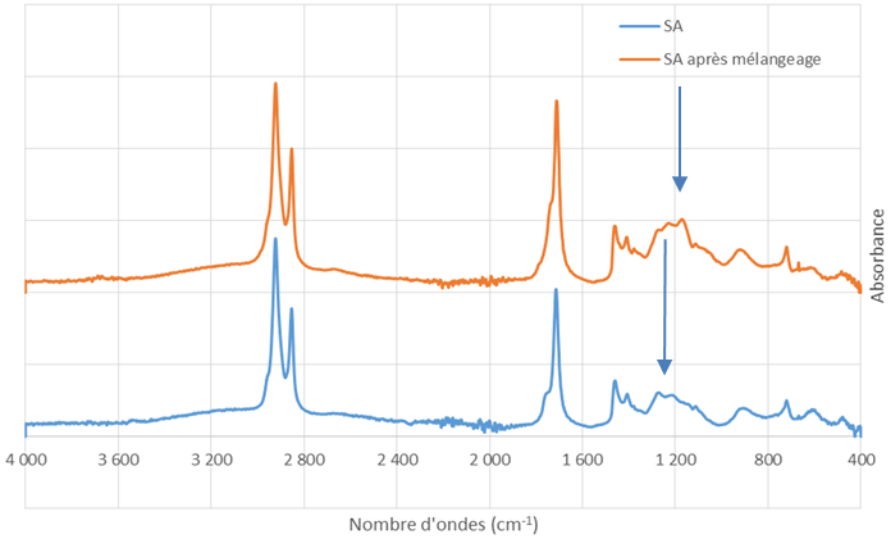


Figure III-27. Spectres infrarouge de SA à 120°C avant et après l'étape de mélangeage.

III.4.3 Dégradation du PLA lors de l'étape de mélangeage

Les études par ATG et DSC ont montré une modification des propriétés du PLA. Des études [108,109] ont montré que ces effets sont dus à une dégradation du PLA lors du cycle de mélangeage et/ou d'injection. Toutefois, ces modifications sont trop importantes dans notre étude pour correspondre à la dégradation décrite dans ces études. Pour déterminer la dégradation exacte du PLA, des caractérisations par ATG, DSC et rhéologie ont été réalisées sur du PLA005 seul ayant subi un cycle de mélangeage dans le mélangeur bi-vis de 30 min à 200°C avec une vitesse de rotation des vis z Blade de 30 rpm. Les résultats des différentes caractérisations sont disponibles aux figures III-28 à III-30.

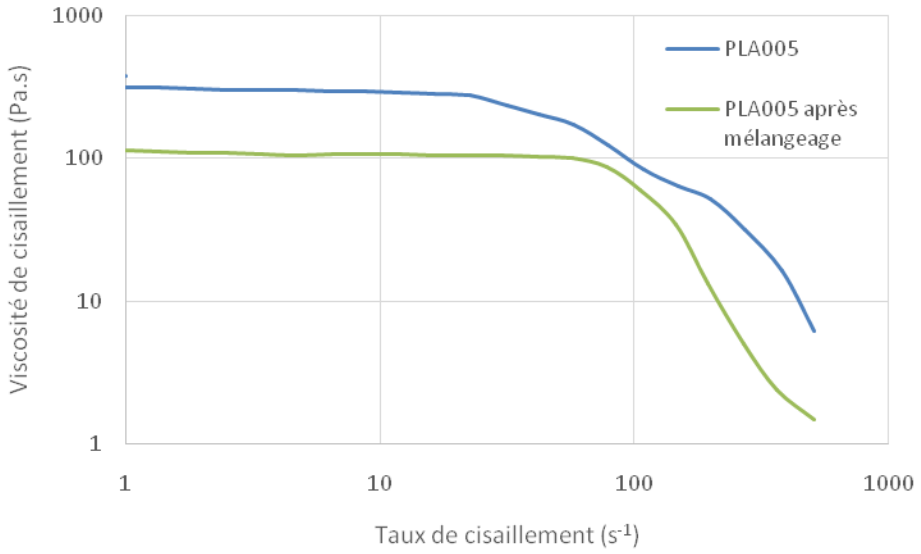


Figure III-28. Courbes d'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à 180°C du PLA005 et du PLA005 après mélangeage.

Les essais de rhéologie sur le PLA005 avant et après mélangeage ont été réalisés sur le rhéomètre MARS III avec la géométrie cône/plan à une température de 180°C. Les résultats obtenus sont en accord avec les études de Carasco et al. [108] et Oliveira et al [109] et montrent une dégradation du PLA. En effet, il est constaté une diminution de la viscosité de cisaillement du PLA005 ayant subi le cycle de mélangeage. Cette diminution de la viscosité s'explique par la scission des chaînes de PLA lors de la dégradation [108], les chaînes plus courtes de polymères possédant une plus grande mobilité la viscosité devient alors plus faible.

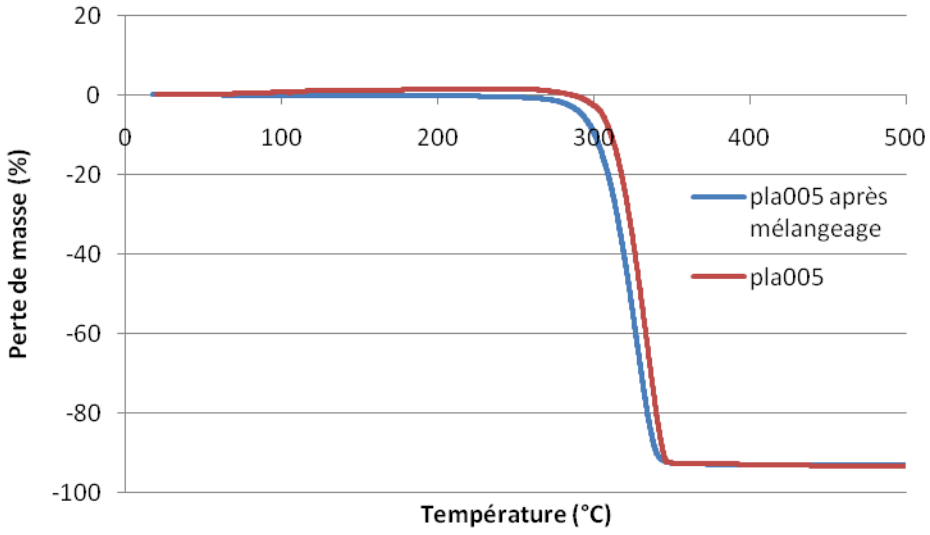


Figure III-29.Analyse thermogravimétrique sous argon du PLA005 et du PLA005 après mélangeage (Vitesse de chauffe = 2°C/min, atmosphère : argon).

Les essais ATG réalisés sous argon à une vitesse de chauffe de 2°C/min montrent également une dégradation du PLA005 en adéquation avec les travaux de Carrasco et al. [108] . La température de dégradation diminue de 11°C après le cycle de mélangeage. Ces résultats montrent une profonde différence avec ceux obtenus précédemment dans ce chapitre sur le liant PEG + PLA005. La variation de température de dégradation du PLA005 dans le liant n'est pas totalement due à une dégradation du PLA lors du cycle de mélangeage. Cela montre que l'ajout de PEG semble catalyser la dégradation du PLA.

L'analyse DSC réalisée sous air à 2°C/min du PLA005 après mélangeage montre des résultats différents des travaux de Carrasco et al. [108] . En effet, le pic correspondant à la cristallisation à froid décrit précédemment avec le liant n'apparaît plus. De plus, le PLA005 après mélangeage montre une légère modification de la forme du pic de la température de fusion mais également un décalage de la température de transition vitreuse. Carrasco et al. [108] décrivent cette modification de la forme du pic de fusion comme due à une population de chaînes lamellaires.

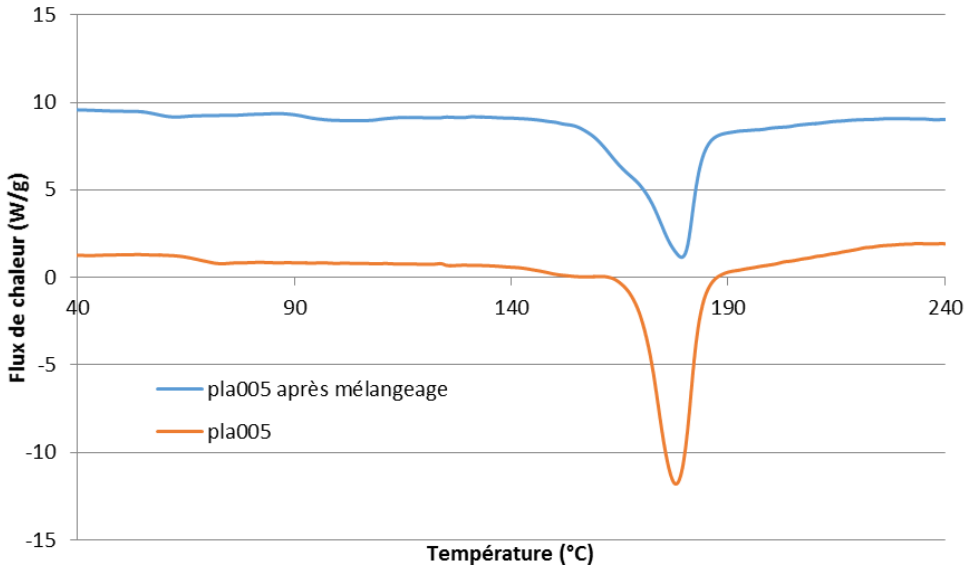


Figure III-30. Analyses DSC du PLA005 et du PLA005 après mélangeage.

Les résultats obtenus sur le PLA005 après mélangeage ont montré une dégradation du PLA due à la température et au cisaillement subi lors du cycle de mélangeage. Toutefois, ces résultats montrent une modification trop faible de la température de dégradation du PLA pour être l'unique cause de ces changements. L'ajout de PEG semble bien modifier le comportement du PLA, probablement en catalysant la dégradation du PLA.

III.5 Dégradation du PEG

L'apparition d'un nouveau pic d'absorption à 1728 cm^{-1} sur le spectre du PEG après mélangeage, illustré à la figure III-26, correspond à une dégradation du PEG. Le spectre du PEG pur montre quant à lui, en

adéquation avec les travaux de Finocchio et al. [112], les bandes d'absorption caractéristiques du PEG. Les liaisons atomiques visibles sur le spectre ainsi que leur positionnement et leur mode de vibration sont résumés au tableau III-6. Les travaux de Finocchio et al. [112] rapportent la dégradation du PEG de masse molaire 1 500 g/mol jusqu'à la température de 400°C par spectroscopie infrarouge. Finocchio y montre que la dégradation commence avec l'apparition d'un nouveau pic à 175°C, pic dont l'intensité augmente pour atteindre un maximum à 250°C. Ce pic correspondant à une résonance d'une liaison carbonyle (C=O) à 1728 cm^{-1}. Toutefois, une étude plus approfondie est disponible aux figures III-31 et III-32 et montre que le mécanisme de dégradation du PEG s'effectue via l'apparition de deux pics dont l'un correspond à un produit intermédiaire de réaction. Ce deuxième pic se situe à 1640 cm^{-1}et correspond à une résonance d'une liaison C=C. L'apparition de ce second pic est en accord avec les travaux de Suzuki et al. [113] qui ont été les premiers à démontrer le mécanisme de dégradation du PEG dans une atmosphère d'ozone. Ce mécanisme a ensuite été validé dans l'atmosphère par les travaux de Han et al. [114]. Une version simplifiée de ce mécanisme est illustrée à la figure III-34.

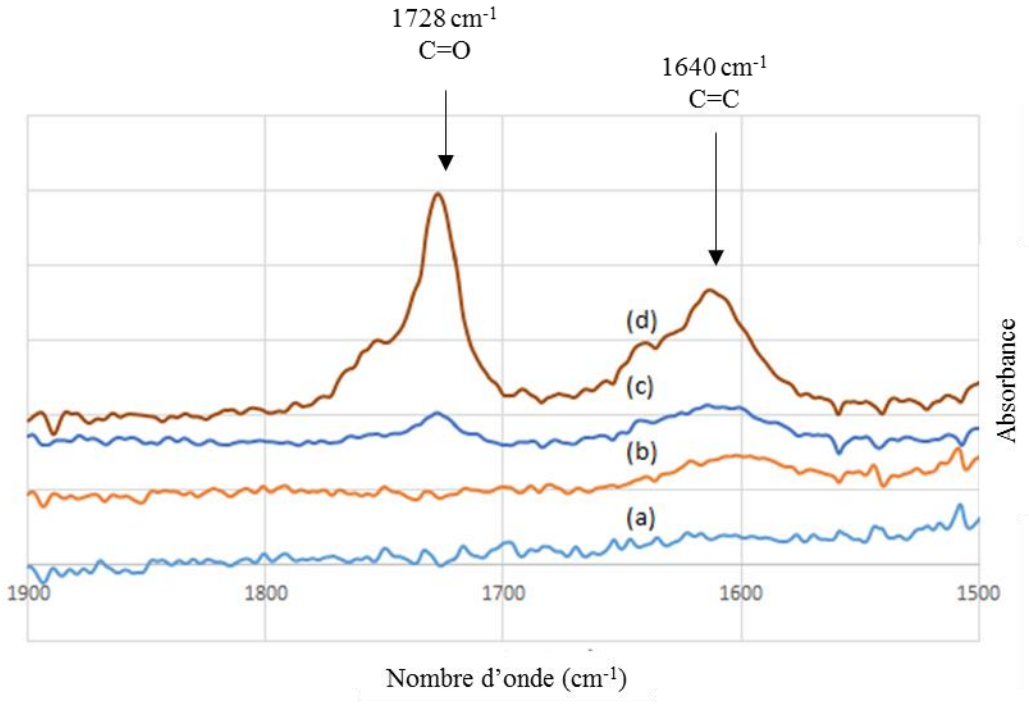


Figure III-31.Spectres infrarouge du PEG à 180°C après 0 min (a), 5 min (b), 15 min (c) et 25 min (d).

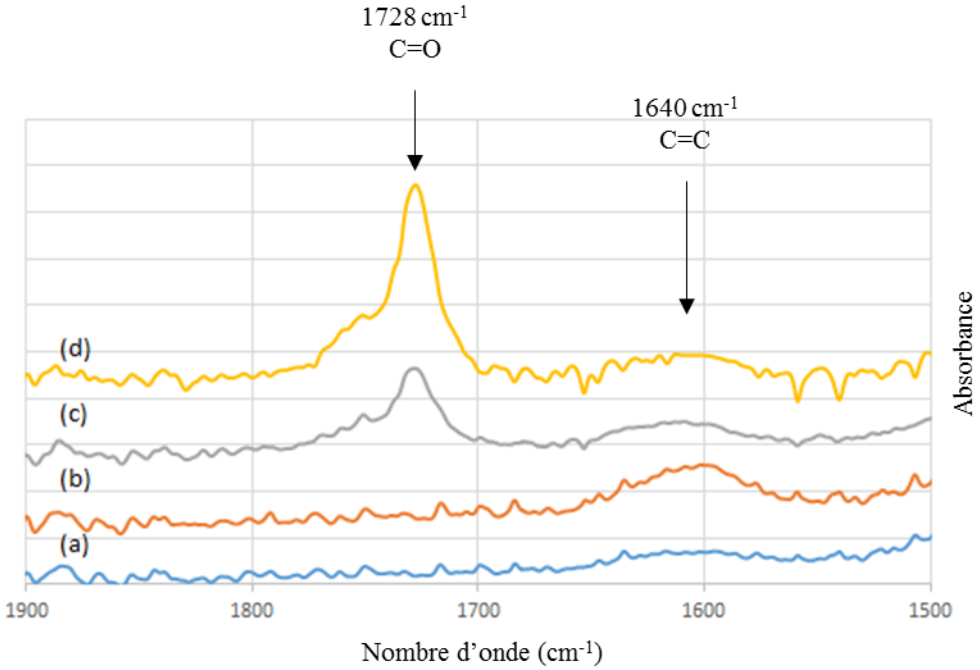


Figure III-32.Spectres infrarouge du PEG à 200°C après 0 min (a), 5 min (b), 15 min (c) et 25 min (d).

Le mécanisme de dégradation du PEG est le suivant : premièrement les chaînes du PEG sont coupées aléatoirement par l'oxygène, ce qui conduit à la formation de terminaisons hydroxyles sur les chaînes de polymères et d'un ester formique. Puis, l'oxygène va attaquer la double liaison et produire encore de l'ester formique plus de l'eau et du dioxyde de carbone. Suzuki et al. [113] mentionnent la possibilité de détecter par spectroscopie infrarouge la présence de la fonction carboxyle (en vert sur le schéma figure III-34) lors de ce mécanisme de dégradation.

Liaison	**Mode de vibration**	**Localisation (cm^{-1})**
C-O-C	Elongation	1116
C-OH	Elongation	1060
CH_2	Elongation	2890
CH_2	Etirement asymétrique	1467
CH_2	Agitation hors du plan	1360
CH_2	Agitation hors du plan	1343
CH_2	Torsion	1280
CH_2	Torsion	1242
CH_2	Etirement asymétrique	1148
CH_2	Bascule	963
CH_2	Bascule	842

Tableau III-6.Liaisons chimiques du PEG ainsi que leur localisation et mode de vibration par spectroscopie infrarouge.

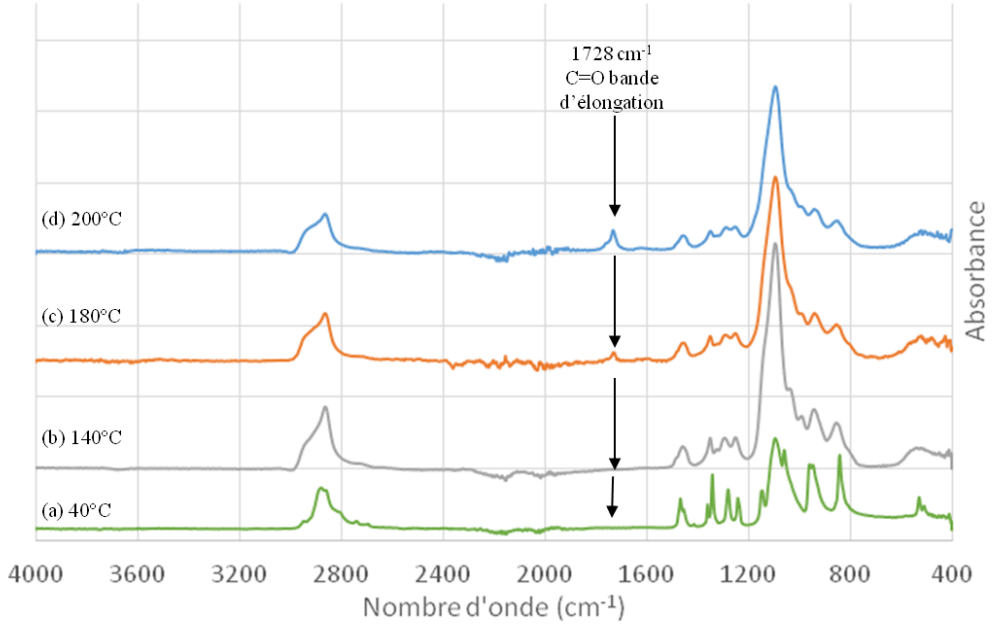


Figure III-33.Spectres infrarouge du PEG à 40°C (a), 140°C (b), 180°C (c) et 200°C (d).

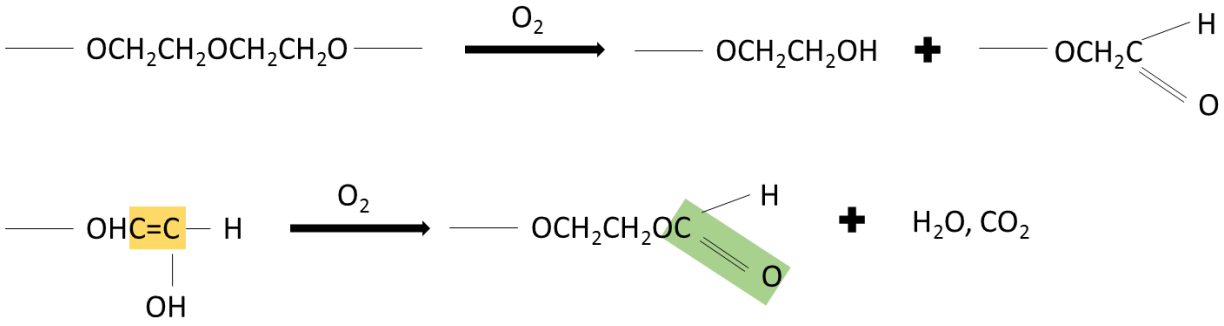


Figure III-34.Schéma simplifié du mécanisme de dégradation du PEG en présence d'oxygène.

III.5.1 Cinétique de dégradation du PEG

La cinétique de dégradation du PEG est primordiale, en effet, une cinétique lente de dégradation diminuerait l'influence de cette dégradation en ne modifiant seulement qu'un faible pourcentage du PEG. A contrario, une cinétique rapide aurait pour effet de modifier le PEG entièrement. Afin d'étudier cette cinétique de réaction, des caractérisations par spectroscopie infrarouge et ATG ont été réalisées en fonction du temps et à température constante. Deux températures, l'une correspondant à la température de mélange et l'autre à un extrême de la température de mélange, ont été étudiées : 180°C et 200°C. Les résultats sont disponibles aux figures III-31 et III-32 pour la spectroscopie infrarouge et à la figure III-35 pour l'ATG.

Le PEG a été caractérisé pendant 25 min, durée d'un cycle de mélangeage, en spectroscopie infrarouge. La durée d'acquisition entre deux spectres est de 5 min. Sur les figures III-31 et III-32, on remarque tout d'abord que le pic correspondant au groupement carboxyle du produit intermédiaire de dégradation est présent aux

deux températures, signe d'une dégradation du PEG. La dégradation est également plus rapide à 200°C qu'à 180°C. A 180°C et après 25 min, le spectre du PEG montre la présence des deux pics caractéristiques de la dégradation, signe que la dégradation n'est pas totale. Tandis qu'à 200°C, le pic de la fonction carboxyle disparait presque, signe que la dégradation du PEG est proche d'être totale. Afin de quantifier ce phénomène, l'évolution du ratio entre les aires des pics (C=O/C=C) en fonction du temps a été étudiée. Les résultats obtenus à 180°C et 200°C sont disponibles figure III-36. Pour réaliser ces courbes, l'aire des pics est tout d'abord normalisée avec l'aire d'un pic de liaison qui ne varie pas au cours du temps. Ces résultats confirment la cinétique plus élevée de dégradation du PEG à 200°C. Il est à noter également que la cinétique augmente fortement après 30 min à 200°C, tandis qu'elle reste constante à 180°C.

L'analyse ATG confirme ces résultats, figure III-35. La perte de masse du PEG mesurée en ATG correspond à la perte de CO_2 et H_2O lors de la dégradation du PEG. Les pertes de masse en fonction de la température de maintien sont comparées et les résultats sont donnés au tableau III-7. La perte de masse après 1h à 200°C est de 1,45% pour seulement 1,2% à 180°C. La faible perte de masse enregistrée indique que l'effet de la dégradation du PEG sur le comportement peut être négligeable. En effet, une perte de masse de l'ordre du 1 % n'aura que très peu d'influence sur le taux de charge final du mélange chargé. Toutefois, une étude plus approfondie de l'influence de la dégradation du PEG sur ses différentes propriétés est nécessaire et sera réalisée au paragraphe suivant.

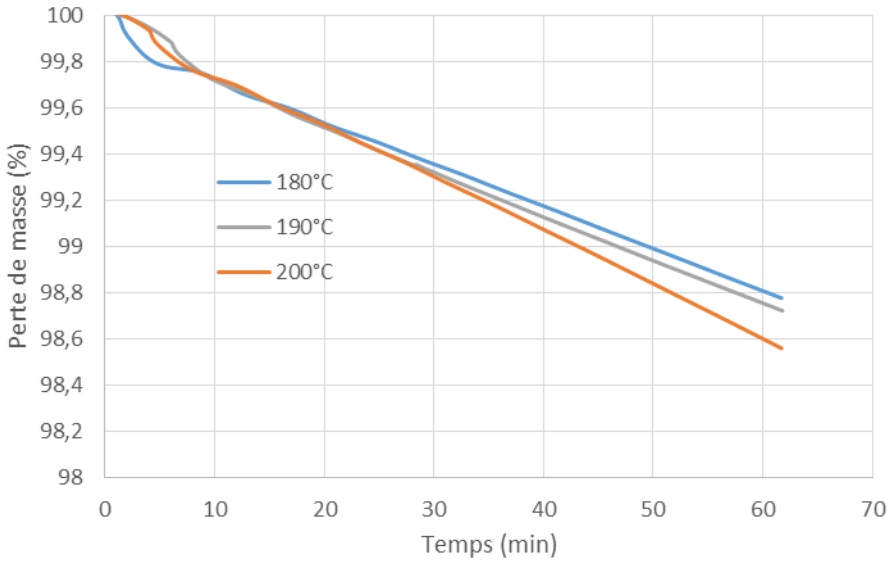


Figure III-35.Analyses thermogravimétriques du PEG à 180°C, 190°C et 200°C pendant une phase de maintien en température de 1h.

Température	180°C	190°C	200°C
Perte de masse après 1h	1,21 %	1,29 %	1,42 %

Tableau III-7.Perte de masse du PEG après 1h à 180°C, 190°C et 200°C.

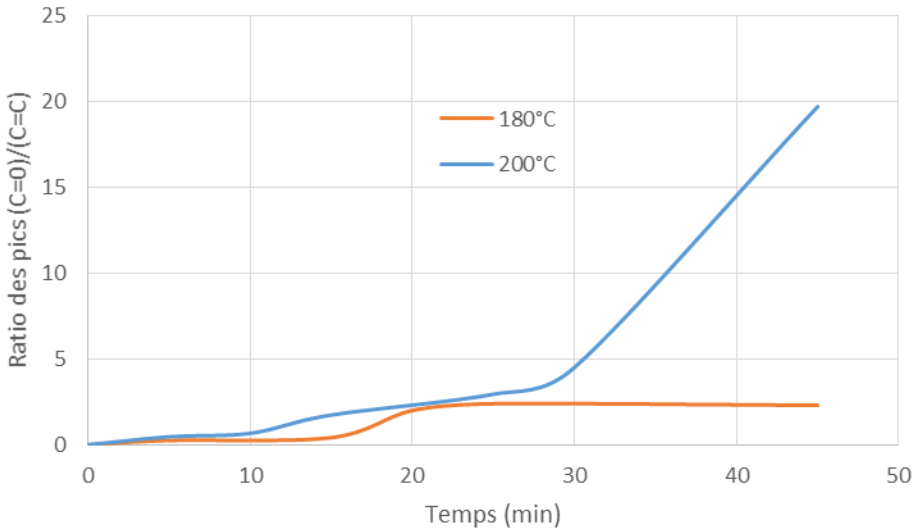


Figure III-36.Evolution du ratio entre les aires des pics (C=O/C=C) en fonction du temps à 180°C et 200°C.

III.5.2 Effets sur les propriétés thermo-physiques de la dégradation du PEG

L'influence de la dégradation du PEG sur ses propriétés utiles pendant les étapes du procédé MIM a été investiguée. Tout d'abord, le PEG étant utilisé dans les formulations comme plastifiant, une étude rhéologique a été menée afin de déterminer si la dégradation modifie cet aspect du PEG. Les résultats obtenus avec un rhéomètre cône/plan à 180°C sur du PEG et du PEG dégradé sont disponibles à la figure III-37. Les résultats montrent une diminution sensible de la valeur de la viscosité de cisaillement du PEG avec la dégradation. En effet, la viscosité de cisaillement passe de 2,15 Pa.s pour le PEG à 0,15 Pa.s pour le PEG dégradé. Cela peut s'expliquer par la scission des chaînes de polymères lors de la dégradation. L'enchevêtrement des chaînes plus courtes étant moindre, la viscosité de cisaillement devient plus faible. La dégradation du PEG n'est donc pas un phénomène limitant l'utilisation du PEG en tant que plastifiant, cela peut même être bénéfique.

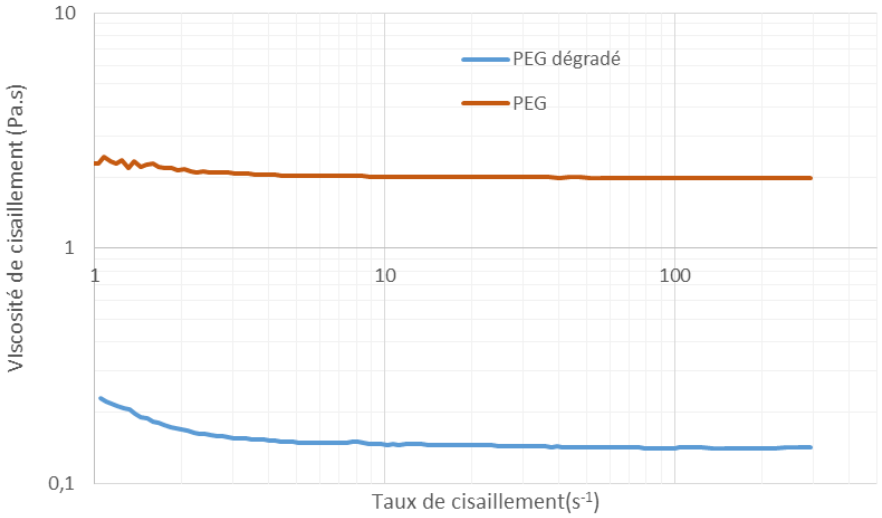


Figure III-37.Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement du PEG et du PEG dégradé.

La solubilité du PEG dans l'eau est la principale raison de son utilisation dans les mélanges chargés. Il est nécessaire de déterminer la solubilité du PEG dégradé en comparaison au PEG pur. Pour cela, le PEG a tout d'abord été chauffé à 200°C pendant 30 min afin de le dégrader. Puis, le PEG dégradé a été compacté en un petit cylindre, figure III-39A. Les cylindres ont ensuite été pesés puis immergés dans un bain d'eau chauffée à 50°C. Des cylindres ont été retirés toutes les 10 min, puis séchés dans une étuve à 50°C, afin d'être pesés pour déterminer la perte de masse, jusqu'à solubilisation complète du PEG. Les résultats obtenus sont disponibles à la figure III-38. Une photographie des cylindres après immersion est disponible à la figure III-39B. Ces résultats montrent une meilleure solubilité du PEG dégradé dans l'eau. En effet, la solubilisation du PEG dégradé dans l'eau est 1,4 fois plus rapide. Cela peut s'expliquer soit par une meilleure affinité avec l'eau des nouvelles terminaisons de la chaine polymérique, soit par la diminution de la longueur des chaînes de polymères lors de la dégradation. Ces résultats montrent, encore, que la dégradation du PEG est bénéfique pour l'étape de déliantage par eau. L'étude de la dégradation du PEG a montré que celle-ci n'est rédhibitoire pour l'utilisation du PEG, et que celle-ci peut même plutôt être bénéfique.

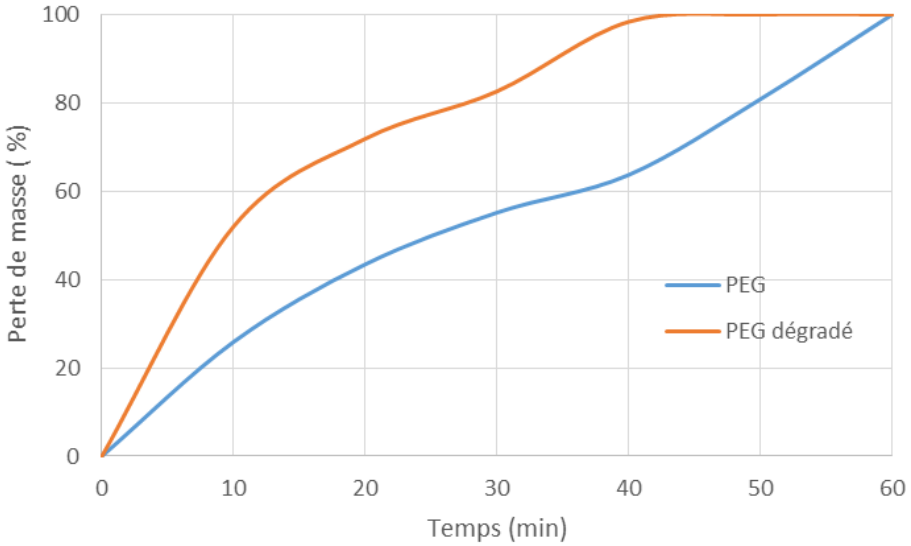


Figure III-38.Evolution de la perte de masse du PEG et du PEG dégradé dans l'eau à 50°C.

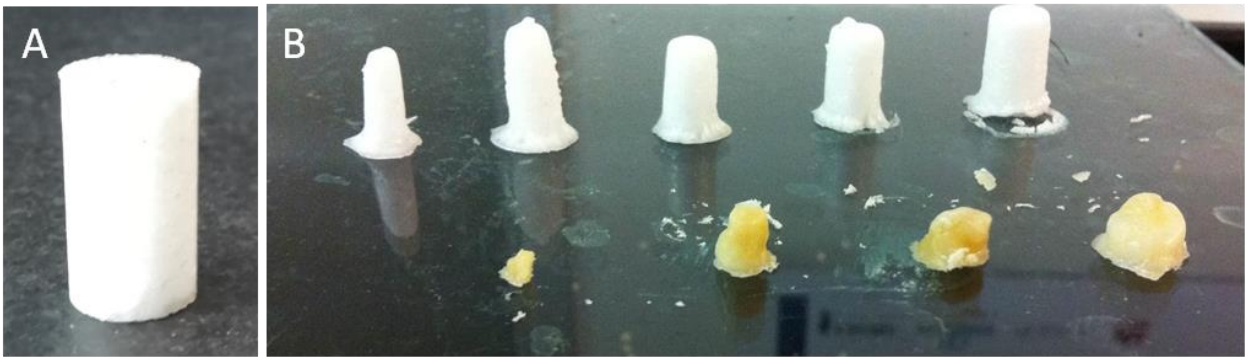


Figure III-39.A. Cylindre de PEG avant immersion. B. Cylindres de PEG (blanc) et de PEG dégradé (jaune) après immersion.

III.6 Etude de la dégradation de l'acide stéarique

L'acide stéarique est prépondérant pour la bonne dispersion des particules de poudres, sa dégradation lors de l'étape de mélangeage peut engendrer une plus grande ségrégation. Une dégradation de l'acide stéarique a été constatée par spectroscopie infrarouge, lors de la phase de mélangeage. Les spectres infrarouges sont illustrés figure III-40. Sur ces spectres, une modification de la bande d'absorption correspondant à une vibration d'élongation de C-O est remarquée. Afin de déterminer son influence ainsi que sa cinétique, une étude de la dégradation de l'acide stéarique après mélangeage a été effectuée sur l'acide stéarique seul ainsi que sur un mélange de poudres d'Inconel 718 et de 5% en volume d'acide stéarique. Le mélange a été réalisé dans le mélangeur bi-vis à une température de 180°C.

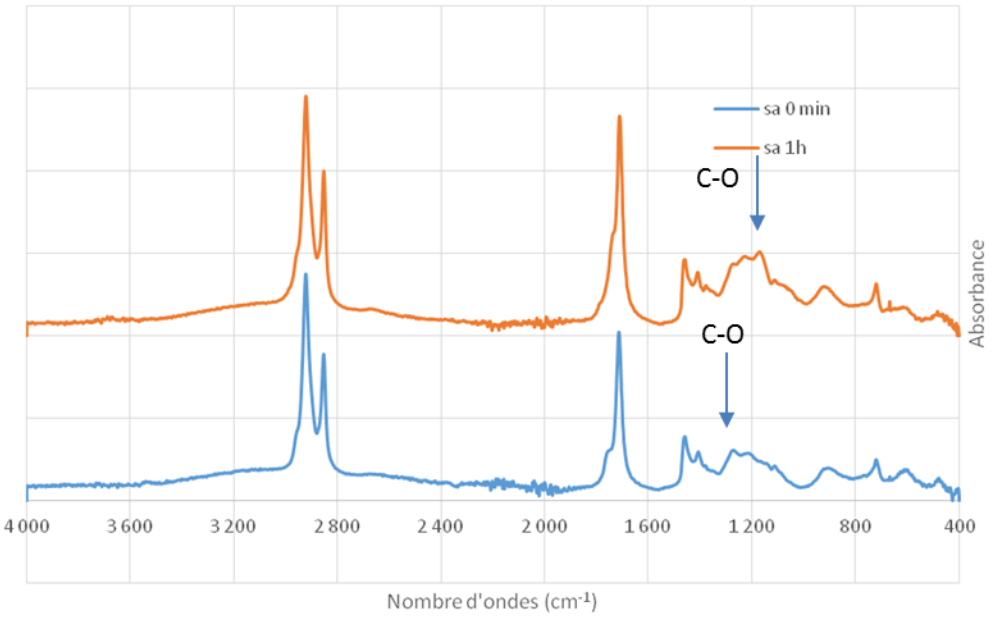


Figure III-40.Spectres infrarouge de l'acide stéarique avant et après 1h à 180°C sous air.

L'étude ATG (figure III-41) montre une perte de masse importante, de 63% après 130 min, de l'acide stéarique sous air à 180°C. Toutefois, la durée d'un cycle complet de mélangeage et d'injection durant en moyenne 60 minutes, la perte de masse correspondante n'est plus que de 25%.

Une étude par rhéologie des poudres sur des mélanges de poudre d'Inconel 718 et d'acide stéarique a été réalisée. Deux mélanges ont été réalisés, l'un à 150°C pour préserver l'acide stéarique et l'autre à 180°C pour dégrader l'acide stéarique et ainsi déterminer son influence. Une comparaison avec la poudre utilisée seule a été effectuée. Les résultats sont comparés aux figures III-42 à III-44.

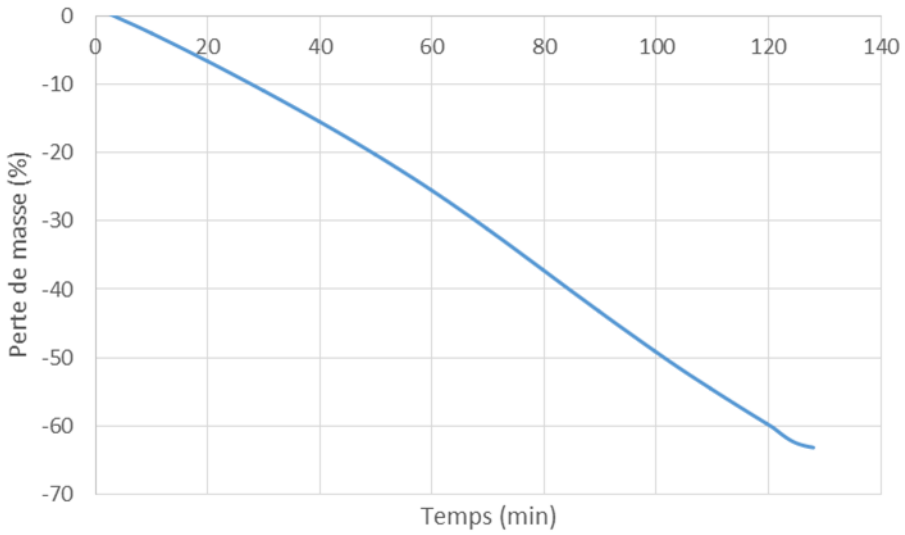


Figure III-41. ATG de l'acide stéarique sous air à 180°C.

L'apport de l'utilisation de l'acide stéarique afin de limiter l'agrégation de la poudre a été caractérisé par rhéologie poudre. Pour cela, la poudre d'Inconel a été mélangée avec 5% en volume d'acide stéarique dans le mélangeur bi-vis à une température de 150°C et 180°C. Les résultats des différents tests de rhéologie des poudres sont disponibles aux figures III-42 à III-44. Ces résultats montrent une modification bénéfique du comportement de la poudre avec l'ajout de l'acide stéarique. En effet, les essais de compressibilité, figure III-44, montrent une diminution du taux de compressibilité de la poudre avec l'augmentation de la contrainte normale. Le taux de compressibilité est maintenant de 10% contre 15% auparavant, ce qui signifie que la cohésivité de la poudre a diminué. Ces résultats sont confortés par les essais de perméabilité et d'aération. Le test de perméabilité figure III-42 montre une diminution de la pression nécessaire afin de permettre un écoulement de l'air. Cela signifie que les canaux entre les particules permettant une circulation de l'air sont plus importants et plus nombreux. Le test d'aération figure III-43, quant à lui, donne une valeur plus faible d'énergie nécessaire à la circulation d'air à travers la poudre. Cela signifie que la cohésion entre les particules est devenue plus faible, ce qui a pour effet d'augmenter les espaces entre les particules permettant à l'air de circuler. Ces résultats montrent que l'acide stéarique joue bien un rôle de surfactant, c'est-à-dire, qu'il permet de diminuer l'agrégation de la poudre et permet ainsi un meilleur enrobage des particules de poudre par le liant.

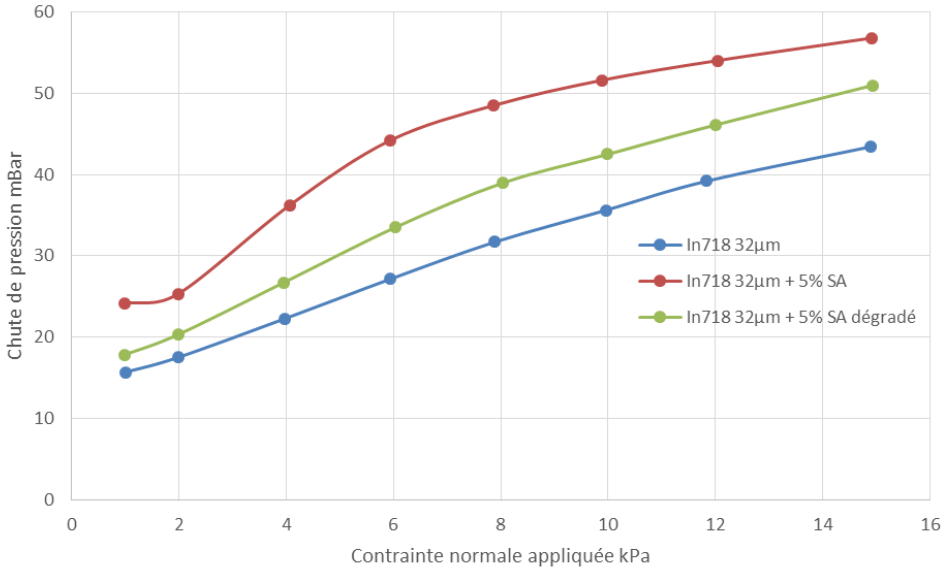


Figure III-42.Evolution de la chute de pression dans la poudre d'Inconel 718, la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique et la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique après dégradation en fonction de la contrainte normale appliquée lors du test de perméabilité.

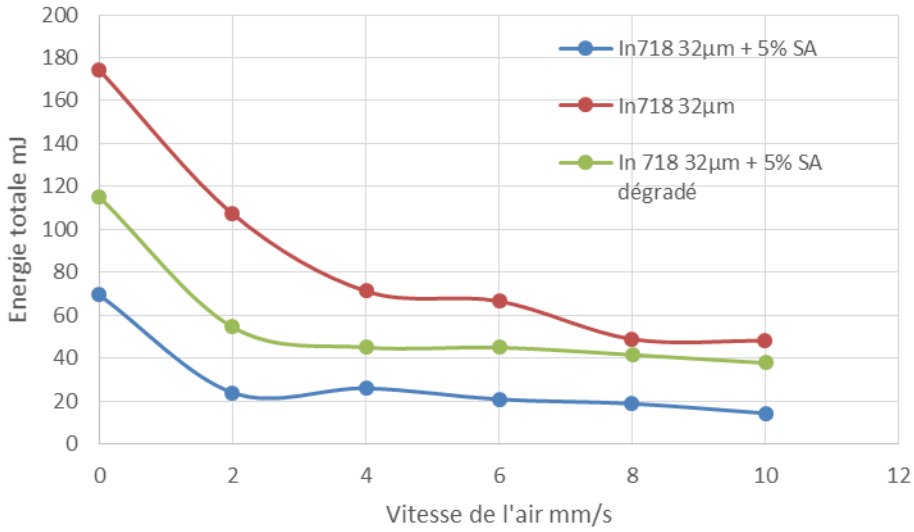


Figure III-43.Evolution de l'énergie nécessaire à la rotation du rotor dans la poudre d'Inconel 718, la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique et la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique après dégradation en fonction de la vitesse de l'air appliqué lors du test d'aération.

Toutefois, ces résultats montrent une diminution des effets bénéfiques de l'acide stéarique sur le comportement de la poudre lorsque celui-ci subit un cycle de mélangeage à 180°C entrainant sa dégradation. Les résultats montrent alors un comportement intermédiaire du mélange réalisé à 180°C. Ainsi, le rôle de surfactant de l'acide stéarique est amoindri.

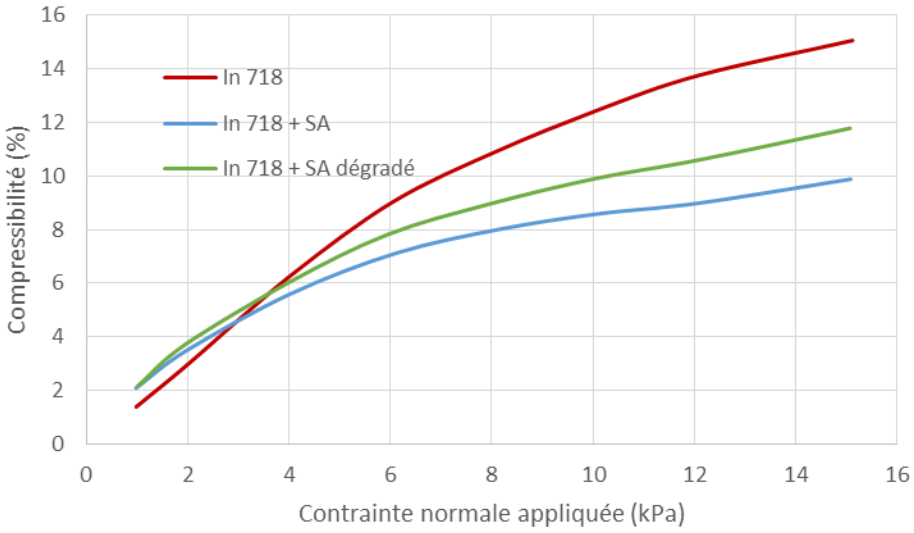


Figure III-44.Evolution de la compressibilité de la poudre d'Inconel 718, de la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique et de la poudre d'Inconel 718 avec 5% d'acide stéarique après dégradation en fonction de la contrainte normale appliquée lors du test de compressibilité.

III.7 Conclusions

Les développements effectués sur l'optimisation de la forme des vis du mélangeur bi-vis ont conduit à l'obtention de mélanges plus homogènes avec l'identification de la géométrie optimale. Cela a été rendu possible grâce à des analyses d'homogénéité réalisées par ATG et menées sur les différents mélanges chargés issus des différentes configurations de vis. Cette configuration optimale sera adoptée pour la réalisation des mélanges chargés avec les nouvelles formulations de liants à base de polymères biosourcés, cette étude sera développée dans le chapitre IV suivant.

Les nouvelles formulations de liants ont été caractérisées lors des étapes de mélangeage et d'injection afin de déterminer le comportement des mélanges ainsi que les dégradations des polymères influant sur le comportement du liant. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence une dégradation du PEG et de l'acide stéarique lors de la phase de mélangeage. La cinétique de dégradation a été déterminée par ATG. Ces caractérisations ont mis en évidence une influence limitée de la dégradation du PEG, due à une cinétique faible à 180°C et à des propriétés bénéfiques sur le mélange du PEG dégradé. L'analyse thermogravimétrique des nouveaux polymères utilisés a montré que les deux nuances de PLA utilisées se dégradent thermiquement à beaucoup plus basse température que théoriquement, ce qui peut provoquer une perte de forme du composant lors de l'étape de déliantage thermique. Cette modification est due à une dégradation du PLA qui est catalysée par l'ajout de PEG. La formulation à base de PP ou celles à base de PHA et PHBV n'ont pas montré de changements particuliers de leurs propriétés.

Enfin, l'effet de l'incorporation de l'acide stéarique sur la poudre d'Inconel 718 a été déterminé par rhéologie des poudres. Celle-ci a permis de mettre en évidence une diminution de la cohésivité de la poudre avec l'ajout de l'acide stéarique. Ces travaux sur le comportement des liants seront appliqués à la réalisation des mélanges chargés en poudre d'Inconel dans le chapitre suivant.

Chapitre IV Etude des mélanges chargés de poudres d'Inconel 718 lors des différentes étapes du procédé d'injection de poudres métalliques.

IV.1 Introduction

Les objectifs de ce chapitre sont focalisés autour de trois aspects essentiels du procédé d'injection de poudres métalliques.

Premièrement, une étude comparative entre les mélanges chargés à base des nouveaux liants biosourcés et/ou la formulation conventionnelle précédemment étudiées, lors de leur mise en forme par moulage par injection, sera menée. Pour cela, les mélanges chargés seront élaborés en utilisant les conditions optimales de mélangeage déterminées au chapitre II, et avec un taux de charge commun. Une étude rhéologique comparative ainsi que la détermination du taux de charge critique propre à chaque formulation ont été réalisées afin de déterminer l'injectabilité des mélanges. La mise en forme de composants, nécessaire à la suite de l'étude, sera réalisée sur une presse de moulage par injection afin de vérifier leur aptitude à la réplication des empreintes d'outillage et de déterminer les conditions optimales de mise en forme. Une analyse d'homogénéité par ATG de l'ensemble des mélanges élaborés sera réalisée.

Deuxièmement, une étude du comportement des composants lors de l'élimination du PEG sera investiguée. Trois méthodes de déliantage seront mises en œuvre. La première est la méthode de déliantage par solvant en milieu aqueux, les composants sont immergés dans de l'eau régulée en température afin de solubiliser le PEG. La deuxième est une variante de la première, les composants sont également immergés dans de l'eau et soumis à des ultrasons. Enfin, la dernière méthode utilisée est le déliantage via un fluide supercritique, le CO_2. L'objectif est de déterminer le procédé de déliantage optimal avec les formulations optimisées dans le chapitre précédent.

Le dernier objectif est l'étude de l'étape finale correspondant au déliantage thermique couplé au frittage. Il s'agit de déterminer l'influence de la formulation des mélanges chargés en poudre d'Inconel et du cycle de déliantage du PEG sur l'aspect final du composant densifié en termes de propriétés mécaniques et de composition chimique.

IV.2 Détermination du taux de charge critique des différentes formulations

IV.2.1 Rappel du protocole d'élaboration des mélanges chargés

La préparation des mélanges chargés est réalisée avec le même équipement que celui décrit précédemment dans l'étude des différentes formulations de liants. Les compositions de chacune des formulations des cinq nuances de mélanges chargés sont les mêmes que celles utilisées dans les chapitres précédents (chapitre II, tableau II-1 et chapitre III, tableau III-3). Les conditions de mélangeage utilisées sont celles définies pour

chaque formulation de liant dans le chapitre précédent. La durée optimale de mélangeage conduisant à l'homogénéité du mélange chargé est déterminée à partir de l'allure des courbes de mélangeage illustrant l'évolution du couple de mélangeage en fonction du temps. Cette durée correspond au temps nécessaire pour conduire à une valeur du couple stable [115]. Les courbes d'évolution du couple de mélangeage en fonction du temps pour les différents mélanges chargés sont illustrées à la Figure IV-1. Le temps de stabilisation du couple est similaire pour les cinq différentes formulations et correspond à une durée comprise entre 15 et 25 minutes. Une étude similaire à celle réalisée pour l'élaboration des liants est présentée au tableau IV-1. On observe que la valeur du couple moyen stabilisé pour le mélange à base de polypropylène est quatre fois supérieure aux autres mélanges, 4 N.m contre 1 N.m. Ces valeurs de couple de mélangeage suggèrent une viscosité de cisaillement faible induisant un comportement favorable à la mise en forme par injection. L'écart type est faible et inférieur à 0,1 indiquant l'obtention de mélanges macroscopiquement homogènes pour l'ensemble des formulations.

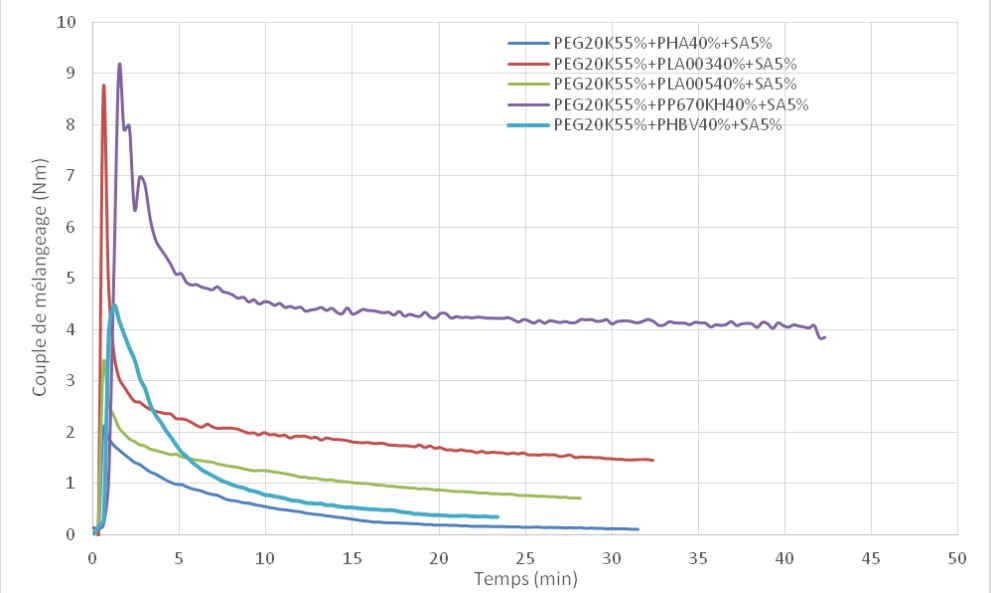


Figure IV-1. Evolution du couple de mélangeage au cours du temps des différentes formulations de mélanges chargés à 60% en volume de poudre d'Inconel 718.

Formulation	Couple stabilisé moyen (N.m)	Ecart type du couple stabilisé
In718/PEG/PP/SA	4,23	0,075
In718/PEG/PHA/SA	0,17	0,049
In718/PEG/PHBV/SA	0,41	0,061
In718/PEG/PLA005/SA	0,85	0,090
In718/PEG/PLA003/SA	1,61	0,107

Tableau IV-1.Couple moyen et écart type du couple stabilisé pour les différentes nuances de mélanges chargés à 60% de poudre d'Inconel 718

IV.2.2 Détermination du taux de charge critique par Méthode incrémentale

Le taux de charge critique correspond à la quantité de poudre ajoutée au mélange provoquant une instabilité du couple de mélangeage et une inhomogénéité du mélange. Plusieurs méthodes permettant de le déterminer ont été développées [116]. La première méthode, appelée méthode incrémentale, utilise un mélangeur bi-vis où la poudre est ajoutée par étape jusqu'à arriver à un couple de mélangeage instable [117]. La seconde méthode est basée sur une étude rhéologique couplant l'utilisation du rhéomètre capillaire à une analyse de l'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et du taux de charge en poudres [118,119]. La méthode incrémentale a été choisie dans ces travaux. Elle consiste à élaborer un premier mélange avec un taux de charge faible sans remplir totalement la chambre de mélangeage. L'étude graphique de l'évolution du couple de mélangeage en fonction du temps avec des paramètres imposés du procédé (vitesse de rotation, température imposée de la matière et de la chambre) est réalisée. Si le couple de mélangeage obtenu décroit et se stabilise progressivement cela correspond à un signe d'augmentation de son homogénéité, alors un incrément de chargement en poudres est réalisé dans la chambre de mélangeage afin d'accroitre le taux de charge du mélange en cours d'élaboration. Si le couple de mélangeage se stabilise à nouveau, alors un ajout incrémental de poudres est de nouveau réalisé dans le mélangeur. La procédure est ainsi répétée jusqu'à atteindre un taux de charge pour lequel le couple ne se stabilise pas, signe que le mélange n'arrive plus à s'homogénéiser. Un exemple de détermination de taux de charge critique par méthode incrémentale est illustré à la figure IV-2. Lorsque le volume de la chambre du mélangeur arrive à saturation et que le taux de charge critique n'est pas atteint, un nouveau cycle itératif est lancé en recommençant avec la valeur du dernier taux de charge en poudre utilisé.

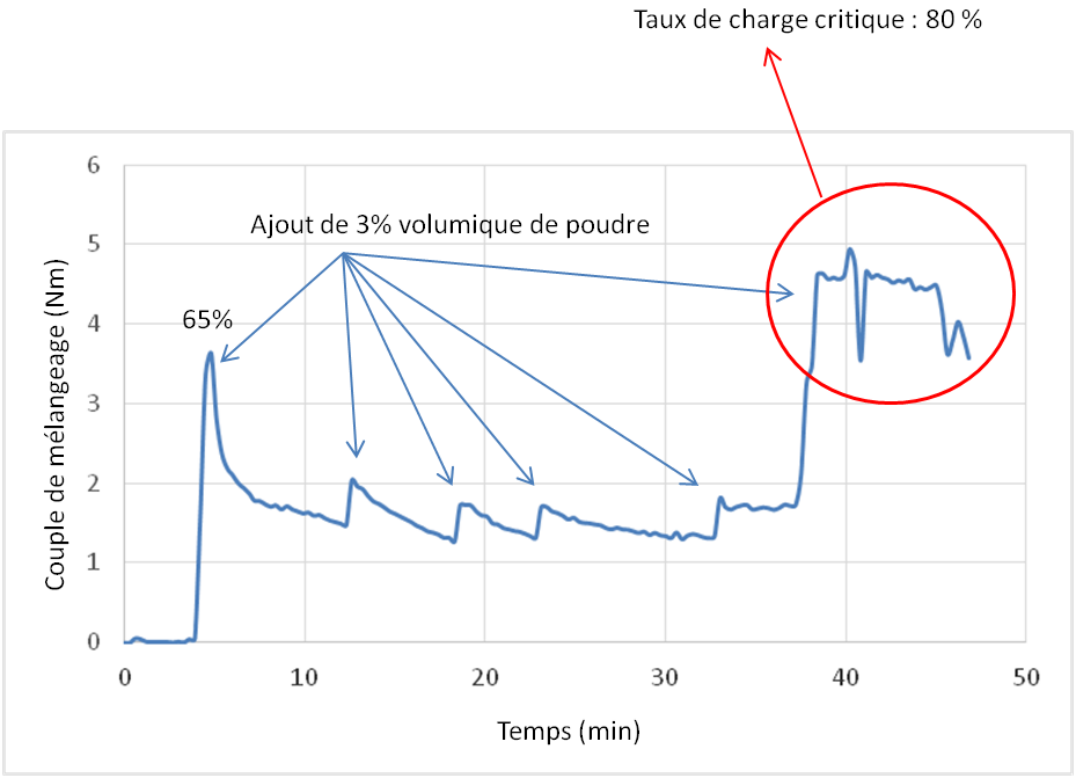


Figure IV-2. Evolution du couple de mélangeage lors de la détermination du taux de charge critique par méthode incrémentale, pour un mélange In718/PP/PEG/SA.

Dans notre étude, des incréments du taux de charge en poudres de 3% ont été appliqués pour chacun des mélanges étudiés. Les résultats des taux de charge critiques obtenus par la méthode incrémentale pour les différentes formulations sont récapitulés au tableau IV-2. L'ensemble des mélanges a été élaboré à une température de 175 °C et à une vitesse de rotation des vis de 30 tr/min. Cette valeur de vitesse a été jugée optimale pour conduire à des mélanges homogènes dans les travaux d'élaboration de mélanges chargés de nanocomposites à propriétés fonctionnelles réalisés par Kong et al. [50], Sahli et al. [120]. Ces résultats montrent un taux de charge critique proche pour les formulations à base de polymères biosourcés, aux alentours de 92%. Le mélange à base de PHBV possède un taux de charge critique légèrement inférieur tandis que celui à base de PP possède un taux de charge critique de 80%. Ces résultats sont en adéquation avec la valeur du couple de mélangeage. En effet, les mélanges possédant les couples les plus faibles possèdent les taux de charge critiques les plus élevés.

Formulation	IN718/PEG/PP/SA	IN718/PEG/PHA/SA	IN718/PEG/PHBV/SA	IN718/PEG/PLA003/SA	IN718/PEG/PLA005/SA
Taux de charge critique (%)	80	92	86	91	93

Tableau IV-2. Taux de charge critique déterminé par méthode incrémentale pour les différentes formulations de mélanges chargés.

La détermination du taux de charge critique par méthode incrémentale est une méthode empirique et approximative. En effet, il est possible d'observer des pics importants à partir de taux de charge inférieurs au taux charge critique. De plus, le volume du mélangeur n'est pas totalement rempli par le mélange à chaque incrémentation, ce qui rajoute une approximation à la méthode. Pour ces raisons, il a été décidé d'étudier les mélanges avec un taux de charge identique pour l'ensemble des cinq formulations relativement faible, 60%, afin d'assurer le bon fonctionnement des équipements de mise en forme. De plus, ce taux de charge de 60% correspond au taux de charge habituellement utilisé par les fabricants industriels de mélanges chargés.

IV.2.3 Etude rhéologique des mélanges chargés

Les mélanges chargés ont été caractérisés par rhéologie capillaire afin de s'assurer de leur injectabilité. En effet, une viscosité de cisaillement située en dessous de 100 Pa.s pour des taux de cisaillement élevés (supérieur à 1 000 s^{-1}) permet une bonne injection du mélange. Les résultats obtenus à une température de 180°C sont illustrés à la Figure IV-3. Une identification à la loi d'Ostwald-de Waele, a été réalisée et est récapitulée au tableau IV-3.

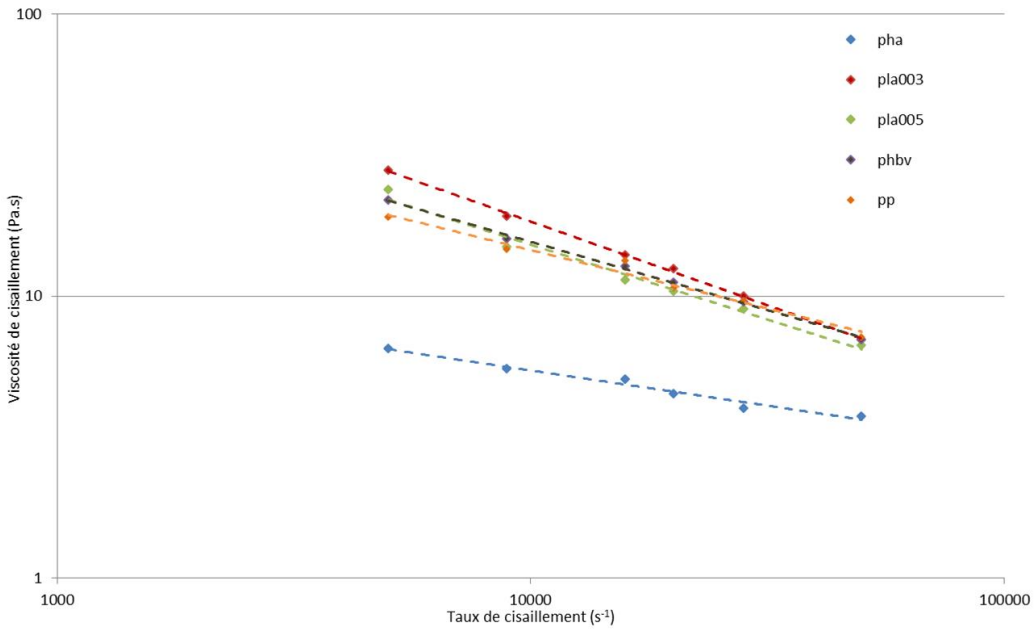


Figure IV-3. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les différentes formulations de mélanges chargés à 60% en volume de poudre d'Inconel 718 à 180°C.

Les résultats montrent un comportement pseudo-plastique pour tous les mélanges chargés, avec un indice d'écoulement inférieur à 1. Les valeurs de viscosité de cisaillement sont dans une gamme acceptable pour injecter les mélanges, aux alentours de 10 Pa.s.

Mélanges chargés	Indice de consistance K	Indice d'écoulement n	Coefficient de corrélation r^2
In 718 60% + PHBV 16% + PEG 22% + SA 2%	1363,1	0,515	0,9972
In 718 60% + PHA 16% + PEG 22% + SA 2%	54,48	0,75	0,9714
In 718 60% + PP 16% + PEG 22% + SA 2%	662,55	0,586	0,9745
In 718 60% + PLA003 16% + PEG 22% + SA 2%	4363,9	0,406	0,9988
In 718 60% + PLA005 16% + PEG 22% + SA 2%	2027,9	0,469	0,9828

Tableau IV-3. Tableau récapitulatif des coefficients de la loi d'Ostwald- de Waele déterminés par rhéologie pour les différentes formulations de mélanges chargés à 60% en volume de poudre d'Inconel 718 à 180°C.

Les résultats sont légèrement différents de ceux déduits de l'étude du couple de mélangeage, où seul le mélange à base de PP possédait un couple supérieur aux autres. Dans le cas présent, seul le mélange avec

le PHA possède une viscosité beaucoup plus faible que les autres mélanges. Une viscosité trop faible peut provoquer des problèmes lors de la phase d'injection, en favorisant la ségrégation de la poudre.

IV.2.4 Injection des mélanges chargés et analyses d'homogénéité associées

La campagne d'essais d'injection a été réalisée avec les différentes formulations, chargées en poudre d'Inconel 718. Les mélanges ont été injectés avec la même presse à injecter que celle utilisée dans le chapitre III. Des cylindres de diamètre 10 mm et de longueur 35 mm ont été injectés. Cette forme d'échantillon a été choisie afin d'obtenir des composants qui pourront être densifiés dans l'analyseur Setsys evolution (Setaram) du pôle mise en forme des matériaux.

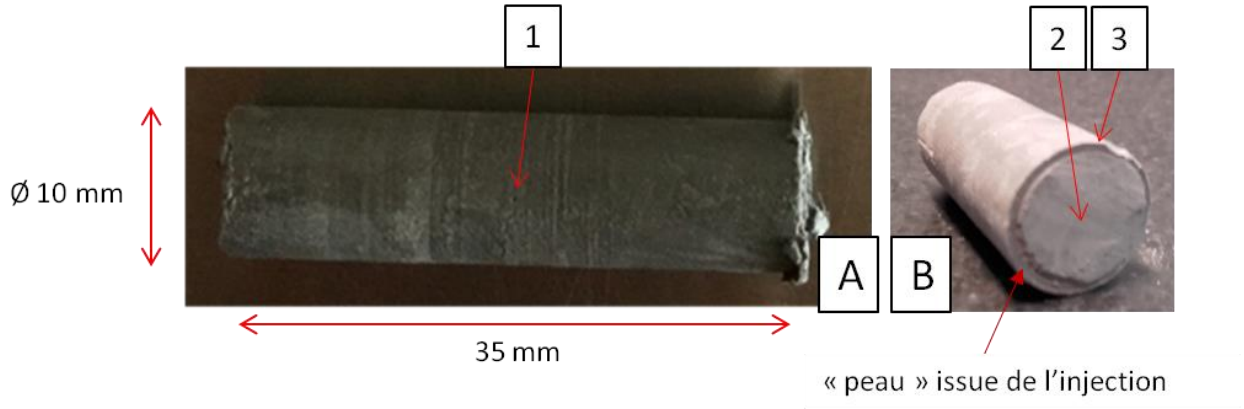


Figure IV-4. Photographies d'un composant injecté illustrant la peau issue de l'injection ainsi que les emplacements des échantillons prélevés pour l'ATG. A. Photographie de l'enveloppe du cylindre injecté. B. Vue de l'échantillon côté éjecteur.

Les mélanges ont pu être injectés à 170°C, pour un volume injectable de 3,3cm^3 et une pression d'injection de 100 MPa. Ils ont été injectés sans difficultés particulières, les composants ne présentent pas de déformations, ni d'arrachement aux arêtes. Seule la durée de refroidissement des composants, injectés avec les mélanges à base de PHBV et de PHA, a dû être sensiblement étendue, passant de 10 s à 30 s. La géométrie extérieure des composants injectés est correcte sans présence de défauts visibles et avec un bon respect des dimensions de l'outillage. Ces différentes formulations sont considérées comme validées en phase de mise en forme par réplication et pourront être étudiées lors de la suite de ces travaux. Toutefois, il est constaté l'apparition d'une peau à la surface de tous les cylindres injectés (figure IV-4). Cela peut s'expliquer par une ségrégation de la poudre et du liant causée par une cinétique de refroidissement inappropriée, en effet, l'outillage utilisé ne peut être régulé en température.

Les composants obtenus ont été analysés par mesure thermogravimétrique afin d'obtenir des indications sur leur homogénéité et de vérifier la présence ou non de ségrégation, qui est un des défauts potentiel du procédé MIM [121]. La validation de cette méthodologie a été réalisée précédemment lors d'analyses d'homogénéité de microcomposants à base de poudres d'acier inoxydable [50]. Elle a été réalisée en comparant les pertes de

masse de trois échantillons prélevés sur un composant injecté. Ces essais ont été réalisés sous Argon, avec une montée en température de 20°C à 600°C suivant une rampe de 2°C/min. La température finale de 600°C permet d'assurer la dégradation complète de tous les polymères présents dans les différentes formulations et d'avoir une mesure précise de la perte de masse finale ainsi que du taux de charge. Les trois points de prélèvements sont présentés à la figure IV-4. Les résultats des analyses de perte de masse en fonction de la température pour l'ensemble des formulations sont comparés à la figure IV-5.

Les résultats obtenus ne montrent pas de différences significatives dans les pertes de masse constatées par ATG pour les mélanges utilisant des liants biosourcés (figure IV.5.b à e). Toutefois, concernant le mélange contenant du PP (figure IV.5.a), des différences significatives sont constatées aux températures supérieures à 400°C, de l'ordre du 1% en masse ce qui correspond à une différence de 12,5 % entre le cœur et la surface de l'échantillon. En effet, la perte de masse totale due au liant doit être d'environ 8%, compte tenu du taux de charge volumique de 60%. Cela montre un phénomène de ségrégation de poudre à la surface du composant, qui est probablement due à la formulation comme cela avait été constaté dans le chapitre III. Cette ségrégation peut engendrer des fissurations ou des craquelures lors des étapes de déliantage et/ou frittage dues à une inhomogénéité du composant provoquant des contraintes différentes dans le composant.

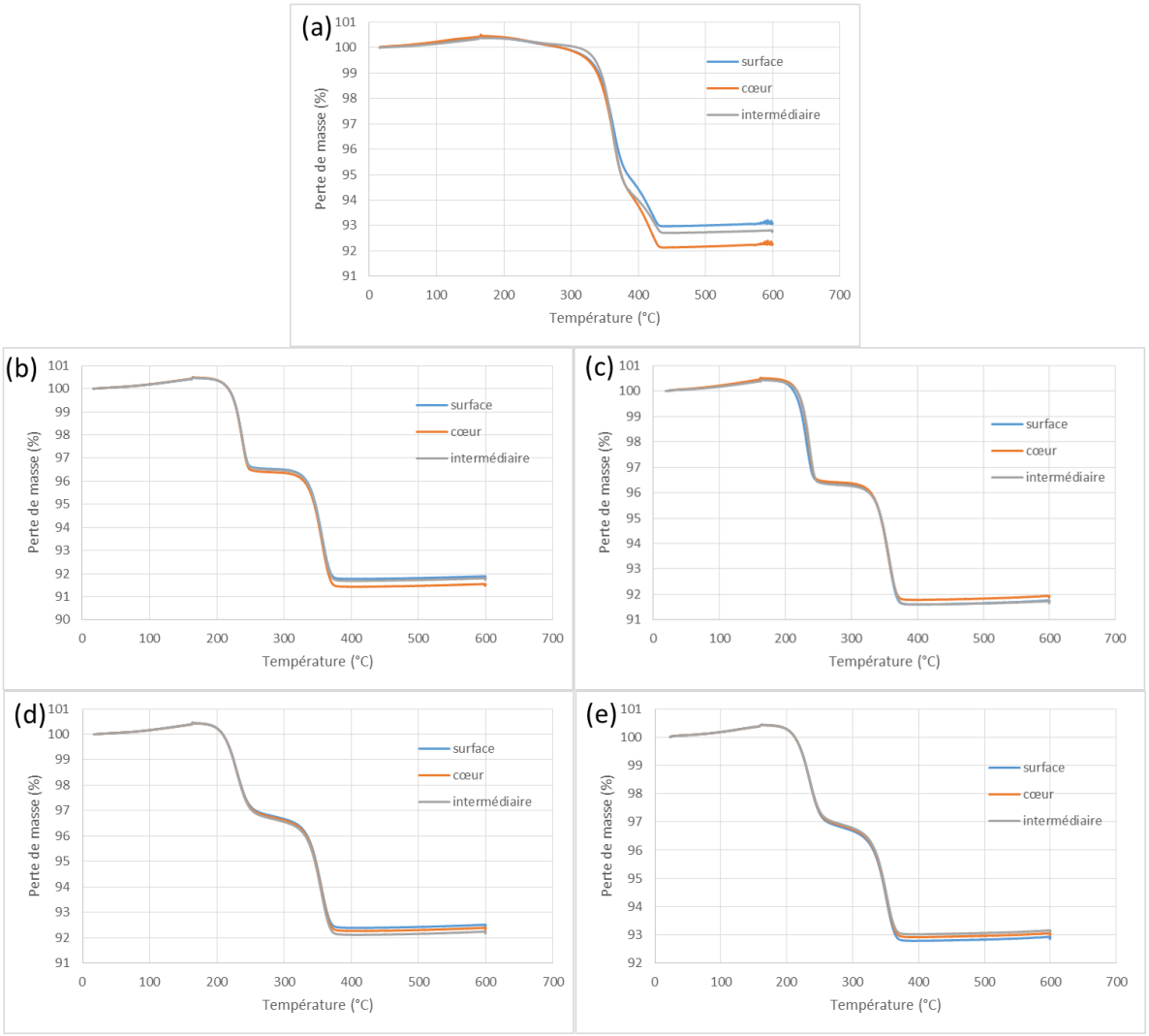


Figure IV-5. ATG réalisées à trois emplacements différents pour des composants injectés avec les différentes formulations : (a) In718/PP/PEG/SA (b) In718/PHBV/PEG/SA (c) In718/PHA/PEG/SA (d) In718/PLA003/PEG/SA (e) In718/PLA005/PEG/SA. Les positions des mesures sont définies à la figure IV-4 : 1=intermédiaire, 2=cœur, 3=surface.

IV.2.5 Conclusions

La détermination du taux de charge critique, par méthode incrémentale, a montré des taux plus élevés pour les mélanges composés de PLA. La formulation de référence à base de PP a, quant à elle, mené au plus faible taux de charge critique. Les différents essais menés sur les formulations étudiées ont permis de montrer que l'ensemble des mélanges chargés possède les propriétés rhéologiques suffisantes pour permettre le moulage par injection. L'étape de moulage par injection n'a pas mis en évidence de difficultés majeures pour injecter les mélanges chargés. Seul le temps de refroidissement a été augmenté pour les mélanges composés des polymères biosourcés. Enfin, l'étude de l'homogénéité des composants injectés, réalisée par ATG, a montré une meilleure homogénéité pour les mélanges composés des polymères

biosourcés. La prochaine étape de caractérisation de ces nouveaux mélanges chargés est le déliantage par solvant du PEG.

IV.3 Etudes comparatives de différents procédés de déliantage sur l'ensemble des formulations retenues

L'étape de déliantage solvant en milieu aqueux consiste à retirer le PEG présent dans le composant. Cette étape intervient après le moulage par injection des composants et avant les étapes de déliantage thermique et de densification. Il s'agit de la première partie de l'étape de déliantage. Le reste des liants de la formulation sera dégradé par déliantage thermique à plus haute température. Le déliantage du PEG est important, en effet cela permet de créer un réseau de pores suffisant à l'intérieur du composant afin de faciliter l'évacuation du liant primaire lors du déliantage thermique. Une part très importante des défauts apparaît sur les composants lors de ces étapes de déliantage. Il s'agit également d'une partie très longue en termes de temps. Il est donc nécessaire de maîtriser au mieux cette étape afin d'obtenir des composants exploitables et ce dans un délai le plus court possible. Dans ces travaux de thèse, deux procédés différents par solvant seront étudiés : par eau et par CO_2 supercritique.

IV.3.1 Influence des cinétiques de déliantage solvant du PEG

Le déliantage par eau est le procédé classiquement utilisé dans l'industrie MIM pour retirer le PEG. Les conditions utilisées sont une eau chauffée à une température proche de la température de fusion du PEG couplée à une agitation ou une circulation d'eau [54]. Cela permet de catalyser la réaction de solubilisation du PEG dans l'eau sans générer de défauts liés à la liquéfaction du PEG dans le composant. Une étude récente [122] a montré que l'utilisation d'eau ultrasonique permet de diminuer le temps de déliantage. Cette méthode ainsi que la méthode usuelle seront étudiées dans ces travaux de thèse.

Le déliantage des composants injectés est réalisé dans un bac thermo-régulé où une agitation magnétique peut être ajoutée. Les échantillons sont pesés avant et après l'étape de déliantage. Les composants déliantés sont étuvés à 50°C pendant 12h afin d'éliminer toute humidité résiduelle et ne pas fausser les résultats lors de la pesée. Chaque essai est répété trois fois et les résultats présentés sont les moyennes de ces essais. Une analyse thermogravimétrique est effectuée sur l'échantillon issu du premier essai afin de vérifier la perte de masse des échantillons mais également que la perte de masse ne correspond qu'à celle du PEG. Des photos avant et après chaque test sont également prises afin de détecter d'éventuels défauts apparus au cours de l'essai.

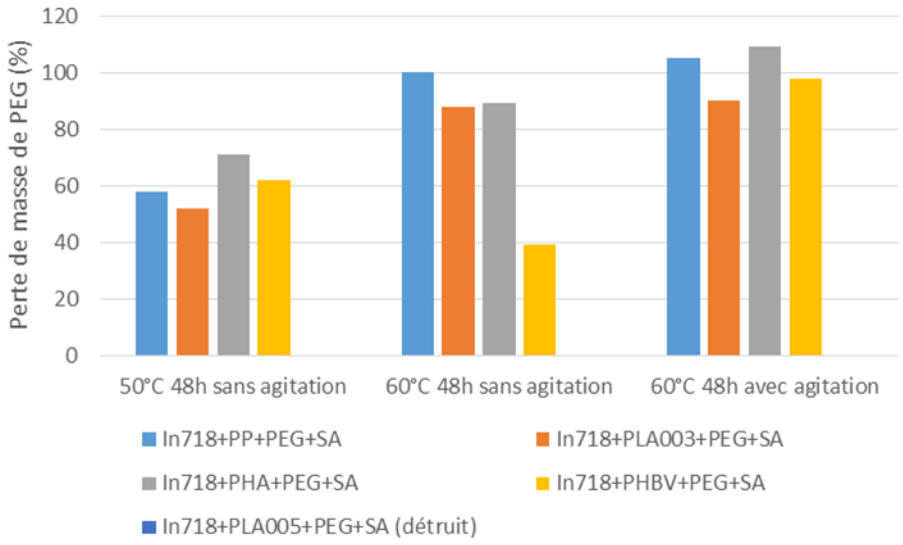


Figure IV-6. Evolution de la perte de masse de PEG en fonction des méthodologies et des conditions expérimentales lors de l'étape de déliantage par eau pour des composants injectés avec les différentes formulations.

Les différents essais dans l'eau ont été effectués à 50°C et 60°C et également avec ou sans agitation magnétique, pour déterminer l'influence de la température et de l'agitation sur le déliantage. En adéquation avec les travaux de Chen et al. [54] et les connaissances antérieures de notre équipe de recherche, la durée d'un essai est de 48h. Elle correspond à la durée d'élimination totale du PEG pour la formulation In718/PEG/PP/SA. Les différents résultats obtenus ainsi que les photos des composants avant et après déliantage ont été récapitulés aux figures IV-6 à IV-7.

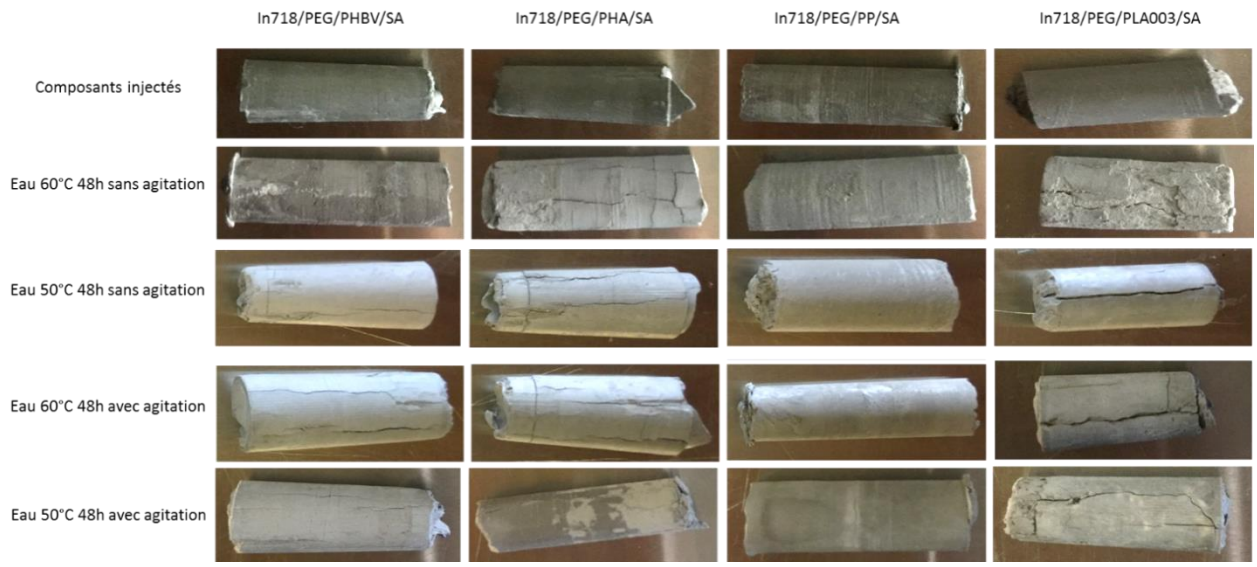


Figure IV-7. Photographies des composants injectés avec les différentes formulations de mélanges chargés après différentes étapes de déliantage par eau (effet de la température du bain et de l'agitation) pour un temps de cycle de 48h.

Tout d'abord, il est important de noter que l'utilisation du PLA005 comme liant primaire conduit à une destruction du composant. Une étude de déliantage, réalisée sur le PLA005 seul ainsi que sur le liant PEG/PLA005 a montré que le PLA005 n'est pas soluble dans l'eau durant cette période de temps et à cette température. Cette destruction du composant est probablement causée soit par une trop grande perte de propriétés mécaniques du PLA005 avec l'ajout du PEG ou dans l'eau, soit par une meilleure affinité du PLA005 avec le PEG conduisant à des inclusions trop petites de PLA005 dans le PEG et ne permettant pas de créer un squelette de PLA suffisamment important, diminuant ainsi les propriétés mécaniques du composant.

Les résultats obtenus avec les autres formulations, figure IV-6, montrent une augmentation du pourcentage de PEG perdu avec l'augmentation de la température, mais également avec l'agitation magnétique. Les différences entre les formulations sont faibles, de l'ordre de 10%. Toutefois, l'apparence des échantillons varie. En effet, si l'échantillon à base de polypropylène ne montre aucune détérioration, les composants avec du PHA ou du PHBV possèdent des fissures plus ou moins importantes suivant le mode de déliantage subi. Enfin, le mélange à base de PLA003 montre une nette détérioration. L'utilisation d'une agitation magnétique semble engendrer de plus importantes fissurations, tout comme l'augmentation de la température.

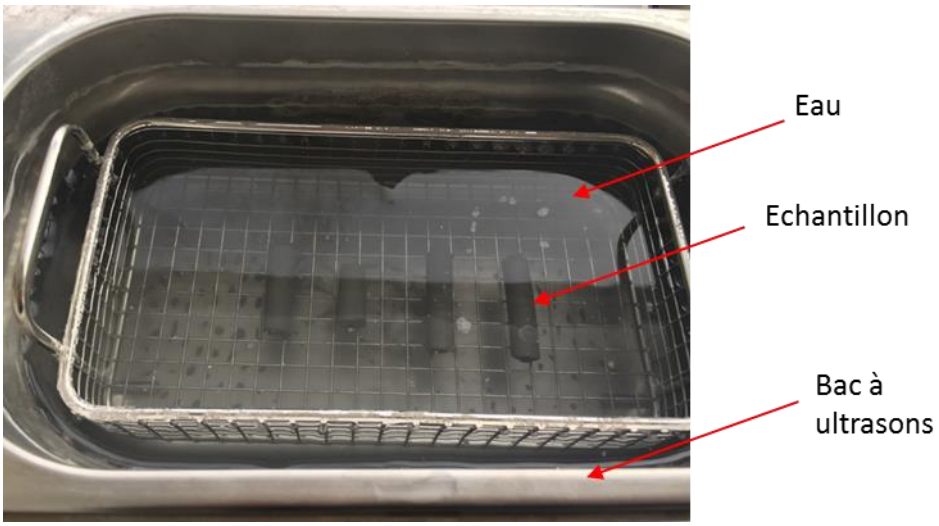


Figure IV-8. Photographie du bain à ultrasons utilisé pour l'étape de déliantage par eau ultrasonique.

IV.3.2 Apport des ultrasons dans le déliantage par solvant

Des essais dans de l'eau ultrasonique ont été réalisés à 50°C et 60°C pendant 4h et 6h en adéquation avec les travaux de Shbeh et al. [122]. Pour cela, les échantillons ont été placés dans un bac à ultrasons présenté à la figure IV-8. L'extraction du PEG par l'utilisation d'eau ultrasonique a été réalisée dans un bac à ultrasons

d'une puissance de 50W et générant des ultrasons de fréquence 35 KHz. Les résultats obtenus ainsi que les photos des échantillons après le déliantage sont présentés à la figure IV-9 et au tableau IV-4.

Mélange	In718/PEG/PHBV/SA	In718/PEG/PP/SA	In718/PEG/PLA003/SA	In718/PEG/PHA/SA
Perte de masse de PEG (%)	142	127	143	281

Tableau IV-4. Perte de masse de PEG après l'étape de déliantage par eau ultrasonique pour des composants injectés avec les différentes formulations de mélanges chargés.

Les résultats donnent des pertes de masse de PEG supérieures à la quantité théorique de PEG présente dans l'échantillon. Les photos des échantillons montrent une très forte dégradation des échantillons avec l'apparition de fissures et de cratères, provoquant une perte de forme des échantillons. L'échantillon réalisé avec le mélange possédant du PP ne montre pas de défauts apparents, toutefois la perte de masse mesurée est similaire à celle des autres mélanges. Ces pertes de masse importantes sont dues à une perte de poudre d'Inconel 718. En effet, lors de l'activation des ultrasons une nappe sombre s'échappe des échantillons. De plus, une analyse thermogravimétrique montre qu'une quantité de PEG et de liant est encore présente dans l'échantillon après le déliantage. Ces résultats différents des travaux de Shbeh et al. [122] peuvent être expliqués par l'utilisation de mélanges chargés différents. En effet, un mélange de PMMA et de PEG est utilisé par Shbeh et al. Le PMMA étant de plus un polymère très rigide comparé à ceux utilisés dans ces travaux, il permet probablement une meilleure cohésion des échantillons. De plus, le PEG utilisé dans les travaux de Shbeh et al. [122] possède une masse molaire plus faible, ce qui a pour effet de faciliter la solubilisation du PEG dans l'eau. Enfin, la fréquence des ultrasons ainsi que la puissance des bacs utilisés sont différentes, ce qui peut expliquer un déliantage plus agressif dans notre cas. L'utilisation de l'eau ultrasonique a été abandonnée dans la suite de ces travaux.

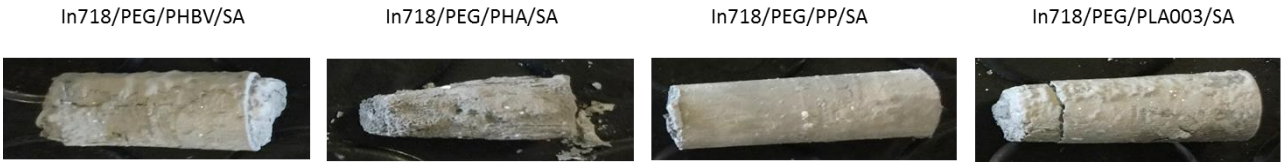


Figure IV-9. Photographies des échantillons après l'étape de déliantage par eau ultrasonique pour des composants injectés avec les différentes formulations de mélanges chargés.

IV.3.3 Conclusions sur le déliantage par eau

Les essais réalisés ont permis de montrer que l'apport des ultrasons n'était pas viable pour ces formulations, car ils provoquent d'importantes dégradations des composants. De plus, la formulation composée de PLA005 s'est avérée inapte au déliantage par eau, provoquant la destruction de l'échantillon. Enfin, la formulation composée de PP a montré les meilleurs résultats en termes de vitesse d'extraction du PEG mais

également de qualité du composant après déliantage. Les formulations contenant du PHA ou du PHBV ont engendré une fissuration des composants. La formulation composée de PLA003 a montré d'importantes dégradations de l'échantillon. Des essais utilisant du CO_2 à l'état supercritique comme solvant à la place de l'eau seront menés dans le paragraphe suivant, afin de diminuer la durée de l'étape de déliantage mais également d'améliorer la qualité des composants déliantés.

IV.3.4 Déliantage du PEG par fluide supercritique

IV.3.4.a Présentation de l'équipement

L'équipement de déliantage par fluide supercritique utilisé est un réacteur SF2.2 fabriqué par Separex (Champigneulles, France) spécialement développé dans le cadre du projet Mifhysto. Il permet d'atteindre une pression maximale de 70 MPa et une température maximale de 250°C. Il est présenté à la figure IV-10. Le schéma de fonctionnement est illustré à la figure IV-11. Le CO_2 est à l'état gazeux à la sortie de la bouteille (1) via l'utilisation d'une valve régulatrice (2). Il est ensuite refroidi dans un échangeur thermique afin d'atteindre l'état liquide (3). Une pompe (4) permet ensuite de faire circuler le CO_2 et de l'acheminer dans une unité chauffante (5). Elle permet ainsi d'obtenir le CO_2 à l'état supercritique via l'augmentation de la température et de la pression. Le fluide supercritique est alors introduit dans le réacteur (6) qui contient les composants à délianter (7). Le réacteur est contrôlé en température et en pression par un thermocouple et un manomètre respectivement. Le CO_2 est ensuite séparé des composés qu'il contient dans un séparateur (9), avant d'être refroidi et dirigé vers une ligne de recyclage.

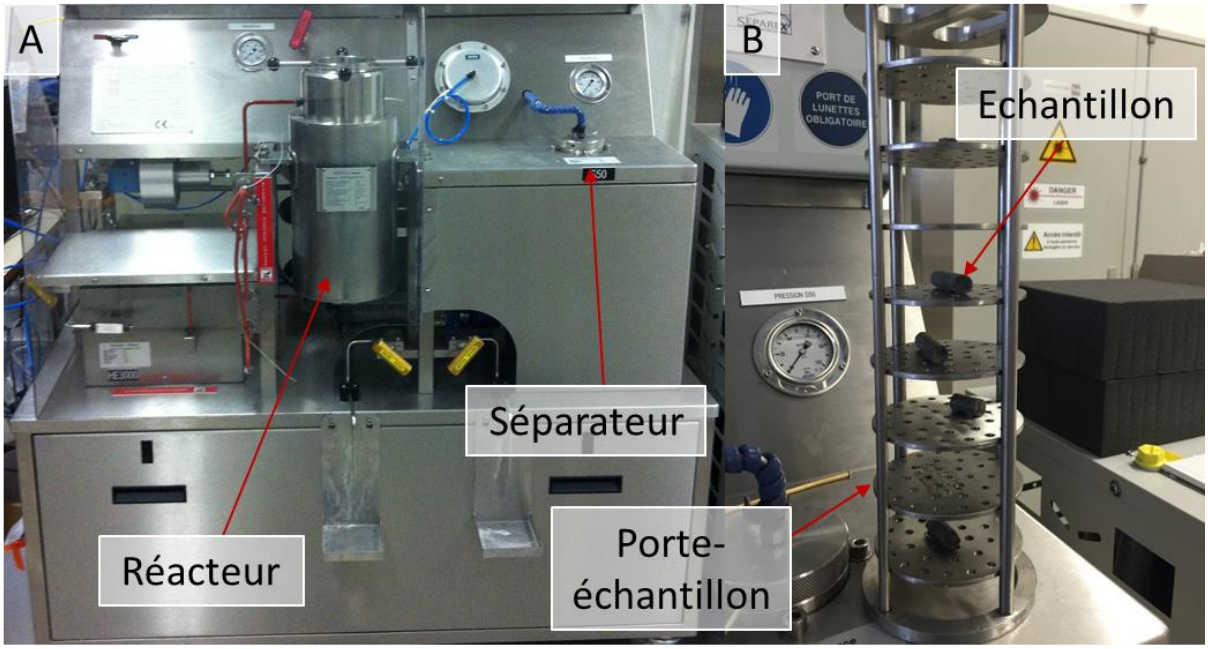


Figure IV-10. Photographies de l'équipement de déliantage supercritique (A) et du porte échantillon (B).

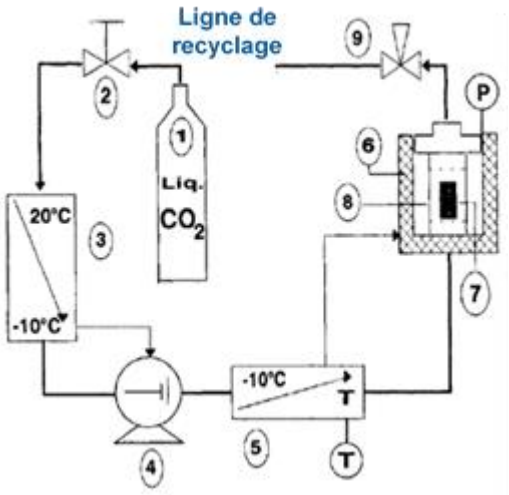


Figure IV-11. Schéma descriptif du fonctionnement de l'équipement de déliantage supercritique.

IV.3.4.b Protocole opératoire

Le protocole opératoire pour réaliser un essai de déliantage par CO_2 supercritique est le suivant : tout d'abord le réacteur est chauffé à la température désirée et le séparateur à 70°C. Une fois ces températures atteintes, les échantillons sont placés dans le réacteur. Ensuite la pompe provoque la circulation du CO_2, qui remplit le réacteur et permet également le recyclage du CO_2. Des rampes de montée et descente en pression permettent de minimiser l'effet des changements brutaux de pression sur les échantillons. La montée en pression s'effectue à une vitesse de 1 MPa/min. La descente en pression est réalisée en deux parties. Jusqu'à 90 MPa, la baisse de pression est réalisée à 1 MPa/min et de 90 MPa à la pression atmosphérique, à 0,15 MPa/min. Une fois la pression redescendue à la pression atmosphérique, les échantillons sont extraits du réacteur afin qu'ils ne subissent pas de dégâts liés à la température de test. Les essais ont été répétés trois fois pour chaque type d'échantillon et chaque condition d'essais.

IV.3.4.c DSC du PEG sous condition supercritique

Une détermination de la température de fusion du PEG dans les conditions subies lors du déliantage par CO_2 supercritique a été réalisée par la société Setaram. L'essai a été réalisé à 40 MPa sous atmosphère de CO_2 à une vitesse de chauffe de 1°C/min. La courbe DSC de l'échantillon ainsi obtenue est illustrée à la figure IV-12. Le signal est fortement bruité mais la température de fusion est détectable à 35,4°C. Cette valeur est inférieure à la température observée pour le PEG à la pression atmosphérique (67°C). Compte tenu des conditions de passage à l'état supercritique du CO_2, cela montre que le PEG sera à l'état liquide contrairement au déliantage par eau où le PEG reste à l'état solide.

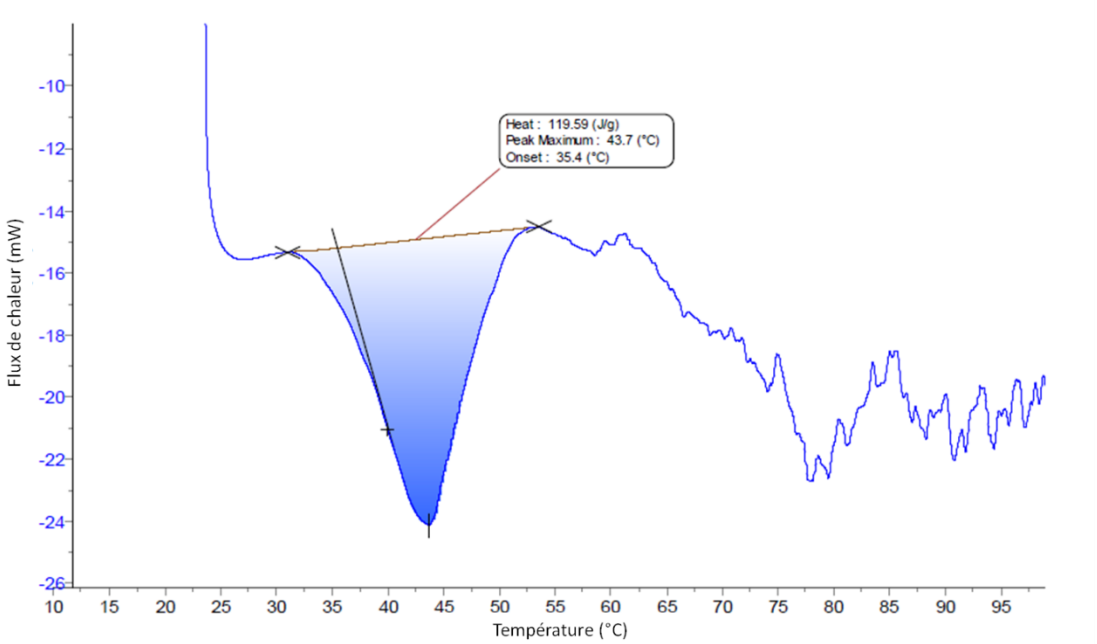


Figure IV-12. Courbe DSC du PEG20K à 400 bars sous CO_2.

IV.3.4.d Détermination des conditions optimales d'extraction du PEG des liants

L'utilisation de CO_2 supercritique comme solvant est relativement nouvelle dans le procédé MIM, et seuls les travaux de Federzoni et al. [43] ont étudié son utilisation pour éliminer le PEG. Une étude similaire, dans sa construction, a été effectuée dans ces travaux. Tout d'abord, des échantillons de polymères purs ont été testés, afin de vérifier leur compatibilité avec ce procédé. Ces tests ont été réalisés dans des conditions proches de celles utilisées par Federzoni et al. [43], c'est-à-dire 70°C, 30 MPa et durant 4h. Les résultats n'ont montré aucune perte de masse pour les polymères utilisés comme liant primaire, tandis que le PEG a disparu entièrement. Ces résultats montrent que l'extraction du PEG par voie supercritique peut être réalisée sans supprimer les différents liants primaires. Cela valide l'utilisation de ce procédé pour les matériaux utilisés lors de ces travaux.

Une deuxième phase de tests a été réalisée sur des échantillons composés uniquement de liant, c'est-à-dire de 55% de PEG, de 40% de liant primaire et de 5% de SA, afin de valider l'utilisation des liants et déterminer les conditions optimales d'élimination du PEG. La pression et la température sont les deux paramètres pouvant être modifiés sur l'équipement afin d'optimiser le déliantage. Afin de déterminer l'influence de chaque paramètre, plusieurs essais ont été effectués avec une montée progressive de la température et de la pression. Les résultats observés ainsi que les conditions employées sont décrits aux tableaux IV-5 et IV-6. Les essais ont été réalisés pendant une durée de 4h, cette durée a été choisie afin de pouvoir réaliser les essais sur une journée.

IV.3.4.e Influence de la pression

Les essais ont été effectués à quatre pressions différentes, de 10 MPa à 40 MPa, à une température de 70°C durant 4h. Les pertes de masse de PEG (%) pour les différentes formulations sont présentées au tableau IV-5. Ces résultats montrent une faible dépendance à la pression, avec une légère amélioration de la quantité de PEG éliminée avec l'augmentation de la pression.

Pression (MPa)	PEG/PP/SA	PEG/PLA003/SA	PEG/PLA005/SA	PEG/PHA/SA	PEG/PHBV/SA
10	32,1 %	2,4 %	1,9 %	5,9 %	6,8 %
20	35,3 %	2,7 %	2,4 %	6,1 %	7,3 %
30	40,6 %	6,4 %	3,2 %	6,6 %	8,1 %
40	42 %	7,6 %	4,4 %	7,2 %	9,4 %

Tableau IV-5. Evolution de la perte de masse de PEG (%) pour les différentes formulations après déliantage par CO_2 supercritique à différentes pressions.

IV.3.4.f Influence de la température

Les essais ont été effectués à six températures différentes, de 50°C à 150°C, à une pression de 40 MPa durant 4h. Les pertes de masse de PEG (%) pour les différentes formulations sont récapitulées au tableau IV-6. Ces résultats montrent une augmentation de la quantité de PEG éliminée avec l'augmentation de la température. Les essais réalisés à 150°C ont montré une élimination presque totale du PEG pour la formulation contenant du PP et une perte importante pour la formulation à base de PHBV. La température limite de déliantage est de 120°C pour le liant contenant du PHA et de 80°C pour les liants contenant du PLA. La perte de masse constatée à ces températures pour ces échantillons nécessite la réalisation de tests de plus longue durée afin d'éliminer totalement le PEG. Ces tests seront présentés dans le paragraphe suivant, sur les composants réalisés en mélanges chargés.

Température	PEG/PP/SA	PEG/PLA003/SA	PEG/PLA005/SA	PEG/PHA/SA	PEG/PHBV/SA
50°C	19,8 %	5,2 %	2,6 %	7 %	2,4 %
60°C	40,1 %	6,6 %	4,3 %	7,6 %	8,5 %
70°C	40,6 %	6,4 %	4,4 %	7,5 %	8,8 %
80°C	40,8 %	9,3 %	10, 7 %	7,8 %	9,4 %
120°C	50 %	/	/	26,9 %	32,1 %
150°C	98,4 %	/	/	/	81,8 %

Tableau IV-6. Evolution de la perte de masse de PEG(%) pour les différentes formulations après déliantage par CO_2 supercritique à différentes températures.

IV.3.4.g Application au déliantage des feedstocks

Une fois les paramètres de température et de pression optimisés pour chaque formulation de liant, des essais ont été réalisés sur des composants injectés de mélanges chargés en poudre d'Inconel 718, cela afin de confirmer les résultats obtenus sur les liants mais également pour valider l'état des composants après déliantage. Les résultats obtenus pour ces essais réalisés à 40 MPa pendant 4h sont donnés au tableau IV-7. L'état des composants après le cycle de déliantage est illustré à la figure IV-13 par des photographies des composants.

Formulation	In718/PEG/PP/ SA	In718/PEG/PLA003/ SA	In718/PEG/PLA005/ SA	In718/PEG/PHA/ SA	In718/PEG/PHBV/ SA
40°C	24,8 %	5,8 %	7,8 %	6,9 %	2,1 %
80°C	24,1 %	9,4 %	10,8 %	7 %	9,7 %
120°C	29,9 %	/	/	25,1 %	30,3 %
150°C	97,4 %	/	/	/	82,1 %

Tableau IV-7. Evolution de la perte de masse de PEG (%) pour les différentes formulations de mélanges chargés après déliantage par CO_2 supercritique à différentes températures.

Les résultats de perte de masse du PEG obtenus pour les mélanges chargés sont similaires à ceux obtenus pour les liants seuls. Cela montre que l'ajout de poudre ne perturbe pas l'extraction du PEG par le CO_2. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser les essais d'optimisation spécifiquement sur les composants obtenus à partir des mélanges chargés, ce qui permet d'économiser de la matière. Des essais ont été réalisés pendant 8h sur les mélanges contenant du PLA003, PLA005 et PHA afin d'obtenir un déliantage total du PEG. Ces essais ont permis de doubler la perte de masse obtenue après 4h. Enfin, les échantillons ne possèdent aucune dégradation ou fissuration apparente après déliantage. Des photographies d'échantillons des différentes formulations après un cycle de déliantage supercritique sont illustrées à la figure IV-13.

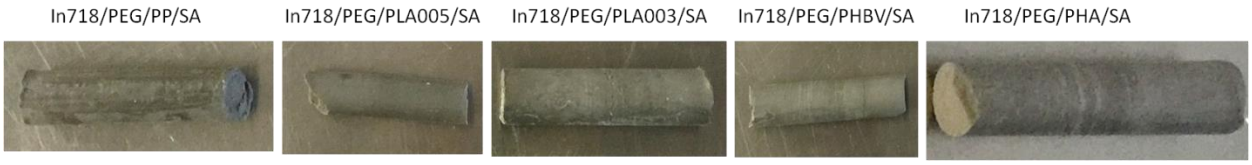


Figure IV-13 Photographies d'échantillons des différents mélanges chargés après un cycle de 4h à 400°C et 80°C de déliantage supercritique.

IV.3.4.h Conclusion

Les essais de déliantage par CO_2 à l'état supercritique effectués sur les différentes formulations de mélanges chargés ont permis de montrer que ce procédé innovant est compatible avec le procédé MIM et l'extraction du PEG. De plus, toutes les formulations sont compatibles, même celle composée de PLA005. Les formulations contenant du PP et du PHBV sont les plus favorables à l'extraction du PEG. Enfin, les échantillons ne possèdent aucune dégradation ou fissuration apparente après déliantage quelle que soit la formulation utilisée.

IV.3.5 Conclusions sur l'étape de déliantage du PEG par solvant

L'étape d'élimination du PEG des composants est une étape importante de longue durée et où des défauts peuvent apparaître. Les essais réalisés en utilisant l'eau comme solvant ont confirmé cela avec un temps de déliantage de 48h minimum et l'apparition de fissures sur certaines formulations. Les essais effectués en utilisant le CO_2 à l'état supercritique comme solvant ont permis de diminuer drastiquement le temps de déliantage, diminution de 800% pour la formulation contenant du PP, tout en ne créant aucun défaut apparent. De plus, le procédé supercritique est adapté à toutes les formulations testées contrairement au procédé par eau où la formulation à base de PLA005 s'est révélée incompatible, provoquant la destruction du composant. Enfin, l'utilisation d'eau ultrasonique a provoqué d'importants dommages aux composants, éliminant le choix de ce procédé.

IV.4 Déliantage thermique du liant primaire / Frittage des composants

La dernière étape du procédé de fabrication de moulage par injection de poudres métalliques permet de réaliser le déliantage thermique du liant primaire ainsi que la densification du composant. Ces deux étapes sont réalisées à la suite afin de limiter les manipulations des composants totalement déliantés devenus très fragiles, mais également de diminuer le temps de cycle ainsi que la consommation d'énergie. Ainsi, le déliantage thermique est réalisé au début du cycle de frittage, par un palier à la température de dégradation du liant primaire. Les échantillons étudiés correspondent à des échantillons préalablement déliantés par solvant aux conditions optimales, soit dans de l'eau agitée à 60°C pendant 48h, soit par du CO_2 à l'état supercritique, suivant le procédé supporté par les différentes formulations et ce, afin d'éliminer le PEG et créer le réseau de pores nécessaire à l'extraction du liant primaire.

IV.4.1 Présentation de l'équipement

L'équipement utilisé pour l'étape de déliantage thermique/densification est un analyseur Setaram Setsys Evolution 2400. Il peut être configuré en tant que dilatomètre vertical avec modulation de la charge verticale appliquée (figure IV-14A) couplé avec l'utilisation de différents palpeurs pour réaliser par exemple des essais de compression, de flexion trois points… Les essais effectués dans ces travaux ont été uniquement réalisés en configuration dilatométrie verticale sans charge supplémentaire. Dans cette configuration, un palpeur de compression (1) vient en appui sur l'échantillon pré délianté (2) à densifier positionné sur le porte échantillon (3) et maintenu dans le four grâce à un tube porte échantillon (4) (figure IV-14B). L'équipement permet de contrôler la pression appliquée par le palpeur sur l'échantillon. La température maximale est de 1600°C dans la configuration avec des portes échantillons et palpeur en alumine. L'atmosphère de frittage peut être contrôlée via l'utilisation d'un débitmètre massique et le choix de la ligne de gaz. Un système de pompe à vide primaire et/ou secondaire permet également de purger l'enceinte du four pour éliminer ou réduire le taux d'éléments polluants comme l'oxygène ou l'azote.

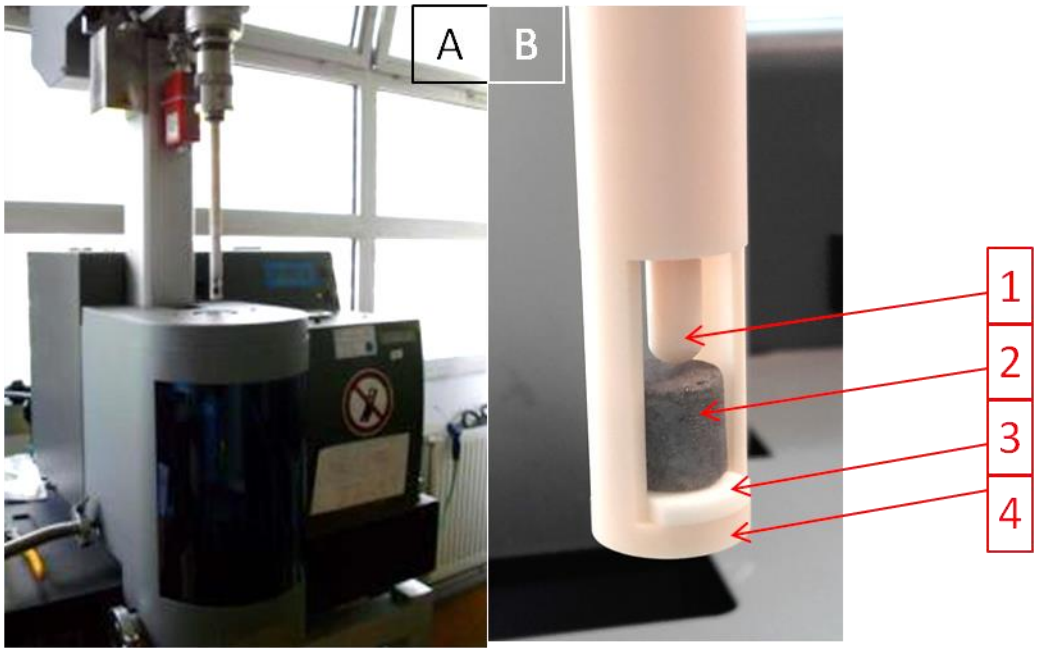


Figure IV-14. Photographies de l'analyseur setsys evolution en configuration DMA (A) et des portes échantillons (B)(4), du support échantillon (B)(3), de l'échantillon (B)(2) et du palpeur (B)(1).

IV.4.2 Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés pour l'étude de l'étape de densification sont les cylindres pré déliantés utilisés lors des étapes précédentes du procédé. Les échantillons sont maintenus dans un gabarit et découpés à l'aide d'une lame dans les cylindres injectés puis sont déliantés, afin d'assurer le respect des cotes et le maintien du parallélisme entre les faces. Il s'agit d'éprouvettes cylindriques de longueur 10 mm et de diamètre 10 mm. La longueur des cylindres est mesurée avec le palpeur du dilatomètre. La précision des essais de dilatométrie est alors considérée comme égale à un pourcent. Les échantillons étudiés ont été premièrement déliantés, soit dans l'eau agitée à 60°C pendant 48h, soit par CO_2 supercritique, afin d'éliminer le PEG et ainsi créer le réseau de pores nécessaire à l'extraction du liant primaire. Le déliantage thermique est effectué en première étape du cycle de densification afin d'éviter une manipulation des composants complètement déliantés devenus trop fragiles.

IV.4.3 Description de la méthode

Les cycles de déliantage/densification utilisés sont décrits à la figure IV-15. Un cycle de déliantage/densification est propre à chaque formulation compte tenu de leurs propriétés différentes liées à la température de dégradation du liant primaire utilisé qui possède la plus haute température de la formulation. Ils sont composés de deux parties distinctes: le déliantage thermique du liant primaire et l'étape de frittage du composant liée à la nuance de poudre métallique étudiée. La première phase de montée en température est lente et possède des paliers d'une heure permettant d'évacuer les différents polymères par

pyrolyse à leur température de dégradation. Une rampe lente ainsi qu'un palier sont nécessaires afin de limiter les risques de déformation du composant étudié. En effet, une rampe trop rapide génère des contraintes importantes à l'intérieur du composant, pouvant mener à des gonflements ou des fissures du composant. Ensuite, une fois le dernier palier nécessaire à l'élimination des polymères franchi, une rampe plus rapide peut être suivie, afin de limiter la durée de l'étape de frittage. Des rampes de 2°C/min et 5°C/min pour les deux cycles ont été choisies en corrélation avec les travaux précédemment effectués au sein de notre thématique de recherche dans le cadre des travaux de thèse de P.Tourneroche [3] sur le MIM d'Inconel. La température de frittage est de 1290°C, avec un temps de maintien de 3h. Elle a été choisie en adéquation avec les travaux de Özgün [8].

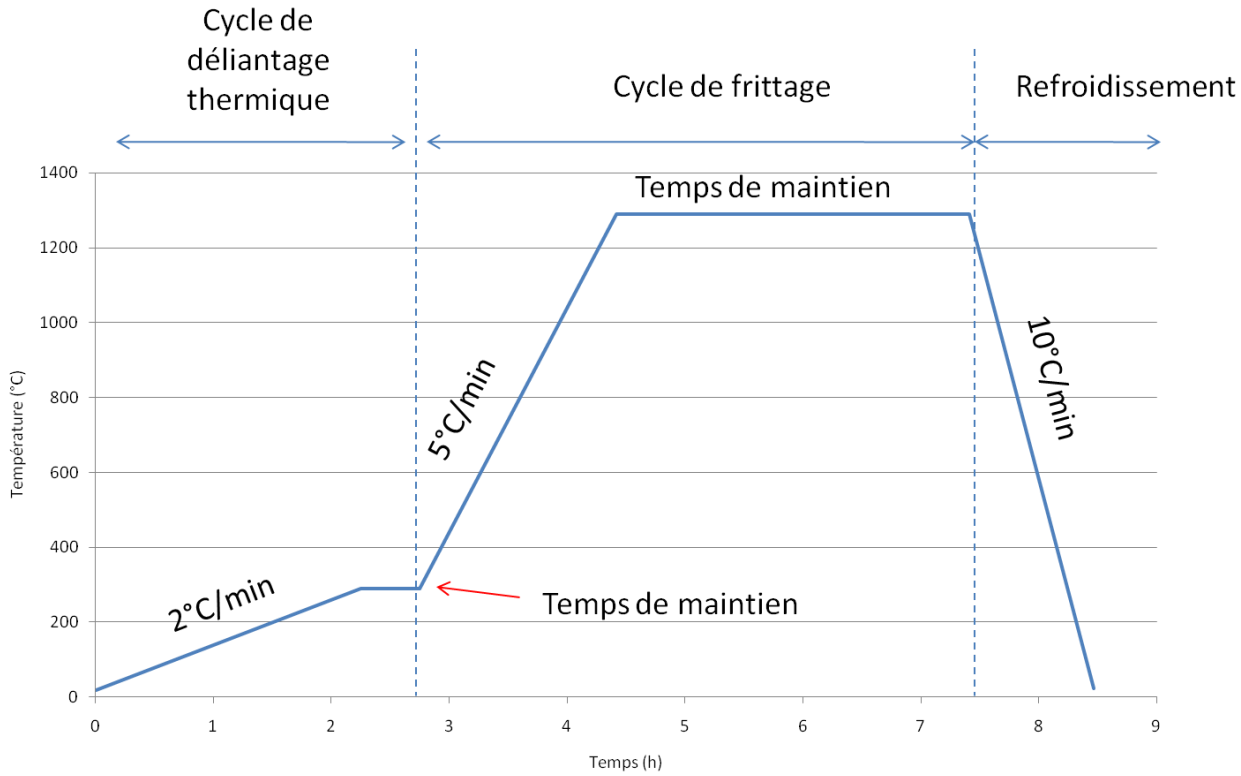


Figure IV-15. Schéma descriptif du cycle complet de déliantage/frittage.

Formulations	In718/PP	In718/PLA003	In718/PLA005	In718/PHA	In718/PHBV
Température du palier de déliantage	325 °C	252°C	290°C	218°C	235°C

Tableau IV-8. Tableau récapitulatif des températures des paliers de déliantage pour les différentes formulations de mélanges chargés.

Le dilatomètre étant à axe vertical, le palpeur vient en appui sur la partie supérieure du cylindre. Il est nécessaire d'être attentif à la pression exercée par le palpeur afin de prévenir une éventuelle déformation du composant. Pour cela, l'équipement est paramétrable en charge du palpeur (exprimée en grammes), réglable directement dans l'interface logicielle. La charge est réduite à la valeur la plus faible possible, mais doit posséder une charge suffisamment grande afin d'assurer un contact permanent avec le composant.

L'étape la plus délicate du processus hybride déliantage thermique/densification est la première partie. En effet, à cet instant, les polymères encore présents dans le composant sont chauffés rendant le composant ductile et par conséquent très sensible à la pression exercée par le palpeur.

Au début du cycle, la charge du palpeur est réglée à 0 afin de limiter l'enfoncement, seul le poids propre du palpeur est exercé sur l'échantillon lors de l'essai. Une fois le premier palier terminé, le composant est entièrement délianté et ne contient plus de polymères ce qui le rend rigide mais encore fragile, la charge du palpeur passe alors à 1 gramme pour conserver le contact avec le composant sans risquer de le détruire.

L'atmosphère de frittage permet d'éviter une pollution du composant (oxydation, carburation, nitruration…). Pour cela, une atmosphère d'argon à 900 mbar est utilisée dans ces travaux. L'utilisation d'une atmosphère nécessite des étapes préalables de gestion et de régulation afin d'obtenir la plus grande pureté de l'atmosphère. Cela consiste en une évacuation totale de l'air contenu dans l'enceinte de densification, puis d'une alternance de phases de mise sous vide/balayage d'argon. Le déliantage est réalisé sous balayage d'argon pour deux raisons :

- Prévenir la pénétration d'air dans le système en cas de légère fuite,

- Assurer un flux de gaz constant couplé à un pompage de l'atmosphère afin d'évacuer le polymère résiduel qui risque d'encrasser l'équipement et de s'accumuler sur l'échantillon.

La pression d'argon est adaptée durant le cycle, afin d'optimiser la consommation en argon tout en assurant la bonne qualité de l'atmosphère.

IV.5 Résultats

Les essais de déliantage/frittage ont été réalisés uniquement sur les composants ayant subi un déliantage par eau agitée à 60°C pendant 48h ou par un déliantage supercritique de 4h à 150°C et 40 MPa. Les formulations ne supportant pas un des deux cycles de déliantage n'ont pas pu être testées. Toutefois, suite à des essais préliminaires, il a été remarqué que les formulations à base de PLA, PHA ou PHBV ne supportent pas une élimination incomplète du PEG. Ce phénomène est illustré à la figure IV-16. Il peut s'expliquer par la taille des inclusions des liants primaires dans le PEG, comme montré dans le chapitre II. En effet, seule la formulation contenant du PP supporte une élimination incomplète du PEG, il s'agit également de la seule

formulation possédant une séparation macroscopique avec le PEG. Les essais effectués sont récapitulés au tableau IV-9. Il est important de remarquer que la formulation contenant du PHA ne supporte aucun déliantage thermique, quelle que soit la quantité résiduelle de PEG.

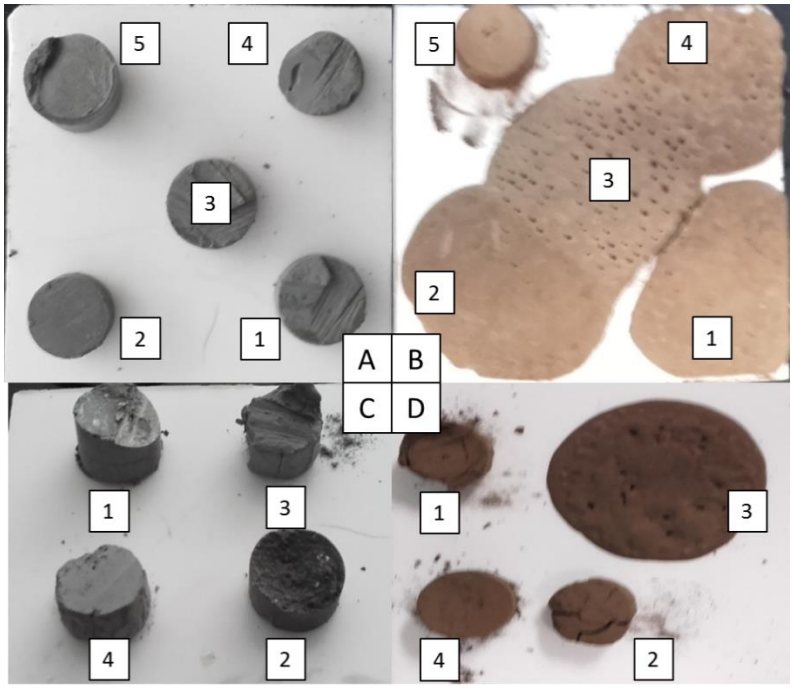


Figure IV-16. Photographies de composants injectés avant déliantage thermique (A) avec une élimination partielle du PEG (20 % de PEG éliminé) et (C) avec une élimination complète du PEG et après déliantage thermique (B) et (D) respectivement. La dénomination des échantillons est la suivante : 1) In718/PLA005/PEG/SA. 2) In718/PLA003/PEG/SA. 3) In718/PHA/PEG/SA. 4) In718/PHBV/PEG/SA. 5) In718/PP/PEG/SA

Formulations	**In718/PEG/PP/SA**	**In718/PEG/PLA003/SA**	**In718/PEG/PHBV/SA**	**In718/PEG/PP/SA**
Echantillons	1	2	3	4
Déliantage	Eau agitée 60°C 48h	Eau agitée 60°C 48h	Eau agitée 60°C 48h	CO_2 400 bars 150°C 4h

Tableau IV-9. Tableau récapitulatif des différents échantillons qui seront analysés par MEB.

IV.5.1 Dilatométrie

Les essais de densification ont été réalisés dans l'analyseur Setaram. Il permet d'obtenir la courbe d'évolution du retrait en fonction de la température de l'échantillon au cours de la densification. Les courbes obtenues pour les échantillons définis au tableau IV-9 sont représentées à la figure IV-17. Ces courbes permettent de déterminer le retrait obtenu après densification. A partir du retrait, et en utilisant la relation IV-1, une densité relative peut être déterminée. Les résultats de densité relative sont donnés au tableau IV-10. Les valeurs de densité obtenues via cette méthode peuvent être influencées par un affaissement de l'échantillon sous le poids du palpeur générant un déplacement plus important localement. Ce phénomène peut expliquer la densité supérieure à 100 % calculée pour l'échantillon 4.

$$d_{relative} = \frac{taux\ de\ charge\ volumique}{(1 - retrait)^3}$$

Équation IV-1. Relation de la densité relative en fonction du retrait.

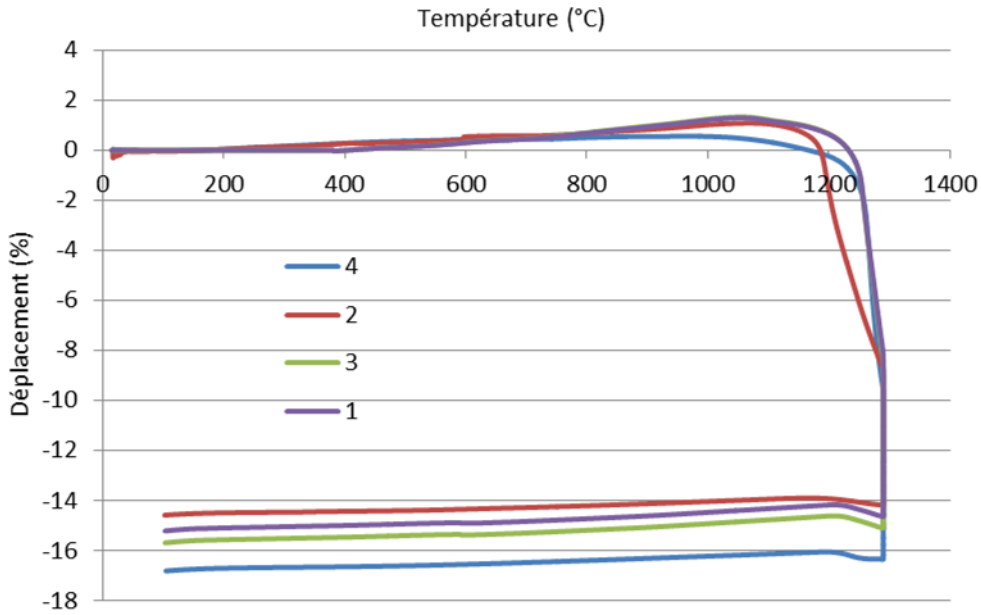


Figure IV-17. Courbes de dilatométrie obtenues pour les différents échantillons répertoriés au tableau IV-9.

IV.5.2 Comparaison des densités finales en fonction de la formulation

Les mesures de densité ont été effectuées avec le pycnomètre hélium décrit dans le chapitre II. Les échantillons sont testés après le cycle de frittage. Les résultats obtenus sont récapitulés au tableau IV-10. Ces résultats montrent des densités faibles pour les échantillons 2 et 4. Les résultats sont proches de ceux déterminés par dilatométrie. La différence importante obtenue pour l'échantillon 4 peut s'expliquer par un affaissement de l'échantillon sous la force appliquée par le palpeur.

Echantillons	**1**	**2**	**3**	**4**
Densité relative déterminée à l'aide de l'équation IV-1	98,3 %	94,3 %	99,3 %	101,2 %
Densité par pycnométrie	98,7 %	94 %	99,7 %	95,9 %

Tableau IV-10. Tableau récapitulatif de la densité obtenue pour chaque échantillon.

IV.5.3 Dureté

IV.5.3.a Présentation de la méthode

La mesure de dureté est une méthode simple et rapide pour caractériser les propriétés d'un échantillon en Inconel. En effet, l'Inconel est un superalliage possédant une grande dureté. La méthode employée ici est la méthode de Vickers. La mesure est réalisée par l'enfoncement d'une pointe pyramidale en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136°. La forme ainsi que la force appliquée et sa durée sont normalisées, elle est ici de 1 HV. L'empreinte ayant la forme d'un carré, la mesure des deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique permet, via l'utilisation de l'équation IV-2, d'estimer la valeur de la dureté Vickers HV de l'échantillon au moyen de la relation :

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136°}{2}\right)}{g \frac{(d_1 + d_2)}{2}}$$

Equation IV-2. Formule permettant de déterminer la dureté Vickers, g correspondant à l'accélération de la pesanteur.

IV.5.3.b Résultats

Les résultats obtenus pour les différents échantillons analysés sont disponibles au tableau IV-11. Les essais ont été répétés cinq fois en allant de l'extérieur à l'intérieur de l'échantillon. L'écart type présenté donne une répartition de l'homogénéité du frittage. Les valeurs de dureté pour les échantillons n°1 et n°3 correspondent à celles obtenus théoriquement pour de l'Inconel 718 n'ayant subi aucun traitement thermique, c'est-à-dire 250 HV [123]. Les échantillons n°2 et n°4 présentent une valeur de dureté faible ainsi qu'un écart type important. Cela s'explique par la porosité importante constatée pour ces échantillons lors des mesures de densité, ainsi que lors des microscopies effectuées. Cette porosité peut être due à un déliantage de mauvaise qualité ou à une injection non optimale.

Echantillons	**théorique**	**1**	**2**	**3**	**4**
Dureté (HV)	250	268 ± 5	212 ± 26	259 ± 9	198 ± 18

Tableau IV-11. Dureté Vickers déterminée pour les différents échantillons.

IV.5.4 Microscopie électronique à balayage

Des images ont été prises par microscopie électronique à balayage sur les quatre échantillons représentatifs (tableau IV-8). Les microscopies obtenues sont comparées à la figure IV-18. Ces microscopies montrent des zones possédant une porosité importante, ce qui est en adéquation avec les résultats de densité et de dureté obtenus précédemment.

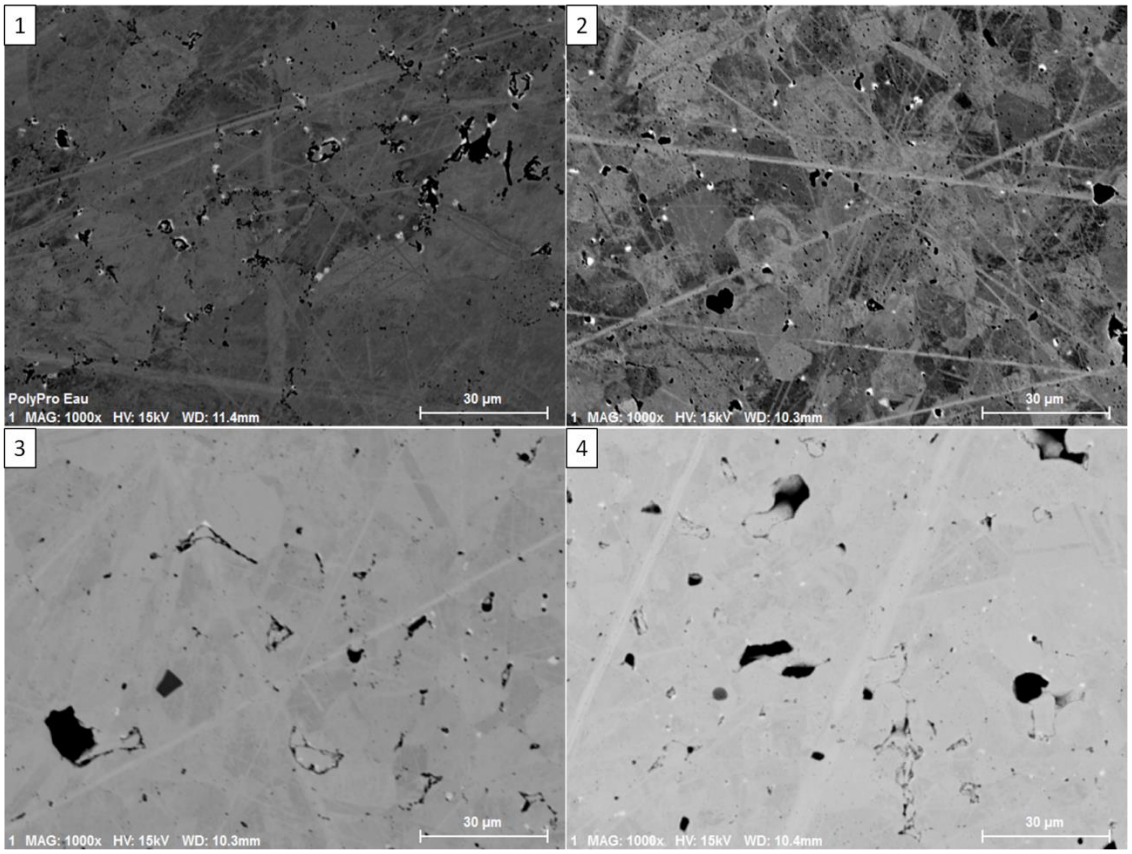


Figure IV-18. Microscopie MEB des différents échantillons définis dans le tableau IV-9.

Une analyse par sonde EDS sur les quatre échantillons (tableau IV-9) a été effectuée afin de déterminer la nature des phases ainsi que d'éventuelles pollutions présentes. Une analyse quantitative des éléments présents à différents endroits des échantillons a été également réalisée, et est disponible dans le tableau IV-12. Ces résultats montrent une plus grande quantité de titane, 1,5 %, dans l'échantillon n°1. Dans les autres échantillons, les autres éléments sont présents en quantité similaire et correspondent à la composition de la poudre initiale. Les quantités de cuivre et de titane supérieures de l'échantillon n°1 s'expliquent probablement par la zone testée plus riche en ces éléments.

	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Ta
Poudre initiale	0,32	0,24	0,68	20	0,14	17,29	0	53,2	0,02	4,87	3,24	0
Echantillon 1	0,58	0,01	1,53	18,27	0	17,42	0,22	53,87	0,42	4,88	2,8	0
Echantillon 1 écart type	0,06	0,01	0,17	0,26	0	0,3	0,13	0,45	0,08	0,56	0,08	0
Echantillon 2	0,42	0,07	1,05	18,34	0	17,23	0,31	54,17	0,23	4,78	2,86	0,53
Echantillon 2 écart type	0,06	0,03	0,06	0,27	0	0,15	0,07	0,41	0,05	0,15	0,18	0,14
Echantillon 3	0,45	0,07	1,09	18,45	0	17,38	0,28	54,26	0,33	4,77	2,84	0,07
Echantillon 3 écart type	0,04	0,03	0,02	0,03	0	0,07	0,07	0,29	0,04	0,12	0,06	0,06
Echantillon 4	0,38	0,04	1,05	18,48	0	17,49	0,31	54,08	0,27	4,76	2,88	0,24
Echantillon 4 écart type	0,02	0,02	0,03	0,13	0	0,13	0,09	0,2	0,05	0,07	0,03	0,14

Tableau IV-12. Composition chimique en masse des différents échantillons analysés par sonde EDS.

Une analyse qualitative a également été effectuée mettant en évidence le titane, le niobium et l'aluminium, qui sont des éléments constitutifs des phases durcissantes de l'Inconel 718. Les résultats sont illustrés à la

figure IV-19. Les travaux de Slama et al.[124] et de He et al.[125] ont montré que des phases γ' et γ'' précipitaient. Ces phases possèdent des propriétés durcissantes. La phase γ' est composée de $Ni_3(Ti,Al)$ tandis que la phase γ'' est constituée de Ni_3Nb [124]. Toutefois, le titane et le niobium peuvent conduire à la formation de carbure C(Ti,Nb). Ces carbures précipitent généralement aux joint de grains et diminuent la formation des phases γ' et γ'' [124], ils peuvent également créer des fractures aux joints de grains. La répartition par zone des éléments constitutifs des phases γ' et γ'' est visible à la figure IV-19. La relation entre la figure IV-18 et la figure IV-19 montre des fractures dans le matériau aux endroits riches en phase γ' et γ''. La présence de carbone dans l'échantillon n°1 est illustrée à la figure IV-20. On remarque que le carbone est plus présent au niveau des zones craquelées. Il y a donc une formation de carbure C(Ti,Nb) qui provoque la fissuration du matériau [124]. La présence de carbone dans l'échantillon est due à la composition de la poudre mais également à la dégradation des polymères lors de l'étape de déliantage thermique.

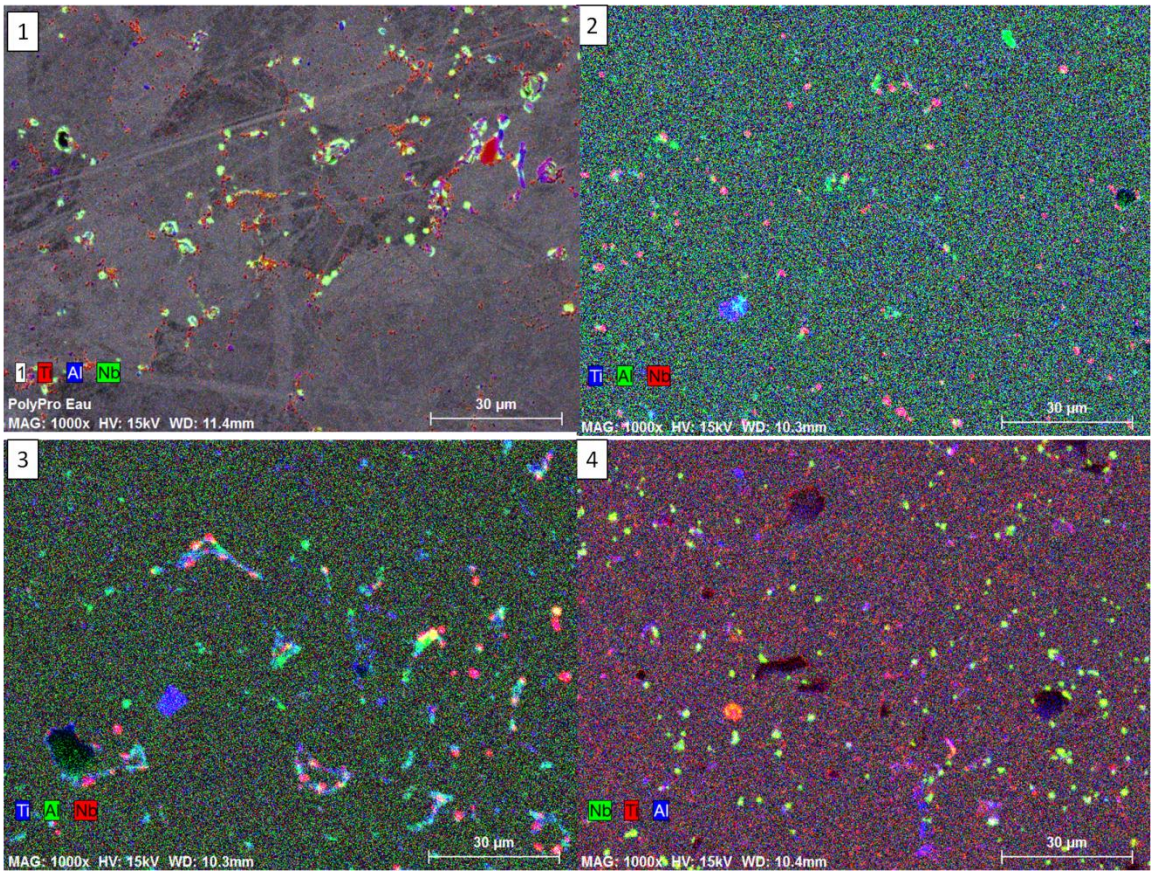


Figure IV-19. Cartographies EDS pour les différents échantillons, définis dans le tableau IV-12, où le titane, le niobium et l'aluminium sont mis en avant.

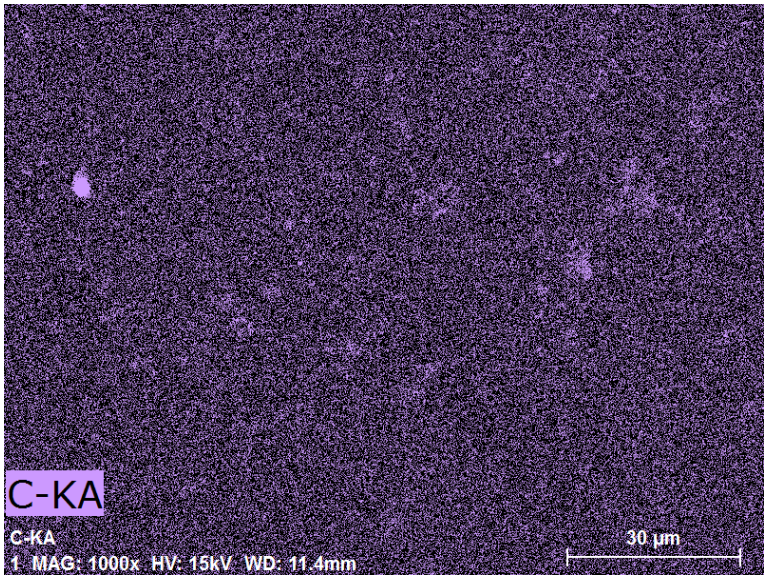


Figure IV-20. Cartographie EDS pour l'échantillon 1 où le carbone est mis en avant.

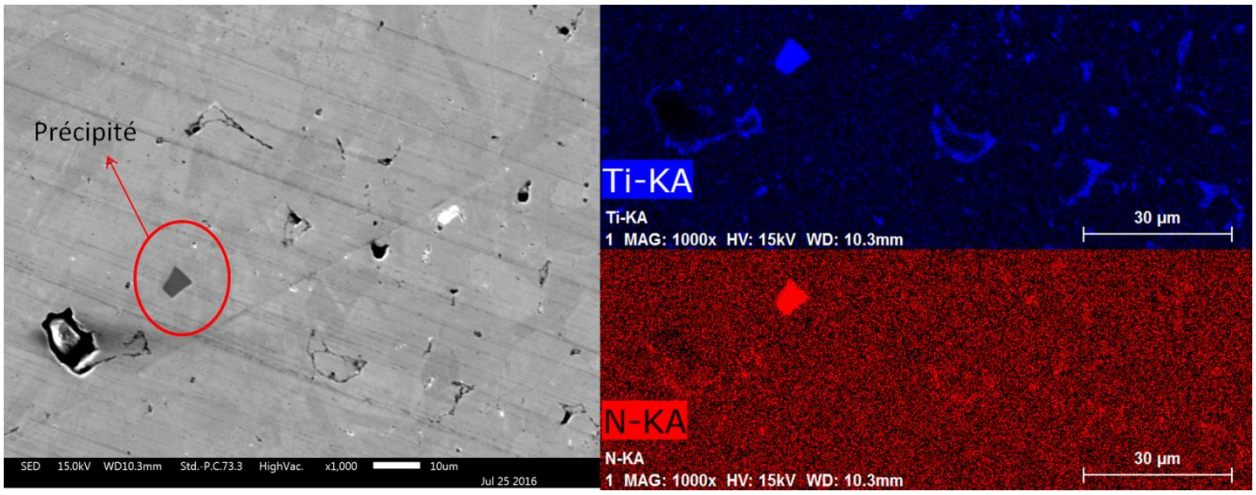


Figure IV-21. Microscopie MEB d'un précipité de nitrure de titane TiN.

Des précipités (tâches sombres) ont été identifiés sur tous les échantillons analysés. La figure IV-21 montre la microscopie MEB d'un précipité ainsi que son analyse par sonde EDS. Ce précipîté est composée uniquement d'azote et de titane, il s'agit ainsi de nitrure de titane TiN. Il s'agit d'une pollution qui peut être due à un niveau de vide insuffisant, ou à une qualité d'argon insuffisante, ou encore à une pollution issue des différentes manipulations subies par l'échantillon.

IV.5.5 Traitement thermique

Afin d'améliorer a dureté des composants, un traitement thermique a été réalisé sur l'échantillon 1 (celui qui présente les meilleurs résultats). Ce traitement thermique a pour objectif de précipiter les phases durcissantes γ' et γ'' et ainsi d'augmenter la dureté. Il s'agit d'un recuit avec une montée en température

jusqu'à 750°C avec un palier de maintien de 2h et enfin un refroidissement à 100°C/min jusqu'à l'ambiante. Le cycle ainsi que le diagramme de phase de l'Inconel 718 est donné figure IV-22.

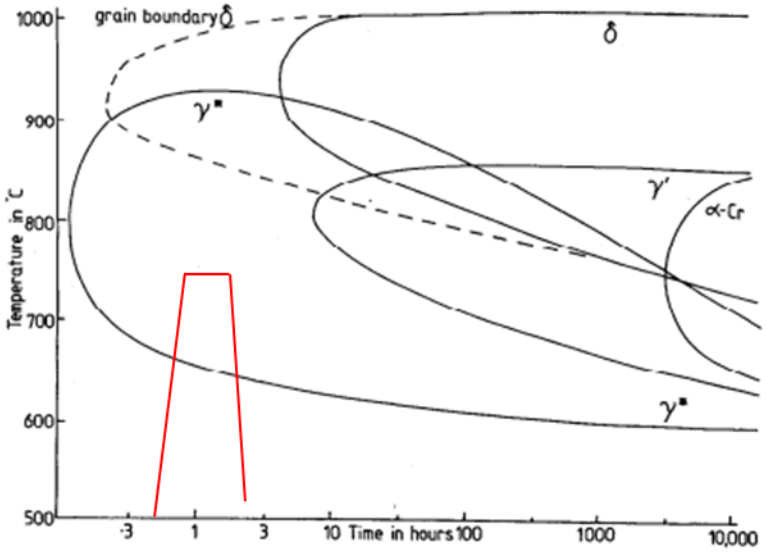


Figure IV-22. Diagramme de phase de l'Inconel 718.

Les résultats obtenus ont donnés une dureté plus importante (341 ± 19 HV) malgré une plus faible densité de l'échantillon (97,6 %). Cette densité plus faible est probablement due à un échantillon moins dense lors des étapes précédentes du procédé MIM.

IV.6 Conclusion

Les développements effectués sur les nouvelles formulations de mélanges chargés de poudres de superalliage Inconel ont mis en évidence des comportements sensiblement différents. Les mélanges à base de nouvelles formulations biosourcées ont tous pu être élaboré et mis en forme, sauf pour la formulation possédant du PHA qui n'a pu être frittée. La résistance au déliantage à l'eau a montré que les nouvelles formulations à base de polymères bio sourcés ont tendance à fissurer voir même se désagréger comme c'est le cas pour la formulation à base de PLA005. L'utilisation d'eau ultrasonique pour le déliantage s'est montrée trop violente et provoque des dommages sur les composants. L'utilisation de dioxyde de carbone supercritique a permis de diminuer sensiblement le temps de déliantage, toutefois certaines formulations ne supportent pas le procédé. Enfin, l'utilisation des différentes formulations a une influence sur la porosité des composants densifiés mais pas sur la structure et la composition en lui-même du matériau. Les meilleures propriétés mécaniques ont été obtenues pour la formulation conventionnelle avec une dureté d'environ 270HV pour une densité finale d'environ 99% avec une composition chimique non dégradée.

Chapitre V Conclusions générales et perspectives

V.1 Conclusions

Les différentes analyses thermo-physico-chimiques présentées dans ce manuscrit de thèse de doctorat ont conduit à l'élaboration de mélanges homogènes fortement chargés en poudres de superalliages. L'utilisation des polymères biosourcés retenus (PLA, PHA et PHBV), non encore investiguée dans le procédé MIM, a permis la constitution de bases de données utilisables pour les cinq nuances de mélanges chargés étudiées. Les résultats obtenus ont montré que tous les mélanges ne sont pas utilisables pour le procédé de moulage par injection de poudres métalliques. Le tableau V-1 récapitule les résultats obtenus pour chaque formulation.

Dans un premier temps, après la décision prise d'utiliser l'Inconel 718 comme matériau final lors du projet FUI ProPIM, les observations morphologiques et granulométriques de la poudre de superalliage ont montré une forme sphérique ainsi qu'une faible dimension moyenne, d_{50}<10 µm et une distribution étroite mono modale de la taille des particules. Ces résultats correspondent aux caractéristiques idéales pour les étapes de mélangeage et de mise en forme par injection pour le procédé d'injection du MIM mais nécessitera un contrôle plus difficile du retrait dimensionnel lors de l'étape de densification.

Le choix de l'utilisation des polymères biosourcés a été fait en adéquation avec les contraintes du projet FUI ProPIM afin de développer le procédé dans un contexte environnemental propre. De plus, le choix des nuances de polymères biosourcés a été réalisé afin de répondre au mieux aux propriétés nécessaires à l'élaboration et la mise en œuvre du liant. Les températures de fusion et de dégradation de l'ensemble des matériaux constituant les différentes nuances de liants ont été déterminées par mesures thermogravimétriques et calorimétriques. Cela a permis de définir une température idéale d'élaboration des mélanges chargés en poudres de superalliage. Cette température de 180°C, assure une fusion complète de tous les liants de la formulation tout en évitant au maximum une dégradation de l'un des composants de ces formulations. Des analyses poussées ont été réalisées pour comprendre le comportement et les effets de la présence du PEG et du SA dans le liant. Toutefois, cette température se situant à la limite de la dégradation pour ces deux constituants, une possible dégradation n'est pas à exclure compte tenu des variations de températures pouvant exister lors d'un procédé.

Afin d'élaborer les mélanges chargés dans les meilleures conditions et d'obtenir une bonne homogénéité, une étude consacrée à l'influence de la géométrie des vis utilisées dans le mélangeur bi-vis a été menée via l'analyse de cinq configurations différentes sur le mélange chargé de référence. Les résultats d'homogénéité, obtenus par ATG, réalisés sur les différents mélanges issus des différentes configurations ont montré que

l'utilisation de vis en forme de z permet d'obtenir la meilleure homogénéité. Cette configuration a donc été utilisée pour la suite des travaux.

La première partie de l'élaboration des mélanges chargés, a été consacrée à l'étude du comportement des différentes formulations de liants à base de polymères biosourcés. Cela afin de comparer les nouvelles formulations avec la formulation de référence utilisée au laboratoire. Cette étude du comportement des liants a également eu pour objectif de comprendre et déterminer les possibles modifications subies par les mélanges lors de leur mise en œuvre, interactions entre polymères, dégradations thermique ou mécanique. Les résultats obtenus peuvent être séparés en quatre points. Tout d'abord, l'étude de l'homogénéité des liants après injection a montré une amélioration de l'homogénéité des mélanges avec l'utilisation des polymères biosourcés. En effet, une séparation de phase macroscopique a été mise en évidence pour le mélange composé de PEG, PP et SA. Deuxièmement, une dégradation du PEG lors de l'étape de mélangeage a été constatée par spectroscopie infrarouge. Cependant, une faible cinétique de dégradation à 180°C a été déterminée par ATG, montrant ainsi une influence limitée de cette dégradation. De plus, les caractérisations des propriétés rhéologiques et de solubilité dans l'eau du PEG dégradé ont montré une modification bénéfique de ces propriétés. Troisièmement, une dégradation de l'acide stéarique a également été mise en évidence. Des essais réalisés par rhéologie poudre ont permis de montrer que l'acide stéarique perdait une partie de ses propriétés de surfactant lors de cette dégradation. Cette perte peut être expliquée par une cinétique de dégradation importante, constatée par ATG. Enfin, des analyses thermogravimétriques des nouveaux polymères biosourcés ont montré une diminution de la température de dégradation thermique des deux nuances de PLA utilisées après l'étape de mélangeage. Cette modification est due à une dégradation du PLA qui est catalysée par l'ajout de PEG.

Le dernier chapitre a été consacré à l'étude et au développement des mélanges chargés. Les taux de charges optimaux de chaque nuance étudiées ont été déterminés par la méthode dite incrémentale. Cette méthode utilise le mélangeur bi-vis et estime assez rapidement les taux de charges critiques et maximaux. Les taux obtenus pour chaque formulation sont récapitulés dans le tableau V-1. Ces résultats ont montré une augmentation du taux de charge critique avec l'utilisation des nouvelles nuances ainsi qu'une amélioration de l'homogénéité des composants après injection. Des composants cylindriques ayant été injectés sans difficultés majeures afin de pouvoir être caractérisés lors de l'étape de frittage.

Trois procédés de déliantage du PEG ont été étudiés. Il a été rapidement constaté que l'utilisation d'eau ultrasonique n'était pas viable, en effet, ce procédé provoque de graves endommagements des composants. Le procédé usuel d'élimination du PEG par eau thermo régulée a montré des cinétiques proches pour les différentes formulations, avec une élimination totale obtenue pour une durée de 48h à 60°C. Toutefois, il a été constaté que la formulation élaborée avec le PLA005 ne supportait pas ce procédé de déliantage. Enfin,

de nombreuses fissures sont apparues lors de ces essais sur les formulations contenant du PLA003 et du PHA. La formulation de référence à quant à elle montré les meilleurs résultats. Le dernier procédé étudié, utilise le CO_2 à l'état supercritique comme solvant du PEG. Ce procédé étant très peu étudié pour cette application, l'influence de la pression et de la température ont été étudiées spécifiquement. Une faible influence de la pression a été constatée avec cependant une légère amélioration du déliantage lors d'une augmentation de la pression. L'augmentation de la température a permis d'améliorer significativement l'élimination du PEG. Les paramètres optimaux trouvés sont de 40 MPa, 150°C et 4h. Ce procédé s'est avéré beaucoup moins agressif pour les composants.

Enfin, l'étape de déliantage thermique combinée au frittage a pu être réalisée seulement sur 4 échantillons. En effet, il a été constaté que la formulation contenant du PHA ne supportait pas le déliantage thermique. Après densification, les échantillons ont présenté des duretés Vickers comparables aux valeurs usuelles de l'Inconel 718 trouvées dans la littérature, et les phases caractéristiques de celui-ci ont été mises en évidence par MEB. Aucune différence concernant la composition chimique ou pollution des composants après l'étape de densification entre les différents mélanges chargés élaborés pour l'ensemble des formulations n'a été constatée.

Formulations	In718/ PP/PEG/SA	In718/ PLA005/PEG/SA	In718/ PLA003/PEG/SA	In718/ PHA/PEG/SA	In718/ PHBV/PEG/SA
Déliantage par eau agitée	100 % à 48h, 60°C	impossible	100 % à 48h, 60°C Présence importante de fissures	100 % à 48h, 60°C Présence importante de fissures	100 % à 48h, 60°C
Déliantage thermique	325 °C, sous argon	290 °C, sous argon	252 °C, sous argon	impossible	235 °C, sous argon

Tableau V-1. Tableau récapitulatif du comportement des différentes formulations de mélanges chargés lors des différentes étapes du procédé de moulage par injection de poudres métalliques.

V.2Perspectives

La réalisation de composants MIM avec l'utilisation de nouveaux polymères biosourcés a été réalisée pour trois formulations sur quatre. Ces nouvelles formulations sont prometteuses afin d'améliorer l'homogénéité des composants injectés. Toutefois, elles se sont avérées plus sensibles lors de l'étape de déliantage par eau du PEG, générant des défauts.

Afin de pouvoir conclure sur l'intérêt de ces nouvelles formulations, une étude consacrée à la réalisation de composants avec ces formulations de mélanges chargés à leur taux de charge volumique maximal doit être menée. De plus, une étude plus approfondie des conditions de frittage optimales est nécessaire afin d'obtenir un composant en Inconel possédant les meilleures propriétés mécaniques possibles. Enfin, ces mélanges ont été réalisés avec un ratio polymères/PEG similaire au mélange de référence développé au sein de notre laboratoire. Ce ratio pourra être optimisé pour les formulations étudiées.

Il a été mis en évidence que les différentes nuances d'un même polymère biosourcés possédaient des comportements différents. Ainsi, l'utilisation de nuances plus adaptées au procédé de moulage par injection de poudres métalliques pourrait être envisagée afin d'améliorer ces formulations de mélange chargé.

Enfin, l'utilisation du réacteur supercritique afin de réduire le temps de déliantage du PEG s'est avérée concluante. Ainsi, le développement de formulations spécifiques à ce procédé peut être envisagé afin d'améliorer et d'optimiser ce procédé. Le frittage n'a pas été optimisé dans ces travaux de thèse, mais de nouveaux procédés, comme le frittage par micro-ondes ou torche plasma, peuvent être étudiés afin de réduire encore plus le temps de fabrication de composants par moulage par injection de poudres métalliques.

Lors de ces travaux de doctorat, les articles suivants ont été publiés :

The degradation of poly(ethylene glycol) in an Inconel 718 feedstock in the metal injection moulding process. Royer, Alexandre | Barrière, Thierry | Gelin, Jean-Claude. **Powder Technology** IF=2,349 (Volume 284, nov 2015, Pages :467 - 474).

Development and Characterization of a Metal Injection Molding Bio Sourced Inconel 718 Feedstock Based on Polyhydroxyalkanoates. Royer, Alexandre | Barrière, Thierry | Gelin, Jean-Claude. **Metals** IF=1,574 (2016, 6(4), 89).

Development and characterization of a bio sourced feedstock of superalloy in metal injection moulding process. Royer, Alexandre | Barrière, Thierry | Gelin, Jean-Claude | Hilliou, Loic. **Powder Metallurgy** IF=0,82 (accepté)

Supercritical Debinding of Environmentally Friendly Inconel 718 Feedstock to Metal Injection Moulding Process. Royer, Alexandre | Gelin, Jean-Claude | Barrière, Thierry. **Key Engineering Materials** IF=0,39 (Volume 716, jul 2016, Pages :824 - 829).

Development and characterization of polymer mixture (binder) based on polyethylene glycol (PEG) for a superalloy A-286 to powder injection moulding (MIM) process. Royer, Alexandre | Gelin, Jean-Claude | Barrière, Thierry. **Key Engineering Materials** IF=0,39 (Volume 651- 653, jul 2015, Pages :824 - 829).

Characterization by infrared spectroscopy of binder based on polyethylene glycol and inconel 718 feedstock for powder injection moulding. Royer, Alexandre | Gelin, Jean-Claude | Barrière, Thierry. **Computer Methods in Materials Science** (Volume 15, Issue (1), 2015, Pages :232 - 238).

Références

1. Todd, I. & Sidambe, A. T. in *Advances in Powder Metallurgy* 109–146 (Woodhead Publishing, 2013).
2. Özgün, Ö., Özkan Gülsoy, H., Yilmaz, R. & Findik, F. Injection molding of nickel based 625 superalloy: Sintering, heat treatment, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds* **546,** 192–207 (2013).
3. Tourneroche, P., Gelin, J.-C., Sahli, M. & Barrière, T. Development and Thermo-physical Characterization of Polymers/Metallic Powder Mixtures for MIM Application. *Procedia Engineering* **81,** 2530–2536 (2014).
4. Lambarri, J., Leunda, J., García Navas, V., Soriano, C. & Sanz, C. Microstructural and tensile characterization of Inconel 718 laser coatings for aeronautic components. *Optics and Lasers in Engineering* **51,** 813–821 (2013).
5. Hidalgo, J. Development of binder systems based on CAB for powder injection moulding (PIM) and micro powder injection moulding (µ-PIM) of Zircon and Invar powders. (Universidad Carlos III Madrid and Université de Franche-Comté, 2013).
6. Bricout, J. Fabrication du combustible nucléaire par injection : Étude de la formulation et du déliantage d'une pâte contenant des actinides. (Université de Franche-Comté, 2012).
7. Quinard, C. Expérimentation, modélisation et simulation dans le domaine de l'élaboration de micro-composants injectés à partir de poudres. (Université de Franche-Comté, 2008).
8. Özgün, Ö., Gülsoy, H. Ö., Yılmaz, R. & Fındık, F. Microstructural and mechanical characterization of injection molded 718 superalloy powders. *Journal of Alloys and Compounds* **576,** 140–153 (2013).
9. Claudel, D., Sahli, M., Barrière, T. & Gelin, J.-C. Material characterisation to identify the rheological behaviour for powder injection moulding. *IJMR* **106,** 943–947 (2015).
10. German, R. M. *Powder injection moulding - Design and applications*. (Innovative Material Solution, Inc., 2003).

11. Enneti, R. K., Onbattuvelli, V. P. & Atre, S. V. in *Handbook of Metal Injection Molding* (ed. Heaney, D. F.) 64–92 (Woodhead Publishing, 2012).
12. Metal injection molding. *Wikipedia, the free encyclopedia* (2016).
13. Quinard, C., Song, J., Barriere, T. & Gelin, J. C. Elaboration of PIM feedstocks with 316L fine stainless steel powders for the processing of micro-components. *Powder Technology* **208,** 383–389 (2011).
14. Hidalgo, J., Jiménez-Morales, A., Barriere, T., Gelin, J. C. & Torralba, J. M. Water soluble Invar 36 feedstock development for µPIM. *Journal of Materials Processing Technology* **214,** 436–444 (2014).
15. Fayyaz, A. *et al.* Micro-powder injection molding of cemented tungsten carbide: feedstock preparation and properties. *Ceramics International* **41,** 3605–3612 (2015).
16. Ou, H., Sahli, M., Gelin, J.-C. & Barrière, T. Experimental analysis and finite element simulation of the co-sintering of bi-material components. *Powder Technology* **268,** 269–278 (2014).
17. Quinard, C., Barriere, T. & Gelin, J. C. Development and property identification of 316L stainless steel feedstock for PIM and µPIM. *Powder Technology* **190,** 123–128 (2009).
18. Liu, L., Ni, X. L., Yin, H. Q. & Qu, X. H. Mouldability of various zirconia micro gears in micro powder injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society* **35,** 171–177 (2015).
19. Powder Injection Moulding International June 2016 Vol 10 No 2 - PIM-International-June-2016-SP.pdf.
20. Mannschatz, A., Müller, A. & Moritz, T. Influence of powder morphology on properties of ceramic injection moulding feedstocks. *Journal of the European Ceramic Society* **31,** 2551–2558 (2011).
21. Yu, P. C., Li, Q. F., Fuh, J. Y. H., Li, T. & Lu, L. Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding. *Journal of Materials Processing Technology* **192–193,** 312–318 (2007).

22. Mamen, B., Song, J., Barriere, T. & Gelin, J.-C. Experimental and numerical analysis of the particle size effect on the densification behaviour of metal injection moulded tungsten parts during sintering. *Powder Technology* **270, Part A,** 230–243 (2015).
23. Choi, J.-P., Lyu, H.-G., Lee, W.-S. & Lee, J.-S. Densification and microstructural development during sintering of powder injection molded Fe micro–nanopowder. *Powder Technology* **253,** 596–601 (2014).
24. You, W.-K., Choi, J.-P., Yoon, S.-M. & Lee, J.-S. Low temperature powder injection molding of iron micro-nano powder mixture. *Powder Technology* **228,** 199–205 (2012).
25. German, R. M. *Powder metallurgy and particulate materials processing: the processes, materials, products, properties, and applications*. (Metal Powder Industries Fed, 2005).
26. Tam, K. C., Yap, S. P., Foong, M. L. & Loh, N. H. Metal injection molding: effects of the vinyl acetate content on binder behavior. *Journal of Materials Processing Technology* **67,** 120–125 (1997).
27. Bricout, J. *et al.* Evaluation of the feasibility of the powder injection moulding process for the fabrication of nuclear fuel and comparison of several formulations. *Powder Technology* **279,** 49–60 (2015).
28. Gülsoy, H. Ö., Özgün, Ö. & Bilketay, S. Powder injection molding of Stellite 6 powder: Sintering, microstructural and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A* **651,** 914–924 (2016).
29. Setasuwon, P., Bunchavimonchet, A. & Danchaivijit, S. The effects of binder components in wax/oil systems for metal injection molding. *Journal of Materials Processing Technology* **196,** 94–100 (2008).
30. Hidalgo, J., Abajo, C., Jiménez-Morales, A. & Torralba, J. M. Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstocks. *Journal of the European Ceramic Society* **33,** 3185–3194 (2013).

31. LI, Y., LIU, X., LUO, F. & YUE, J. Effects of surfactant on properties of MIM feedstock. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **17,** 1–8 (2007).
32. Agassant, J.-F. & Gennes, P.-G. de. *La Mise en forme des matières plastiques*. (Technique et Documentation, 1996).
33. Pichon, J.-F. & Guichou, C. *Injection des matières plastiques*. ("L'Usine nouvelle : Dunod, 2014).
34. ITEC - TP sur Moule Standard Babyplast ALECOP - éduscol STI. Available at: http://eduscol.education.fr/sti/ressources_pedagogiques/itec-tp-sur-moule-standard-babyplast-alecop. (Accessed: 23rd February 2016)
35. Barriere, T., Liu, B. & Gelin, J. C. Analyses of powder segregation in MIM. *Metal Powder Report* **57,** 30–33 (2002).
36. Barriere, T., Gelin, J. c. & Liu, B. Experimental and numerical investigations on properties and quality of parts produced by MIM. *Powder Metallurgy* **44,** 228–234 (2001).
37. Rei, M., Milke, E. C., Gomes, R. M., Schaeffer, L. & Souza, J. P. Low-pressure injection molding processing of a 316-L stainless steel feedstock. *Materials Letters* **52,** 360–365 (2002).
38. Mannschatz, A., Höhn, S. & Moritz, T. Powder-binder separation in injection moulded green parts. *Journal of the European Ceramic Society* **30,** 2827–2832 (2010).
39. Dvorak, P., Barriere, T. & Gelin, J. C. Direct observation of mould cavity filling in ceramic injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society* **28,** 1923–1929 (2008).
40. Yang, W.-W., Yang, K.-Y., Wang, M.-C. & Hon, M.-H. Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders. *Ceramics International* **29,** 745–756 (2003).
41. Catalytic Debinding with Catamold - BASF - Monomers. Available at: http://www.catamold.de/cm/internet/en/content/Microsite/Catamold/Produkt_und_Technologie/Katalytische_Entbinderung. (Accessed: 24th February 2016)
42. *Fabrication de pièces sans usinage : le microPIM*. (Ed. Techniques Ingénieur).

43. Federzoni, L., Revirand, P. & Rossignol, G. L. D. Evaluation of the supercritical CO2 as method of debinding for PIM parts.
44. Chartier, T., Bordet, F., Delhomme, E. & François Baumard, J. Extraction of binders from green ceramic bodies by supercritical fluid: influence of the porosity. *Journal of the European Ceramic Society* **22,** 1403–1409 (2002).
45. Microsoft Word - Technologie GFPim.doc - La Technologie PIM.pdf.
46. Kieback, B. in *EPMA Powder metallurgy summer school course notes* **8,** 177–186 (European powder metallurgy association, 2014).
47. Menapace, C. in *EPMA Powder metallurgy summer school course notes* **9,** 187–204 (European powder metallurgy association, 2014).
48. Actis Grande, M. in *EPMA Powder metallurgy summer school course notes* 219–242 (European powder metallurgy association, 2014).
49. German, R. M. Markets applications, and financial aspects of global metal powder injection moulding (MIM) technologies. *Metal Powder Report* **67,** 18–26 (2012).
50. Kong, X., Barriere, T. & Gelin, J. C. Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding. *Journal of Materials Processing Technology* **212,** 2173–2182 (2012).
51. Huang, M.-S. & Hsu, H.-C. Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact. *Journal of Materials Processing Technology* **209,** 5527–5535 (2009).
52. Ferri, O. M., Ebel, T. & Bormann, R. Influence of surface quality and porosity on fatigue behaviour of Ti–6Al–4V components processed by MIM. *Materials Science and Engineering: A* **527,** 1800–1805 (2010).

53. Checot-Moinard, D., Rigollet, C. & Lourdin, P. Powder injection moulding PIM of feedstock based on hydrosoluble binder and submicronic powder to manufacture parts having micro-details. *Powder Technology* **208,** 472–479 (2011).
54. Chen, G., Cao, P., Wen, G. & Edmonds, N. Debinding behaviour of a water soluble PEG/PMMA binder for Ti metal injection moulding. *Materials Chemistry and Physics* **139,** 557–565 (2013).
55. Castro, L., Merino, S., Levenfeld, B., Várez, A. & Torralba, J. M. Mechanical properties and pitting corrosion behaviour of 316L stainless steel parts obtained by a modified metal injection moulding process. *Journal of Materials Processing Technology* **143–144,** 397–402 (2003).
56. Várez, A., Portuondo, J., Levenfeld, B. & Torralba, J. M. Processing of P/M T15 high speed steels by mould casting using thermosetting binders. *Materials Chemistry and Physics* **67,** 43–48 (2001).
57. Chen, G., Cao, P., Wen, G., Edmonds, N. & Li, Y. Using an agar-based binder to produce porous NiTi alloys by metal injection moulding. *Intermetallics* **37,** 92–99 (2013).
58. Lin, S. T. & German, R. M. Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina. *J Mater Sci* **29,** 5207–5212 (1994).
59. Novak, S., Vidovič, K., Sajko, M. & Kosmač, T. Surface modification of alumina powder for LPIM. *Journal of the European Ceramic Society* **17,** 217–223 (1997).
60. Tseng, W. J., Liu, D.-M. & Hsu, C.-K. Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics. *Ceramics International* **25,** 191–195 (1999).
61. Castillo, R. V. & Müller, A. J. Crystallization and morphology of biodegradable or biostable single and double crystalline block copolymers. *Progress in Polymer Science* **34,** 516–560 (2009).
62. Ewert, K. K. *et al.* Synthesis of linear and cyclic peptide–PEG–lipids for stabilization and targeting of cationic liposome–DNA complexes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **26,** 1618–1623 (2016).
63. ANF_RA-HC 181114-1.pptx - ANF_RA_HC_181114_1.pdf.

64. Thomas, S., Grohens, Y. & Jyotishkumar, P. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. (John Wiley & Sons, 2014).
65. Sungsanit, K. Rheological and mechanical behaviour of poly (lactic acid)/polyethylene glycol blends. (RMIT University, 2011).
66. Hidalgo, J., Jiménez-Morales, A. & Torralba, J. M. Thermal stability and degradation kinetics of feedstocks for powder injection moulding – A new way to determine optimal solid loading? *Polymer Degradation and Stability* **98,** 1188–1195 (2013).
67. Lim, L.-T., Auras, R. & Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* **33,** 820–852 (2008).
68. Ebnesajjad, S. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. (William Andrew, 2013).
69. Avérous, L. & Pollet, E. in *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* (eds. Avérous, L. & Pollet, E.) 13–39 (Springer London, 2012).
70. Plackett, D. in *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* (eds. Avérous, L. & Pollet, E.) 143–163 (Springer London, 2012).
71. Volova, T. G. *Polyhydroxyalkanoates--plastic Materials of the 21st Century: Production, Properties, Applications*. (Nova Publishers, 2004).
72. Polyhydroxyalcanoate. *Wikipédia* (2015).
73. Zhang, L. *et al.* A comparative investigation on MIM418 superalloy fabricated using gas- and water-atomized powders. *Powder Technology* **286,** 798–806 (2015).
74. Murray, K. in *EPMA Powder metallurgy summer school course notes*
75. *Superalloys, supercomposites and superceramics*. (Academic Press, 1989).
76. Regulating the coarsening of the γ’ phase in superalloys (US)France-METALLURGIE | France-METALLURGIE.

77. Niang, A. Contribution à l'étude de la précipitation des phases intermétalliques dans l'alliage 718. (Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2010).
78. German, R. M. Metal powder injection molding (MIM): key trends and markets - Handbook of Metal Injection Molding - 1. Available at: http://www.sciencedirect.com.scd1.univ-fcomte.fr/science/article/pii/B9780857090669500017. (Accessed: 10th September 2016)
79. Jafarian. Identification of new material model for machining simulation of Inconel 718 alloy and the effect of tool edge geometry on microstructure changes. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1569190X16301794. (Accessed: 9th September 2016)
80. Jafarian, F. Finite element simulation of machining Inconel 718 alloy including microstructure changes. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020740314002720. (Accessed: 9th September 2016)
81. ((París)), C., Arago, F. & Gay-Lussac, J. L. *Annales de chimie et de physique*. (Crochard, 1823).
82. Hrnčič, M. K., Škerget, M. & Knez, Ž. Density and viscosity of the binary polyethylene glycol/CO2 systems. *The Journal of Supercritical Fluids* **95,** 641–668 (2014).
83. Planet-Terre. Available at: http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/fluide-supercritique.xml. (Accessed: 10th September 2016)
84. Solvent debinding of injection moulded parts with supercritical carbon dioxide : T. Shimizu et al. (Uthonomiya University, Japan.). *Metal Powder Report* **52,** 41 (1997).
85. Chartier, T., Ferrato, M. & Baumard, J.-F. Influence of the debinding method on the mechanical properties of plastic formed ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **15,** 899–903 (1995).
86. Bordet, F., Passarello, J.-P., Chartier, T., Tufeu, R. & Baumard, J. F. Modelling solutions of hydrocarbons in dense CO2 gas. *Journal of the European Ceramic Society* **21,** 1219–1227 (2001).

87. CEA. Les microscopes. *CEA/Découvrir & Comprendre* (2008). Available at: http://portail.cea.fr/comprendre/Pages%2fnouvelles-technologies%2fmicroscopes.aspx. (Accessed: 11th April 2016)
88. Principe du MEB et de la microanalyse par EDS (cours d'André Perrin de l'Université de Rennes 1). Available at: http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html. (Accessed: 11th April 2016)
89. de Boer, G. B. J., de Weerd, C., Thoenes, D. & Goossens, H. W. J. Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering. *Part. Part. Syst. Charact.* **4,** 14–19 (1987).
90. Nai-Ning, W., Hong-Jian, Z. & Xian-Huang, Y. A versatile Fraunhofer diffraction and Mie scattering based laser particle sizer. *Advanced Powder Technology* **3,** 7–14 (1992).
91. Diffraction laser - Principe de la granulométrie laser. Available at: http://www.cilas.com/principe-de-granulometrie.html. (Accessed: 19th April 2016)
92. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* **60,** 309–319 (1938).
93. Frittage Flash (Spark Plasma Sintering) - analyseur de surface specifique BET et de la meso-porosite.pdf.
94. SUN, lian-M. & Meunier, F. Adsorption - Aspects théoriques | Techniques de l'Ingénieur. Available at: http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/.
95. Ross, S. & Morrison, I. D. *Colloidal systems and interfaces*. (Wiley, 1988).
96. Ludwig, B. & Miller, T. F. Rheological and surface chemical characterization of alkoxysilane treated, fine aluminum powders showing enhanced flowability and fluidization behavior for delivery applications. *Powder Technology* **283,** 380–388 (2015).

97. Leturia, M., Benali, M., Lagarde, S., Ronga, I. & Saleh, K. Characterization of flow properties of cohesive powders: A comparative study of traditional and new testing methods. *Powder Technology* **253,** 406–423 (2014).

98. Geldart, D. Types of gas fluidization. *Powder Technology* **7,** 285–292 (1973).

99. Carr, R. L. Evaluating flow properties of solids. *Chem.Eng.* **72,** 163–168 (1965).

100. Hausner, H. H. Friction conditions in a mass of metal powder. *Int.J.Powder Metall.* **3,** 7–13 (1967).

101. FT4 Powder Rheometer System. Available at: http://www.freemantech.co.uk/_powders/?pt=About%20the%20FT4%20Page&p=NA==. (Accessed: 25th April 2016)

102. Freeman, R. Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders — A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell. *Powder Technology* **174,** 25–33 (2007).

103. Guy, C., Jean-Louis, G. & Nicolas, H. *Initiation à la rhéologie (4° Éd.) : Bases théoriques et applications expérimentales*. (Lavoisier, 2014).

104. Belhaneche-Bensemra, N. & Bedda, A. Analyse de la relations structure-proprietes des melanges PVC-PMMA. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **26,** 79–90 (2001).

105. Djoudi, H., Gelin, J.-C. & Barrière, T. Experiments and FE simulation for twin screw mixing of nanocomposite of polypropylene/multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* **107,** 169–176 (2015).

106. Ostwald, W. The velocity function of the viscosity of dispersed systems. *Kolloid-Zeitschrift* **47,** 176–187

107. Bröckel, U., Meier, W. & Wagner, G. *Product design and engineering: formulation of gels and pastes*. (John Wiley & Sons, 2013).

108. Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O. O. & Maspoch, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* **95,** 116–125 (2010).

109. Oliveira, M. *et al.* The role of shear and stabilizer on PLA degradation. *Polymer Testing* **51,** 109–116 (2016).

110. Hilliou, L. *et al.* Effects of fermentation residues on the melt processability and thermomechanical degradation of PHBV produced from cheese whey using mixed microbial cultures. *Polymer Degradation and Stability* **128,** 269–277 (2016).

111. Renstad, R., Karlsson, S. & Albertsson, A.-C. Influence of processing parameters on the molecular weight and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability* **57,** 331–338 (1997).

112. Finocchio, E., Cristiani, C., Dotelli, G., Stampino, P. G. & Zampori, L. Thermal evolution of PEG-based and BRIJ-based hybrid organo-inorganic materials. FT-IR studies. *Vibrational Spectroscopy* **71,** 47–56 (2014).

113. Suzuki, J. Study on ozone treatment of water-soluble polymers. I. Ozone degradation of polyethylene glycol in water. *J. Appl. Polym. Sci.* **20,** 93–103 (1976).

114. Han, S., Kim, C. & Kwon, D. Thermal degradation of poly(ethyleneglycol). *Polymer Degradation and Stability* **47,** 203–208 (1995).

115. Örmeci, B. & Ahmad, A. Measurement of additional shear during sludge conditioning and dewatering. *Water Research* **43,** 3249–3260 (2009).

116. Sotomayor, M. E., Várez, A. & Levenfeld, B. Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316 L powder injection moulding feedstocks. *Powder Technology* **200,** 30–36 (2010).

117. Barreiros, F. M. & Vieira, M. T. PIM of non-conventional particles. *Ceramics International* **32,** 297–302 (2006).

118. Liu, F.-J. & Chou, K.-S. Determining critical ceramic powder volume concentration from viscosity measurements. *Ceramics International* **26,** 159–164 (2000).

119. Samanta, S. K., Chattopadhyay, H. & Godkhindi, M. M. Thermo-physical characterization of binder and feedstock for single and multiphase flow of PIM 316L feedstock. *Journal of Materials Processing Technology* **211,** 2114–2122 (2011).

120. Sahli, M., Gelin, J.-C. & Barriere, T. Characterisation and replication of metallic micro-fluidic devices using three different powders processed by hot embossing. *Powder Technology* **246,** 284–302 (2013).

121. Demers, V., Turenne, S. & Scalzo, O. Segregation measurement of powder injection molding feedstock using thermogravimetric analysis, pycnometer density and differential scanning calorimetry techniques. *Advanced Powder Technology* **26,** 997–1004 (2015).

122. Shbeh, M. M. & Goodall, R. Design of water debinding and dissolution stages of metal injection moulded porous Ti foam production. *Materials & Design* **87,** 295–302 (2015).

123. Cozar, R. & Pineau, A. Morphology of γ' and γ" precipitates and thermal stability of inconel 718 type alloys. *MT* **4,** 47–59 (1973).

124. Slama, C. & Cizeron, G. Étude du comportement structural de l'alliage NC 19 Fe Nb (Inconel 718). *Journal de Physique III* **7,** 665–688 (1997).

125. He, J. H. (Dept of M. S. and *et al.* γ"Precipitate in Inconel 718. **10,** 293–303 (2009).