

Filière Systèmes industriels

Orientation Design and Materials

Diplôme 2008

William Krstev

*Moulage par injection de
pièces en titane*

Professeurs

Jacques-Eric Bidaux & Efrain Carreño-Morelli

Expert

Dr.-Ing. Steffen Krug

SI	TV	EE	IG	EST
X	X			

Confidentiel / Vertraulich

☐ oui / ja ☒ non / nein

<input checked="" type="checkbox"/> FSI <input type="checkbox"/> FTV	Année académique / Studienjahr 2007/2008	No PS / Nr. PS dm/2008/10
Mandant / Auftraggeber <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Ecole hôte	Etudiant / Student William Krstev	Lieu d'exécution / Ausführungsort <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Ecole hôte
Professeur / Dozent Dr. Jacques-Eric Bidaux Dr. Efrain Carreño-Morelli	Expert / Experte (données complètes) Dr.-Ing Steffen Krug Polymer-Chemie GmbH, Haystrasse 7-13, D-55566 Bad Sobernheim	

Titre / Titel

Moulage par injection de pièces en titane

Description et Objectifs / Beschreibung und Ziele

Le moulage par injection de poudres métalliques (MIM : metal injection molding) est une méthode « near net shape » permettant de fabriquer des pièces complexes en grande série et à faible coût. Les propriétés du produit final dépendent de la maîtrise de chacune des étapes de la fabrication: préparation des mélanges poudre-liant (feedstock), injection, déliantage et frittage.

Les alliages de titane possèdent une résistance par unité de masse particulièrement élevée. Ils sont résistants à la corrosion et biocompatibles. Ces propriétés les rendent attractifs pour des applications dans le domaine aéronautique et médical. Leur coût élevé et leur mise en forme difficile motivent cependant le développement de techniques « near-net shape ».

Le but de ce travail est d'obtenir des pièces en titane par technologie MIM

Les étapes prévues comprennent notamment

- Une revue bibliographique
- Le choix et la préparation d'un feedstock (système poudre élémentaire ou préalliée + liant)
- L'optimisation des paramètres d'injection et de frittage
- La caractérisation de la microstructure, de la composition et des propriétés mécaniques des pièces frittées.

Signature ou visa / Unterschrift oder Visum

Resp. de la filière

Leiter des Studieng.:

Etudiant/Student:

Délais / Termine

 Attribution du thème / Ausgabe des Auftrags:
 01.09.2008

 Remise du rapport / Abgabe des Schlussberichts:
 27.11.2008, 12:00

 Exposition publique / Ausstellung Diplomarbeiten:
 28.11.2008

 Défense orale / Mündliche Verfechtung:
 semaine/Woche 49

Moulage par injection de pièces en titane Herstellung von Titan Teilen durch Spritzgiessen

Objectifs

Ce projet de diplôme a pour but l'obtention de pièces en titane par technologie MIM. Les différentes étapes de ce travail sont :

- L'étude de la technologie du moulage par injection de poudres MIM
- L'étude approfondie du titane et de ses alliages
- Le choix et l'élaboration de liants thermoplastiques
- La maîtrise des paramètres de fabrication du feedstock, de l'injection, du déliantage et du frittage
- La caractérisation des corps frittés (densité, microstructure, composition et propriétés mécaniques)

Résultats

- Des pièces en titane et en alliage de titane ont été fabriquées
- Les pièces en alliage de titane répondent aux normes les plus exigeantes pour les pièces finies de l'aéronautique et du médical

Mots-clés

Feedstock, injection, déliantage, frittage, titane

Ziel

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, Titan-Teile mittels MIM Technologie herzustellen. Die dazu notwendige Schritte sind:

- Die Studie der MIM Technologie
- Die Studie der Titan und der Titanlegierungen
- Die Feedstockherstellung aus dem Metallpulver und Binder
- Die Beherrschung der Parameter der Feedstockherstellung, Spritzgiessen, Entbinderung und Sinterung
- Die Charakterisierung der gesinterten Teilen (Dichte, Mikrostruktur, Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften)

Resultate

- Teile aus Titan und einer Titanlegierung sind hergestellt worden
- Die Titanlegierung entspricht den anspruchsvollen Normen der Luftfahrt und der Medizin

Schlüsselwörter

Feedstock, Spritzgiessen, Entbinderung, Sinterung, Titan

Table des matières

1. Objectifs.....	4
2. Introduction.....	4
3. Le moulage par injection de métal.....	4
3.1 Le principe	4
3.2 Les étapes du procédé.....	5
3.3 Avantages et inconvénients du MIM.....	6
3.4 Conditions d'utilisation.....	8
3.5 Les poudres MIM	9
3.6 Les liants MIM.....	9
3.7 Le feedstock.....	10
3.8 L'injection	11
3.9 Le déliantage.....	12
3.10 Le frittage.....	13
4. L'électroérosion.....	14
4.1 Le principe	14
4.2 L'enfonçage.....	15
4.3 Le fil.....	15
5. Le titane et ses alliages.....	16
5.1 Présentation du titane.....	16
5.2 Classification des alliages de titane	16
5.2.1 Transformation allotropique	16
5.2.2 Influence des éléments d'addition	17
5.2.3 Propriétés physiques du titane et de ses alliages.....	17
5.3. Propriétés chimiques	18
5.3.1 Nature de la surface du titane et de ses alliages.....	18
5.3.2 Biocompatibilité.....	18
5.3.3 Résistance au feu.....	18
5.4. Propriétés mécaniques.....	19
5.4.1 Influence des éléments d'addition	19
5.5 Applications du titane et de ses alliages.....	20
5.5.1 Le MIM du titane	20
5.5.2 Le titane dans le domaine medical.....	21
5.5.3 L'alliage de titane Ti6Al4V	21
5.5.4 Quelques grades commerciaux de titane et d'alliage de titane.....	22
6. Description des équipements utilisés.....	22

6.1 Le mélangeur	22
6.2 Le granulateur.....	27
6.3 La machine d'injection.....	27
6.4 Plaque chauffante.....	28
6.5 Le four haute température	28
6.6 Le four tubulaire	30
6.6 Mesure de la densité	30
6.7 La machine de traction	31
6.8 Appareillage pour la métallographie	32
6.9 Machine d'électroérosion.....	33
6.10 Boîte à gants	34
7. Les moules utilisés.....	36
7.1 Le moule « Eprouvette ».....	36
7.2 Le moule à tiroir « Maillon ».....	36
7.2.1 Usinage des empreintes fixe et mobile	38
7.2.2 Injection des maillons en polypropylène.....	39
7.2.3 Injection au feedstock acier inox 316L et frittage	40
7.2.4 Injection au feedstock Ti6Al4V	43
8. Le tonnelage	43
8.1 Le principe	44
8.2 Résultats	44
9. Feedstock à base de poudre d'hydruure de titane TiH_2	45
9.1 Composants du feedstock	45
9.2 Détermination de la densité du liant.....	45
9.3 Détermination de la masse de liant.....	46
9.4 Formulation du feedstock.....	47
9.5 Détermination du nombre d'injections réalisable par Kg de feedstock.....	49
9.6 Calcul de la masse perdue par injection	50
9.7 Granulation.....	50
9.8 Injection	52
9.9 Déliaantage par immersion dans un solvant	53
9.10 Déliaantage par dégradation thermique et frittage	55
9.10.1 Cycle n°1, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1100°C, Ar.....	55
9.10.2 Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar.....	56
9.11 Densité.....	58
9.12 Retrait linéique	59
9.13 Essais de traction	62

9.14 Microstructure	64
10. Feedstock à base de poudre d'alliage de titane Ti6Al4V	68
10.1 Composants du feedstock	69
10.2 Détermination de la densité théorique de l'alliage Ti6Al4V.....	69
10.3 Détermination de la masse de liant.....	70
10.4 Formulation du feedstock.....	70
10.5 Détermination du nombre d'injections réalisable par kg de feedstock	72
10.6 Calcul de la masse perdue par injection	72
10.7 Manipulation dans la boîte à gants	72
10.8 Injection	73
10.9 Déliaantage par immersion dans un solvant	75
10.10 Déliaantage par dégradation thermique et frittage.....	77
10.10.1 Cycle n°3, Ti6Al4V, four tubulaire, frittage 1h à 1300°C, sous vide.....	77
10.10.3 Cycle n°4, Ti6Al4V, four tubulaire, frittage 5h à 1300°C, sous vide puis Ar	80
10.10.4 Cycle n°5, Ti6Al4V, four VHT, frittage 3h à 1250°C, sous vide puis Ar	81
10.10.5 Cycle n°6, Ti6Al4V, four VHT, frittage 5h à 1200°C, sous vide puis Ar	83
10.10.6 Cycle n°7, Ti6Al4V, four VHT, frittage 8h à 1100°C, sous vide puis Ar	84
10.10.7 Cycle n°8, Ti6Al4V, four VHT, frittage 2h à 1250°C, Ar.....	85
10.11 Densité.....	85
10.12 Retrait linéique	87
10.13 Essai de traction.....	87
10.14 Microstructure	91
11. Comparaison des résultats Ti issu du TiH ₂ / Ti6Al4V	95
11.1 Densité.....	95
11.2 Microstructure	96
11.3 Propriétés mécaniques	96
11.4 Analyse quantitative en éléments interstitiels	98
12. Conclusions.....	99
13. Perspectives.....	99
14. Références.....	99
15. Annexes	101
16. Remerciements	102

1. Objectifs

Le but de ce travail de diplôme est d'obtenir des pièces en titane et en alliage de titane par technologie MIM. Les différentes étapes de ce travail sont les suivantes :

- L'étude de la technologie du moulage par injection de poudres MIM
- L'étude approfondie du titane et de ses alliages
- La recherche de fournisseurs de poudre
- Le choix et l'élaboration de liants thermoplastiques
- La maîtrise des paramètres de fabrication du feedstock, de l'injection, du déliantage et du frittage
- La caractérisation des corps frittés
- La maîtrise de fabrication d'inserts pour un moule à tiroir par la technique de l'électroérosion
- L'élaboration de maillon à partir de feedstock MIM

2. Introduction

Bien adapté à la production de composants complexes de haute précision à partir d'une large gamme de matériaux, le moulage par injection de poudres (MIM) permet d'allier la flexibilité du design, associée au moulage des polymères, aux propriétés intrinsèques des matériaux métalliques. Ces caractéristiques font du MIM une technologie de choix pour la production de petites pièces de titane et de ses alliages.

Le titane et ses alliages possèdent une résistance par unité de masse particulièrement élevée. Ils sont résistants à la corrosion et biocompatibles. Toutefois, leurs coûts élevés et leur mise en forme difficile motivent le développement de techniques « near net shape » tel que le MIM.

Cependant, malgré une croissance de marché annuelle de plus de 15%, le MIM est encore très peu utilisé pour la fabrication de pièces de titane. La raison principale est la difficulté de maintenir une faible teneur en oxygène et autres éléments interstitiels (C, N et H) dans la pièce finie. Ainsi, atteindre les caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques répondant aux normes les plus exigeantes pour les pièces finies de l'aéronautique et du médical s'avère extrêmement difficile.

3. Le moulage par injection de métal

3.1 Le principe

Le moulage par injection de métal (MIM) est un procédé utilisé pour la production de pièces en métal de petites dimensions. Le processus emploie de la poudre de métal fine à laquelle on mélange d'abord un liant. Puis l'ensemble poudre-liant est injecté dans un moule d'injection.

Cette technologie a été développée dans les années 70 et se positionne depuis une dizaine d'années comme un procédé de fabrication compétitif pour la production, en grandes séries, de petites pièces de précision, qui seraient obtenues à des coûts supérieurs par d'autres techniques de mise en forme. Ces produits trouvent de nouvelles applications dans des secteurs d'activité comme l'automobile, la chimie, l'aéronautique, le biomédical, l'armement, les biens de consommation, la lunetterie ou l'industrie du luxe.

Cette technologie est très répandue au Japon et aux Etats-Unis où un grand nombre d'unités sont fabriquées chaque année principalement pour l'industrie automobile. En Europe, l'Allemagne, la Suisse et l'Espagne se partagent le marché [2].

3.2 Les étapes du procédé

Les étapes essentielles du moulage par injection de poudres sont présentées dans la figure 1:

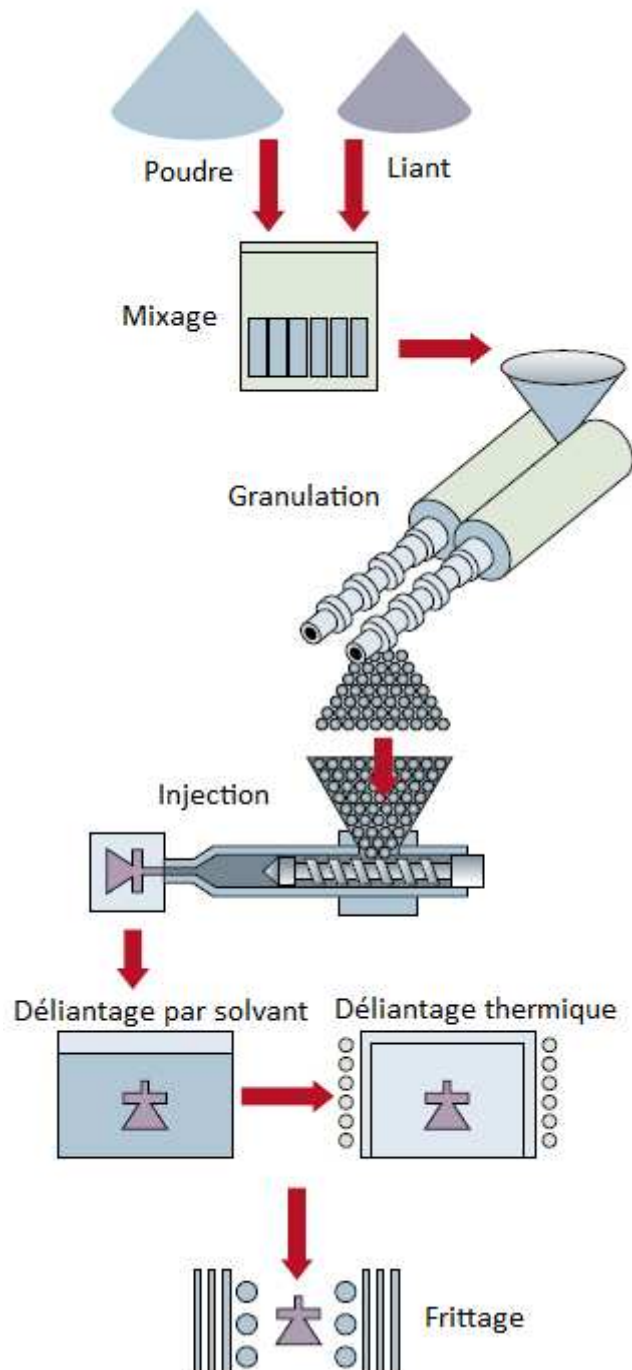


Figure 1 : Procédé du moulage par injection montrant l'évolution de la poudre et du liant en une pièce finale frittée.[4]

1. *Le mélange* : La première étape consiste à mélanger la poudre de base avec un liant thermoplastique à l'aide d'un mélangeur. Les pourcentages volumiques retenus sont d'environ 60% de poudre et 40% de liant.

2. *La granulation* : La deuxième étape consiste à former des granulés du mélange de poudre et de liant à partir d'une extrudeuse. Les granulés devraient avoir un diamètre d'environ 5mm de manière à être aisément accepté par la machine d'injection.

3. *L'injection* : La troisième étape est l'injection. Les granulés du feedstock sont ainsi prêts à être injectés dans un moule afin d'obtenir la forme de la pièce. La pièce à ce stade est appelée « corps vert ».

4. *Le déliantage* : La quatrième étape est le déliantage qui consiste à éliminer le liant contenu dans le corps vert. Cette opération s'effectue soit par dissolution dans un solvant soit par traitement thermique. Le déliantage par traitement thermique s'effectue généralement à des températures d'environ 220 °C. Le corps obtenu après déliantage est appelé « corps brun ».

5. *Le frittage* : La cinquième étape est le frittage qui consiste en un traitement à haute température et qui permet d'augmenter la densité du matériau en soudant les grains de poudre entre eux ce qui a pour effet d'éliminer les porosités et d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau fritté. Le frittage donne lieu à un retrait d'environ 10 à 20%.

3.3 Avantages et inconvénients du MIM

La fabrication de pièces métalliques par les méthodes classiques de technologie des poudres se heurte à des problèmes majeurs tels que :

- densité limitée à 90%
- formes relativement simples
- tolérances peu serrées

Le moulage par injection de poudre MIM offre les avantages suivants :

Complexité élevée de forme : Le procédé MIM étant basé en premier lieu sur l'injection, des pièces d'une complexité importante de résistance mécanique élevée peuvent être réalisées avec des tolérances serrées.

Densité élevée : Les pièces produites avec le procédé MIM auront des densités d'environ 97,5% à 99,5% suivant la qualité du procédé et des poudres employées.

Précision : Un des intérêts de ce procédé est de pouvoir réaliser des pièces allant de 50 gr. à 500 gr. tout en respectant des tolérances fines. Les tolérances usuelles sont de : $\pm 0,5\%$ de la dimension et peuvent être réduites à $\pm 0,3\%$ sur des cotes ciblées. Dans les cas où certaines cotes requièrent une précision plus élevée, il est possible de prévoir un usinage de reprise.

Grande série : Dès que le moule est réalisé et mis au point, il devient aisé de produire un grand nombre de pièces à prix attractif. Le coût de la pièce est directement lié au poids et au volume de cette dernière.

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

Propriétés améliorées : Les caractéristiques de résistance à la traction, élongation et dureté sont supérieures à ceux obtenus en compression frittage et équivalents aux résultats obtenus par forgeage. D'autre part, le procédé MIM réalise une meilleure résistance à la corrosion, et des propriétés magnétiques améliorées par rapport aux procédés conventionnels de métallurgie de poudre.

Détails perfectionnés : De part la spécificité due à l'injection, de nombreuses formes sont permises allant de la plus simple à la plus complexe telles que des queues d'aronde, des fentes, des dégagements, des fils, et des surfaces incurvées complexes. Le MIM peut produire des parties cylindriques avec de plus grands rapports de longueur à diamètre.

Plus de liberté dans la conception : Le MIM offre une flexibilité de conception similaire à celle du moulage par injection de plastique, en produisant des pièces géométriquement complexes qui ne peuvent pas être produites par la PM à haute performance.

Assemblages réduits : Le procédé MIM offre la possibilité de réaliser une pièce en y ajoutant de nombreuses fonctionnalités évitant ainsi le recours à un assemblage ultérieur.

Pertes, usinage et prix réduits : La capacité de MIM de fournir des composants près des cotes élimine beaucoup d'opérations d'usinage secondaire ou de finition ce qui implique que des économies sont réalisées.

Grande diversité de matériaux injectables : Il est possible d'injecter un grand nombre de métaux, de céramiques et d'alliages intermétalliques. Les aciers sont les matériaux les plus utilisés mais les alliages de tungstène et de titane peuvent aussi être injectés.

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

Coût de l'outillage élevé : Le coût de l'outillage étant élevé rend impossible une fabrication compétitive de petites séries de pièces.

Limitations des épaisseurs : Le diamètre des trous doit être supérieur à 0.4 mm. Les épaisseurs de paroi doivent être plus grandes que 0.3mm et plus petite que 30mm. Le MIM ne permet également pas de réaliser des angles vifs.

Point d'injection : La présence du point d'injection et d'un plan de joint doit être pris en compte dans l'aspect final ou fonctionnel de la pièce [5].

En résumé, on peut dire que le moulage par Injection de poudre (MIM) offre deux avantages principaux par rapport aux procédés conventionnels de poudre métallique: propriétés physiques améliorées et flexibilité accrue de conception.

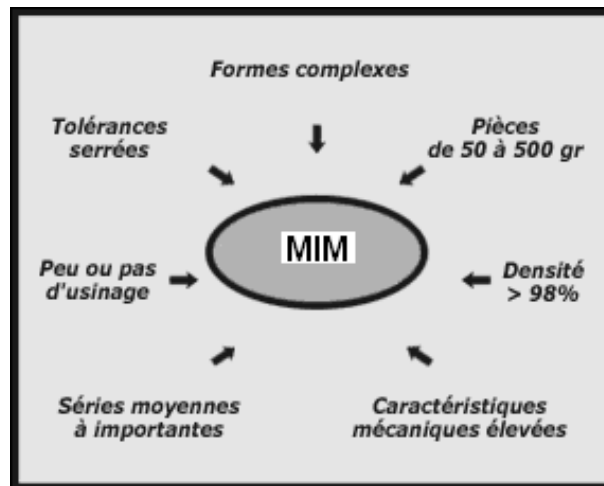


Figure 2: Principaux avantages du procédé MIM par rapport aux techniques traditionnelles de mise en forme par technologie des poudres telle que le pressage-frittage des poudres

3.4 Conditions d'utilisation

Le MIM est un procédé en plusieurs étapes qui demande des équipements (machines d'injection et fours) et des matières premières (poudre et liant) coûteuses. De ce fait, pour qu'une pièce soit produite par cette technologie, il faut qu'elle remplisse plusieurs conditions :

Premièrement, la pièce doit posséder une géométrie compliquée qui nécessiterait plusieurs passages machine ou des tolérances serrées.

Deuxièmement, les pièces doivent être de petite taille, généralement entre 2 et 100 grammes. Des pièces plus grosses sont possibles, mais dans ce cas le volume produit doit être plus grand.

Troisièmement, la production annuelle doit être comprise entre 10'000 et 300'000 unités et pour des pièces plus grosses, elle doit dépasser le million d'unités [6].

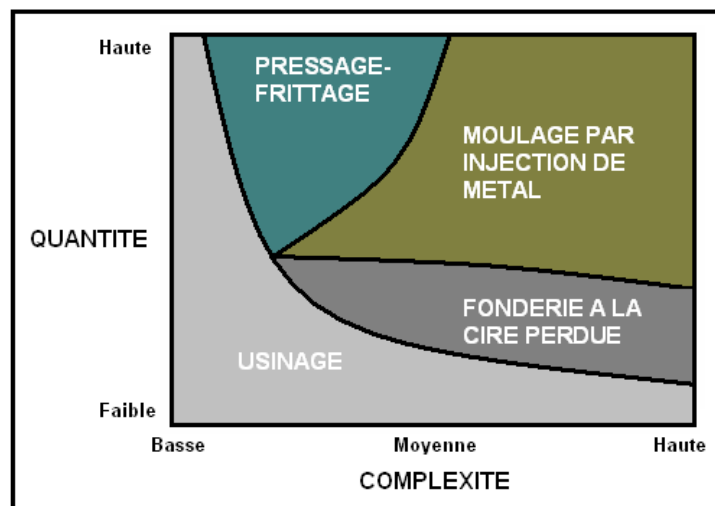


Figure 3: Divers procédés de fabrication en fonction du nombre de pièces et de leur complexité

3.5 Les poudres MIM

Les poudres métalliques pour le MIM sont plus fines que celles utilisées dans d'autres technologies des poudres. Leur taille est inférieure à 40 μm , l'idéal étant entre 2 et 20 μm . La raison est que les poudres fines se frittent plus rapidement que celles de grande taille. Par contre, elles ont tendance à s'agglomérer ce qui entraîne des problèmes d'écoulement lors de l'injection.

Les techniques de fabrication des poudres les plus adaptées sont l'atomisation par eau ou par gaz ainsi que la méthode Carbonyl. L'atomisation par gaz a l'avantage de produire des poudres de forme sphérique mais elle est chère.

Pour optimiser l'aptitude au moulage, les poudres atomisées au gaz sont ainsi préférables pour la technologie MIM car elles ont une forme sphérique qui leur confère une grande capacité d'empilement et un faible coefficient de friction. D'autre part, les poudres sphériques présentent un bon écoulement ce qui permet d'obtenir une bonne coulabilité de la pâte lors de l'injection. Toutefois, elles ne favorisent pas la cohésion de la pièce lors du déliantage ce qui a pour effet d'augmenter les risques de perte de forme. Les poudres de forme irrégulières n'ont pas ce problème lors du déliantage, c'est pour cette raison qu'elles sont aussi utilisées pour le MIM [4].

3.6 Les liants MIM

Rôle du liant:

Le liant est un composant temporaire servant à véhiculer la poudre de métal vers le moule de manière à obtenir une forme désirée. Après démoulage, il sert à tenir les particules en cette forme jusqu'au début du processus de frittage. Il est donc le vecteur d'adhésion des particules entre elles, car il rigidifie la pièce moulée avant l'étape de frittage. D'autre part, il rend la masse injectable homogène en remplissant les espaces vides entre les grains de poudre et en facilitant leur mouvement.

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

Composition du liant:

Le liant est composé généralement de trois ou quatre composants pour éviter la déformation ou la fissuration de la pièce pendant le déliantage. En effet, le déliantage permet d'éliminer un à un les composants du liant. L'évaporation du premier composant permet l'ouverture de canaux d'évacuation pour les autres polymères. Ainsi, on évite les craquelures lors du déliantage.

Le liant est composé de :

- *un polymère principal* : Il régit la viscosité. Il apporte la cohésion après le moulage et donne la rigidité à la pièce. Il améliore le comportement de déliantage.

Ex. : PP, PE, PS, PA.

- *Les cires et les huiles* : ce sont des charges qui permettent un meilleur écoulement car elles aident à diminuer la viscosité.

Ex. : Cire de paraffine, huile, eau.

- *Les agents de surface* : ils améliorent la mouillabilité de la poudre en englobant chaque grain de poudre.

Ex. : acide stéarique, oléique, phtalique et leurs esters.

Caractéristiques désirées du liant:

Les caractéristiques du liant peuvent être subdivisées en catégories basées sur les caractéristiques d'écoulement, d'interaction avec la poudre, de déliantage et de production.

Caractéristiques d'écoulement :

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

Interaction avec la poudre :

- Bonne mouillabilité pour permettre un bon étalement sur la surface des grains de poudre
- Adhésion maximale aux particules de poudre afin d'éviter que, lors de l'injection, le feedstock se sépare et provoque un mauvais remplissage du moule ou une porosité importante
- Pas de réactivité chimique avec les poudres
- Bon comportement au démoulage

Déliantage:

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

Fabrication :

- Coûts réduits, disponibilité, sécurité
- Faible absorption d'eau, non volatile
- Haute résistance et rigidité
- Bonne résistance au stockage et être réutilisable

L'élaboration d'un liant idéal universel n'est pas possible. En effet, aucun liant n'est parfait et la sélection d'un liant approprié varie d'une situation à une autre [1].

3.7 Le feedstock

Le mélange sous forme de granulés de poudre-liant dans la technologie MIM est appelé « feedstock ». Cinq facteurs déterminent les attributs que possède un feedstock, à savoir les caractéristiques de la poudre, la composition du liant, le rapport massique ou volumique de poudre-liant, la méthode de mélange et la technique de granulation.

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

Le rapport poudre-liant est d'une extrême importance. En effet, s'il y a trop peu de liant, les espaces entre les grains de poudre ne seront pas tous comblés par le liant et il restera des poches d'air ce qui provoquera des difficultés lors de l'injection. De plus, la viscosité sera insuffisante pour permettre une bonne homogénéisation et il y aura de ce fait des risques de grippage et le moule ne pourra pas être bien rempli. A l'inverse, si il y a trop de liant, les grains de poudre devront beaucoup se déplacer pour se « coller » entre eux. De ce fait, les risques d'altération de la forme de la pièce lors du déliantage seront grands.

La composition typique d'un feedstock est de 60% volumique de poudre et 40% volumique de liant .[4]



Figure 4: Granulés de feedstock

3.8 L'injection

L'injection des pièces par technologie MIM se fait sur les mêmes machines et de la même manière que l'injection des polymères thermoplastiques.

Dans sa forme la plus simple, l'injection consiste tout d'abord à chauffer progressivement le feedstock à une température suffisamment haute pour qu'il fonde. Puis, il est injecté dans un moule qui lui donnera sa forme tout en le refroidissant. Le cycle est représenté schématiquement ci-dessous:

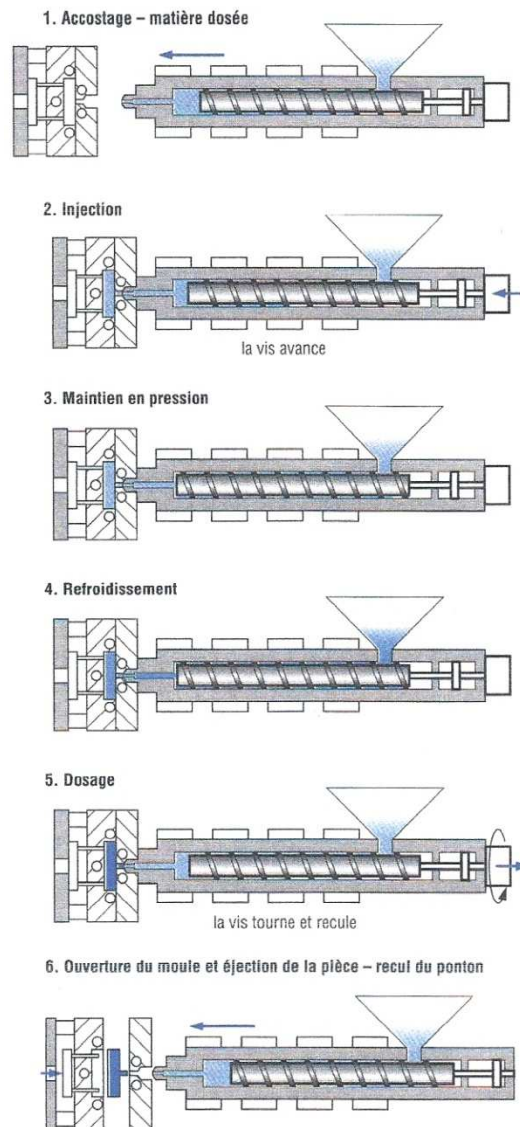


Figure 5: Description d'un cycle d'injection

L'objectif est d'atteindre la forme désirée avec une distribution homogène des grains de poudre. Pour cela, la masse à injecter doit avoir une faible viscosité pour assurer un flux de matière dans toute la cavité afin de bien remplir le moule.

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

Les étapes les plus importantes sont l'injection et le maintien en pression car elles déterminent directement la qualité des corps verts. Certaines étapes peuvent être réalisées en même temps que d'autre, par exemple : le recul de l'unité d'injection et le dosage se font pendant le refroidissement pour augmenter les cadences de production.

3.9 Le déliantage

Le déliantage est considéré comme l'étape la plus délicate du procédé MIM. En effet, il faut effectuer une élimination complète du liant sans pour autant induire de contraintes dans la pièce.

Après élimination du liant, la pièce obtenue est appelée « corps brun ». Le corps brun est extrêmement fragile car il ne contient que très peu de liant pouvant assurer la cohésion des grains de poudre composant le corps brun. De ce fait, l'étape de frittage commence généralement avant la fin du déliantage.

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

- Le déliantage par dégradation thermique
- Le déliantage par immersion dans un solvant
- Le déliantage par réaction catalytique

Par dégradation thermique:

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

Par immersion dans un solvant:

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

Par réaction catalytique :

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

3.10 Le frittage

Le frittage est le processus qui permet de passer d'un amas de poudres agglomérées que l'on appelle « corps brun » à un corps dense que l'on appelle « corps fritté ». Un fort retrait volumique est observé lors de cette étape comme nous pouvons le constater sur la figure 6 :

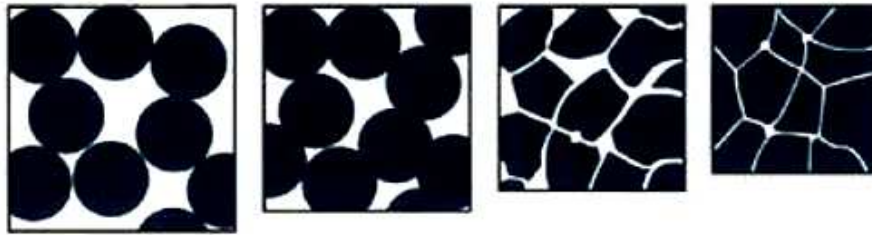


Figure 6: Processus de frittage

Après frittage, les pièces acquièrent une densité généralement supérieure à 97% de la densité théorique et leurs propriétés mécaniques sont comparables à celles des produits massifs [4].

4. L'électroérosion

4.1 Le principe

L'électroérosion est un procédé d'usinage qui utilise une série de décharges électriques (étincelles) pour éroder le matériau d'une pièce. L'électroérosion est particulièrement adaptée à la réalisation des empreintes des moules pour l'injection. On parle aussi d'usinage par étincelage. Les étincelles produites par un générateur vont par petits intervalles réguliers créer de petits cratères dans la pièce. La température dégagée par chaque étincelle est comprise entre 8000°C et 12000°C.

Les états de surface obtenus dépendent de la taille des étincelles. Si ces dernières sont énergiques, la vitesse d'usinage sera rapide mais l'état de surface sera grossier. En revanche, si elles sont peu énergiques, l'état de surface sera fin, par contre la vitesse d'usinage sera faible.

Cette technique se caractérise par son aptitude à usiner tous les matériaux conducteurs de l'électricité (métaux, alliages, carbures, graphites, etc.) quelle que soit leur dureté. L'électroérosion nécessite ainsi quatre éléments principaux, à savoir :

- Une électrode
- Une pièce
- Un diélectrique (liquide isolant électrique)
- De l'électricité

Il y a six phases dans le processus d'électroérosion [14]:

1. Approche de l'électrode vers la pièce, celles-ci étant les deux en tension.
2. Concentration du champ électrique au point où la distance entre l'électrode et la pièce est la plus courte
3. Création d'un canal ionisé entre la pièce et l'électrode
4. Claquage de l'étincelle : la matière de la pièce fusionne localement et se consume. Il s'ensuit une faible usure de l'électrode.
5. Coupure de courant et implosion de l'étincelle
6. Evacuation des particules par un jet orienté de diélectrique

Le diélectrique permet d'une part de réduire la température dans la zone d'étincelage. D'autre part, il sert à enlever les particules métalliques résiduelles pouvant se trouver dans la zone de fabrication de l'emprunte. Finalement, il permet la création de l'étincelle.

Il existe deux types d'usinage par électroérosion :

- L'électroérosion par enfonçage dans laquelle une électrode de forme complémentaire à la forme à usiner s'enfonce dans la pièce.
- L'électroérosion par fil, où un fil conducteur animé d'un mouvement plan et angulaire découpe une pièce suivant une surface réglée.

Pour la réalisation des inserts du moule à tiroir, nous avons utilisé la technique de l'électroérosion par enfonçage.

4.2 L'enfonçage

L'électroérosion par enfonçage reproduit dans une pièce métallique la forme de l'électrode. Les moules d'injection pour pièces plastiques sont très fréquemment usinés par enfonçage. La forme donnée à l'électrode est celle qu'aura l'objet moulé.

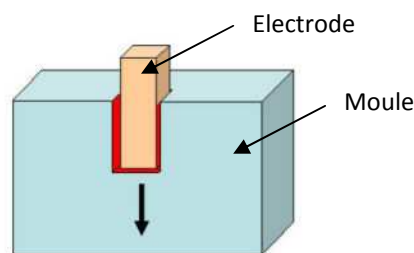


Figure 7: Principe de l'électroérosion par enfonçage

Dans la zone d'usinage, chaque décharge crée un cratère dans la pièce (enlèvement de matière) et un impact sur l'outil (usure de l'outil-électrode). Il n'y a jamais de contact mécanique entre l'électrode et la pièce. L'électrode est le plus souvent en cuivre ou en graphite. Dans notre cas, les électrodes utilisées étaient en cuivre [16].

4.3 Le fil

L'électro-érosion par fil découpe dans une pièce, à l'aide d'un fil métallique (électrode), un contour programmé. Dans la zone d'usinage, chaque décharge crée un cratère dans la pièce et un impact sur le fil (usure de l'outil-électrode). Le fil peut s'incliner permettant ainsi de créer des pièces avec dépouilles ou avec des profils différents en haut et en bas de la pièce. Le fil est le plus souvent en cuivre stratifié ou en laiton. Le fil mesure entre 0.02 et 0.33 mm de diamètre ce qui permet d'obtenir des angles vifs.

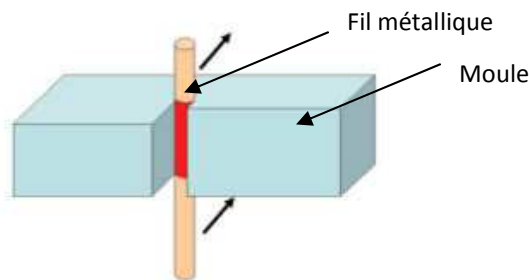


Figure 8: Principe de l'électroérosion par fil

En conclusion, l'électroérosion est une technologie majeure pour la fabrication de moules hautes performances ainsi que d'outils d'estampage pour la production en série de pièces en matière plastique, en verre et en métal et pour l'usinage direct de composants de précision complexes.

5. Le titane et ses alliages

5.1 Présentation du titane

Découvert en 1791 par William Gregor, un religieux anglais, le titane est un des composants le plus souvent rencontrés dans la croûte terrestre, le quatrième en importance après l'aluminium, le fer et le magnésium. On le trouve sous la forme d'ilménite (titanate de fer FeTiO_3) et de rutile (dioxyde de titane TiO_2). Le titane forme quatre oxydes distincts: le monoxyde de titane (TiO), le trioxyde de dititane (Ti_2O_3), le dioxyde de titane (TiO_2) et le trioxyde de titane (TiO_3).

Bien que le titane soit un élément fort abondant de l'écorce terrestre, ce n'est que vers le début des années 1950 que l'on a commencé à l'utiliser sous une forme métallurgique à l'état pur ou allié, car les difficultés liées à sa métallurgie extractive et les problèmes posés par sa mise en œuvre sont nombreux. Ceci explique son prix élevé par rapport à celui des autres métaux [12,15].

5.2 Classification des alliages de titane

On peut schématiquement séparer les propriétés du titane et de ses alliages en deux classes:

La première classe est celle conditionnée par la nature de sa surface : la résistance à la corrosion est en effet excellente et, associée à une bonne souplesse de mise en œuvre, elle permet une utilisation croissante dans l'industrie chimique notamment.

La seconde classe est celle des propriétés mécaniques qui sont élevées et d'un niveau comparable aux aciers. Comme la densité est en revanche plus faible, les alliages de titane sont des matériaux de choix dans l'aéronautique en particulier.

5.2.1 Transformation allotropique

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique de type martensitique au voisinage de 882°C . En dessous de cette température, la structure est hexagonale compacte ($a = 0.295\text{nm}$; $c = 0.468\text{nm}$; $c/a = 1.633$) et est appelée $\text{Ti } \alpha$. Au dessus de cette température, la structure est cubique centrée ($a = 0.332\text{ nm}$) et est appelée $\text{Ti } \beta$ [2].

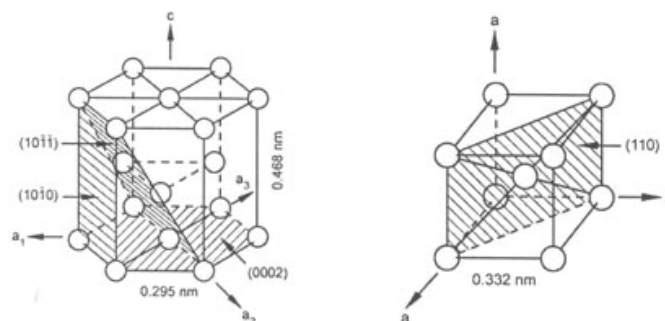


Figure 9: Structure cristallographique des mailles alpha et beta du titane : maille alpha hexagonale compacte en dessous de 882°C et maille beta cubique centrée au dessus de 882°C

La température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est appelée transus β . La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments substitutifs et interstitiels. Elle dépend donc fortement de la pureté du métal.

5.2.2 Influence des éléments d'addition

Les éléments d'addition stabilisent soit la phase α , soit la phase β . On dit de ces éléments qu'ils sont respectivement α -gènes et β -gènes. Les éléments α -gènes augmentent la valeur du transus β et les éléments β -gènes diminuent cette dernière. Les éléments α -gènes sont l'aluminium (Al), l'oxygène (O), le carbone (C) et l'azote (N).

Parmi les éléments β -gènes, on distingue premièrement les éléments isomorphes, miscibles en toutes proportions dans la phase β , qui sont le molybdène (Mo), le vanadium (V), le niobium (Nb) et le tantale (Ta). Deuxièmement, il y a les éléments eutectoïdes, pouvant former des précipités, tels que le manganèse (Mn), le fer (Fe), le chrome (Cr), le silicium (Si), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et l'hydrogène (H). Enfin, on trouve certains éléments qui sont qualifiés de neutres, tels que le zirconium (Zr) et l'étain (Sn).

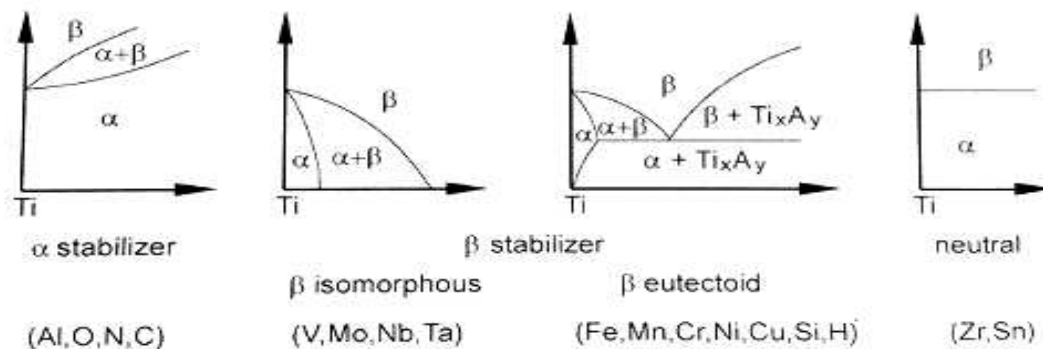


Figure 10: Influence des éléments d'alliage sur les diagrammes de phases des alliages de titane

Les éléments d'addition vont donc stabiliser la phase α ou la phase β en plus ou moindre grande quantité à la température ambiante.

5.2.3 Propriétés physiques du titane et de ses alliages

Le titane, comme ses alliages, présente des caractéristiques résumées dans le tableau suivant :

- sa masse volumique est environ 60 % de celle de l'acier.
- sa tenue à la corrosion est exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain ce qui le rend biocompatible.
- ses caractéristiques mécaniques restent élevées jusqu'à une température d'environ 600°C. Elles restent excellentes jusqu'aux températures cryogéniques.
- il est disponible sous des formes et des types de produits très variés : lingots, billettes, barres, fils, tubes, brames, tôles, feuillards.
- il est non magnétisable.
- son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est inférieur de moitié de celui de l'aluminium.
- son module d'Young (environ 100 GPa) est très proche de celui des structures osseuses.

Propriétés	Valeur
Numéro atomique	22
Masse atomique [g]	47.9
Masse volumique [g/cm ³]	4.507
Température de transformation allotropique [°C]	882
Température de fusion [°C]	1670
Température d'ébullition [°C]	3535
Capacité thermique massique [J*K*K ⁻¹]	522.5
Conductivité thermique [W*m-1*K ⁻¹]	16.7
Résistivité électrique à 20°C [Ωm]	47.8x10 ⁻⁸
Coefficient de dilatation linéaire à 25°C [K ⁻¹]	8.5x10 ⁻⁵
Susceptibilité magnétique [cm ³ *g ⁻¹]	3.2x10 ⁻⁶
Module d'élasticité [MPa]	110000
Coefficient de poisson	0.33

Tableau 1: Propriétés physiques du titane

5.3. Propriétés chimiques

5.3.1 Nature de la surface du titane et de ses alliages

Le titane est un métal extrêmement oxydable. Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier.

L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passivante de quelques micromètres, constituée majoritairement de dioxyde de titane. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reforme spontanément en présence d'air ou d'eau. Il y a donc inaltérabilité du titane dans l'air, l'eau et l'eau de mer. De plus, cette couche est stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température.

La résistance à la corrosion du titane est supérieure à celle des aciers inoxydables. Le titane est insensible aux chlorures et est à peu près insensible à la corrosion caverneuse et à la corrosion par piqûres; cependant, dans certaines conditions particulières, certains alliages de titane peuvent subir une corrosion sous contraintes.

5.3.2 Biocompatibilité

Du fait de sa résistance élevée à la corrosion, le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles, avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. Il n'a absolument aucune toxicité. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité 2 fois plus faible que l'acier, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses.

5.3.3 Résistance au feu

Le titane possède une très bonne résistance au feu, notamment d'hydrocarbures. Il a été démontré qu'un tube de 2 mm d'épaisseur pouvait sans dommage, ni risque de déformation, ni d'explosion, supporter une pression d'eau de 1 MPa (10 bars) tout en étant soumis à un feu d'hydrocarbures et une température de plus de 600°C. Cela est dû en premier lieu à la résistance de la couche d'oxyde

qui évite la pénétration de l'hydrogène dans le matériau. En outre, la faible conductivité thermique protège plus longtemps les éléments internes d'une élévation de température.

5.4. Propriétés mécaniques

Le titane est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité dans les conditions standard de température. Sa résistance spécifique ($R_m/\text{densité}$) surclasse l'aluminium et l'acier. De ce point de vue, on constate vite que le titane offre un compromis poids-rigidité-résistance-élasticité tout à fait avantageux.

Les caractéristiques tout à fait particulières du titane et de ses alliages en font un métal de choix pour de nombreuses applications, notamment dans les domaines aéronautique et aérospatial et dans l'industrie chimique.

Il faut mentionner le fait que la résistance mécanique des alliages de titane est plus grande que celle du titane pur. L'alliage de titane alliant le meilleur compromis résistance-ductilité sur le marché actuel est le Ti6Al4V.

5.4.1 Influence des éléments d'addition

Les propriétés du titane et de ses alliages varient fortement selon sa composition. De ce fait, Il nous faut faire la distinction entre les éléments interstitiels et les éléments de substitution qui peuvent modifier les propriétés mécaniques et chimiques du titane.

Éléments en insertion

L'hydrogène H est β -gène et n'a pas d'influence directe sur les propriétés mécaniques, il intervient de façon détournée par la précipitation sous forme d'hydrures, et la baisse de ductilité qui en découle.

L'oxygène est α -gène. Il durcit la phase α qui fait baisser la ductilité du matériau. La ductilité baisse dès que l'on atteint les 2500 ppm massique.

L'azote N est α -gène et a un rôle similaire à celui de l'oxygène c'est-à-dire augmentation de la résistance mécanique et baisse de ductilité.

Le carbone C est α -gène et a une influence identique à celle de l'oxygène et de l'azote. En effet, la ductilité baisse dès que l'on atteint les 1000 ppm massique.

Éléments en substitution

L'aluminium Al est α -gène. Il durcit la phase α et on constate une amélioration de la résistance et une baisse de ductilité ; la tenue au fluage est améliorée. On limite Al à 7 % pour éviter des précipitations locales de phases fragilisantes.

L'étain Sn est neutre. Il durcit la phase α , améliore le fluage et le compromis résistance-ductilité aux températures cryogéniques.

Le zirconium Zr est neutre. Il durcit à la fois α et β et améliore le compromis résistance- ductilité de tout alliage $\alpha + \beta$.

Le molybdène Mo est β -gène. Il améliore la résistance, la ductilité et le fluage à moyenne température. Il augmente la tenue à l'oxydation.

Le vanadium V est β -gène. Il améliore la ductilité mais baisse la tenue à l'oxydation.

Le chrome Cr est β -gène. Il améliore la résistance mais baisse la ductilité. En pratique on se limite à 4 % dans les alliages $\alpha + \beta$.

Le fer Fe est β -gène. Il améliore le compromis résistance-ductilité-fluage à moyenne température. Il baisse considérablement le transus T β et permet de travailler plus bas en température.

Le silicium Si est β -gène. Il améliore la tenue au fluage par précipitation de siliciure. On se limitera à 1 % pour éviter de trop importantes chutes de ductilité [15].

5.5 Applications du titane et de ses alliages

Le titane et ses alliages possèdent une excellente résistance spécifique, une biocompatibilité élevée ainsi que des propriétés amagnétiques qui les rendent intéressantes pour des applications dans le domaine médical, aérospatial, automobile ainsi que dans le domaine de l'horlogerie, de la bijouterie et de l'électronique.

Les applications du titane et de ses alliages dépendent fortement de la teneur en éléments interstitiels tels que l'oxygène, le carbone, l'azote et l'hydrogène dans la pièce. Ces éléments sont des impuretés, comme le carbone dans l'acier, mais leur effet est différent. Le métal consiste en une matrice tridimensionnelle d'atomes de titane, avec les éléments interstitiels qui occupent l'espace entre les atomes de titane. Leur présence cause une déformation du réseau, qui accroît la résistance aux dépens de la ductilité. Ainsi, ces éléments interstitiels tendent à fragiliser le matériau.

Ainsi, pour minimiser la teneur en impuretés, il faut d'une part se munir d'une poudre de titane de pureté supérieure et d'autre part assurer un processus de déliantage et frittage adéquat lors de la fabrication de pièces par technologie MIM. Toutefois, les poudres de titane et d'alliages de titane à très haute pureté ont un inconvénient de taille, à savoir leur prix [7].

5.5.1 Le MIM du titane

Les pièces en titane ou en alliage de titane commencent de plus en plus à être produites à partir de la technologie MIM. En effet, depuis quelques années, le titane ainsi que ses alliages a été reconnu comme matériau idéal notamment pour les applications médicales. Il peut être utilisé sous forme d'implant, d'instruments chirurgicaux ou de vis haute résistance grâce notamment à sa caractéristique exceptionnelle de biocompatibilité et de résistance spécifique.

Bien que le titane soit considéré comme le matériau idéal pour diverses applications (médicale, aérospatiale, automobile, etc.), son utilisation dans le MIM est fortement limitée en raison du prix élevé des poudres de titane. D'autre part, la fabrication de pièces complexes requiert de sérieuses connaissances dans les procédés de production (granulation, injection, déliantage et frittage). Le titane étant un matériau très réactif, il faut veiller à contrôler minutieusement chaque opération de fabrication pour éviter toute oxydation ce qui détériorerait irrémédiablement les caractéristiques mécaniques des pièces.

Bien que le MIM de l'acier inox soit aujourd'hui établi comme procédé courant, il n'y a que très peu d'entreprises fabriquant des pièces en titane en raison de sa complexité de production. En effet, les

pièces en titane produites par le MIM et utilisées dans le secteur de la médecine sont rares d'autant plus que la production d'implants médicaux par cette technologie s'avère totalement nouvelle [17].

5.5.2 Le titane dans le domaine medical

L'utilisation du titane et de ses alliages devient de plus en plus populaire dans le domaine médical pour deux principales raisons, à savoir ses propriétés mécaniques et sa biocompatibilité. Sa résistance spécifique étant très élevée (résistance mécanique / densité) et surclassant celle de l'acier, il est possible de produire des pièces légères avec des propriétés de rigidité proches de celle des os ce qui rend les pièces en titane mécano compatible. Le module de Young des os est environ de 40 GPa, celui du titane entre 100 GPa et 110 GPa tandis que celui de l'acier équivaut à 210GPa. De ce fait, l'utilisation du titane permet de diminuer significativement les problèmes de pertes d'implants dû à la surcharge à l'interface implant-os. Cependant, la raison principale de l'utilisation du titane comme implant est son excellente biocompatibilité. D'une part, le matériau ne doit pas influencer les tissus biologiques du corps humain et d'autre part, l'environnement corrosif de ce dernier ne doit pas non plus affecter l'implant. Le titane montre ainsi une haute résistance à la corrosion et une excellente ostéo intégration sans risque de toxicité [17].

5.5.3 L'alliage de titane Ti6Al4V

L'alliage de titane Ti6Al4V est à ce jour le meilleur alliage de titane dans le sens où ses propriétés mécaniques de résistance et de ductilité obtiennent le meilleur compromis comme on peut le voir sur le tableau 2 :

Alliages	Limite élastique [MPa]	Résistance maximale [MPa]	Allongement après rupture [%]
Ti pur (grade 2)	448	552	18
Ti6Al4V	855	930	12
Ti6Al4V (ELI=grade23)	758	827	12
Ti6Al2Sn4Zr2Mo	910	1006	10
Ti6Al2Sn4Zr6Mo	1269	1345	1
Ti3Al8V6Cr4Zr4Mo	1241	1330	7
Ti15V3Al3Cr3Sn	1200	1275	6

Tableau 2: Propriétés mécaniques de divers alliages de titane à température ambiante d'après [3]

5.5.4 Quelques grades commerciaux de titane et d'alliage de titane

Quelques grades commerciaux et semi-commerciaux de titane pur et d'alliage de titane												
	Re (min)	Re0.2 (min)	Limite d'impureté, %massique (max)					Composition nominale, %massique				
Designation	MPa	MPa	N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Autres
grades non alliés												
ASTMgrade 1	240	170	0.03	0.08	0.015	0.20	0.18
ASTM grade 2	340	280	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25
ASTMgrade3	450	380	0.05	0.08	0.015	0.30	0.35
ASTM grade 4	550	480	0.05	0.08	0.015	0.50	0.40
ASTMgrade 7	340	280	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25	0.2Pd
ASTM grade 11	240	170	0.03	0.08	0.015	0.20	0.18	0.2Pd
α et proche d'α alliages												
Ti-0.3Mo-0.8Ni	480	380	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25	0.3	0.8Ni
Ti-5Al-2.5Sn	790	760	0.05	0.08	0.020	0.50	0.20	5	2.5
Ti-5Al-2.5Sn-ELI	690	620	0.07	0.08	0.013	0.25	0.12	5	2.5
Ti-8Al-1Mo-1 V	900	830	0.05	0.08	0.015	0.30	0.12	8	1	1V
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	900	830	0.05	0.05	0.013	0.25	0.15	6	2	4	2	0.08Si
Ti-6Al-2Nb-1 Ta-0.8Mo	790	690	0.02	0.03	0.013	0.12	0.10	6	1	2Nb,1Ta
Ti-2.25Al-1.5Sn-5Zr-1Mo	1000	900	0.04	0.04	0.008	0.12	0.17	2.25	11	5	1	0.2Si
α-β alliages												
Ti-6Al-4V	900	830	0.05	0.10	0.013	0.30	0.20	6	4V
Ti-6Al-4V-ELI	830	760	0.05	0.08	0.0125	0.25	0.13	6	4V
Ti-6Al-6V-2Sn	1030	970	0.04	0.05	0.015	1.00	0.20	6	2	0.75Cu,6V
Ti-8Mn	860	760	0.05	0.08	0.015	0.50	0.20	8.0Mn
Ti-7Al-4Mo	1030	970	0.05	0.10	0.013	0.30	0.20	7	4	...
Ti -6Al- 2Sn-4Zr -6Mo	1170	1100	0.04	0.04	0.013	0.15	0.15	6	2	4	6	v
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr	1030	970	0.03	0.05	0.013	0.25	0.14	5.7	2	2	2	2Cr,0.25Si
Ti-3Al-2.5V	620	520	0.015	0.05	0.015	0.30	0.12	3	2.5V
β alliages												
Ti-10V-2Fe-3Al	1170	1100	0.05	0.05	0.015	2.50	0.16	3	10V
Ti-13V-11Cr-3Al	1170	1100	0.05	0.05	0.025	0.35	0.17	3	11.0Cr
Ti-8Mo-8V -2Fe-3Al	1170	1100	0.03	0.05	0.015	2.50	0.17	3	8	8.0V
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	900	830	0.03	0.05	0.20	0.00	0.12	3	...	4	4	6Cr,8V
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	690	620	0.05	0.10	0.02	0.35	0.18	...	4.5	6	11.5	...
Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	1000	965	0.05	0.05	0.015	0.25	0.13	3	3	15V,3Cr

Tableau 3: Quelques grades commerciaux et semi-commerciaux de titane et ses alliages d'après [3]

6. Description des équipements utilisés

Ce travail de diplôme sur le moulage par injection de pièces en titane a nécessité la connaissance de plusieurs machines pour la fabrication et la caractérisation des pièces en titane. Les différentes machines utilisées sont décrites dans les sections suivantes.

6.1 Le mélangeur

Le mélangeur-pétrisseur Coperion LUK 1.0 K2 a permis d'homogénéiser le feedstock composé de poudres métalliques et de liant par le moyen de deux lames sigma qui cisailent la masse en tournant en sens inverse l'une de l'autre.

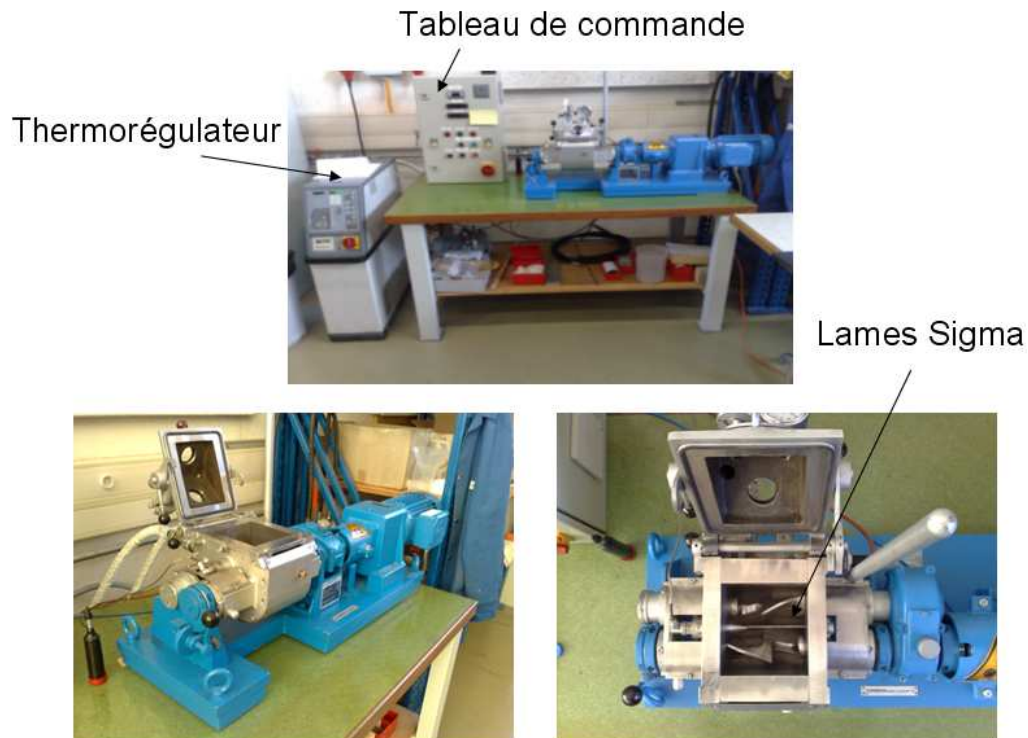


Figure 11: Mélangeur-pétrisseur Coperion LUK 1.0 K2

Type de machine: Coperion LUK 1.0 K2

- Capacité totale :	1.5l
- Capacité utile :	1l
- Vitesse de la palette avant	10 -100 t/min
- Vitesse de la palette arrière	4.8 - 48 t/min
- Puissance du moteur	1.5KW

Le réglage de la vitesse de rotation s'est fait sur le tableau électrique et correspond à la palette avant. Un régulateur thermique incorporé au mélangeur a permis de vérifier la montée en température du mélange et la consigne s'est réglée sur un thermorégulateur hydraulique HB-THERM connecté au mélangeur.

L'élaboration du feedstock de TiH_2 n'as pas nécessité de précautions particulières. La poudre d'hydrures de titane n'est pas très réactive (cf 9.7). Par contre, le feedstock $Ti6Al4V$ a été mélangé sous flux d'argon constant pour éviter au maximum toute contamination à l'oxygène, la poudre de titane, rappelons-le, étant très réactive . Le système ainsi que ses composants sont représentés sur la figure 12.

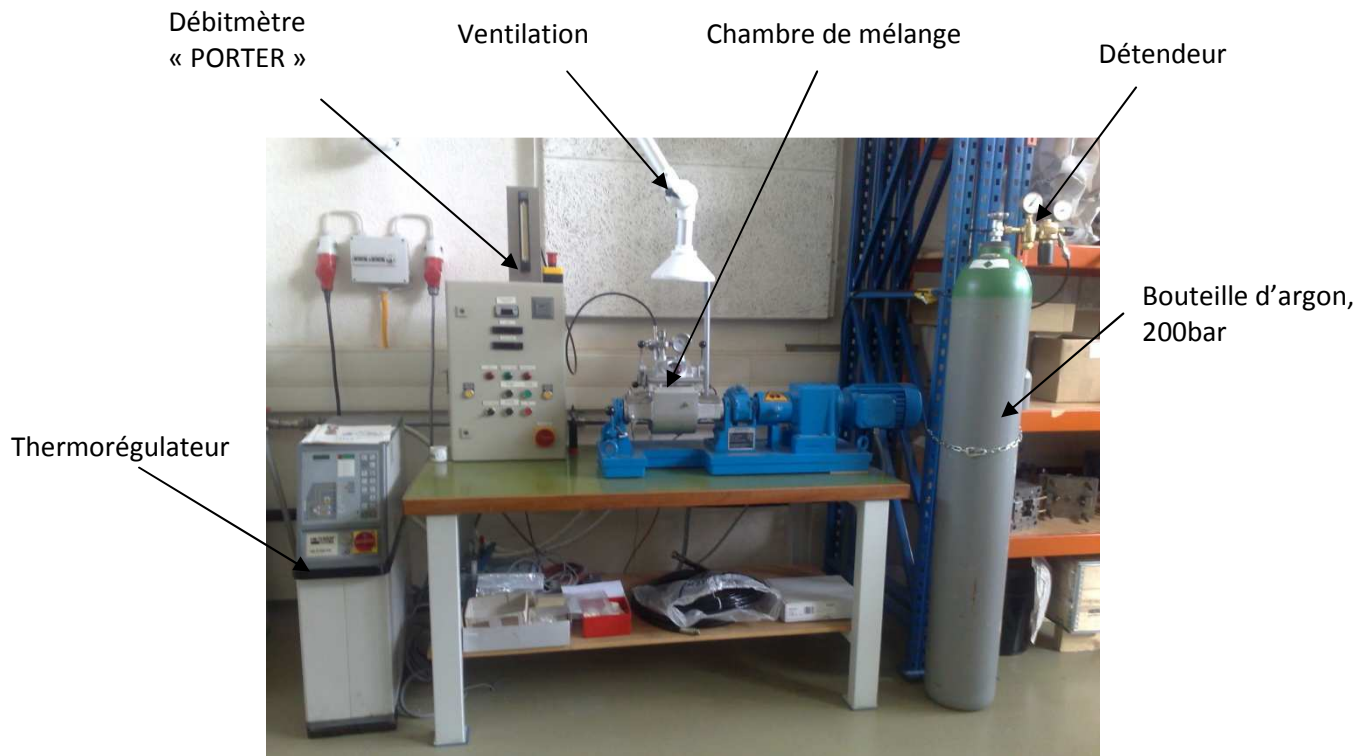


Figure 12: Système de mixage sous atmosphère protectrice

Les étapes du mélange sont les suivantes :

1. *Remplissage de l'enceinte en argon* : La première étape a consisté à remplir la chambre de mélange en gaz neutre. Pour cela, il a fallu insérer un tuyau rigide en acier inox au préalable plié dans la chambre de mixage.

Le montage des éléments en vue du mixage sous atmosphère protectrice est représenté sur la figure 13.

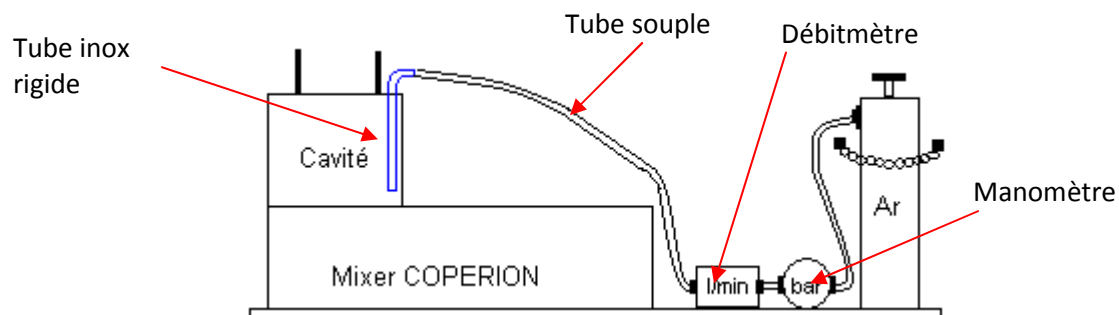


Figure 13: Schéma du processus de mixage en atmosphère neutre

La sortie de gaz réglée à 2 bar via le détendeur a eu lieu vers le bas de la cavité pour assurer un balayage intégral de l'air. Le balayage de l'air a dû se faire avec un très faible débit contrôlé d'argon (max. $100\text{cm}^3/\text{min}$). Un débit trop important aurait provoqué des flux turbulents ce qui aurait risqué de mal remplir la cavité. Il est à noter que le gaz d'argon remplace facilement l'air de la cavité de part le fait que l'argon est plus lourd que l'air.

Ainsi :

Volume de la chambre du mixer : 1500cm^3
 Débit de remplissage : $100\text{cm}^3/\text{min}$
 Temps de balayage d'un seul volume : 15 min.
 Temps de balayage de 4X le volume : 60min.

Il a fallu compter environ 1h de balayage pour être sur que la cavité soit pleine d'argon.

Le déroulement a eu lieu comme indiqué sur la figure suivante :

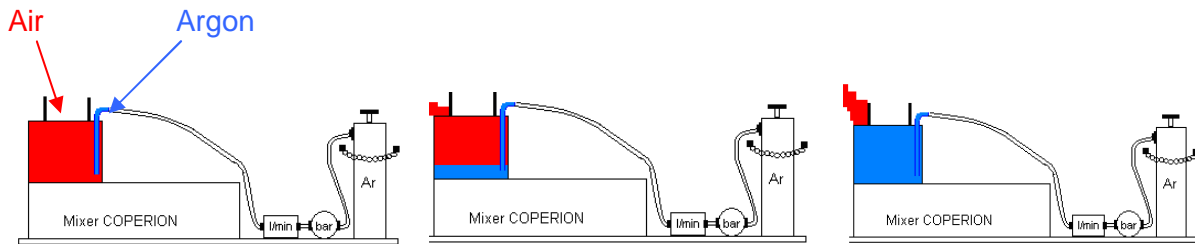


Figure 14: Illustration du balayage d'air par l'argon avant l'étape du mixage

2. *Mise en place de la poudre et du liant:* Lorsqu'on a balayé environ quatre fois le volume de la chambre en argon, on a pu y introduire de manière très délicate le sachet contenant la poudre d'alliage de titane Ti6Al4V ainsi que le sachet contenant le liant. Après fermeture du couvercle, il suffit de raccorder le tuyau flexible à la tubulure de raccordement ce qui a eu pour effet d'avoir un flux d'argon constant lors du mixage. On a pu dès lors augmenter fortement le débit d'argon dans la chambre. Un robinet de purge permet la circulation du gaz.

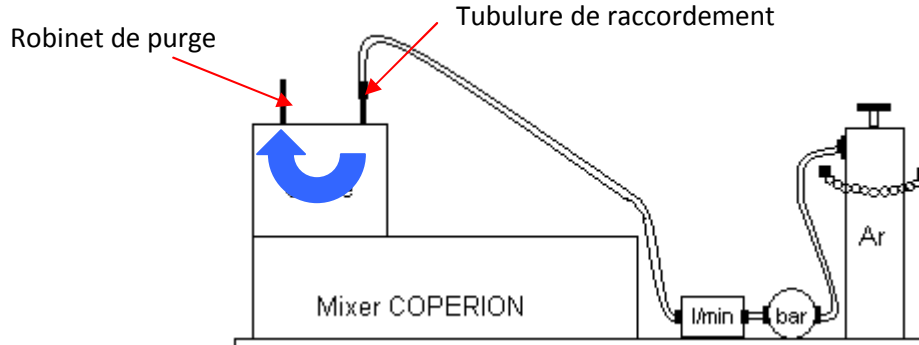


Figure 15: Illustration du flux d'argon lors du mixage

3. *Chauffage de la chambre de mélange:* La consigne du thermorégulateur a été réglée sur 160°C ce qui a permis d'obtenir une température de 140°C dans la cavité.

4. *Enclenchement des lames Z :* Il a suffi de régler une vitesse de rotation des lames ce qui permet un bon mélange. Dans notre cas, la vitesse du mélange a évolué selon le tableau 4:

Mode	Température [°C]	Temps [min]	Vitesse [t/min]
CHAUFFAGE*	40	0	10
	85	30	10
	126	60	20
	135	90	30
	137	120	40
	139	150	50
	138	180	60
	138	210	60
	137	240	40
REFROIDISSEMENT	139	270	20
	70	300	10
	28	330	10

Tableau 4: Paramètres de mixage dans le mixer COPERION

5. *Mélange* : L'objectif étant d'obtenir une pâte homogène, il a fallu compter 4h de mélange à vitesse de rotation constante.

Notons au passage qu'un système de ventilation a été installé dans l'atelier dans le but de permettre une bonne évacuation du gaz d'argon.

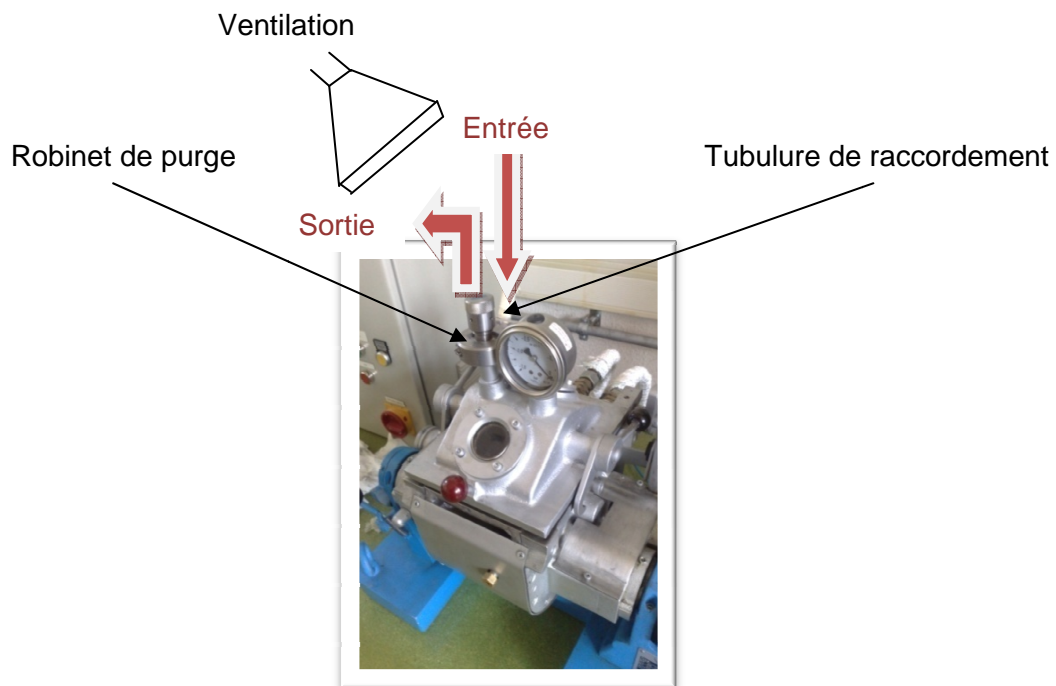


Figure 16: Vue avant du mixer COPERION

6. *Refroidissement* : Les expériences faites lors de l'élaboration du feedstock TiH_2 ont mené à la conclusion que l'étape de granulation du feedstock à l'aide d'un hachoir pouvait être évitée. On a donc laissé la pâte visqueuse refroidir lentement dans la cavité jusqu'à température ambiante. Lors de sa solidification, les doubles lames Z ont eu pour tâche de cisailer la matière de manière à obtenir des grains de poudre de feedstock aisément acceptable par la machine d'injection.

7. *Stockage dans la chambre du mixer* : Les grains de poudre du feedstock sont restés dans la cavité du mixer avec un débit d'argon constant.

6.2 Le granulateur

Un hachoir à viande a permis de fabriquer des granulés de feedstock que l'on peut stocker aisément avant de les utiliser pour la fabrication de corps vert lors de la phase d'injection.

Fabricant : Jupiter
Type : 115100 taille 10



Figure 17: Granulateur « Jupiter »

6.3 La machine d'injection

L'injection des pièces s'est fait sur une machine d'injection plastique standard de type ARBURG 221K. Les granulés du feedstock sont versés dans un entonnoir puis conduit dans un cylindre chauffé avec un gradient de température réglable. Les granulés peuvent ainsi fondre et laisser place à une pâte visqueuse prête à être injectée dans le moule.

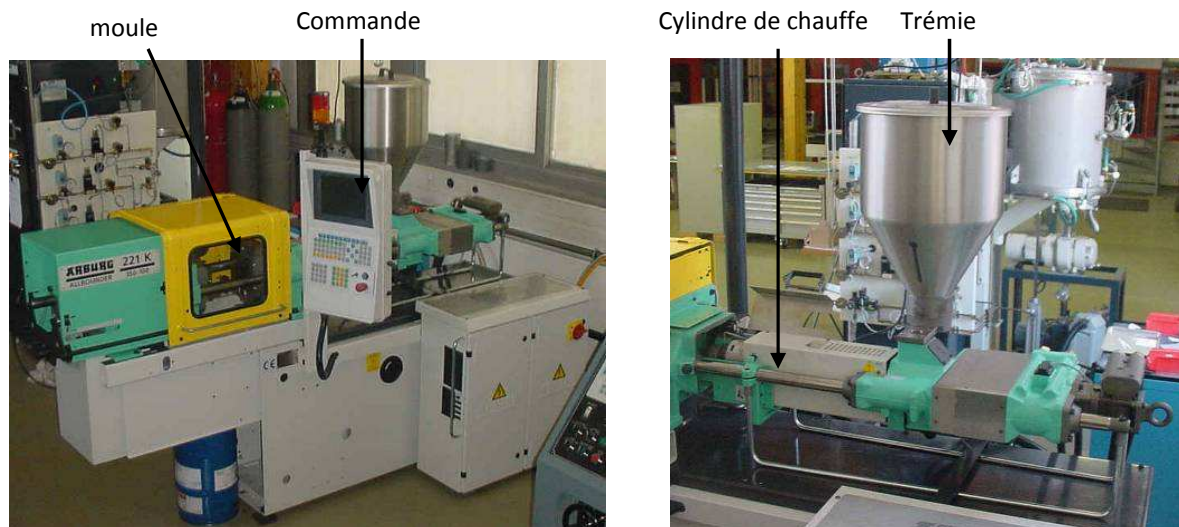


Figure 18: Presse à injecter ARBURG 221K (vue moule et unité d'injection)

Caractéristiques techniques

• Type de machine	ARBURG 221 K ALLROUNDER 350 – 100	
• Force de fermeture max.	350	kN
• Force de sécurité moule	2	kN
• Course d'ouverture max.	200	mm
• Epaisseur du moule min.	150	mm

• Distance entre les plateaux	500	mm
• Passage entre colonnes	221	mm
• Force d'éjection max.	24	kN
• Course d'éjection max.	60	mm
• Diamètre de vis	25	mm
• Course de vis max.	100	mm
• Volume de dosage max.	49	cm ³
• Débit d'injection max.	54	cm ³ /s
• Pression d'injection max.	2000	bar
• Vitesse circonférentielle max.	29	m/min
• Couple de vis max.	300	Nm
• Force max. d'appui de la buse	50	kN
• Puissance du moteur de pompe	7.5	kW

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

6.4 Plaque chauffante

Le déliantage par solvant a pu être effectué par l'intermédiaire de la plaque de chauffage IKAMAG FCT. La température a été mesurée par un thermomètre.



Figure 19: Plaque chauffante IKAMAG FCT

6.5 Le four haute température

Le déliantage thermique et le frittage ont pu être réalisés sur le nouveau four NABERTHERM VHT 8-16 MO.

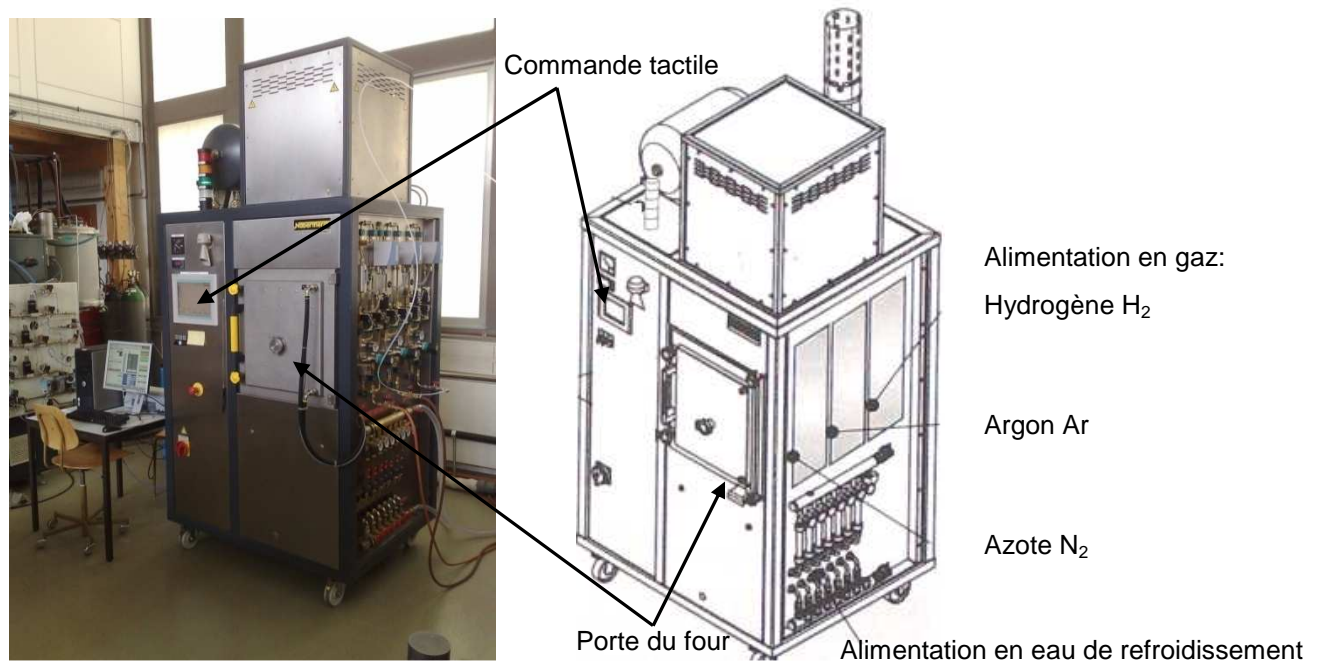
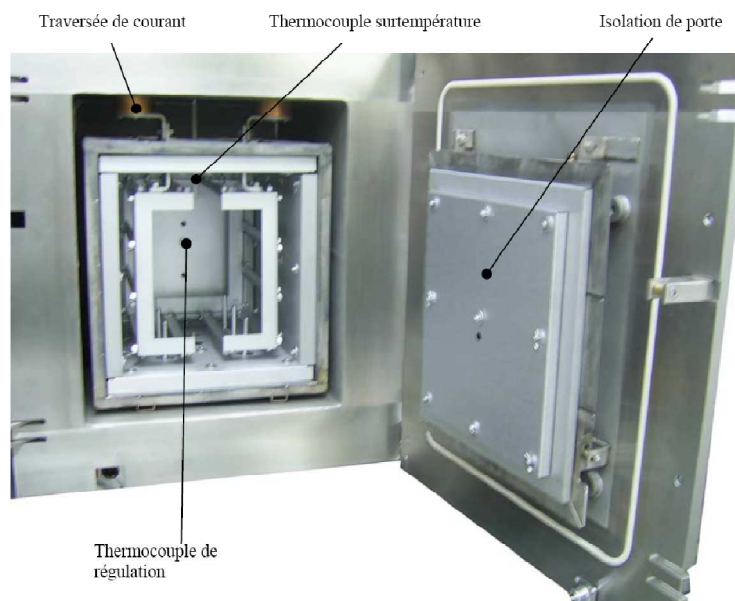


Figure 20: Four NABERTHERM VHT 8-16MO pour le déliantage et le frittage des pièces



Chambre haute température

Figure 21: Chambre du four NABERTHERM pour le déliantage et le frittage des pièces

Caractéristiques techniques

- Type de four
 - T° max. Nabertherm VHT 8-16MO
 - Température de chauffage max. Four à vide haute température
- | | |
|--------|---------------------------|
| 1600°C | 30°C à 1300°C à 600°C/h |
| | 1300°C à 1600°C à 300°C/h |

6.6 Le four tubulaire

Utilisé pour le frittage des corps bruns, le four Nabertherm est un four tubulaire horizontal disposant d'une installation annexe composée d'une pompe primaire et d'une pompe turbo permettant d'obtenir un vide poussé dans un tube ($\sim 6 \times 10^{-6}$ mbar). Durant ce travail, deux tubes différents ont été employés, un tube en acier inoxydable et un tube en alumine.

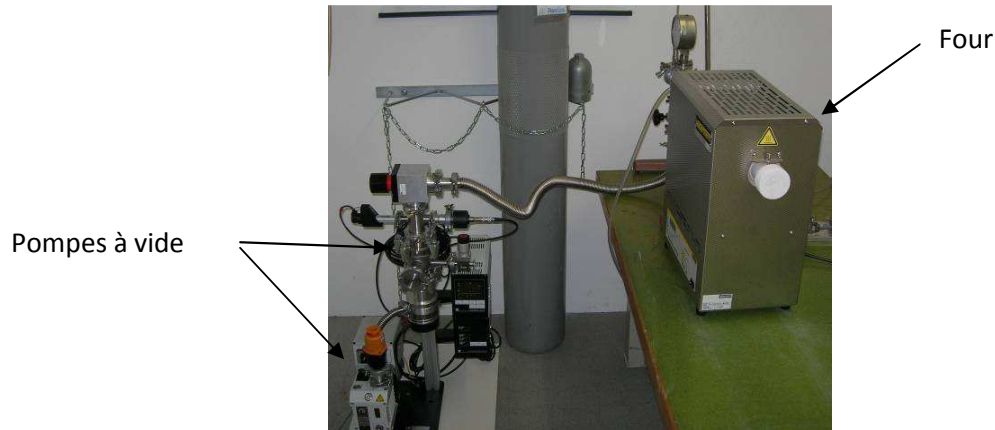


Figure 22: Four tubulaire NABERTHERM

Caractéristiques techniques

- Type de four
Nabertherm 1300
Four tubulaire
 - T°max. 1300°C
 - Contrôleur P320 à 9 programmes
 - Interface RS 485

6.6 Mesure de la densité

Une balance METTLER PM480 Deltarange a été utilisée pour déterminer la densité des pièces obtenues par la méthode d'Archimède. Le kit d'accessoires (ME-33360) pour la détermination de la masse volumique des solides a été employé.



Figure 23: Balance METTLER PM480 Deltarange

M_{air} [g] : Masse du corps vert
 M_{eau} [g] : Masse du corps vert immergé dans l'eau

Densité ρ_{eau} de l'eau à 21°C [g/cm³] : 0.998
 Densité $\rho_{théorique}$ du titane : 4.500 - 4.515
 Densité $\rho_{théorique}$ de l'alliage de titane Ti6Al4V: 4.405 - 4.430

La formule d'Archimède permettant de calculer la densité des échantillons est la suivante :

$$\rho = \frac{M_{air}}{M_{air} - M_{eau}} \rho_{eau}$$

La formule permettant de calculer le pourcentage de porosité dans l'échantillon est la suivante :

$$\% \text{ porosité} = 100\% - \frac{\rho}{\rho_{théorique}} * 100$$

6.7 La machine de traction

Pour la détermination des propriétés mécaniques, nous avons eu recours à une machine de traction. Pour mesurer l'allongement des éprouvettes, un extensomètre laser a été employé.



Figure 24: Machine de traction ZWICK 1455

Caractéristiques techniques

- Type de machine : Zwick 1455
Machine de traction universelle
- Force de traction max. : 20 kN

- | | | |
|--------------------------------|------------------------|---------------|
| • Précision : | $\pm 1\%$ | |
| • Vitesse de la traverse | 0.05 – 1000 | mm/min |
| • Précision du laser | ± 1.5 | μm |
| • Encastrement des éprouvettes | Mécanique | |
| • Charge | traction – compression | |

Paramètres d'utilisation :

- | | | |
|-----------------------------|------------------|---------------------|
| Précharge : | 10 | N |
| Vitesse jusqu'à précharge : | 1 | mm/min |
| Vitesse d'essai : | 5 | N/mm ² s |
| No du programme : | 7047.5a | |
| Nom du fichier paramètres : | D:\TD5\KRST2008\ | |

6.8 Appareillage pour la métallographie

La microscopie optique et électronique a été utilisée pour observer la structure des corps frittés. Les appareils employés ont été les suivants :

- Presse à enrober à chaud Prontpress-20 avec poudre d'enrobage multi-fast green
- Prépolisseuses et polisseuses mécaniques resp. Knuth-Rotor-2 et Rotopol-15
- Microscope stéréoscopique pour l'observation de l'évolution du polissage mécanique
- Microscopes avec réticules interchangeables pour l'analyse des structures et les prises de vue photographiques
- Films noir et blanc et imprimante digitale
- Microscope électronique à balayage (MEB)
-



Figure 25: Microscope électronique à balayage LEO 1525

Caractéristiques techniques

- Type d'appareil LEO 1525
Microscope à effet de champ
Colonne Gemini
- Détection EDX, WDX, BSD, SE-1 et In Lens
- Tension d'accélération 0.100 – 30 kV
- Résolution 1.5 nm

Paramètres d'utilisation :

Tension d'accélération	20	kV
Temps d'acquisition	100	s
Distance de travail	15	mm

6.9 Machine d'électroérosion

La machine d'étincelage Charmilles 110 dont la HES-So Valais a fait acquisition a servi pour la fabrication d'inserts pour un moule à tiroir permettant d'obtenir des maillons de bracelet de montre en titane. La machine d'électroérosion se trouve sur la figure 26 .

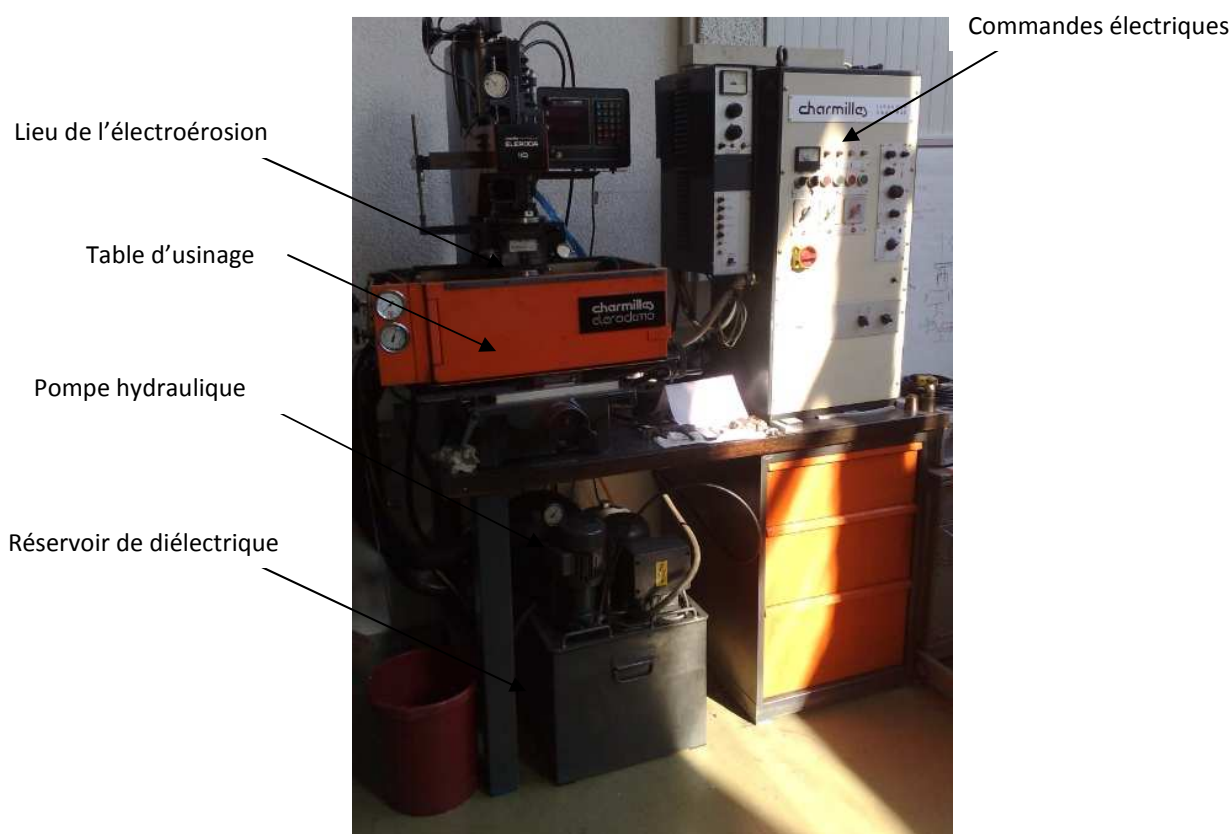


Figure 26: Machine d'étincelage Charmilles 110

Caractéristiques techniques

• Type de machine	Charmilles 110 Machine d'étincelage	
• Encombrement au sol	1500x800	mm
• Poids de la machine et du réservoir	420	kg
• Puissance électrique absorbée	1	kVA
• Tension d'alimentation	380	V
• Tête d'usinage		
• Course du chariot	240	mm
• Course de la broche	100	mm
• Table AC-120		
• Dimensions	350x230	mm
• Courses longitudinales et transversales	200x120	mm
• Charge utile	100	kg
• Bac de travail B 101		
• Dimensions utiles	520x350	mm
• Niv. de diélectrique au dessus de la table	180	mm
• Réservoir à diélectrique R-80		
• Capacité	80	litres
• Débit de la pompe de remplissage	140	litres/min
• Filtres à cartouche	2	unités
• Générateur		
• Courant d'usinage maximal	25	A
• Niveau d'intensité	1, 1/2, 1/4, 1/8	
• Enlèvement de matière sans usure	170	mm ³ /min
• Enlèvement de matière maximal	450	mm ³ /min
• Usure minimal des électrodes	<0.5	%
• Meilleur état de surface	0.8	µm Ra
• Puissance électrique absorbée	2,1	kVA
• Poids	125	kg

6.10 Boîte à gants

Durant ce projet de diplôme, la HES-So Valais a fait l'acquisition d'une boîte à gants P(BOX) destinée à la manipulation de produits sensibles aux composants atmosphériques tels qu'O₂ et H₂O, dans une ambiance sous gaz neutre d'argon. L'acquisition de cette boîte à gants a été indispensable. En effet, la caractérisation des pièces élaborées à partir d'hydrures de titane a montré que le taux élevé d'oxygène dans les pièces provenait des nombreuses manipulations faites en atmosphère oxydante (manipulation des poudres, granulation, stockage, injection et frittage). La boîte à gants se trouve sur la figure 27.



Figure 27: Boîte à gants P(BOX)

Caractéristiques techniques

• Type de machine	P(BOX) Boîte à gants compacte sous gaz neutre purifié Elimination O ₂	
• Alimentation principale	220	V
	50	Hz
• Gaz neutre d'argon		
• Besoin en pression / débit	2	bar
• Qualité du gaz neutre	O ₂ <5	ppm
	H ₂ O<5	ppm
• Raccord en tuyau souple	4-6	mm
• Connexion permanente		

La boîte à gants est également munie d'une balance METTLER TOLEDO.

Principe de fonctionnement

La boîte à gants fonctionne en boucle fermée sous gaz neutre d'argon. La purification a lieu lorsque le gaz neutre est forcé par un ventilateur à traverser un réacteur de purification. L'oxygène et l'humidité sont retenus dans le réacteur. Le gaz neutre purifié retourne dans la boîte à gants.

Avec le temps, les charges de purification qui sont dans le réacteur se saturent progressivement. La purification n'opérant plus totalement, la concentration en O₂ et remonte progressivement. Il est ainsi possible de lancer une régénération du réacteur.

La boîte à gants P(BOX) fonctionne en surpression par rapport à la pression du laboratoire, à une surpression comprise entre 10 et 30 mmCE (entre 100 et 300 Pa). La régulation de pression fonctionne à partir du moment où la boîte à gant est mise sous tension. La régulation de pression fonctionne par rapport à deux seuils (un seuil bas de 10 mmCE réglé par un pressostat et un seuil haut de 30 mmCE dépendant de la quantité d'huile contenue dans une garde hydraulique).

7. Les moules utilisés

7.1 Le moule « Epreuve »

Sur la figure 29 se trouve le moule permettant de fabriquer des éprouvettes de traction. Les matériaux injectés étant très onéreux, il a été décidé, suite à un ancien travail de diplôme, de ne pas suivre la norme pour les éprouvettes de traction MIM et donc de faire les empreintes plus petites pour diminuer la consommation de feedstock. En diminuant de 20% la taille des éprouvettes par rapport à la norme, il y aurait une économie d'environ 50% de feedstock lors de l'injection. La dimension du canal d'alimentation aurait également été réduite au maximum pour diminuer les pertes [10].

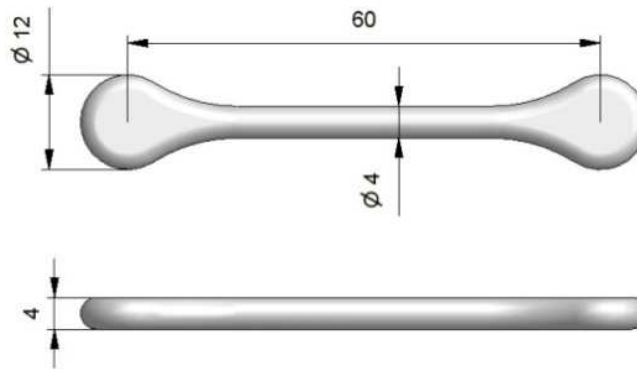


Figure 28: Epreuve de traction

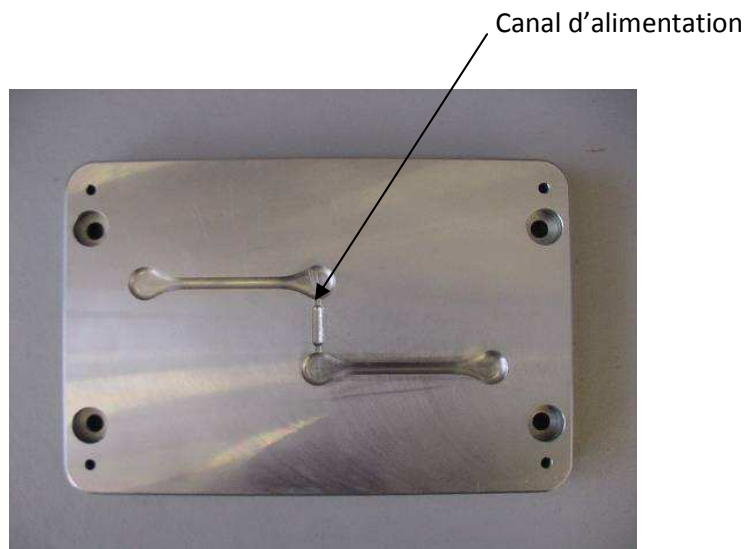


Figure 29: Partie mobile du moule

7.2 Le moule à tiroir « Maillon »

Un moule à tiroir permettant d'obtenir des maillons a été réalisé par Gregory Folonnier [14]. Le maillon ainsi que le moule à tiroir sont représentés sur les images ci-dessous :

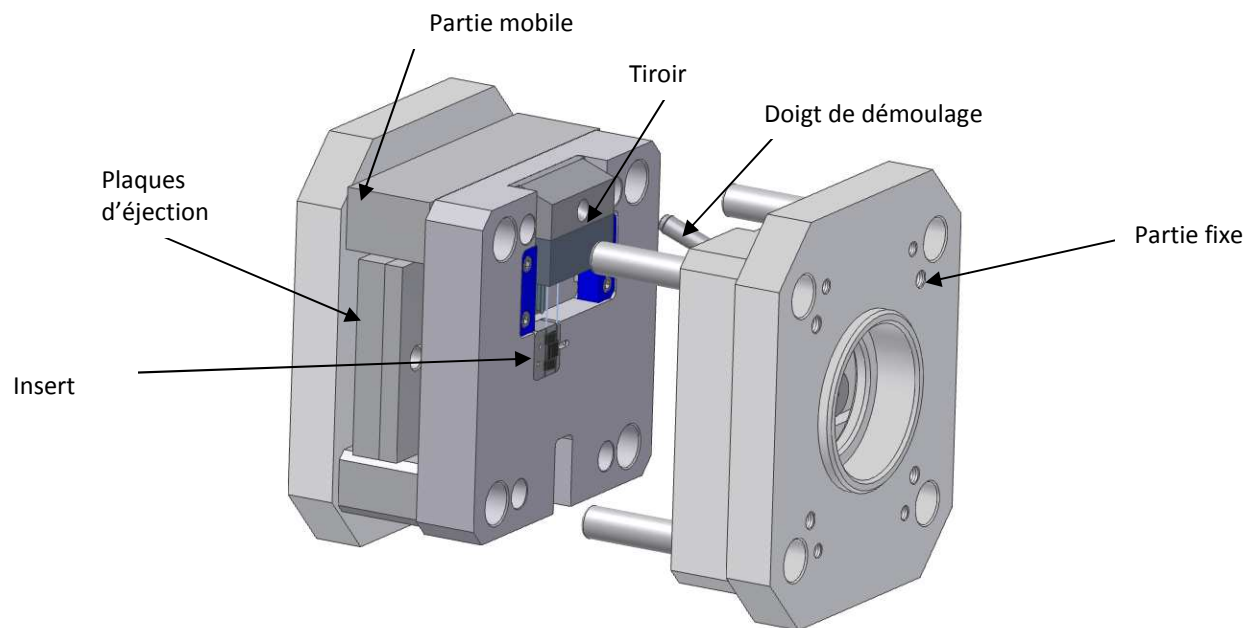


Figure 30: Moule à tiroir permettant d'obtenir des maillons

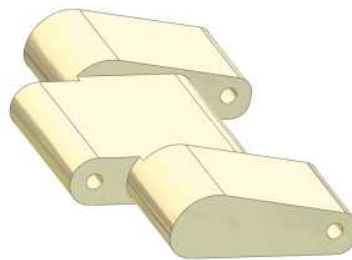


Figure 31: Maillon

Gregory Folonnier n'a pas pu élaborer des maillons issus de feedstock MIM car il y a eu un problème lors de l'usinage des trous des inserts fixe et mobile.

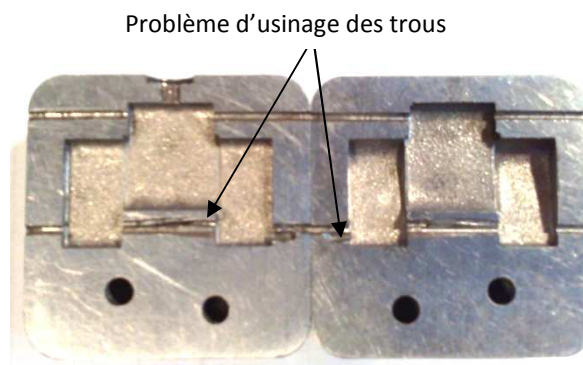


Figure 32: Insert mobile et insert fixe

Mon projet de diplôme traitant du moulage par injection de titane, l'idée devint intéressante d'obtenir des maillons en titane. Il m'a donc fallu m'initier à la machine d'électroérosion de manière à pouvoir fabriquer les deux inserts permettant l'obtention des maillons.

7.2.1 Usinage des empreintes fixe et mobile

L'usinage des empreintes par enfonçage sur la machine d'électroérosion fut un processus assez long et fastidieux.

La première étape consistait à usiner deux électrodes en leur donnant la forme du produit fini comme le montre la figure 33 :



Figure 33: Électrodes en cuivre

La deuxième étape consistait à positionner les inserts sur la machine d'étincelage. Les deux inserts étant serrés par un étau, il a fallu ajuster ce dernier sur la machine à l'aide d'un comparateur fixé par un aimant à la colonne de la machine. L'étau a ainsi pu être réglé au $1/100^{\text{ème}}$ de millimètre selon les axes x et y de la table.

La dernière étape consistait à électroéroder les empreintes sur les inserts fixe et mobile. L'électroérosion s'est faite en deux phases, à savoir la phase d'ébauche et la phase de finition. La phase d'ébauche a permis un début d'usinage des empreintes plus rapide mais avec un moins bon état de surface. La machine d'étincelage a été réglée sur $1/4$. Pour l'étape de finition, la machine a été réglée sur $1/8$ ce qui a permis d'obtenir un meilleur état de surface mais avec une vitesse d'usinage plus lente.

L'électroérosion du premier insert manquait de parallélisme et il a fallu recalibrer entièrement la colonne de la machine d'étincelage. Après recalibration à l'aide d'un comparateur, les empreintes sur les inserts fixe et mobile ont pu être électroérodées. Sur l'image ci-dessous se trouvent les deux inserts nouvellement usinés :

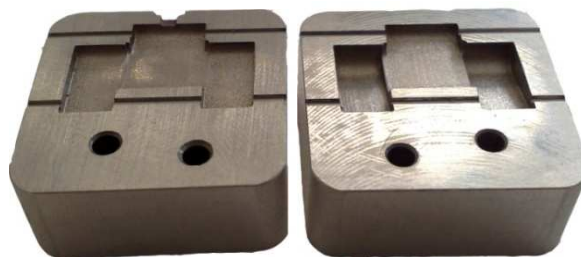


Figure 34: Insert mobile et insert fixe nouvellement usinés

Contrairement au premier usinage, les trous permettant le passage des tiges ont été cette fois-ci parfaitement bien alignés ce qui permet un mouvement fluide des tiges.

Pour de plus amples et précises informations sur la démarche de création des empreintes sur les inserts, se référer au projet de diplôme s'intitulant « Production de pièces de géométrie complexe par moulage par injection » de Folonnier Grégory, 2008 . [14]

7.2.2 Injection des maillons en polypropylène

Après avoir monté le moule à tiroir sur la machine d'injection, il a été préférable d'injecter en premier lieu des maillons en polymère thermoplastique pour s'assurer que le moule fonctionne correctement.

Lors des premiers paramétrages, le tiroir avait tendance à faire du « stick slip » lorsque la genouillère arrivait en fin de course. Cette problématique fut résolue en modifiant le débit de la pompe permettant le déploiement de la genouillère.

La figure 35 montre les maillons injectés au polypropylène :

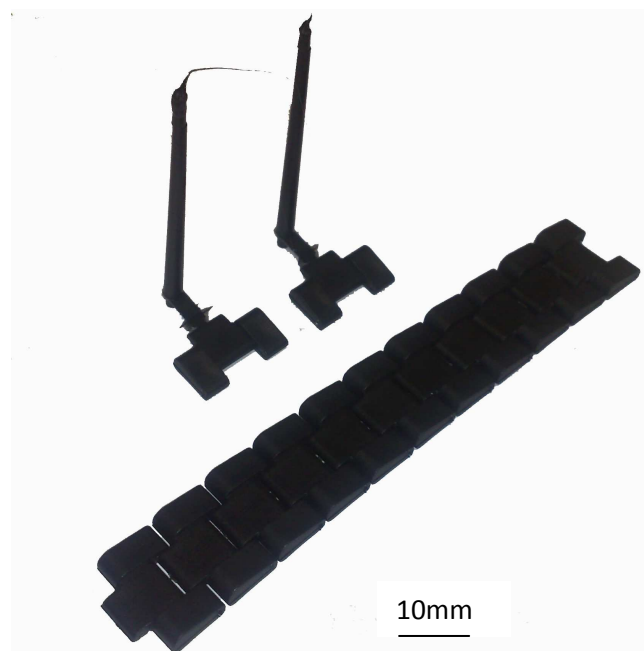


Figure 35: Maillons injectés au polypropylène

Sur la figure 36, les maillons ont été assemblés les uns aux autres par des tiges conçues provisoirement. On remarque la parfaite disposition rectiligne des maillons grâce au fait que les trous ont très bien été alignés lors de l'usinage des inserts fixe et mobile.





Figure 36: Montage des maillons en polypropylène avec les tiges d'accouplement

L'injection au polypropylène étant concluante, il a été décidé d'injecter des maillons en acier inox 316L et ensuite en alliage de titane Ti6Al4V.

7.2.3 Injection au feedstock acier inox 316L et frittage

Le feedstock 316L de chez « ADVAMET MIM Feedstocks » a été injecté selon les paramètres suivants :

Débit [cm ³ /s]	Température de consigne [°C]	Volume dosage [cm ³]	Volume commutation [cm ³]	Pression d'injection [bar]	Pression de maintien [bar]
20	180	8	6.2	800	900 en 10s

Tableau 5: Paramètres d'injection optimaux pour les maillons en 316L

NB : Au-delà de 1000bar, on constatait déjà un début de « flashing ».

Le seul problème rencontré résidait dans le fait que lors de l'injection, la carotte restait toujours coincée dans la buse d'injection. De ce fait, il fallait à chaque fois sortir la buse pour enlever la carotte ce qui était assez contraignant. Malgré les différents paramétrages pour éviter ce problème, aucune solution n'a pas été trouvée mise à part l'achat d'une buse chauffante ou la modification de la géométrie de certaines pièces du moule. La figure 37 montre les corps verts prêts à être frittés :



Figure 37: Corps verts en feedstock 316L

On remarque sur les photos ci-dessus qu'au point d'injection, il y a une teinte plus foncée en surface. Cette teinte correspond probablement à du liant qui se serait séparé du 316L du aux grandes forces centrifuges lors de l'injection.

Les corps verts ont été déposés sur des supports en alumine, puis montés sur deux étages dans le moufle du four NABERTHERM.

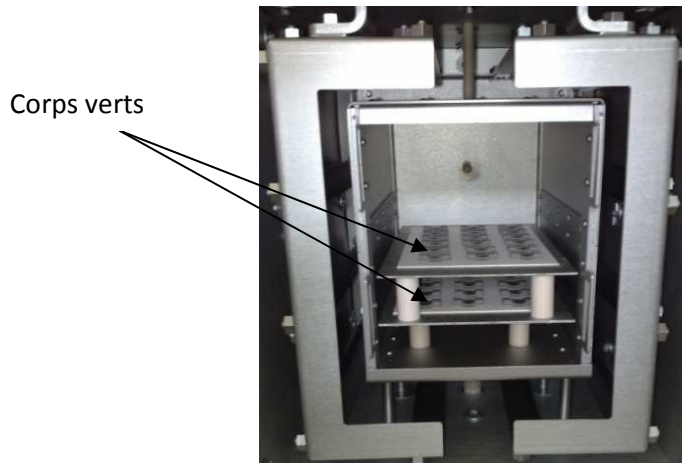


Figure 38: Disposition des corps verts sur deux étages dans le moufle du four NABERTHERM

Le frittage a eu lieu dans le four NABERTHERM à 1300°C pendant un cycle de 16h. Le déliantage proposé par ADVAMET MIM FEEDSTOCKS se trouve sur le tableau 6.

Température [°C]		Taux de chauffage [°C/h]	Temps de maintien [mins]	Atmosphère
De	Jusqu'à			
25	100	240	-	N ₂
100	200	75	-	
200	200	-	25	
200	240	75	-	
240	240	-	25	
240	310	75	-	
310	310	-	25	
310	360	150	-	
360	510	60	-	
510	510	-	60	
510	1300	300	-	H ₂
1300	1300	-	180	
1300	30	9999	-	

Tableau 6: Paramètres de déliantage thermique et de frittage des maillons 316L dans le four NABERTHERM

Suite à un dysfonctionnement du four, un rinçage sous azote a eu lieu lors du frittage à haute température ce qui a conduit à une nitruration des maillons. Ce défaut de frittage a conduit à des colorations intéressantes des corps frittés comme le montre la figure 39 :



Figure 39: Aspect des corps frittés suite à une erreur de fonctionnement du four NABERTHERM

On remarque que la teinte au point d'injection est toujours présente ainsi que des craquelures sur tous les échantillons.



Figure 40: Craquelures des corps frittés en surface

Après polissage manuel de quelques échantillons, les corps frittés ont obtenus un aspect acceptable du côté visible du maillon uniquement.

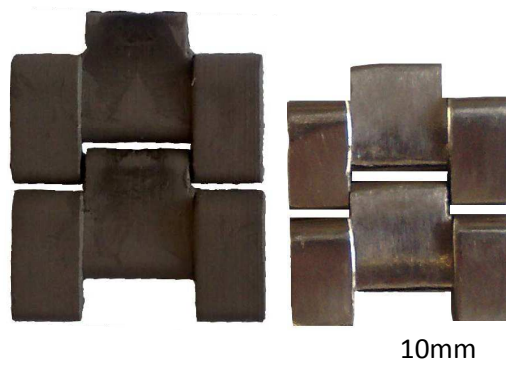


Figure 41: Maillons en corps vert et corps frittés polis (retrait de frittage ~ 15%)

Il a été décidé de fritter des échantillons en inox 316L selon le 4^{ème} cycle se trouvant au point 10.10.3 à la p. 80.

Le résultat a été très satisfaisant. En effet, sur l'image ci-dessous, on peut constater que les maillons ont subi un retrait homogène ce qui implique que le gradient de température dans la chambre du

four a été constant. On remarque également que leur état de surface est nettement meilleur que lors du cycle précédent. Il n'y a aucune fissure mais on constate encore les lignes d'injection en surface.



Figure 42: Maillons en acier inoxydable 316L

7.2.4 Injection au feedstock Ti6Al4V

Les paramètres d'injection du feedstock Ti6Al4V que nous avons fabriqué sont les suivants :

Débit [cm ³ /s]	Température de consigne [°C]	Volume dosage [cm ³]	Volume commutation [cm ³]	Pression d'injection [bar]	Pression de maintien [bar]
15	140	8	5	600	700 en 10s

Tableau 7: Paramètres d'injection optimaux pour les maillons en alliage de titane Ti6Al4V

Le cycle de déliantage thermique et de frittage correspond au cycle n°6 du point 10.10.5 à la p.84. Les maillons frittés en alliage de titane se trouvent sur la figure 43 :



Figure 43: Maillons en Ti6Al4V

On constate une forte croissance des grains en surface. Il est toutefois possible d'effectuer des traitements de polissage dans le but de modifier l'état de surface.

8. Le tonnelage

Pour améliorer l'état de surface des maillons en 316L, il a été décidé d'utiliser la méthode dite de « tonnelage ». Sur la figure 44, on peut voir le dispositif permettant d'effectuer cette opération :

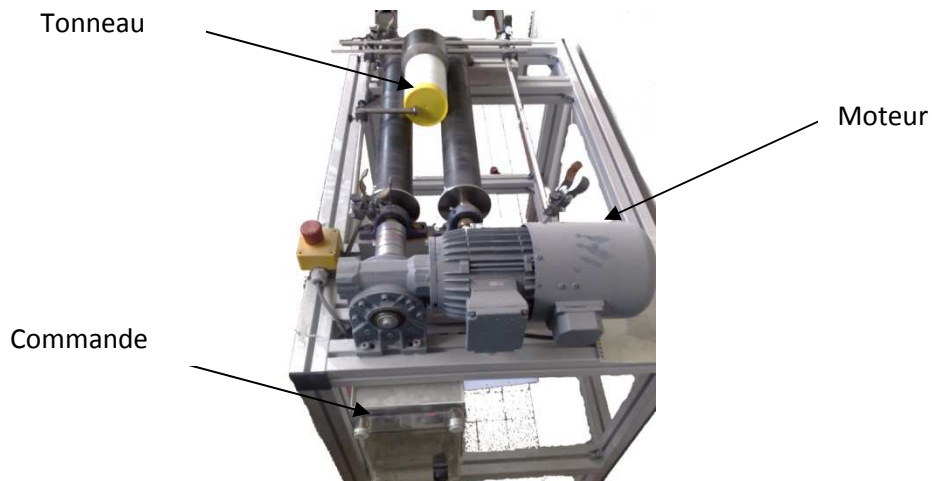


Figure 44: Dispositif permettant le tonnelage des maillons

8.1 Le principe

Les pièces ainsi que des corps abrasifs sont chargés en vrac dans un tonneau animé d'un mouvement de rotation et se frottent les unes contre les autres par arrachement, grâce aux multiples impacts des particules abrasives projetées avec une énergie cinétique suffisante pendant une certaine durée.

Le tonnelage est ainsi un décapage mécanique qui met à profit le frottement des pièces brassées à sec ou additionnées d'une charge abrasive, l'abrasif étant entraîné dans un écoulement de fluide. Cette forme de polissage est également désignée par les termes de barillage, tribofinition, vibro-abrasion ou polissage en vrac [18].

Cette opération donne des résultats reproductibles et s'adapte bien au travail en série des pièces de petites dimensions. La composition, la taille, la forme des abrasifs sont importantes (une particule abrasive de grande dimension n'atteindra pas les creux étroits et profonds). Cette opération vise soit à supprimer les excès de métal laissés à la surface lors de l'élaboration des pièces (ébavurage), soit à modifier son état de surface afin de satisfaire des besoins esthétiques.

8.2 Résultats

Il a été décidé d'effectuer d'abord un cycle de 48h de tonnelage à sec. On peut voir l'évolution de l'aspect des maillons après tonnelage sur la figure 45.



Figure 45: Tonnelage des maillons inox 316L pendant 48h (à gauche non tonnelée, à droite tonnelée)

Les résultats sont très satisfaisants. En effet, toutes les bavures ont été éliminées et l'on constate que l'aspect est devenu plus mat et plus esthétique. D'autre part, les lignes d'injection ne sont quasi plus discernables.

9. Feedstock à base de poudre d'hydrure de titane TiH_2

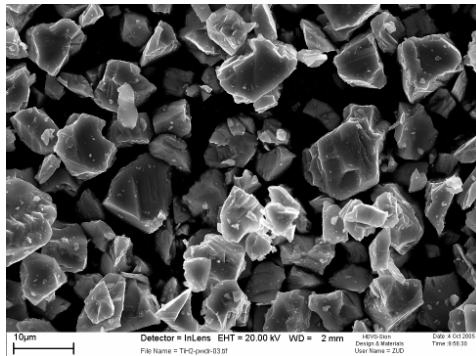
Le prix de la poudre de titane est beaucoup plus élevée que celui de la poudre d'hydrure de titane. C'est pour cette principale raison qu'il devient intéressant d'obtenir des pièces en titane à partir d'hydrures de titane.

L'hydrure de titane est un matériau faisant partie de la classe des céramiques. Il a d'excellentes propriétés mécaniques mais est aussi très fragile ce qui donne la possibilité d'obtenir des poudres fines par broyage. De ce fait, pour obtenir les propriétés mécaniques du titane ainsi que sa ductilité, il faut éliminer l'hydrogène de la pièce par un processus de déshydrogénation.

La température de déshydrogénation des hydrures de titane peut être déterminée par une analyse thermogravimétrique. L'analyse thermogravimétrique consiste à chauffer un échantillon posé sur une microbalance ainsi qu'une référence, de manière à obtenir une différence de masse en fonction de la température. La température de déshydrogénation est d'environ 500°C [10].

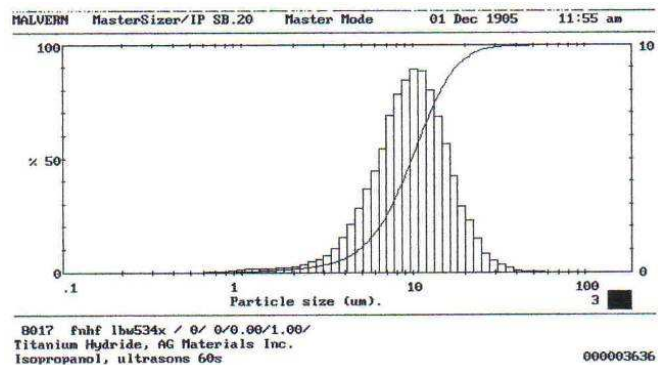
9.1 Composants du feedstock

- Poudre de base : TiH_2
- Fournisseur : AG Materials inc.



- Forme des particules : irrégulière
- Densité : 3.9 g/cm^3
- Pureté : $> 99\%$

- Tailles des particules D50 : $9.8 \mu\text{m}$
- Taille des particules D100 : $22.8 \mu\text{m}$



- Liant thermoplastique:
 - 55% massique Cire de paraffine
 - 35% massique Polyéthylène
 - 10% massique Acide stéarique

9.2 Détermination de la densité du liant

Densité des ingrédients composant le liant :

- Cire de paraffine (Fluka Chemie BmbH): $\rho_{PW} = 0.910 \text{ g/cm}^3$
- Polyéthylène(LDPE, Riblene MP30, Dupont) : $\rho_{PE} = 0.910 \text{ g/cm}^3$
- Acide stéarique(Fluka Chemie GmbH) : $\rho_{SA} = 0.850 \text{ g/cm}^3$

Répartition massique des ingrédients du liant :

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

La densité du liant se détermine de la manière suivante :

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

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

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

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

Les valeurs de densité du tableau 8 permettent de calculer la densité totale du liant. Cette densité équivaut à 0.904 g/cm^3 .

PROPRIETES	COMPOSITION		
	Paraffine Wax	Polyéthylène	Acide stéarique
Pourcentage massique [%]	55	35	10
Densité [g/cm^3]	0.910	0.910	0.850
Densité du liant [g/cm^3]	0.904		

Tableau 8: Densité du liant thermoplastique

Lorsque la densité du liant est connue, il est possible d'établir l'équation permettant de trouver la masse de liant en fonction de la masse de poudre de métal souhaitée.

9.3 Détermination de la masse de liant

La concentration volumique x en % de liant dans le feedstock est égale à :

$$x = \frac{V_{\text{liant}}}{V_{\text{liant}} + V_{\text{métal}}} = \frac{\frac{M_{\text{liant}}}{\rho_{\text{liant}}}}{\frac{M_{\text{liant}}}{\rho_{\text{liant}}} + \frac{M_{\text{métal}}}{\rho_{\text{métal}}}} = \frac{M_{\text{liant}}}{\rho_{\text{liant}} \frac{M_{\text{métal}}}{\rho_{\text{métal}}} + M_{\text{liant}}} = \frac{1}{\frac{M_{\text{métal}}}{M_{\text{liant}}} \frac{\rho_{\text{liant}}}{\rho_{\text{métal}}} + 1}$$

$$\frac{1-x}{x} = \frac{M_{\text{métal}}}{M_{\text{liant}}} \frac{\rho_{\text{liant}}}{\rho_{\text{métal}}}$$

$$M_{\text{liant}} = \frac{x}{1-x} M_{\text{métal}} \frac{\rho_{\text{liant}}}{\rho_{\text{métal}}}$$

Le mélange poudre-liant est composé de 60%vol. de poudre et 40% vol. de liant ($x = 0.4$). Une masse de 2 kg de TiH_2 a été choisi car le fournisseur AG Materials a livré la poudre par sachet de 1kg.

$$M_{\text{liant}} = \frac{0.4}{1-0.4} \cdot 2000 \cdot \frac{0.904}{3.9} = 309.059 \text{ g}$$

Le tableau 9 montre la répartition massique des différents ingrédients composant le liant pour une masse de poudre de TiH_2 équivalent à 2000g.

PROPRIETES	COMPOSITION		
	Paraffine Wax	Polyéthylène	Acide stéarique
Pourcentage massique [%]	55	35	10
Masse [g]	169.982	108.17	30.905
Masse du liant [g]	309.059		

Tableau 9 : Répartition massique des ingrédients du liant pour 2000g de poudre de TiH_2

9.4 Formulation du feedstock

La composition du feedstock TiH_2 est la suivante :

PROPRIETES	Poudre de TiH_2	COMPOSITION DU FEEDSTOCK		
		Liant thermoplastique		
		Paraffin Wax	Polyéthylène	Acide stéarique
Masse [g]	2000		309.057	
		169.982	108.170	30.905
Masse totale du feedstock [g]		2309.057		
Pourcentage massique [%]	86.6	7.4	4.7	1.3
		13.4		
Volume [cm^3]	512.82		342.019	
		186.793	118.868	36.358
Volume total du feedstock [cm^3]		854.839		
Pourcentage volumique [%]	60	21.9	13.9	4.2
		40		
Densité [g/cm^3]	3.900		0.904	
		2.701		

Tableau 10: Composition du feedstock TiH_2 en % massique, % volumique, en masse et en volume

La composition massique du feedstock se trouve à la figure 46 :

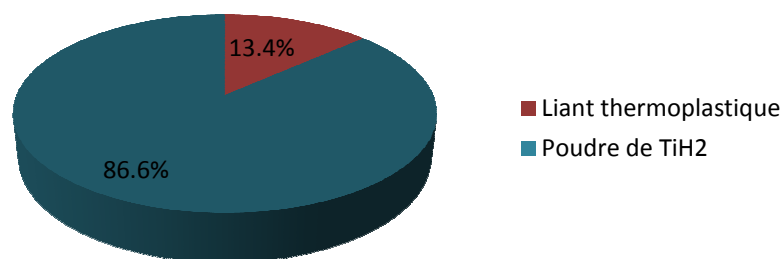


Figure 46: Composition massique du feedstock

La composition massique respective de chaque ingrédient du liant se trouve à la figure 47 :

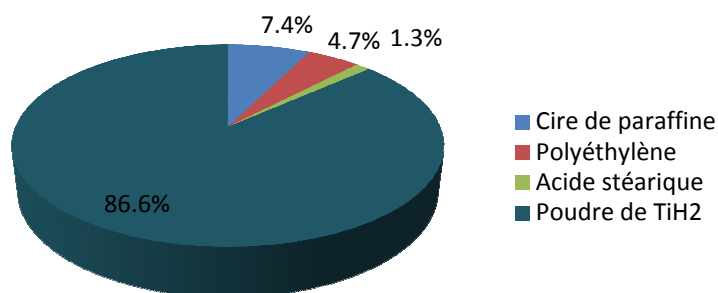


Figure 47: Composition massique détaillé du feedstock

La composition volumique du feedstock se trouve à la figure 48:

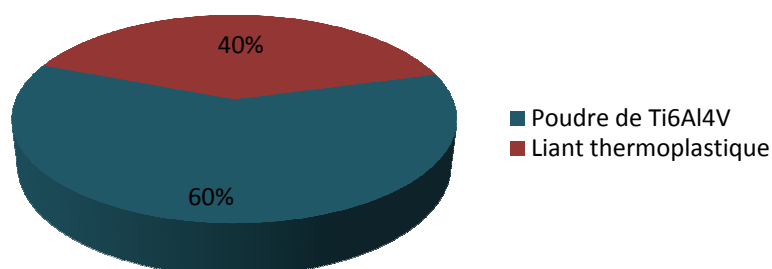


Figure 48: Composition volumique du feedstock

La composition volumique respective de chaque ingrédient du liant se trouve au graphe 49:

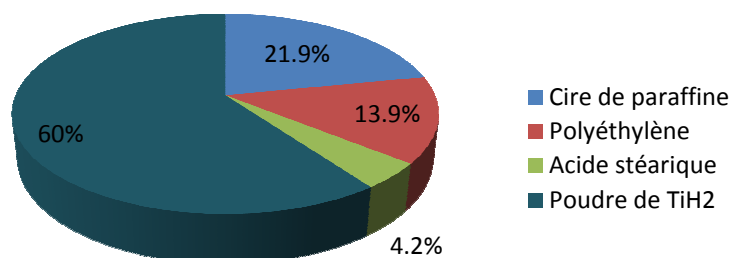


Figure 49: Composition volumique détaillé du feedstock

9.5 Détermination du nombre d'injections réalisable par Kg de feedstock

Le volume de l'éprouvette étant connu, il a été possible de déterminer théoriquement le nombre d'injections pouvant être effectué.

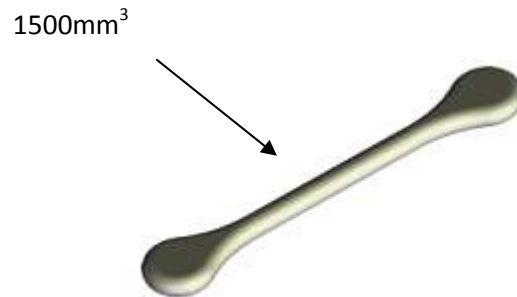


Figure 50: Eprouvette de traction

Volume de l'éprouvette : 1500mm^3

Il faut compter qu'une injection équivaut à 2 éprouvettes + volume de matière perdue dû au canal d'alimentation et à la carotte.

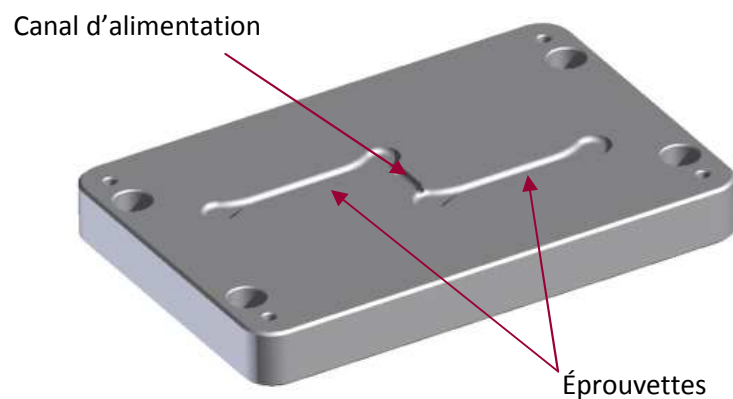


Figure 51: Partie fixe du moule "Eprouvette"

Volume du canal d'alimentation:	177.740mm^3
Volume de la carotte (évalué) :	200 mm^3
Volume utilisé pour 1 injection :	$2 \times 1500 + 177.40 + 200 = 3377.136\text{mm}^3$
Volume de 1Kg de feedstock :	370.211 cm^3

Nombre d'injections possibles par Kg de feedstock : x

$$x = \frac{V_{1\text{kg_de_feedstock}}}{V_{\text{injection}}} = \frac{370.211}{3377.136 \cdot 10^{-3}} = 109$$

Ainsi, on devrait théoriquement obtenir 109 éprouvettes par Kg de feedstock. Toutefois, lors de la granulation, de la matière est perdue. Il est possible de la recycler.

9.6 Calcul de la masse perdue par injection

Il est intéressant de calculer le volume de feedstock perdu par injection.

$$V_{\text{perdu}} = V_{\text{injection}} - 2 \cdot V_{\text{eprouvette}} = 3377.136 - 2 \cdot 1499.868 = 377.4 \text{ mm}^3$$

$$\% V_{\text{perdu}} = \frac{V_{\text{perdu}}}{V_{\text{injection}}} \cdot 100 = 11.175\%$$

A titre indicatif, le tableau 11 ainsi que la figure 52 indiquent le pourcentage de matière perdue, en masse et en volume lors de chaque injection.

	Pourcentage [%]	Masse [g]	Volume [cm ³]
Matière totale par injection	100.0	9.121	3.377
Matière utilisée par injection	88.8	8.100	2.999
Matière perdue par injection	11.2	1.021	0.378

Tableau 11: Matière perdue lors de chaque injection

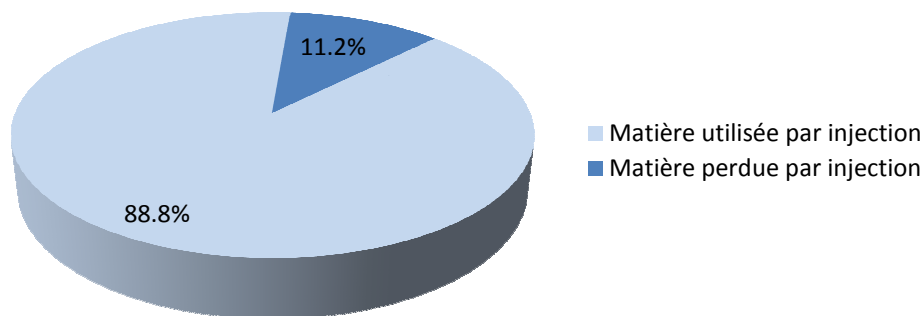


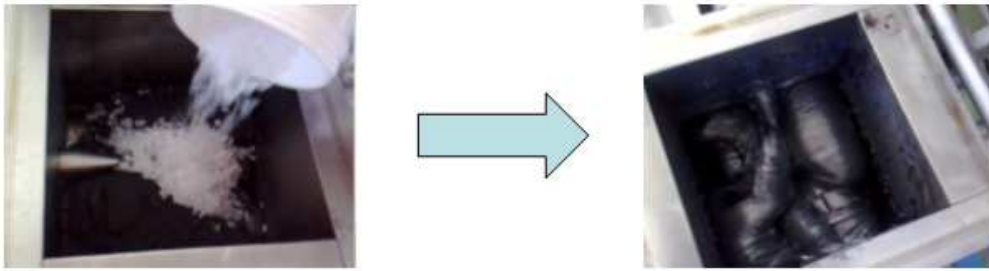
Figure 52: Matière perdue lors de chaque injection

9.7 Granulation

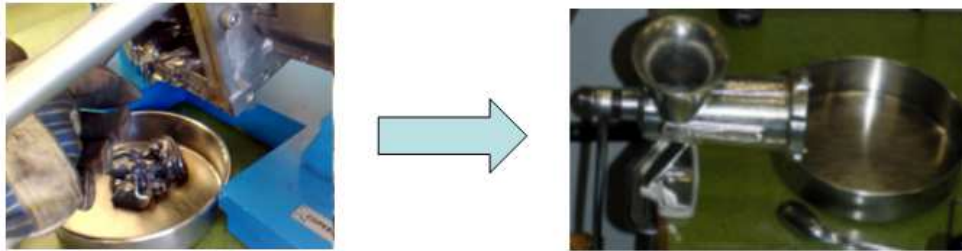
La poudre métallique TiH₂ a tout d'abord été introduite dans la cavité du mélangeur à une température de 140°C gérée par un thermorégulateur.



Puis, le liant thermoplastique a été ajouté à la poudre métallique et le tout a été chauffé pendant 5h à cette même température afin d'obtenir un mélange homogène sous forme de « pâte » visqueuse.



Ensuite, la « pâte » a été soigneusement retirée de sa cavité à l'aide d'une spatule pour être redirigée vers la cavité d'un hachoir à viande manuel.



Les granulés du feedstock ont pu être fabriqués, puis stockés en vue d'une injection ultérieure.



Remarques :

La masse totale théorique du feedstock devait s'élever à 2309 g. Cependant, lors de la fabrication du feedstock, nous n'avons obtenu que 1425 g sous forme de granulés, car la manivelle du hachoir à viande s'est rompue. Toutefois, le reste du feedstock a été cisaillé à température ambiante dans le mélangeur à lames sigma de manière à obtenir des grains de poudre de feedstock également utilisable pour l'injection. En effet, ces grains ont été suffisamment gros pour être utilisés dans la machine d'injection.

Au total, on a obtenu 1425 g sous forme de granulés et 817 g sous forme de grains de poudre ce qui donne un total de 2242 g. On a ainsi perdu 67g de matière lors de la fabrication du feedstock ce qui représente 3 %.

9.8 Injection

Plusieurs corps verts numérotés de 1 à 41 ont été fabriqués selon divers paramètres d'injection (cf. tableau 12).

Numéro	Débit [cm ³ /s]	T. consigne [°C]	Vol. dosage [cm ³]	Vol. commutation [cm ³]	P. d'injection [bar]	P. maintien [bar]
1	50	150	10	5	800	800 à 200 en 6s.
2 à 13	30	150	10	5.5	800	800 à 200 en 6s.
14 à 17	50	150	10	5.5	800	800 à 200 en 6s.
18 à 23	15	150	10	5.5	800	800 à 200 en 6s.
24 à 25	15	150	10	5.75	800	800 à 200 en 6s.
26 à 27	15	150	10	6	800	800 à 200 en 6s.
28 à 29	15	150	10	6.25	800	800 à 200 en 6s.
30 à 31	15	150	10	6.5	800	800 à 200 en 6s.
32 à 33	15	150	10	6.75	800	800 à 200 en 6s.
34 à 35	15	150	10	6.75	1000	1000 à 200 en 8s.
36 à 37	15	150	10	6.75	1200	1200 à 200 en 8s.
38 à 39	15	150	10	6.75	1100	1100 à 200 en 8s.
40 à 41	15	150	10	6.75	1050	1050 à 200 en 8s.

Tableau 12: Paramètres d'injection des éprouvettes en TiH₂

Le paramétrage optimal a été le suivant :

- Température d'injection 150 °C
- Force de fermeture 20 kN
- Force d'appui de la buse 35 kN
- Pressions d'injection 1000 bar
- Débit d'injection 15 cm³/s
- Pression de maintien 1000 à 200 bar en 6s.
- Volume de dosage 10 cm³
- Volume de commutation 6.75 cm³

La montée en température dans le corps de chauffe de la machine s'est effectué progressivement de 35°C à 150°C.

Toutes les éprouvettes ont présenté le même aspect visuel (cf. figure 47)) mais ont été paramétrées de manière différente dans le but de repérer le meilleur paramétrage après frittage et caractérisation des pièces.

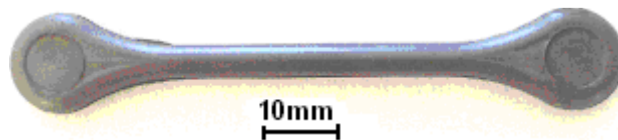


Figure 53: Corps vert en TiH₂

Différentes caractéristiques ont été constatées lors de la fabrication des corps verts, en effet:

- Les corps verts 1 à 17 étaient très fragiles. Cela est certainement dû aux grands débits d'injection (30 à 50 cm³/s) qui créent de grandes forces centrifuges, ce qui peut provoquer une ségrégation entre la poudre de TiH₂ plus lourde et le liant beaucoup plus léger. La séparation des constituants peut causer une rupture de la forme de la pièce lors du déliantage.

- Les corps verts 18 à 33 ont présenté une bonne rigidité à cause de la baisse du débit d'injection à $15\text{cm}^3/\text{s}$.
- Les corps verts 34 et 35 ont été injectés à une pression de 1000 bar. Elles présentent une excellente rigidité et ont certainement la densité la plus grande ce qui a priori pourrait permettre un meilleur comportement lors du déliantage et frittage en évitant la perte de forme.
- Les corps verts 36 à 41 ont été injectés à des pressions supérieures à 1000 bar ce qui a provoqué du flashing comme on peut le voir sur la figure 54. En effet, la pression devient si forte que les deux faces du moules s'écartent et laissent le feedstock s'échapper de l'emprunte.



Figure 54: Flashing d'éprouvette lors de pression d'injection supérieure à 1000 bar

9.9 Déliantage par immersion dans un solvant

Le déliantage par solvant permet d'une part d'ouvrir des porosités qui vont permettre l'élimination totale du liant par voie thermique. D'autre part, l'évaporation du liant élimine une source de contamination potentielle lors de la dégradation thermique.

Le solvant utilisé lors du déliantage de ce feedstock est l'heptane. L'heptane est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule C_7H_{16} . C'est un liquide incolore, volatil, de faible odeur caractéristique. Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais miscibles à de nombreux solvants organiques. En outre, c'est un bon solvant des graisses, des cires, des résines et des thermoplastiques.

Le déliantage sous heptane s'est effectué pendant plusieurs heures à une température constante de 50°C . Il est intéressant de mesurer la perte de masse de la pièce après déliantage.

Huit éprouvettes ayant chacune des paramètres d'injection différents ont été déliantées sous heptane. L'élimination du liant par l'action d'un solvant n'est généralement pas complète. En effet, l'heptane est un solvant capable de dégrader facilement les polymères telles que la cire de paraffine et l'acide stéarique car ce sont des polymères possédant de courtes chaînes. Par contre, le polyéthylène possédant des chaînes plus longues est plus difficilement dégradable. De ce fait, on peut s'attendre à une perte massique théorique maximale de 8.69% lors du déliantage par solvant comme on peut le voir sur la fig. 41.

Le tableau 13 montre la perte de masse effective des échantillons déliantés sous heptane à 50°C selon différents temps de déliantage :

Echantillon [n°]	Temps [min]	Masse avant déliantage [g]	Masse après déliantage [g]	Perte de masse [g]	Perte massique [%]
9	0	3.772	3.772	0	0
	15		3.638	0.134	3.6
	30		3.613	0.159	4.2
	45		3.591	0.181	4.8
	105		3.536	0.236	6.3
	300		3.459	0.313	8.3
26	0	3.779	3.779	0	0
	15		3.636	0.143	3.9
	30		3.598	0.181	4.8
	45		3.576	0.203	5.4
	105		3.526	0.253	6.7
	300		3.456	0.323	8.6
3	240	3.776	3.477	0.299	7.9
18	240	3.806	3.505	0.301	7.9
24	240	3.78	3.473	0.307	8.2
28	240	3.811	3.503	0.308	8.1
30	240	3.805	3.5	0.305	8
19	240	3.78	3.532	0.248	6.6
34	240	3.823	3.522	0.301	7.9
37	240	3.858	3.554	0.304	7.9

Tableau 13: Perte de masse des corps verts en TiH_2 lors du déliantage sous heptane à 50°C selon différents temps

On a constaté que la perte massique a varié en fonction du temps de déliantage. En ce qui concerne les échantillons qui ont été déliantés à 50°C pendant 4h de temps, on remarque que la perte de masse a varié entre 6.6% pour l'éprouvette N° 19 à 8.1% pour l'éprouvette N° 28.

Les échantillons n°9 et 26 ont été pesés à intervalles réguliers. On constate que la perte de masse prend la forme d'une exponentielle comme le montre les figures 55 et 56.

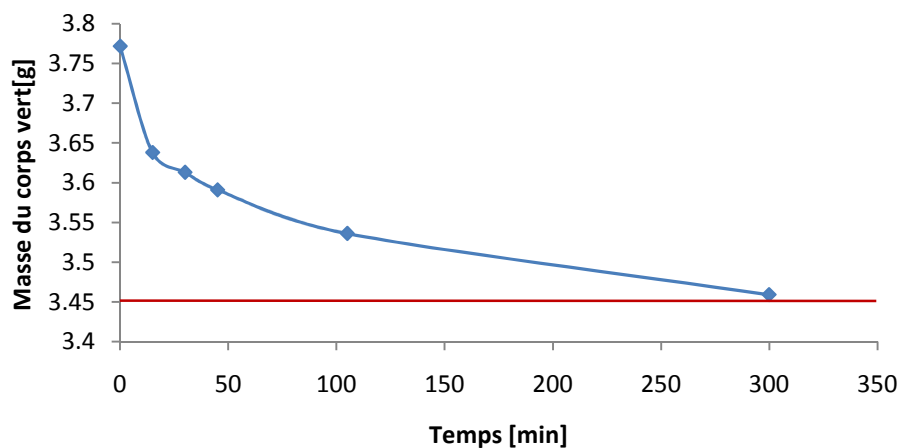


Figure 55: Perte de masse du corps vert n°26 en fonction du temps de déliantage par solvant d'heptane à 50°C

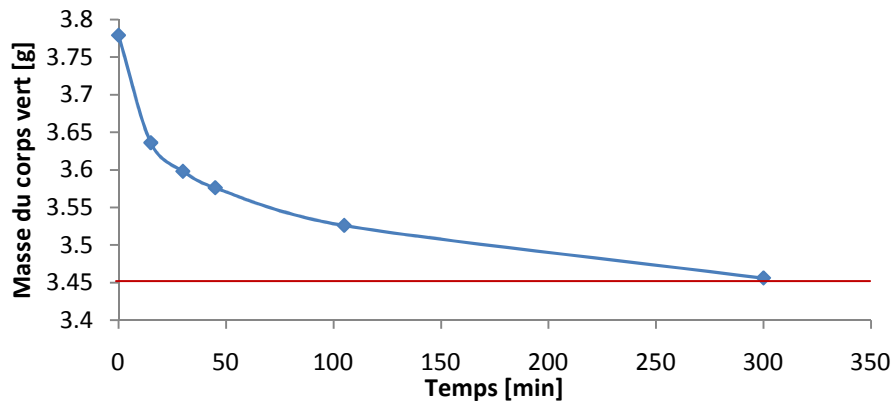


Figure 56: Perte de masse du corps vert n°9 en fonction du temps de déliantage par solvant d'heptane à 50°C

La perte de masse réelle est donc proche de la perte de masse théorique attendue (8.69%).

Remarques techniques :

Les précautions à prendre lors de l'utilisation de l'heptane ont été multiples. En effet, il a fallu veiller à porter un masque pour éviter toute inhalation de vapeur pouvant provoquer somnolence et vertiges en assurant une ventilation adéquate de la zone de travail. Il a fallu également porter des gants et des lunettes de protection de manière à éviter tout contact qui aurait pu créer de fortes irritations. La classe de toxicité de l'heptane N 95% est de 3.

9.10 Déliantage par dégradation thermique et frittage

Le déliantage par dégradation thermique et le frittage ont été réalisés dans le four NABERTHERM spécialement conçu pour la technologie MIM. Cette étape dans le procédé MIM est la plus importante et demande ainsi le plus grand soin dans son paramétrage. En effet, l'objectif est d'atteindre une densité proche de la densité théorique de manière à éviter la formation de porosités qui influeraient négativement sur les propriétés mécaniques de la pièce frittée. Pour cela, il faut que le cycle de déliantage et frittage soient optimisés en conséquence. Par exemple, une densité proche de la densité théorique s'obtient lors d'un frittage à plus haute température, entre 1100°C à 1300°C. Toutefois, plus la température est haute, plus le risque de contamination par des éléments interstitiels tels que O, N, C, H est importante, ce qui détériore aussi les propriétés mécaniques de la pièce frittée.

Pour obtenir d'excellentes propriétés mécaniques des pièces frittées, il faut donc réussir à réaliser le processus de déliantage et de frittage optimal. Dans ce but, la meilleure manière d'atteindre cet objectif est de faire plusieurs essais. Ainsi, la caractérisation des pièces frittées donne de précieuses informations et permettent de ce fait de rectifier les paramètres du cycle de frittage.

Les corps verts ont été placés sur un support en alumine (Al_2O_3) revêtue d'oxyde de zirconie (ZrO_2).

9.10.1 Cycle n°1, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1100°C, Ar

Dans un premier temps, il a été décidé de réaliser un cycle de déliantage et de frittage court (10h). Le premier cycle de déliantage et de frittage effectué se trouve à la figure 57. Pour plus de détails sur le cycle de frittage, se référer à l'annexe 3.1.

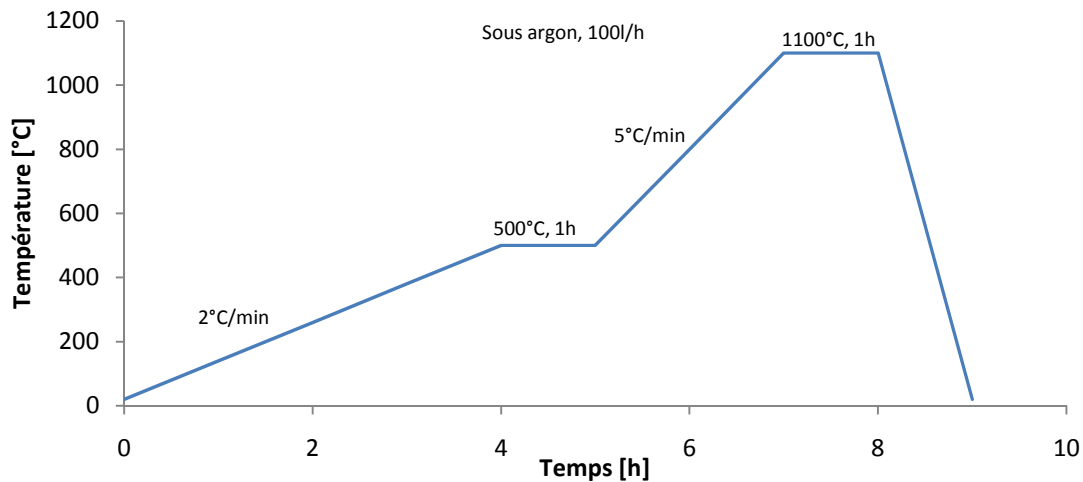


Figure 57: Cycle n°1, TiH_2 , frittage 1h à 1100°C sous flux d'argon de 100l/h

Avant de débuter le processus, il a fallu tout d'abord faire le vide dans le four afin d'éliminer tout l'oxygène présent dans la chambre du four. Puis, le corps vert a été amené progressivement à une température de 500°C par un chauffage linéaire en 4h sous atmosphère non réactive d'argon. Au cours de ce chauffage, l'hydru de titane a progressivement libéré son hydrogène et le liant a été éliminé par évaporation et, pour ne pas détériorer la forme de la pièce, ce chauffage a dû s'effectuer le plus lentement possible. Toutefois, lors du premier essai, une vitesse de 2°C/min a été paramétrée ainsi qu'un palier court de 1h de temps à 500°C.

Dans un second temps, la température de la pièce a progressivement été augmentée jusqu'à atteindre la température de frittage désirée, à savoir 1100°C. Ce chauffage a été effectué en 3h de temps à une vitesse de 5°C/min ce qui fut très rapide. La durée du palier de frittage de 1h a été souhaitée. Après frittage, la pièce a alors été refroidie jusqu'à la température ambiante dans l'atmosphère non réactive d'argon.

Ce premier cycle de déliantage et frittage a permis de fritter deux échantillons. L'un sous forme de corps vert et l'autre sous forme de corps brun, c'est-à-dire au préalablement délianté sous solvant d'heptane pendant une durée de 4h de temps à 50°C.

9.10.2 Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar

Le 2^{ème} essai a correspondu au 1^{er} cycle mise à part que la température de frittage a été ajustée à 1200°C. Le 2^{ème} cycle se trouve sur la figure 58. Pour plus de détails sur ce cycle de frittage, se référer à l'annexe 3.2.

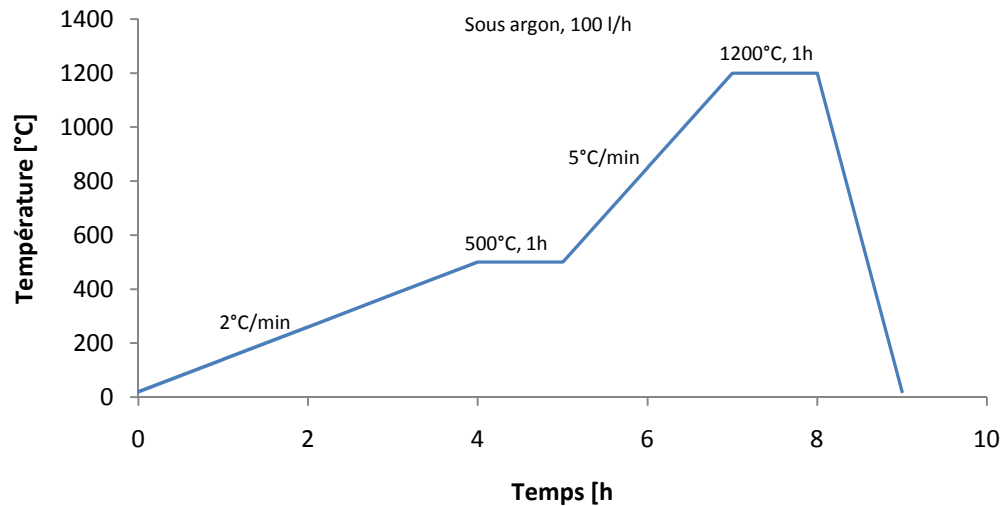


Figure 58: Cycle n°2, TiH_2 , frittage 1h à 1200°C sous flux d'argon de 100l/h

Deux essais ont été réalisés. Le premier essai n'a pas pu être mené à terme car il y a eu un problème de baisse de pression d'hydrogène à la température de 240°C ce qui a conduit à l'arrêt du système.

Toutefois, cet essai s'est révélé intéressant car l'on a pu constater un craquellement de surface des corps verts qui n'ont pas été au préalable déliantés sous heptane. En effet, le liant n'avait pas de canaux d'évacuation pour s'échapper et étant donné que la vitesse de chauffage de 2°/min était trop rapide, cela a conduit à des craquellements de surface. Pour remédier à ce problème, il aurait fallu que la vitesse de montée en température soit plus lente, à savoir 0.5°C/min.

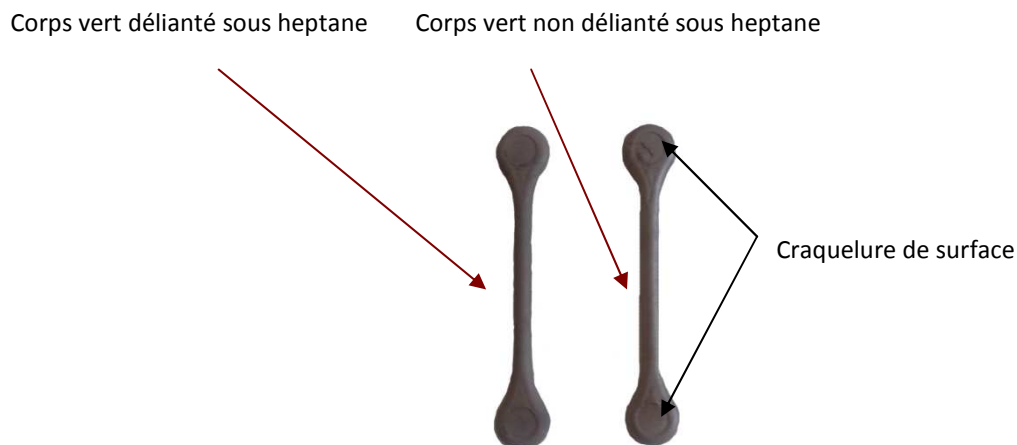


Figure 59: Différence entre le corps vert délianté et non délianté sous heptane

9.11 Densité

Les résultats de densité des corps frittés en TiH₂ se trouve au tableau 14.

N°	MESURES	DEGRADATION		MESURES DE DENSITE				
		SOUS HEPTANE	THERMIQUE	Mair [g]	Meau [g]	DENSITE ρ [g/cm3]	% DE LA DENSITE THEORIQUE	% POROSITES
5	1	-	Frittage à 1100°C	3.174	2.395	4.066	90.36	9.64
	2			3.177	2.396	4.060	90.22	9.78
	Moyenne			3.176	2.396	4.063	90.29	9.71
28	1	4h à 50°C	Frittage à 1100°C	3.184	2.444	4.294	95.42	4.58
	2			3.184	2.443	4.288	95.30	4.70
	Moyenne			3.184	2.444	4.291	95.36	4.64
4	1	-	Frittage à 1200°C	3.158	2.388	4.093	90.96	9.04
	2			3.159	2.39	4.100	91.10	8.90
	Moyenne			3.16	2.389	4.090	90.90	9.10
27	1	-	Frittage à 1200°C	3.18	2.403	4.084	90.77	9.23
	2			3.18	2.402	4.079	90.65	9.35
	Moyenne			3.182	2.403	4.077	90.59	9.41
30	1	4h à 50°C	Frittage à 1200°C	3.176	2.46	4.427	98.38	1.62
	2			3.173	2.457	4.423	98.28	1.72
	Moyenne			3.174	2.458	4.424	98.31	1.69
24	1	4h à 50°C	Frittage à 1200°C	3.152	2.44	4.418	98.18	1.82
	2			3.153	2.441	4.420	98.21	1.79
	Moyenne			3.156	2.439	4.393	97.62	2.38
37	1	4h à 50°C	Frittage à 1200°C	3.223	2.495	4.418	98.19	1.81
	2			3.221	2.491	4.404	97.86	2.14
	Moyenne			3.223	2.495	4.418	98.19	1.81

Tableau 14: Densité des corps frittés en titane

La figure 60 montre l'importance de la température de frittage ainsi que de la méthode de déliantage sur la densité des corps frittés en TiH₂ :

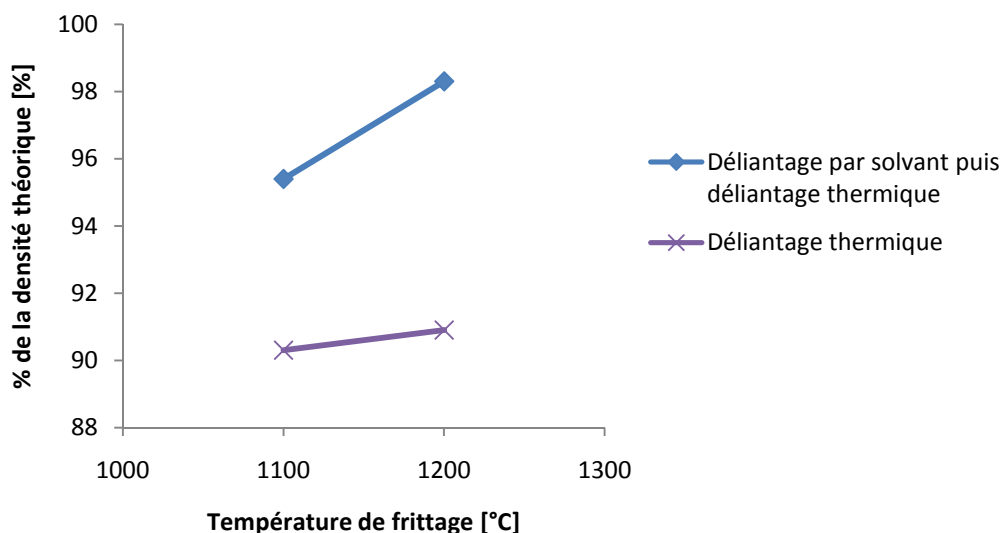


Figure 60: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage et de la méthode de déliantage

1^{er} cycle, TiH₂, frittage 1h à 1100°C, échantillons 5 et 28 :

On constate que l'échantillon N°28 ayant été au préalable délianté sous heptane atteint 95.36% de la densité théorique du titane. L'échantillon N°5 quant à lui n'atteint qu'un pourcentage de 90.29% de la densité théorique du titane car il a juste été délianté thermiquement.

2ème cycle, TiH₂, frittage 1h à 1200°C, échantillons 4, 27, 30, 24 et 37 :

Les échantillons 4, 27, 30, 24 et 37 ont subi le même cycle de frittage court (10h) mais à une température de frittage de 1200°C. Les corps verts 4 et 27 n'ayant pas été déliantés par solvant, on a constaté une mauvaise densification s'élevant à 90% de la densité théorique. Par contre, les corps verts 30, 24 et 37 ayant au préalable été déliantés par solvant atteignent 98% de la densité théorique.

Sur des cycles de frittage court (10h), on a donc conclu au fait que le déliantage par solvant s'avère primordial pour permettre une meilleure densification des pièces frittées ce qui s'explique par le fait que la paraffine et l'acide stéarique ont laissé des canaux d'évacuation lors de leur dégradation. Ces canaux ont permis une évacuation aisée du polyéthylène. Ainsi, les cycles de frittage courts qui se caractérisent par de rapides montées en température ne s'avèrent pas propices à une bonne densification des corps verts non traités par solvant.

En résumé, nous avons obtenu une densité très satisfaisante en ce qui concerne les échantillons N°24, 30, 37 (>98%). Il s'agit maintenant de caractériser les propriétés mécaniques de tous les échantillons par un essai de traction et de voir si la densité a une influence sur les résultats obtenus.

9.12 Retrait linéique

Sur l'image ci-dessous, on peut voir le fort retrait linéique entre le corps vert et le corps fritté.



Figure 61: Retrait du corps fritté en titane

Avant d'effectuer la mesure de retrait linéique, il est intéressant de calculer le retrait linéique théorique entre le corps vert et le corps fritté en titane en tenant compte du retrait dû au déliantage et celui dû à la déshydrogénation.

En premier lieu, il faut mentionner que le retrait varie en fonction du pourcentage de liant dans le feedstock. Plus le pourcentage de liant est grand, plus le retrait sera grand. En effet, lors du déliantage, les polymères se dégradent et s'échappent de la pièce en laissant des pores. Ces porosités doivent être comblées lors du frittage de la pièce.

En deuxième lieu, il faut tenir compte de la déshydrogénation de la pièce qui va également provoquer une contraction.

Remarque :

Le calcul théorique suivant ne tient pas compte du facteur d'anisotropie et du pourcentage de porosité dans la pièce. On admettra que le retrait est donc isotrope et que les échantillons sont 100% denses.

Le calcul du rapport volumique entre le TiH_2 et le corps vert lors du déliantage est le suivant :

$$\frac{V_{TiH_2}}{V_G} = \left(\frac{L_{TiH_2}}{L_G} \right)^3 = \frac{\frac{M_{TiH_2}}{\rho_{TiH_2}}}{\frac{M_G}{\rho_G}} = \frac{M_{TiH_2}}{M_G} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_{TiH_2}} = 0.87 \cdot \frac{2.7}{3.9} = 0.6$$

donc le rapport linéique dû au déliantage est de :

$$\frac{L_{TiH_2}}{L_G} = \left(\frac{M_{TiH_2}}{M_G} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_s} \right)^{1/3} = 0.6^{1/3} = 0.84$$

Le calcul du rapport volumique entre le corps fritté et le TiH_2 lors de la déshydrogénation est le suivant :

$$\frac{V_{Ti}}{V_{TiH_2}} = \left(\frac{L_{Ti}}{L_{TiH_2}} \right)^3 = \frac{\frac{M_{Ti}}{\rho_{Ti}}}{\frac{M_{TiH_2}}{\rho_{TiH_2}}} = \frac{M_{Ti}}{M_{TiH_2}} \cdot \frac{\rho_{TiH_2}}{\rho_{Ti}} = \frac{47.87}{(47.87 + 2 \cdot 1)} \cdot \frac{3.9}{4.5} = 0.83$$

Dont le rapport linéique dû à la déshydrogénation est donc de :

$$\frac{L_{Ti}}{L_{TiH_2}} = \left(\frac{M_{Ti}}{M_{TiH_2}} \cdot \frac{\rho_{TiH_2}}{\rho_{Ti}} \right)^{1/3} = 0.83^{1/3} = 0.94$$

Ainsi, le rapport linéique total théorique entre le corps fritté et le corps vert est de :

$$\frac{L_{Ti}}{L_G} = \frac{L_{TiH_2}}{L_G} \cdot \frac{L_{Ti}}{L_{TiH_2}} = 0.84 \cdot 0.94 = 0.79$$

Ce qui implique que le retrait linéique théorique total est de 21%.

Après avoir effectué les calculs de retrait théorique, il est intéressant de mesurer le retrait entre le corps vert et le corps fritté en titane.

Trois mesures sur deux échantillons ont été effectuées au centre et sur les têtes d'éprouvettes selon les coordonnées suivantes :

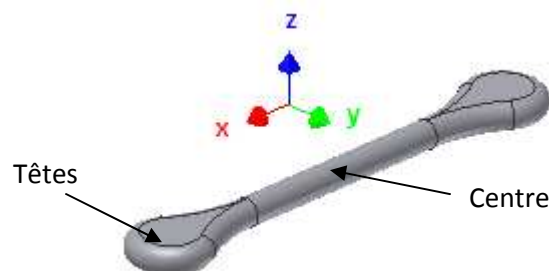


Figure 62: Coordonnées x, y et z pour la mesure du retrait linéique

N°	MES.	DIMENSION [mm]										%RETRAIT				
		CORPS VERT					CORPS FRITTE									
		CENTRE			TETES		CENTRE			TETES		CENTRE			TETES	
		Lx1	Ly1	Lz1	Ly1'	Lz1'	Lx2	Ly2	Lz2	Ly2'	Lz3'	En X	En Y	En Z	En Y	En Z
28	1	71.61	3.99	3.95	11.85	3.97	57.79	3.27	3.28	9.67	3.29	19.3	18.1	17.0	18.4	17.1
	2	71.59	3.99	3.96	11.92	3.95	57.61	3.30	3.18	9.57	3.16	19.5	17.3	19.7	19.7	20.0
	3	71.61	3.98	3.95	11.86	3.96	57.81	3.28	3.18	9.65	3.15	19.3	17.6	19.5	18.6	20.5
	Moy	71.60	3.99	3.95	11.88	3.96	57.74	3.28	3.21	9.63	3.2	19.4	17.6	18.7	18.9	19.2
		Retrait linéique moyen										18.8				
5	1	71.72	4.01	3.96	11.79	3.97	57.86	3.52	3.23	9.54	3.19	19.3	12.2	18.4	19.1	19.7
	2	71.73	4.02	3.95	11.78	4.00	57.91	3.29	3.30	9.61	3.21	19.3	18.2	16.5	18.4	19.8
	3	71.7	4.01	3.96	11.81	3.97	58.13	3.35	3.28	9.63	3.18	18.9	16.5	17.2	18.5	19.9
	Moy	71.72	4.01	3.96	11.79	3.98	57.97	3.39	3.27	9.59	3.19	19.2	15.6	17.4	18.7	19.8
		Retrait linéique moyen										18.3				
30	1	71.72	4.00	3.96	11.90	3.98	57.73	3.21	3.21	9.57	3.27	19.5	19.8	18.9	19.6	17.8
	2	71.68	3.99	3.96	11.92	3.99	57.61	3.20	3.20	9.57	3.14	19.6	19.8	19.2	19.7	21.3
	3	71.71	4.01	3.95	11.93	4.00	57.71	3.26	3.19	9.65	3.15	19.5	18.7	19.2	19.1	21.3
	Moy	71.70	4.00	3.96	11.92	3.99	57.68	3.22	3.20	9.60	3.19	19.6	19.4	19.1	19.5	20.1
		Retrait linéique moyen										19.6				

Tableau 15: Mesure de retrait linéique pour les échantillons 5, 28 et 30 en titane issu du frittage du feedstock TiH2

On remarque tout d'abord que dans les deux premiers échantillons mesurés (n°28 et n°5), le retrait s'avère plutôt anisotrope. En effet, si l'on considère le centre de l'éprouvette 5, la mesure du pourcentage de retrait selon l'axe des x s'élève à 19.37% contre 15.61% en y, soit une différence de retrait de l'ordre de 19.4%.

On remarque aussi que l'échantillon 28 qui a au préalable été délianté sous heptane a subi un retrait un peu plus important dans toutes les directions mise à part au niveau de la tête sur l'axe z. Cela s'explique par le fait que dans cet échantillon, le pourcentage de porosité ne s'est élevé qu'à 4.6% (cf. tableau 14) contrairement à 9.7% pour l'échantillon n°5.

Par contre, l'échantillon n°30 présentant 98.31% de la densité théorique a eu un comportement au retrait plus isotropique. D'autre part, le retrait linéaire moyen s'est monté à 19.6% ce qui est nettement mieux que les deux autres échantillons. Cette différence s'explique par le fait que cet échantillon a été fritté à plus haute température (1200°C) ce qui a permis une meilleure densification des grains de titane entre eux. Toutefois, on constate que le retrait théorique calculé de 21% est supérieur au retrait linéique moyen mesuré de 18.8% pour l'échantillon n°28, de 18.29% pour l'échantillon n°5 et de 19.58% pour l'échantillon n°30.

9.13 Essais de traction

Avant de réaliser les essais de traction, il est intéressant de voir les caractéristiques mécaniques théoriques que l'on pourrait obtenir en s'appuyant sur la littérature du titane pur. Sur le tableau ci-dessous sont répertoriés les différents grades du titane pur, à savoir les grades 1, 2, 3, et 4 avec leurs propriétés mécaniques respectives.

PROPRIETES MECANIQUES DU TITANE SELON LES DIFFERENTS GRADES				
Matériau	Titane haute pureté			
	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
Résistance à la traction R_m [MPa]	240	345	445	550
Limite d'élasticité $Re_{0.2\%}$ [MPa]	170	275	380	480
Allongement à la rupture A [%]	24	20	18	15
Module de Young E [GPa]	105			

Tableau 16: Propriétés mécaniques du titane selon les différents grades d'après [2]

Les grades 1, 2, 3 et 4 sont du titane non allié, qu'on appelle dans l'industrie du titane " commercialement pur " ou " CP ". Leurs caractéristiques sont déterminées principalement par le contenu croissant d'éléments interstitiels, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène, de carbone et de fer. Ces éléments sont des impuretés, comme le carbone dans l'acier, mais leur effet est différent. Le métal consiste en une matrice tridimensionnelle d'atomes de titane, avec les éléments interstitiels qui occupent l'espace entre les atomes de titane. Leur présence cause une déformation du réseau, qui accroît la résistance aux dépens de la ductilité [13].

Ainsi, obtenir les caractéristiques mécaniques du titane pur à partir d'un feedstock de TiH_2 (contenant 0.20% d'oxygène) délianté, déshydrogéné puis fritté à partir d'un cycle court (10h) aurait été magnifique. Malheureusement, les résultats attendus n'ont pas pleinement été atteints pour ces premiers échantillons, à savoir le n°4, n°5, n°24, n°27, n°28, n°30 et n°37. Les résultats des essais de traction sont résumés dans le tableau 17 :

PROPRIETE MECANIQUES	Numéro de l'éprouvette N°						
	5	28	4	27	30	24	37
Résistance à la traction R_m [MPa]	254	343	632	545	697	664	581
Module de Young E [GPa]	55	90	76	105	104	87	95
Allongement à la rupture A [%]	0.45	0.60	0.95	0.50	0.75	0.75	0.65

Tableau 17: Propriétés mécaniques des éprouvettes en titane issu du frittage du feedstock TiH_2

→ Toutes les éprouvettes ont subi une rupture fragile comme on peut le voir sur les images ci-dessous !





Figure 63: Rupture des éprouvettes en titane issu du feedstock TiH_2 lors des essais de traction

Sur la figure 64, on peut voir la corrélation entre la résistance mécanique et la densité des corps frittés en titane.

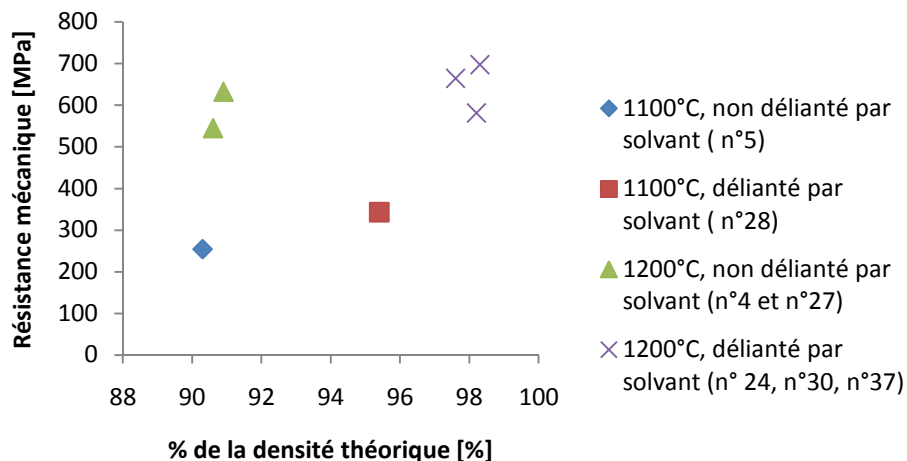


Figure 64: Evolution de la résistance mécanique des corps frittés en titane issu du feedstock TiH_2 en fonction de la densité et du type de déliantage

Le module de Young a varié de 55 à 105 GPa et la résistance mécanique R_m a varié de 254 à 697 MPa. On a pas obtenu de ductilité malgré une densité qui a dépassé les 98% de la densité théorique du titane pour les échantillons n°30, n°24 et n°37.

Le tableau 18 montre la teneur maximale en éléments interstitiels (% massique) pour obtenir les propriétés mécaniques du titane pur.

Grade	Teneur en % massique			
	N	C	O	H
1	0.03	0.1	0.18	0.0125
2	0.03	0.1	0.25	0.0125
3	0.05	0.1	0.35	0.0125
4	0.05	0.1	0.4	0.0125

Tableau 18: Teneur maximale en éléments interstitiels(% massique) qui marque le passage du comportement ductile/ fragile d'après [7]

Le comportement mécanique du titane α (de structure hexagonale compacte) est fortement dépendant de la mobilité de ses dislocations qui est entravée par les atomes interstitiels provoquant ainsi la fragilité du matériau. Cependant, il est très difficile d'éviter la contamination des échantillons lors du procédé MIM.

Rappelons encore que la poudre d'hydru de titane avait une teneur en oxygène de 0.20% et que pour obtenir un titane ductile, il faut impérativement ne pas dépasser 0.25% d'oxygène dans les corps frittés. La poudre n'était tout simplement pas assez pure, il fut donc extrêmement difficile d'obtenir un titane ductile à partir d'une poudre de mauvaise qualité.

La teneur en éléments interstitiels (O/N uniquement) a été analysée auprès de l'EMPA. Il a été décidé de leur envoyer trois échantillons de manière à quantifier le taux d'oxygène et d'azote dans les corps frittés. Les résultats obtenus sont les suivants :

	O [%]	N [%]
Ti éprouvette 4, Cycle 2, frittage 1h à 1200°C, Ar	0.72 ± 0.01	0.048 ± 0.003
Ti éprouvette 28, Cycle 1, frittage 1h à 1100°C, Ar	0.60 ± 0.01	0.013 ± 0.002
Ti éprouvette 30, Cycle 2, frittage 1h à 1200°C, Ar	0.64 ± 0.01	0.016 ± 0.001

Tableau 19: Analyse quantitative par extraction à partir du fondu du taux d'oxygène et d'azote dans 3 échantillons en titane issus du feedstock TiH_2 (Appareil LECO)

La grande résistance mécanique ainsi que l'extrême fragilité sont donc dues à la forte teneur en oxygène dans les corps frittés. La quantité d'hydrogène et de carbone n'a pas été analysée mais elle joue également un rôle sur les propriétés mécaniques des corps frittés en titane.

9.14 Microstructure

La métallographie a permis d'observer l'évolution des grains et les porosités dans les pièces.

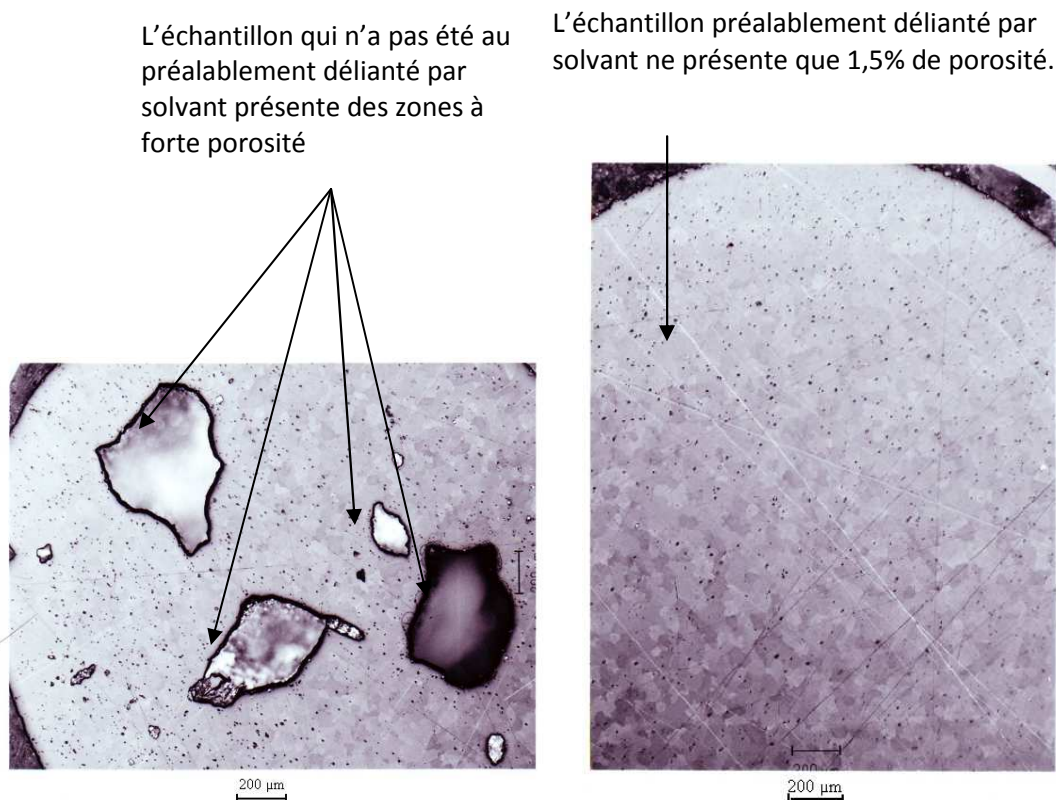


Figure 65: Micrographie optique révélant la porosité des échantillons en titane issus du feedstock TiH_2 , échantillon n°5 sur la gauche et échantillon n°30 sur la droite (non attaqué, poli selon annexe 6)

Sur la figure 66, on peut remarquer que la taille des grains a varié de façon considérable. On constate de petits grains en surface et de gros grains vers le cœur du matériau ce qui montre la différence de croissance des grains du cœur à la surface.

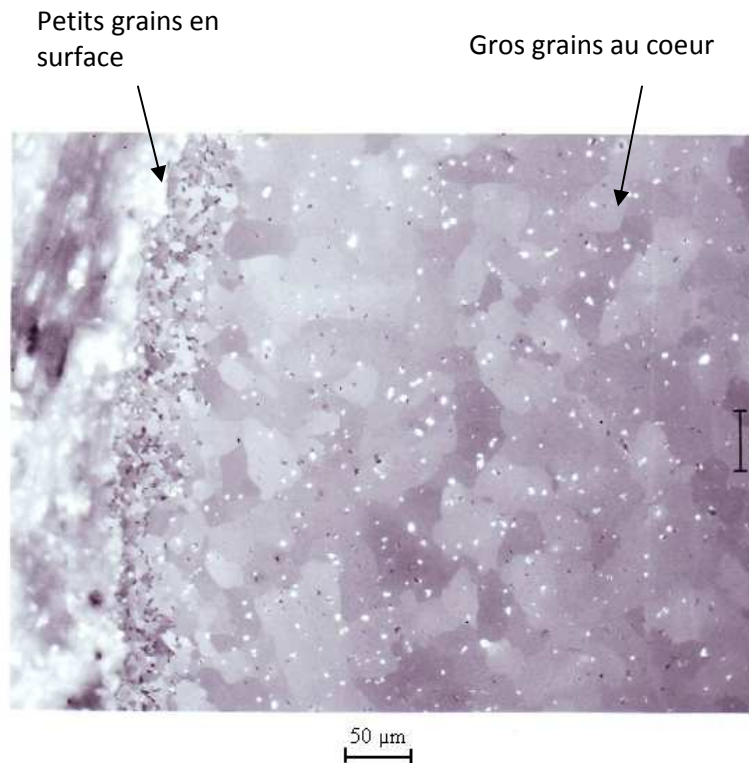


Figure 66: Micrographie optique montrant la croissance des grains de l'échantillon n°30 en titane issu du feedstock TiH_2

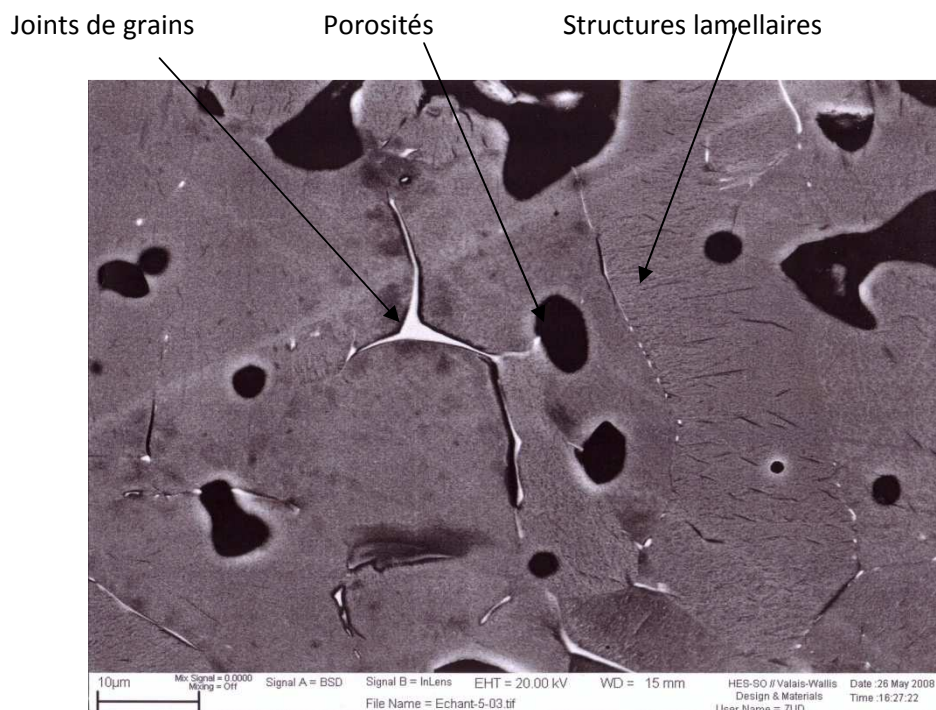


Figure 67: Micrographie électronique à balayage montrant les joints de grains, la porosité ainsi que les structures lamellaires de l'échantillon n°30 en titane issu du feedstock TiH_2

Sur la figure 68, les éléments à forte densité apparaissent en blanc tandis que les éléments à plus faible densité apparaissent en gris. Les parties en noir représentent les porosités. On a choisi d'analyser la composition des parties blanches et grises. Trois zones ont été observées au MEB comme on peut le voir sur la figure 63.

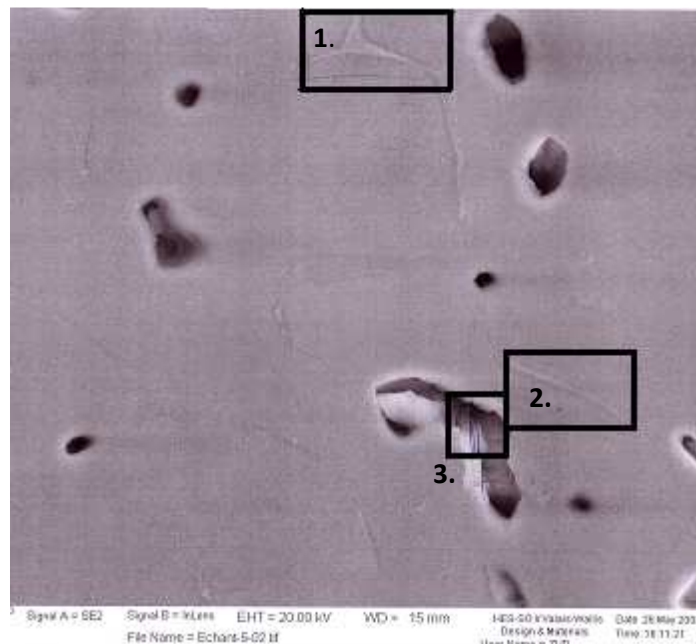


Figure 68: Micrographie électronique à balayage montrant les endroits analysés de l'échantillon n°30 en titane issu du feedstock TiH_2

Dans la zone 1 qui représente un joint de grains, le microscope électronique à balayage a analysé que la matrice (en gris foncé) est essentiellement composée de titane tandis que le joint de grain (en gris clair) est composé de titane mais également de métaux lourds tels que tungstène, fer, nickel et chrome. Ces éléments doivent être considérés comme des impuretés et proviennent probablement d'une contamination lors l'élaboration des pièces par le procédé MIM.

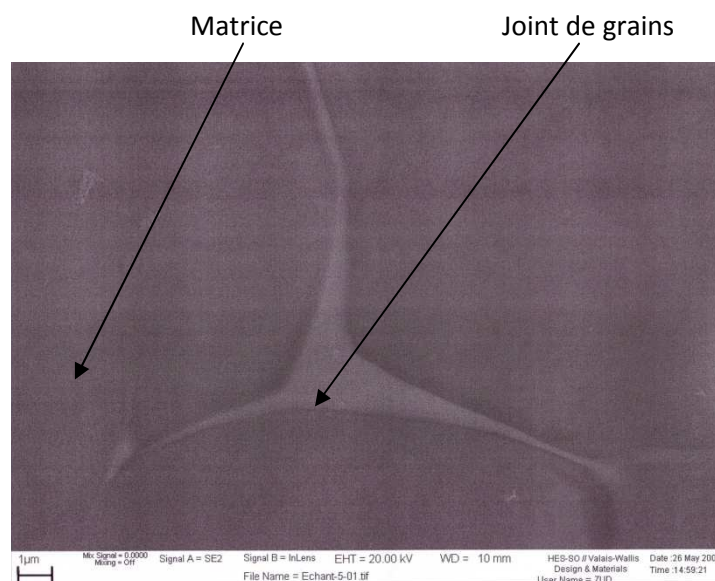


Figure 69: Micrographie électronique à balayage montrant les joints de grains ainsi que la matrice de l'échantillon n°30 en titane issu du feedstock TiH_2 (zone 1)

Les impuretés de fer et de nickel ont pu provenir de la solution d'heptane utilisée lors du déliantage. En effet, ce solvant n'est pur qu'à 95% et contient suffisamment d'impuretés pour avoir pu contaminer les corps bruns. Le chrome et le tungstène peuvent provenir d'un mauvais nettoyage du mélangeur à double lame sigma ou de la machine d'injection.

Sur la figure 70 (zone 2), on constate les mêmes compositions que dans la zone 1 à savoir des éléments lourds dans le joint de grains et uniquement du titane dans la matrice.

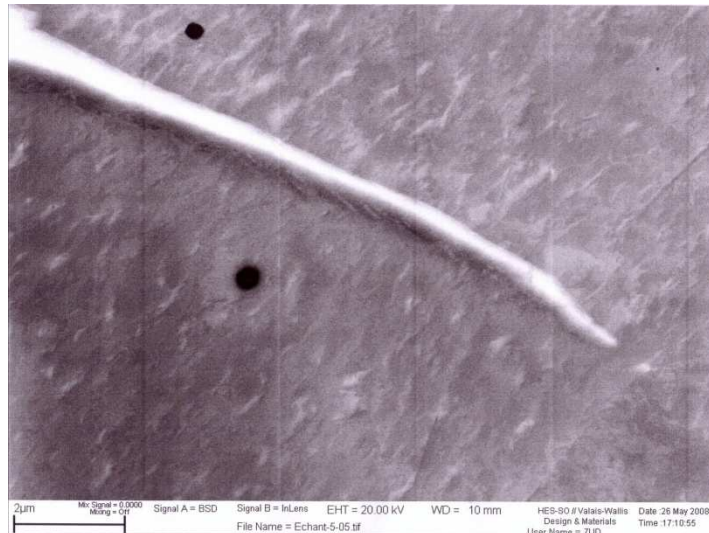


Figure 70: Micrographie électronique à balayage montrant les joints de grains ainsi que la matrice de l'échantillon n°30 en titane issu du feedstock TiH_2 (zone 2)

La zone 3 se trouve dans une porosité. Elle montre à titre indicatif la manière dont les grains se sont soudés entre eux lors du frittage.

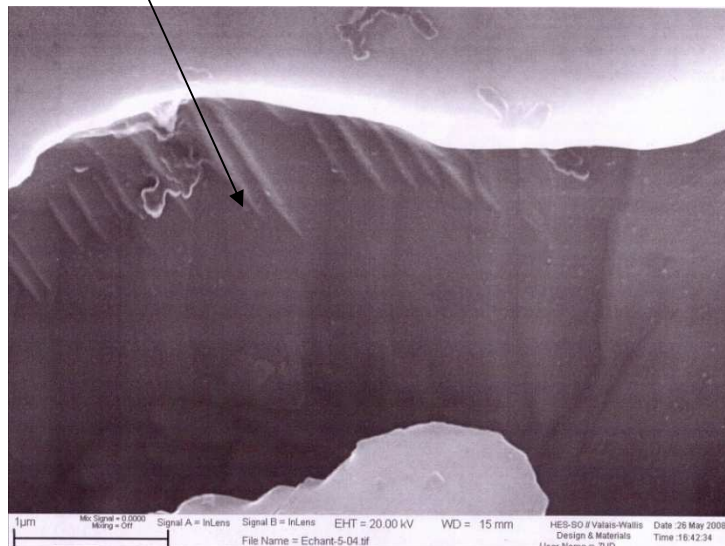


Figure 71: Micrographie électronique à balayage montrant l'intérieur d'une porosité de l'échantillon n°30 en titane issu du feedstock TiH_2 (zone 3)

Sur la figure 72, les éléments composant la matrice et les joints de grains ont été mesurés à l'aide du détecteur EDX.

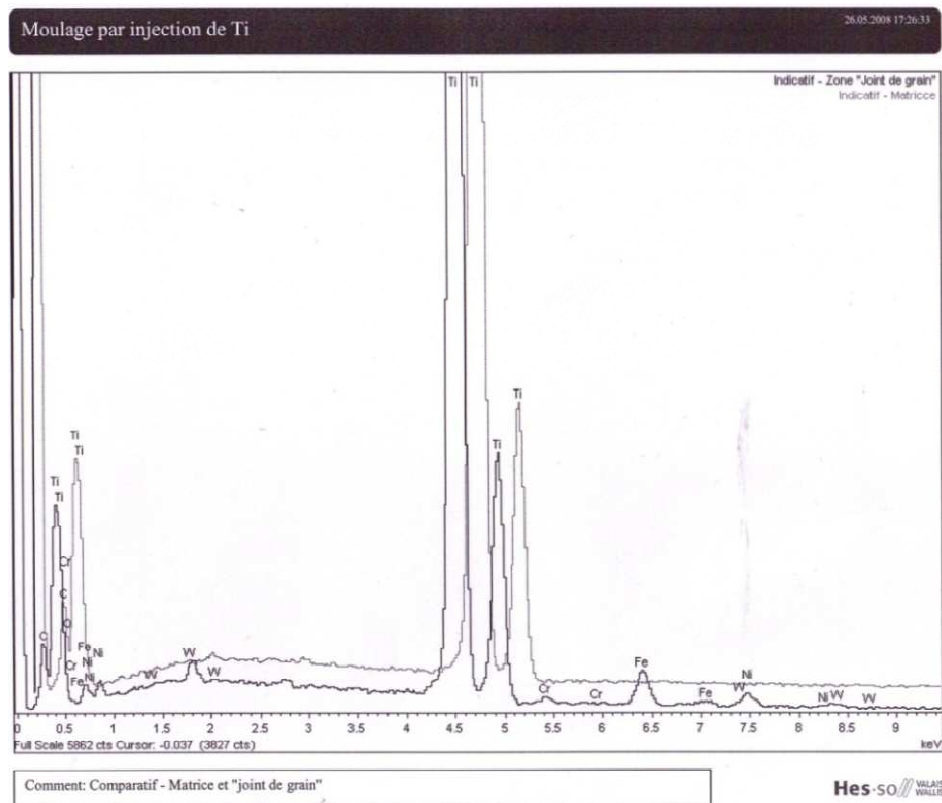


Figure 72: Mapping révélant la composition de la matrice et des joints de grains de l'échantillon n°30 en titane issu du feedstock TiH_2

On constate la présence de fer, de tungstène, de chrome et de nickel. Toutefois, les propriétés fragiles obtenues ne sont pas dues à ces faibles concentrations de métaux dans le matériau. La fragilité est principalement due aux éléments à poids atomique plus faible tel que l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et l'azote.

10. Feedstock à base de poudre d'alliage de titane Ti6Al4V

Le 2^{ème} feedstock est composé de poudre d'alliage de titane Ti6Al4V et de liant thermoplastique.

Le 1^{er} feedstock à base de poudre d'hydruure de titane n'a pas permis d'obtenir un bon compromis entre résistance et ductilité, la poudre de TiH_2 n'étant à la base pas suffisamment pure. On a donc décidé de se munir d'une poudre d'alliage de titane ultra haute pureté pour maximiser les chances d'obtenir un alliage de titane résistant et ductile.

Il faut mentionner le fait que la poudre sphérique d'alliage de titane est extrêmement réactive. De ce fait, la HES-So Valais a acquis une boîte à gants ce qui a permis de manipuler cette poudre haute pureté en atmosphère protectrice dans le but d'éviter tout risque d'oxydation. Il a aussi fallu élaborer un processus MIM de manière rigoureuse dans le but de manipuler la poudre et les échantillons en atmosphère neutre d'argon de façon constante pour minimiser les risques de contamination en éléments interstitiels tels qu'oxygène, azote, carbone et hydrogène.

10.1 Composants du feedstock

La poudre d'alliage de titane Ti6Al4V provient de l'entreprise canadienne AP&C Division of Raymor Industries Inc. Cette poudre a la spécificité d'être de très haute pureté (ASTM B 348, grade 23). Elle se différencie des autres grades par sa très faible teneur en oxygène (<0.13%). Elle correspond au Ti6Al4V (ELI), ELI signifie que la teneur en éléments interstitiels est très faible (ELI=extra low interstitial). Le prix de la poudre s'élève à 360 CHF le kilogramme.

Le tableau 20 indique la composition chimique exacte de la poudre de Ti6Al4V grade 23:

Elément	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
Requis	≤0.03	≤0.08	≤0.0125	≤0.25	≤0.13	5.5 - 6.5	3.5 - 4.5	Reste
% massique	<0.01	0.02	0.0069	0.1	0.09	5.94	4.13	99.77

Tableau 20: Composition chimique de l'alliage Ti6Al4V issu de AP&C Raymor Industries Inc.

Les informations sur la composition et le prix de la poudre d'alliage de titane Ti6Al4V se trouvent sur l'annexe 1.2.

- Poudre de base : Ti6Al4V
- Spécifications : ASTM B 348, grade 23
- Fournisseur : AP&C Division of Raymor Industries Inc.
- Forme des particules : Sphérique

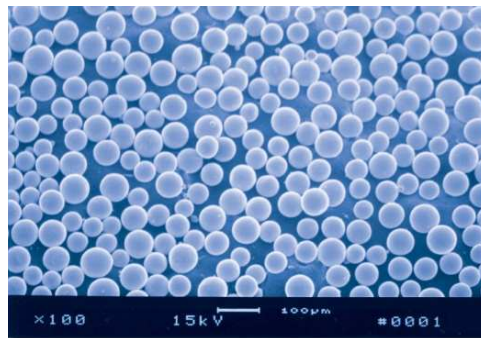


Figure 73: Observation MEB des particules de Ti6Al4V

- Pureté : 99.77%
- Taille des particules D50 : 35µm
- Liant thermoplastique:
 - 55% massique Cire de paraffine
 - 35% massique Polyéthylène
 - 10% massique Acide stéarique

10.2 Détermination de la densité théorique de l'alliage Ti6Al4V

$$\rho_{Ti} = 4.540 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{Al} = 2.698 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_V = 6.110 \text{ g/cm}^3$$

$$x = \% m.Ti$$

$$y = \% m.Al$$

$$z = \% m.V$$

$$\rho_{tot} = \frac{MTi + MAl + MV}{VTi + VAl + VV} = \frac{M_{tot}}{\frac{MTi}{\rho_{Ti}} + \frac{MAl}{\rho_{Al}} + \frac{MV}{\rho_V}} = \frac{M_{tot}}{\frac{xM_{tot}}{\rho_{Ti}} + \frac{yM_{tot}}{\rho_{Al}} + \frac{zM_{tot}}{\rho_V}} = \frac{M_{tot} \times \rho_{Ti} \rho_{Al} \rho_V}{M_{tot}(x\rho_{Al}\rho_V + y\rho_{Ti}\rho_V + z\rho_{Ti}\rho_{Al})}$$

$$\rho_{tot} = \frac{\rho_{Ti} \rho_{Al} \rho_V}{x\rho_{Al}\rho_V + y\rho_{Ti}\rho_V + z\rho_{Ti}\rho_{Al}}$$

Les proportions massiques de l'alliage sont les suivantes :

$$x = 0.9$$

$$y = 0.06$$

$$z = 0.04$$

Ainsi, la densité théorique de l'alliage Ti6Al4V est de 4.405g/cm³

10.3 Détermination de la masse de liant

Le liant utilisé pour ce 2^{ème} feedstock a été le même que le liant utilisé pour le 1^{er} feedstock. La densité du liant est donc connue selon le point 9.2. Elle s'élève à 0.904 g/cm³. L'équation permettant de trouver la masse de liant en fonction de la masse de poudre de métal est également connue selon le point 9.3. A titre de rappel, cette équation est la suivante :

$$M_{liant} = \frac{x}{1-x} M_{m\acute{e}tal} \frac{\rho_{liant}}{\rho_{m\acute{e}tal}}$$

Avec x qui est égal à la concentration volumique en % de liant dans le feedstock.

Le mélange poudre-liant est composé de 60%vol. de poudre et 40% vol. de liant (x = 0.4). Ce feedstock est composé de 1600g de poudre l'alliage de titane Ti6Al4V.

$$M_{liant} = \frac{0.4}{1-0.4} \cdot 1000 \cdot \frac{0.904}{4.405} = 136.814g$$

Le tableau 21 montre la répartition massique des différents ingrédients composant le liant pour une masse de poudre de Ti6Al4V équivalent à 1600g.

PROPRIETES	COMPOSITION		
	Paraffine Wax	Polyéthylène	Acide stéarique
Pourcentage massique [%]	55	35	10
Masse [g]	75.247	47.884	13.680
Masse du liant [g]	136.814		

Tableau 21: Répartition massique des ingrédients du liant pour 1600g de poudre de Ti6Al4V

10.4 Formulation du feedstock

La composition du feedstock Ti6Al4V se trouve sur le tableau 22.

PROPRIETES	COMPOSITION DU FEEDSTOCK			
	Poudre de Ti6Al4V	Liant thermoplastique		
		Cire de paraffine	Polyéthylène	Acide stéarique
Masse [g]	2000		136.814	
Masse totale du feedstock [g]		75.248	47.884	13.680
Pourcentage massique [%]	88.0	6.6	4.2	1.2
			12.0	
Volume [cm ³]	227.014		151.405	
Volume total du feedstock [cm ³]		82.690	52.620	16.095
Pourcentage volumique [%]	60	21.9	13.9	4.2
			40	
Densité [g/cm ³]	4.405		0.904	
			3.004	

Tableau 22: Composition du feedstock Ti6Al4V en % massique, % volumique, en masse et en volume

La composition massique du feedstock se trouve à la figure 74.

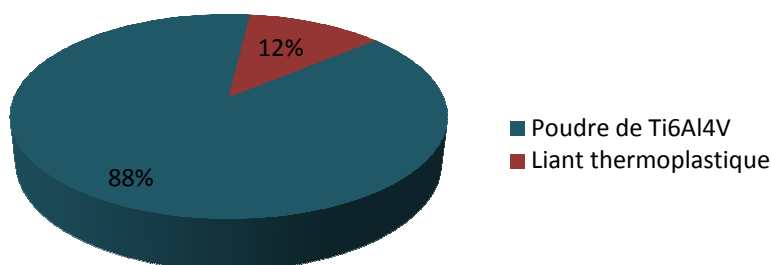


Figure 74: Composition massique du feedstock

La composition massique respective de chaque ingrédient du liant se trouve à la figure 75 :

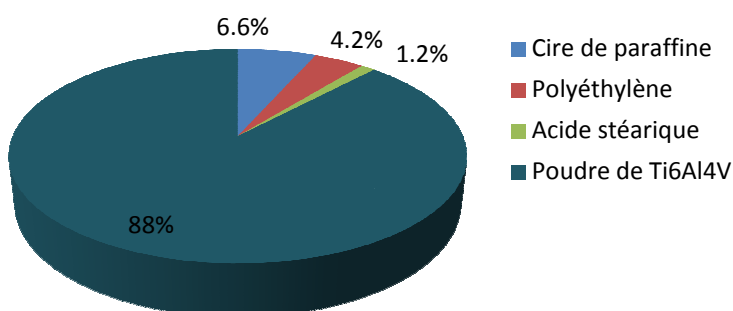


Figure 75: Composition massique détaillée du feedstock

La composition volumique du feedstock est de 60% vol. de poudre de Ti6Al4V et 40% vol. de liant thermoplastique (cf. figure 48 p.48). La composition volumique respective de chaque ingrédient est de 21.9% de cire de paraffine, 13.9% de polyéthylène basse densité et 4.3% d'acide stéarique soit au total 40% (cf. figure 49 p.48).

10.5 Détermination du nombre d'injections réalisable par kg de feedstock

De la même façon qu'au point 9.5, il est possible de calculer le nombre d'injections réalisable par kg de feedstock.

Volume de 1Kg de feedstock : 332.876 cm^3

Nombre d'injections possibles par Kg de feedstock :

$$x = \frac{V_{1\text{kg-feedstock}}}{V_{\text{injection}}} = \frac{332.876}{3377.136 \cdot 10^{-3}} = 98$$

Ainsi, nous pouvons théoriquement obtenir 98 éprouvettes par kg de feedstock. Rappelons à titre indicatif que le premier feedstock à base de TiH_2 permettait d'obtenir 109 éprouvettes.

10.6 Calcul de la masse perdue par injection

De la même façon qu'au point 9.6, il est possible de calculer la masse perdue lors de chaque injection. La densité du feedstock Ti6Al4V (3.004 g/cm^3) étant plus élevée que la densité du feedstock TiH_2 (2.701 g/cm^3) la masse perdue est plus grande mais le volume perdu reste le même (377.4 mm^3).

A titre indicatif, le tableau 23 indique le pourcentage de matière perdue, en masse et en volume lors de chaque injection (cf. figure 52).

	Pourcentage [%]	Masse [g]	Volume [cm^3]
Matière totale par injection	100.0	10.131	3.377
Matière utilisée par injection	88.8	8.996	2.999
Matière perdue par injection	11.2	1.134	0.378

Tableau 23: Matière perdue lors de chaque injection

10.7 Manipulation dans la boîte à gants

La poudre d'alliage de titane Ti6Al4V que l'on a utilisée pour le procédé MIM était contenue dans des pots en plastiques de 2.5kg. La manipulation de la poudre a pu s'effectuer dans une boîte à gants prévue à cet effet.

La manipulation dans la boîte à gants est une étape importante du procédé MIM. L'avantage d'une boîte à gants est que l'on peut manipuler la poudre dans une atmosphère protectrice ce qui évite que de l'oxygène ne réagisse avec la poudre en formant des oxydes. Il a fallu peser la poudre dans la boîte à gant P(BOX) puis la transférer dans un sachet de stockage en vue de la formation du feedstock dans le mixer COPERION. On a décidé de fabriquer un feedstock avec 1.6 kg de poudre d'alliage de titane.

10.8 Injection

Pour obtenir différents corps verts, il a fallu modifier différents paramètres tels que le débit, la température, le volume de dosage, le volume de commutation, la pression d'injection et la pression de maintien.

Pour observer l'influence des paramètres d'injection sur la qualité des corps frittés, plusieurs corps verts ont été injectés selon le tableau 24 :

Série	Débit [cm ³ /s]	Temp. [°C]	Vol. dosage [cm ³]	Vol. commutation [cm ³]	Pression d'injection [bar]	Pression de maintien [bar]
1ère	15	140	8	5	300	400
2ème	30	140	8	5	300	400
3ème	15	140	8	5	200	300
4ème	15	140	8	5	100	200
5ème	15	140	8	5	400	500
6ème	15	140	8	5	600	700
7ème	15	140	8	5	800	900
8ème	15	140	8	5	700	800
9 ème	30	140	8	5	200	300
10 ème	30	140	8	5	300	400

Tableau 24: Paramètres d'injection des éprouvettes en Ti6Al4V

Dix séries avec des paramètres d'injection différents ont été fabriquées, chaque série contenant entre 6 et 12 éprouvettes ce qui veut dire qu'une centaine de corps verts ont été injectés. Plusieurs choses sont à mentionner lors de l'obtention des corps verts, à savoir :

Série 1 :

- La carotte restait toujours coincée dans la buse d'injection ce qui a rendu la cadence de production des éprouvettes trop lente.
- Les éprouvettes restaient toujours coincées dans le moule du côté fixe de l'injection.
- Les éprouvettes étaient extrêmement fragiles. Une sur deux se rompait lors de l'extraction du moule.
- En rompant les éprouvettes vers le centre, on a remarqué des fissures sur beaucoup d'échantillons ce qui indiquait un mauvais remplissage de la matière.

Série 2 :

- Idem que pour la série 1 mise à part un décollement plus aisé des éprouvettes restées coincées dans la partie fixe du moule.

Série 3 :

- Idem que pour la série 1 mise à part que 1 éprouvette sur 2 s'éjectait de la partie mobile du moule, l'autre restait coincée sur la partie fixe.

Série 4 :

- Idem que pour la série 1, par contre les corps verts ont eu moins tendance à créer des fissures au cœur des échantillons.

Série 5 :

- Idem que pour la série 3 mise à part que la coloration foncée était plus prononcée que pour les autres séries.

Série 6 :

- La carotte était très difficilement extractable de la buse d'injection et les éprouvettes étaient fortement coincées dans la partie fixe du moule.
- Les corps verts étaient moins fragiles et présentaient une meilleure rigidité que les autres séries. Ils avaient certainement la densité la plus grande ce qui a priori pourrait permettre un meilleur comportement lors du déliantage et du frittage en évitant la perte de forme.

Série 7 :

- La pression était trop forte et du « flashing » a été observé. En effet, la pression était si élevée que les 2 faces du moules se sont écartées et ont laissé le feedstock s'échapper de l'empreinte.

Série 8 :

- Idem que pour la série 7.

Série 9 :

- Idem que la série 3 mise à part que les corps verts étaient encore plus fragiles. Cela est certainement dû aux grands débits d'injection ($30 \text{ cm}^3/\text{s}$) qui créent de grandes forces centrifuges, ce qui peut provoquer une ségrégation entre la poudre d'alliage de titane Ti6Al4V plus lourde et le liant beaucoup plus léger. La séparation des constituants peut causer une rupture de la forme de la pièce lors du déliantage.

Série 10 :

- Idem que la série 9.

Le paramétrage optimal donnant des corps frittés denses et rigides est le suivant :

• Température d'injection	140	°C
• Force de fermeture	20	kN
• Force d'appui de la buse	35	kN
• Pressions d'injection	600	bar
• Débit d'injection	15	cm^3/s
• Pression de maintien	700	bar en 6s.
• Volume de dosage	8	cm^3
• Volume de commutation	5	cm^3

La montée en température dans le corps de chauffe de la machine s'est fait progressivement de 35°C à 140°C.

10.9 Déliantage par immersion dans un solvant

Le solvant utilisé lors du déliantage de ce 2^{ème} feedstock est le même que pour le 1^{er} feedstock, à savoir l'heptane. Le déliantage par solvant a eu lieu dans une grande casserole de manière à pouvoir délianger beaucoup d'échantillons à la fois.

La procédure est la suivante :

1. Remplissage de la casserole en argon
2. Emplacement des éprouvettes sur un support prévu à cet effet
3. Remplissage de la casserole en heptane jusqu'à immersion complète des échantillons



Figure 76: Déliantage des éprouvettes dans un solvant d'heptane

4. Chauffage des corps verts pendant plusieurs heures à 45°C
5. Transfert des corps bruns dans une boîte remplie d'argon

Sur la figure 77, on constate la différence de coloration des éprouvettes après le déliantage par immersion d'heptane. Le corps vert se situe en haut et le corps brun en bas.

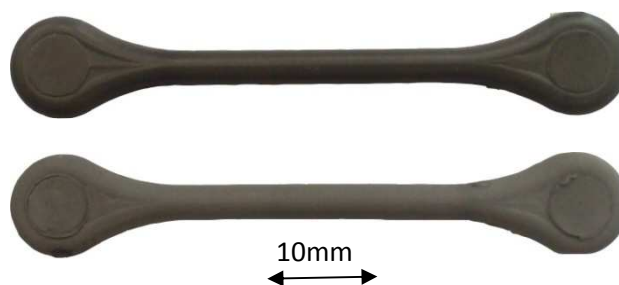


Figure 77: Eprouvettes en corps brun et corps vert

6. Stockage des corps bruns sous flux d'argon constant. Les corps bruns trempés d'heptane ont été transférés rapidement vers la boîte de stockage.



Figure 78: Stockage des corps bruns

Le stockage des corps bruns a eu lieu dans une boîte sous flux d'argon constant ce qui a permis de minimiser les risques d'oxydation.

Il est intéressant de mesurer la perte de masse du corps vert après déliantage. Une éprouvette de la série 1 a été contrôlée continuellement.

Les résultats de la perte de masse en fonction du temps de déliantage se trouvent sur le tableau 25 :

Série	Temps [min]	Masse avant déliantage [g]	Masse après déliantage [g]	Perte de masse [g]	Perte massique [%]
1	0	4.434	4.434	0.000	-
	10		4.348	0.086	1.9
	30		4.268	0.166	3.7
	50		4.208	0.226	5.1
	70		4.175	0.259	5.8
	150		4.130	0.304	6.9
	300		4.120	0.314	7.1

Tableau 25: Evolution du poids du corps vert en fonction du temps de déliantage par solvant à 50°C (cycle 4, série 1)

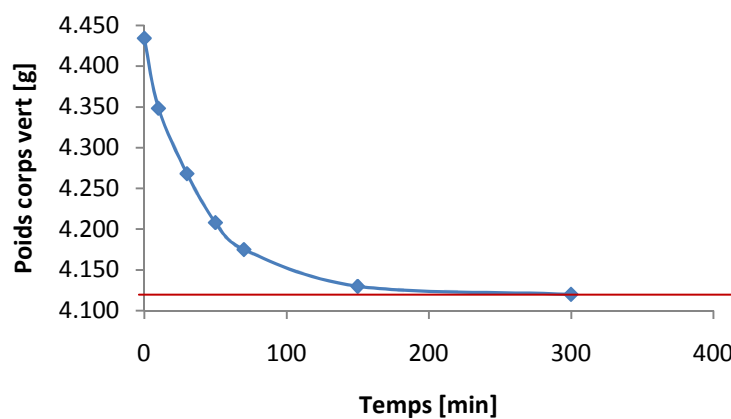


Figure 79: Evolution du poids du corps vert en fonction du temps de déliantage par solvant à 50°C (série 1)

On constate qu'après 300 minutes de déliantage par solvant, la perte de masse a passé de 4.434g à 4.120g de manière exponentielle ce qui signifie une perte de masse de 7.1%.

Sur le tableau 26, on peut observer la perte de masse d'une éprouvette de chaque série lors du déliantage par solvant :

Série	Masse [g]		Perte de masse [%]
	Corps vert	Corps brun	
1	4.434	4.120	7.1
2	4.422	4.076	7.8
3	4.340	4.03	7.1
4	4.362	4.048	7.2
5	4.456	4.137	7.2
6	4.498	4.182	7.0
7	4.478	4.166	7.0
8	4.594	4.274	7.0
9	4.500	4.189	6.9
10	4.503	4.185	7.1
11	4.501	4.187	7.0

Tableau 26: Perte massique des corps verts suite au déliantage par solvant à 50°C pendant 48h

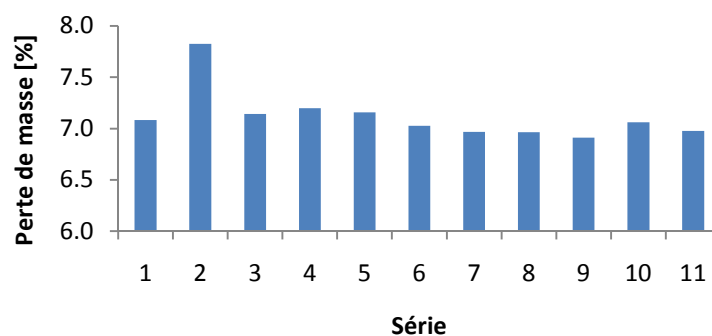


Figure 80: Perte massique des corps verts suite au déliantage par solvant à 50°C pendant 48h

Mis à part l'échantillon de la série 2 qui a présenté une perte de masse s'élevant à 7.8%, les autres éprouvettes ont présenté une perte de masse avoisinant les 7%.

Rappelons le fait que l'heptane ne dissout pas le polyéthylène car celui-ci possède de longues chaînes (cf point 9.9 paragraphe 4). La perte de masse réelle (7%) est donc proche de la perte de masse théorique attendue (7.8%).

La poudre d'alliage de titane étant sphérique, le risque de perte de forme suite au déliantage par solvant est important. Il a fallu être très délicat lors de la manipulation des corps bruns.

10.10 Déliantage par dégradation thermique et frittage

Le déliantage par dégradation thermique et le frittage des échantillons en Ti6Al4V ont été réalisés dans deux fours différents, à savoir le four NABERTHERM VHT 8-16 MO spécialement conçu pour la technologie MIM et le four tubulaire NABERTHERM 1300. Plusieurs cycles ont été effectués dans le but de trouver le meilleur paramétrage donnant des corps frittés résistants et ductiles.

10.10.1 Cycle n°3, Ti6Al4V, four tubulaire, frittage 1h à 1300°C, sous vide

L'avantage du four tubulaire est que le vide est plus poussé que pour le four VHT 8-16 MO (environ 10^{-5} mbar contre 10^{-3} mbar). Son inconvénient est qu'on ne peut pas atteindre des températures

supérieures à 1300°C et qu'on ne peut fritter qu'un seul échantillon à la fois. Malgré ces inconvénients, ce four convient bien car la température de frittage des éprouvettes en Ti6Al4V selon la littérature est comprise entre 1100°C et 1300°C.

Tout d'abord, il a fallu concevoir un petit support qui permette de poser l'éprouvette sans risque de réaction. On a découpé une petite plaque d'alumine que l'on a revêtue d'yttrium à l'aide d'un spray. La plaque est posée sur un support en molybdène. Le revêtement a dû être porté à haute température (1500°C) sous air dans le but d'éliminer le liant et d'obtenir une couche adhérente.



Figure 81: Corps brun en Ti6Al4V sur support en alumine revêtu d'yttrium

Le tube en acier a été utilisé car celui-ci permet de monter à des températures de 1300°C. Un dégazage du four tubulaire sous vide à 10^{-5} mbar à 1200°C pendant 1h de temps a d'abord été fait de manière à évacuer tous gaz pouvant contaminer l'échantillon lors du processus de frittage. Ensuite, l'éprouvette de la série 1 a été déposée dans le four tubulaire et le cycle de frittage effectué se trouve à la figure 82.

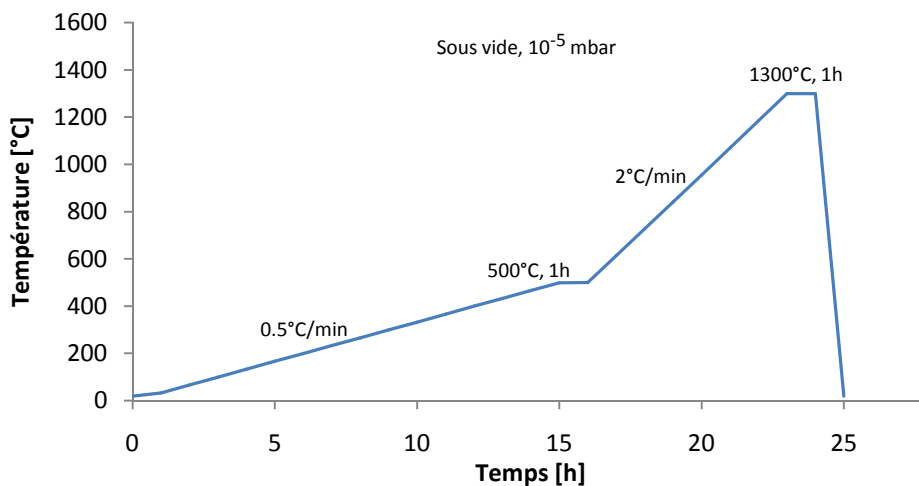


Figure 82: Cycle n°3, Ti6Al4V, Four tubulaire, Frittage 1h à 1300°C, Sous vide à 10^{-5} mbar (série 1)

Le corps fritté obtenu n'a pas un bon aspect. En effet, la texture en surface sur l'une des têtes est différente comme si de la suie s'y était déposée.



Figure 83: Corps fritté issu du Cycle n°3, Ti6Al4V, Four tubulaire, Frittage 1h à 1300°C, Sous vide (série 1)

Le problème est lié au fait que lors du chauffage, le tube présente un gradient de température. Ce gradient a eu une influence sur l'échantillon étant donné que l'éprouvette mesurait tout de même 70mm de long. D'autre part, en bout de tube, le rayonnement a sûrement été plus intense car les rayons ont pu se réfléchir contre la paroi du tube en acier.

Comme premier échantillon fritté, on a décidé de tester sa ductilité non pas par un essai de traction mais en essayant simplement de le plier au maximum jusqu'à sa rupture. L'échantillon n'a pas présenté de ductilité et la rupture a eu lieu de manière fragile. Sur la figure 84, on peut constater la fragilité lors de la rupture à différents endroits de l'éprouvette.

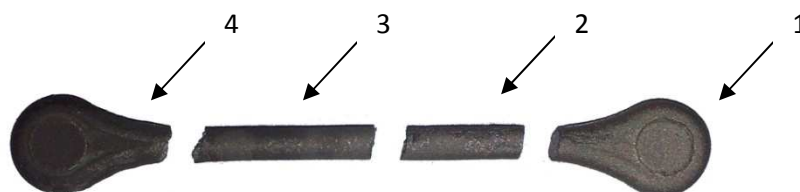


Figure 84: Fragilité du Corps fritté issu du Cycle n°3, Ti6Al4V, Four tubulaire, Frittage 1h à 1300°C, Sous vide (série 1)

Par contre, aux endroits de rupture, l'échantillon a présenté de fortes porosités localisées que l'on peut assimiler à des fissures. A priori, on pourrait croire que cette fragilité est due à ces porosités. Notons que ces fissures ont déjà été constatées sur les corps verts de la série 1 lors de l'injection (cf. 10.9). Il s'agit peut-être d'un problème lors de l'injection du corps vert.

La densité a été testée par la méthode d'Archimède sur les quatre morceaux de cet échantillon de manière à voir si le frittage a été fait de manière homogène le long de l'éprouvette. Les résultats obtenus sont intéressants, en effet :

	Morceau				
	Ti6Al4V	1	2	3	4
Densité [g/cm ³]	4.405	4.122	3.899	3.823	3.815
% de la densité théorique [%]	100	93.6	89.9	88.8	86.6

Tableau 27: Variation de densité du corps fritté en Ti6Al4V, Cycle n°3, Four tubulaire, Frittage 1h à 1300°C, Sous vide (série 1)

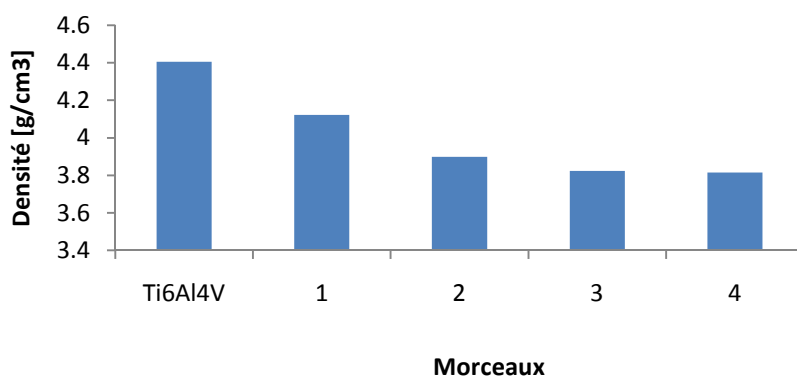


Figure 85: Variation de densité du corps fritté en Ti6Al4V, Cycle n°3, Four tubulaire, Frittage 1h à 1300°C, Sous vide (série 1)

On remarque que la densité varie assez fortement sur la longueur de l'éprouvette ce qui confirme un gradient de température lors du frittage dans le four tubulaire. Le morceau n°1 se trouvant le plus éloigné dans le tube en acier a subi un meilleur frittage que les autres morceaux.

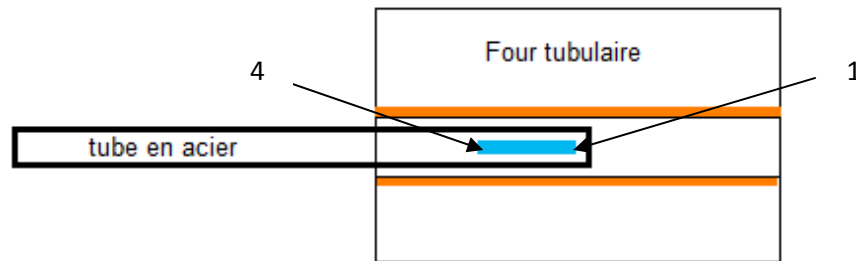


Figure 86: Position de l'éprouvette dans le four tubulaire

Ce problème de gradient de température aurait probablement pu être évité si l'on avait fritté non pas sous vide mais sous atmosphère d'argon car il se pourrait qu'il y ait une meilleure répartition de la chaleur dans le tube grâce à la bonne conduction thermique de l'argon. De ce fait, on a décidé d'élaborer un nouveau cycle de frittage dans le four tubulaire mais sous d'autres conditions.

10.10.3 Cycle n°4, Ti6Al4V, four tubulaire, frittage 5h à 1300°C, sous vide puis Ar

On a décidé d'utiliser le tube en alumine à la place du tube en acier. Une éprouvette de la série 6 a été placée. Le cycle de frittage effectué se trouve à la figure 87.

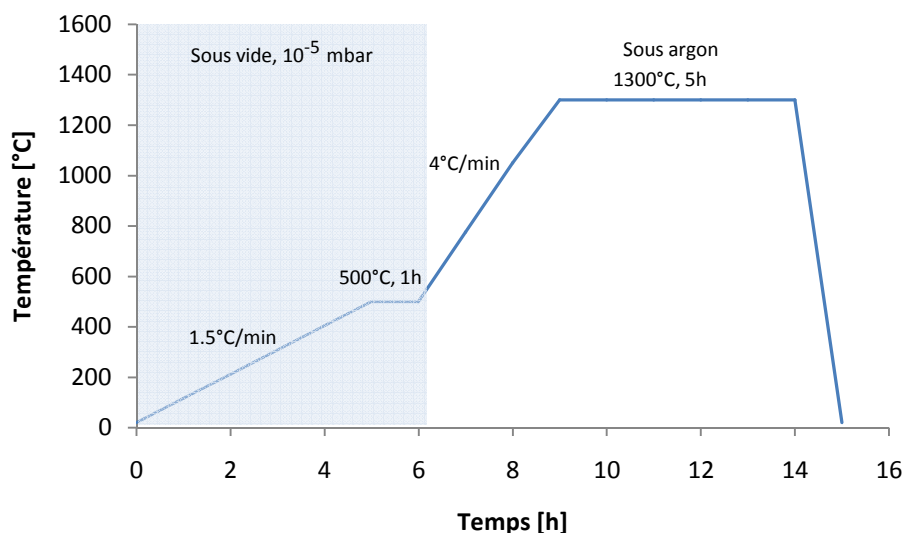


Figure 87: Cycle n°4, Ti6Al4V, Four tubulaire, Frittage 5h à 1300°C, Sous vide à 10⁻⁵ mbar puis Ar sous légère surpression (série 6)

La différence entre ce cycle et le premier est d'une part dans le temps du cycle (14h contre 24h), d'autre part, le fait que le frittage a été effectué à 1300°C pendant 5h de temps non pas sous vide mais sous légère surpression d'argon. L'avantage de la surpression réside dans le fait que l'argon protège l'éprouvette d'une pénétration d'oxygène dans le tube. D'autre part, fritter pendant 5h a permis une meilleure densification du matériau.

Comme on peut le voir sur la figure 88, l'aspect de surface est bien meilleur que celui issu du cycle n°1, ceci étant probablement dû au long temps de frittage (5h). En effet, on constate une recristallisation des grains en surface. Toutefois, une des têtes de l'éprouvette a également été noircie à l'une de ses extrémités.



Figure 88: Corps fritté issu du Cycle n°4, Ti6Al4V, Four tubulaire, Frittage 5h à 1300°C, Sous vide puis Ar (série 6)

La ductilité de l'échantillon a à nouveau été testée manuellement et on est arrivé au même résultat que précédemment, à savoir une rupture fragile comme le montre la figure 89.

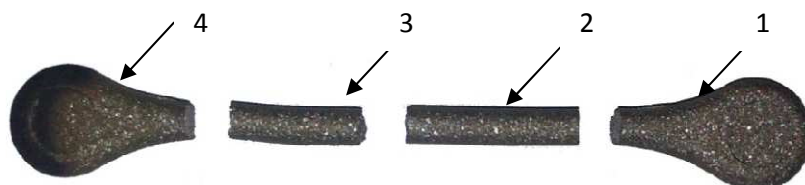


Figure 89: Rupture fragile du corps fritté issu du Cycle n°4, Ti6Al4V, Four tubulaire, Frittage 5h à 1300°C, Sous vide puis Ar (série 6)

Un test de densité a été effectué sur les quatre parties de l'échantillon. Cette fois-ci, la densité n'a pas varié de la même façon que lors du cycle n°3. Le gradient de densité était plus faible comme le montre le tableau 28.

	Morceau				
	Ti6Al4V	1	2	3	4
Densité [g/cm ³]	4.405	4.093	4.063	4.051	4.05
% de la densité théorique [%]	100	92.9	92.3	92	92

Tableau 28: Variation de densité du corps fritté issu du Cycle n°4, Ti6Al4V, Four tubulaire, Frittage 5h à 1300°C, Sous vide puis Ar (série 6)

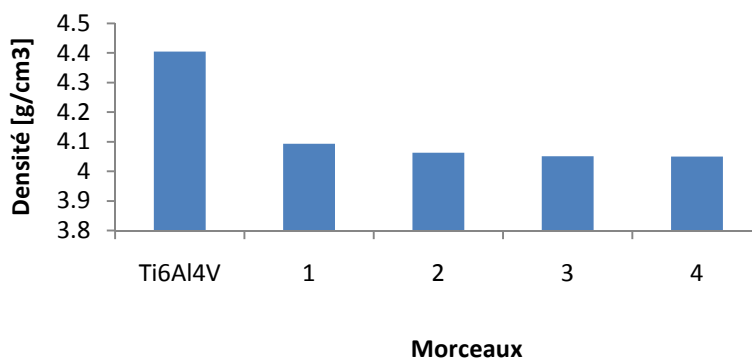


Figure 90: Variation de densité du corps fritté issu du Cycle n°4, Ti6Al4V, Four tubulaire, Frittage 5h à 1300°C, Sous vide puis Ar (série 6)

Cette homogénéité dans la densification de l'éprouvette a prouvé que le frittage sous argon donne de meilleurs résultats que le frittage sous haut vide (10^{-5} mbar).

10.10.4 Cycle n°5, Ti6Al4V, four VHT, frittage 3h à 1250°C, sous vide puis Ar

Les résultats dans le four tubulaire n'étant pas satisfaisants, on a décidé de réaliser la suite des frittage dans le four VHT 8-16 MO conçu spécialement pour la technologie MIM. L'avantage de ce

four est qu'on peut fritter une grande série d'échantillons à la fois et que l'on peut avoir un flux constant de gaz protecteur dans la chambre du four.

Les corps bruns (éprouvettes et maillons) ont été placés sur un support en alumine (Al_2O_3) revêtu d'oxyde de zircon (ZrO_2).

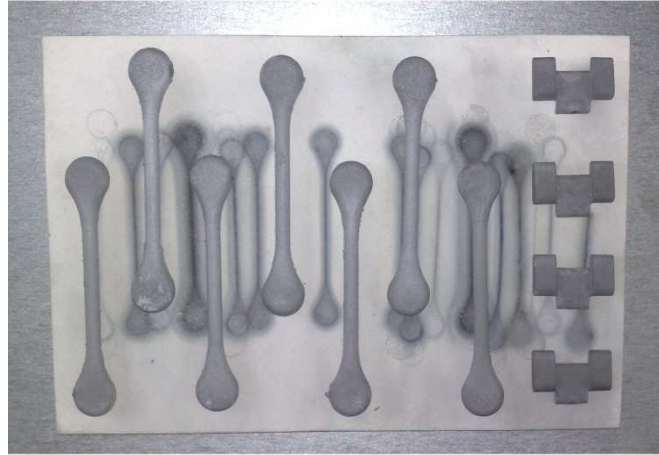


Figure 91: Corps bruns sur support en alumine revêtu de zircon

Le cycle de frittage effectué se trouve à la figure 92. Pour plus de détails sur la programmation du cycle, se référer à l'annexe 3.3.

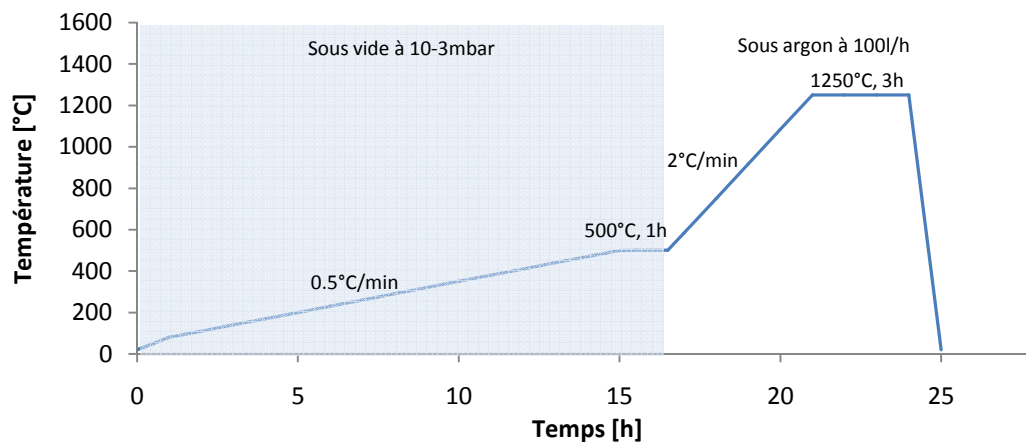


Figure 92: Cycle n°5, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 3h à 1250°C, Sous vide à 10^{-3} mbar puis Ar à 100l/h

La première rampe de montée se fait sous vide (10^{-3} mbar) et de manière très lente (0.5°C/min) pour que le déliantage puisse se faire sans risque de perte de forme de l'échantillon. Le palier de déliantage de 1h de temps à 500°C marque la fin du déliantage. A ce stade, le vide est remplacé par une atmosphère d'argon avec une légère surpression (45mbar) par rapport à la pression atmosphérique. Le flux d'argon dans le four est assuré par un débit constant de 100l/min. L'avantage de l'argon par rapport au vide est que le transfert de chaleur est plus efficace de par sa bonne conduction thermique. D'autre part, l'argon fait office de barrière à la pénétration de l' O_2 dans le four. La rampe de frittage a été réglée à 2°C/min.

Le frittage a été fixé à 3h de manière à maximiser la densification du matériau.



Figure 93: Corps fritté issu du Cycle n°5, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 3h à 1250°C, Sous vide puis Ar

Sur la figure 94, on peut apercevoir le retrait du corps fritté par rapport au corps vert et brun. Ce cycle a permis d'obtenir un retrait mesuré de 13% ce qui est inférieur au 16% que l'on aurait dû obtenir (cf. point 10.12).

On a constaté de même que la densité mesurée par la méthode d'Archimède n'a pas dépassé 93% de la densité théorique du Ti6Al4V (cf point 10.11).

Du point de vue de la résistance et de la ductilité, la forte porosité fait que les éprouvettes issues de l'essai de traction ont toutes montré une rupture fragile ainsi qu'une résistance mécanique se situant entre 500Mpa et 780Mpa (cf. point 10.13).



Figure 94: Retrait du corps fritté issu du Cycle n°5, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 3h à 1250°C, Sous vide puis Ar

10.10.5 Cycle n°6, Ti6Al4V, four VHT, frittage 5h à 1200°C, sous vide puis Ar

Il a été décidé de conserver le cycle n°5 et de modifier la température de frittage à 1200°C ainsi que le palier de frittage à 5h comme le montre la figure 95. Pour plus de détails sur la programmation du cycle, se référer à l'annexe 3.4.

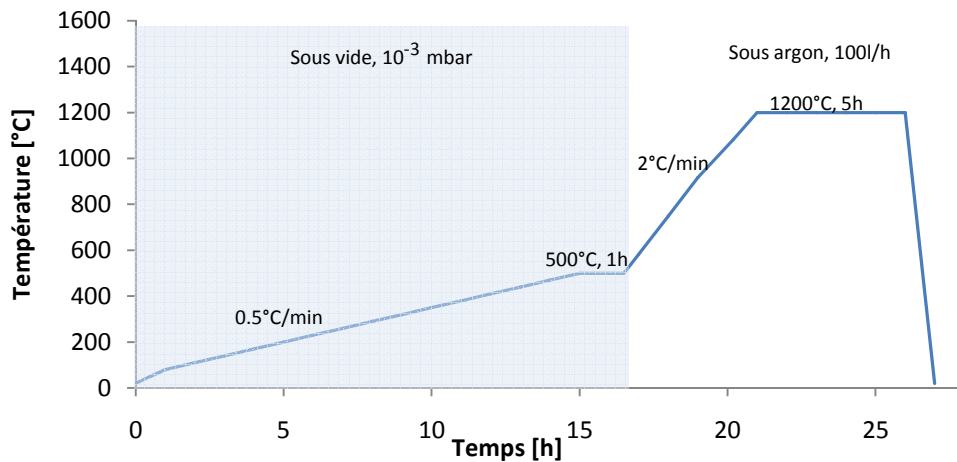


Figure 95: Cycle n°6, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 5h à 1200°C, Sous vide à 10^{-3} mbar puis Ar à 100l/h

L'objectif a été de baisser la température pour diminuer la contamination en éléments interstitiels d'une part, et d'autre part rallonger le palier de frittage pour permettre une meilleure densification du matériau.

10.10.6 Cycle n°7, Ti6Al4V, four VHT, frittage 8h à 1100°C, sous vide puis Ar

On a remarqué que la température de frittage joue un rôle important sur la densité des éprouvettes. C'est pour cette principale raison que l'on a essayé un nouveau cycle de frittage à plus basse température (1100°C) mais avec un palier de frittage plus long (8h). Pour plus de détails sur la programmation du cycle, se référer à l'annexe 3.5.

A ce stade du projet, on a décidé de remplacer les tuyaux de gaz en plastique du four VHT 8-16 MO par des tuyaux en acier inox. Ce remplacement présente un avantage certain. En effet, Il faut mentionner que les tuyaux plastiques sont perméables à l'oxygène. l'oxygène par la suite peut contaminer les échantillons.

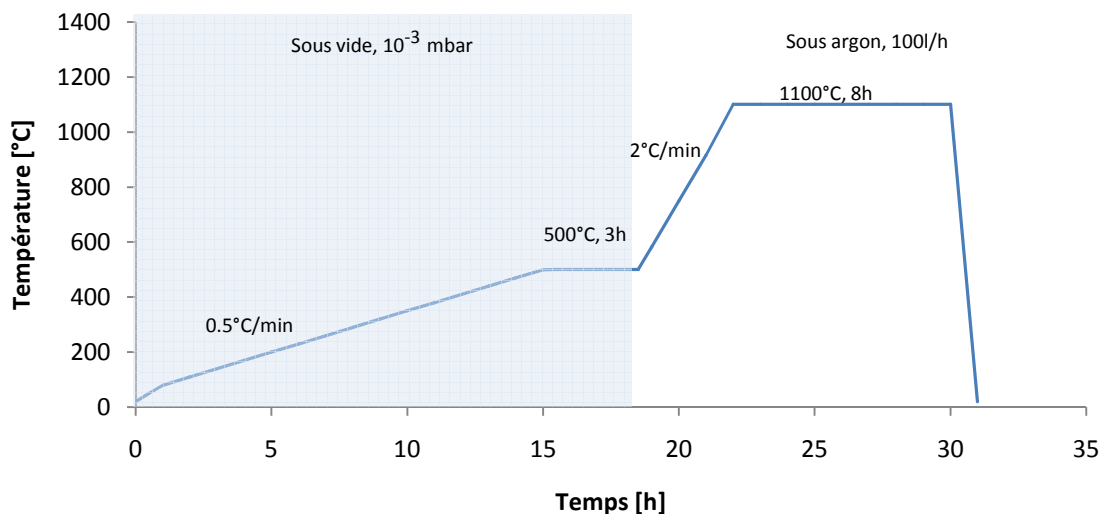


Figure 96: Cycle n°7, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 8h à 1100°C, Sous vide à 10^{-3} mbar puis Ar à 100l/h

10.10.7 Cycle n°8, Ti6Al4V, four VHT, frittage 2h à 1250°C, Ar

Suspectant une oxydation lors du déliantage sous vide à cause de la mauvaise qualité du vide, on a décidé d'effectuer un cycle uniquement sous atmosphère protectrice d'argon. Le cycle effectué se trouve sur la figure 97. Pour plus de détails sur la programmation du cycle, se référer à l'annexe 3.6.

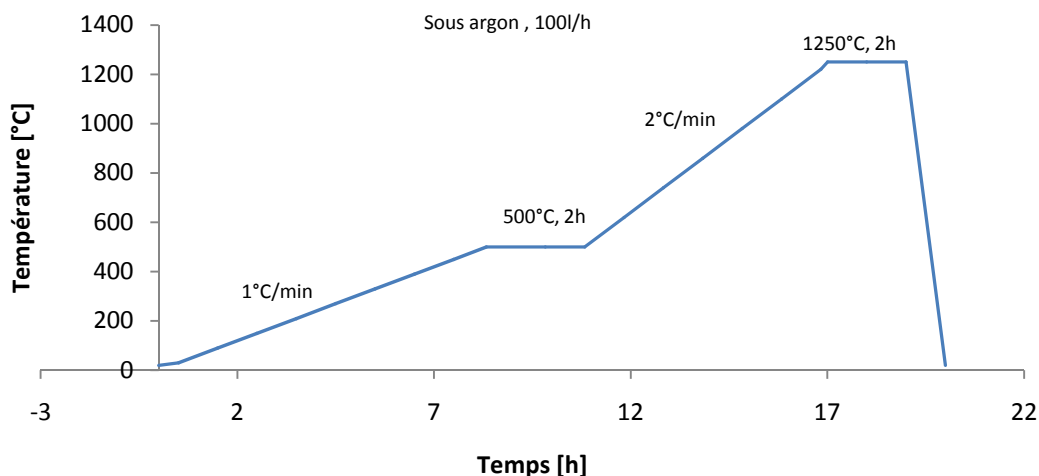


Figure 97: Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2 h à 1250°C, Ar à 100l/h

10.11 Densité

Les corps frittés issus du 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème}, 6^{ème}, 7^{ème} et 8^{ème} cycle ont subi un test de densité. Les résultats obtenus se trouvent sur le tableau 29.

Cycle	Série	DENSITE ρ [g/cm ³]	% DE LA DENSITE THEORIQUE	% POROSITES	% DE LA DENSITE THEORIQUE MOYENNE
3	1	3.95	89.8	10.2	89.8
4	6	4.063	92.3	7.7	92.3
5	1	4.087	92.8	7.2	92.1
	2	-	-	-	
	3	-	-	-	
	4	4.058	92.1	7.9	
	5	4.041	91.7	8.3	
	6	4.060	92.2	7.8	
	7	4.055	92.1	7.9	
	8	4.070	92.4	7.6	
	9	4.055	92.1	7.9	
	10	-	-	-	
6	1	4.102	93.1	6.9	93.6
	2	-	-	-	
	3	4.123	93.6	6.4	
	4	4.136	93.9	6.1	
	5	4.110	93.3	6.7	
	6	-	-	-	
	7	4.134	93.8	6.2	
	8	4.140	94.0	6.0	
	9	-	-	-	
	10	-	-	-	

7	1	4.069	92.4	7.6	92.3
	2	-	-	-	
	3	4.085	92.7	7.3	
	4	4.058	92.1	7.9	
	5	-	-	-	
	6	4.051	92.0	8.0	
	7	4.098	93.0	7.0	
	8	4.043	91.8	8.2	
	9	-	-	-	
	10	4.070	92.4	7.6	
8	1	4.076	92.5	7.5	92.0
	2	4.085	92.7	7.3	
	3	4.060	92.2	7.8	
	4	3.980	90.4	9.6	
	5	4.050	91.9	8.1	
	6	4.060	92.2	7.8	
	7	-	-	-	
	8	4.061	92.2	7.8	
	9	4.06	92.2	7.8	
	10	-	-	-	

Tableau 29: Densité de divers corps frittés en alliage de titane Ti6Al4V issus des divers cycles de frittage

Malgré les divers cycles de frittage et les divers palier de frittage effectués, on constate que la densité varie peu. Cela est probablement dû à la poudre sphérique d'alliage de titane qui ne se densifie pas de manière optimale. La figure 98 montre l'évolution de la densité des corps frittés en alliage de titane Ti6Al4V en fonction de la température et du temps de frittage :

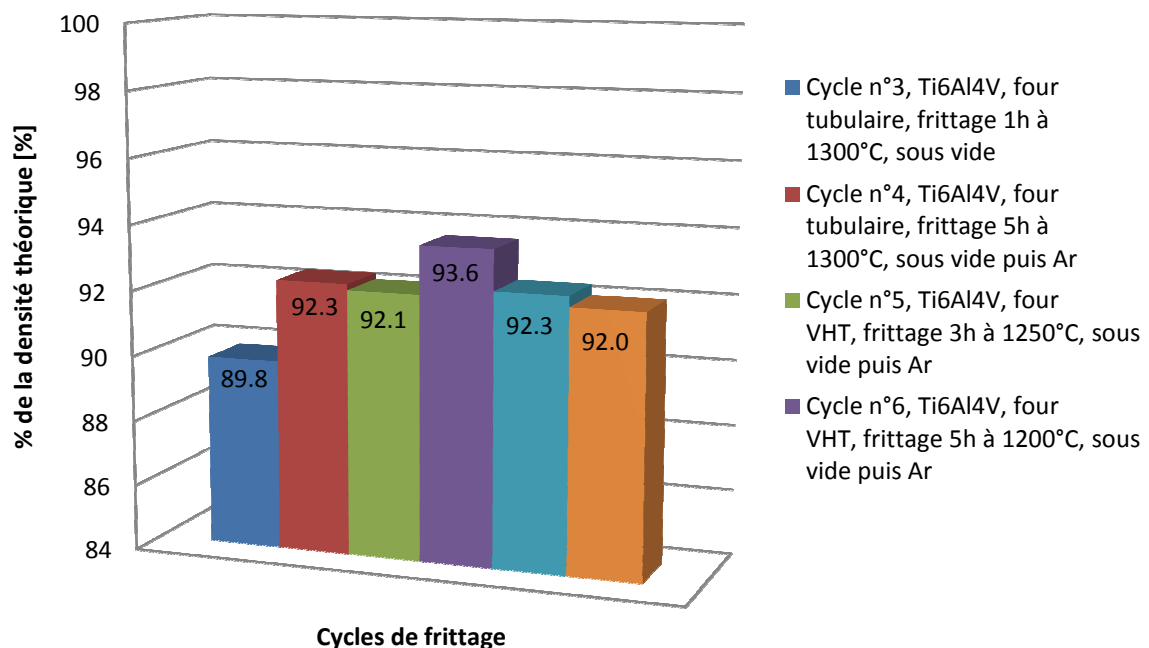


Figure 98: Evolution de la densité des corps frittés en Ti6Al4V en fonction des cycles de frittage n°3 à n°8

Rappelons que l'on a obtenu une densité de 98.3% pour les corps frittés en titane issus du TiH₂, la poudre de TiH₂ étant de forme irrégulière et plus fine que la poudre de Ti6Al4V.

Les éprouvettes en Ti6Al4V présentent une forte porosité. Toutefois, la porosité de certains échantillons issus du cycle 8 n'a pas fortement influencé les propriétés mécaniques des corps frittés. En effet, on a réussi à obtenir un excellent compromis entre la résistance et la ductilité (cf. 10.13).

10.12 Retrait linéique

Le calcul du retrait théorique suivant ne tient pas compte du facteur d'anisotropie et admet que la pièce est 100% dense. On admet que le retrait est donc isotropique.

Le calcul du rapport volumique entre le Ti6Al4V et le corps vert lors du déliantage est le suivant :

$$\frac{V_{Ti6Al4V}}{V_G} = \left(\frac{L_{Ti6Al4V}}{L_G} \right)^3 = \frac{\frac{M_{Ti6Al4V}}{\rho_{Ti6Al4V}}}{\frac{M_G}{\rho_G}} = \frac{M_{Ti6Al4V}}{M_G} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_{Ti6Al4V}} = 0.88 \cdot \frac{3}{4.4} = 0.6$$

dont le rapport linéique dû au déliantage est donc de :

$$\frac{L_{Ti6Al4V}}{L_G} = \left(\frac{M_{Ti6Al4V}}{M_G} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_{Ti6Al4V}} \right)^{1/3} = 0.6^{1/3} = 0.84$$

Ce qui implique que le retrait linéique théorique total est de 16%.

Trois mesures de retrait sur 1 échantillon ont ensuite été effectuées au centre et sur les têtes d'éprouvettes selon les mêmes coordonnées qu'à la figure 62 page 61 :

Ci-dessous se trouve la mesure détaillée du retrait d'une éprouvette de la série 1 lors du 5ème cycle de frittage:

Série	MES.	DIMENSION [mm]										%RETRAIT				
		CORPS VERT					CORPS FRITTE									
		CENTRE		TETES			CENTRE		TETES			CENTRE		TETES		
		Lx1	Ly1	Lz1	Ly1'	Lz1'	Lx2	Ly2	Lz2	Ly2'	Lz2'	En X	En Y	En Z	En Y	En Z
1	1	71.68	3.98	4.00	11.91	3.93	62.50	3.46	3.50	10.34	3.44	12.81	13.07	12.50	13.18	12.47
	2	71.63	3.99	3.96	11.92	3.95	62.45	3.47	3.46	10.35	3.45	12.82	13.03	12.63	13.17	12.66
	3	71.65	3.99	3.98	11.90	3.95	62.47	3.46	3.47	10.35	3.46	12.81	13.28	12.81	13.03	12.41
	Moy	71.65	3.99	3.98	11.91	3.94	62.47	3.46	3.48	10.35	3.45	12.81	13.13	12.65	13.13	12.51

Tableau 30: Mesure détaillée de retrait linéique pour l'échantillon issu du cycle n°5, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 3h à 1250°C, Sous vide puis Ar

Le retrait linéique entre le corps fritté en alliage de titane et le corps vert est d'environ 13% sur la plupart des échantillons et selon les divers cycles de frittage. Il est inférieur au retrait linéique théorique calculé plus haut (16%). Cette différence s'explique par la forte porosité contenue dans les échantillons.

10.13 Essai de traction

Les caractéristiques mécaniques théoriques que l'on pourrait obtenir en s'appuyant sur la littérature de l'alliage de titane Ti6Al4V sont les suivantes :

Alliages	Limite élastique [MPa]	Résistance maximale [MPa]	Allongement après rupture [%]
Ti6Al4V (ELI=grade23)	758	827	13

Tableau 31: Caractéristiques mécaniques du Ti6Al4V d'après [3]

Pour obtenir les propriétés du tableau 31, notamment la ductilité, il faut impérativement ne pas dépasser une teneur de 0.25% d'oxygène dans les corps frittés. Si la teneur dépasse les 0.25% d'oxygène, le corps fritté ne s'allonge pas après la rupture [7].

Cycle n°3, n°4, n°5, n°6 et n°7 :

Lors des essais de traction, toutes les pièces sans exception ont subi une rupture nette de type fragile comme le montre la figure 99 :



Figure 99: Rupture fragile des éprouvette lors de l'essai de traction (cycle n°3 à n°7)

La déformation après rupture n'a eu lieu que dans le domaine élastique et a varié entre 0.50% et 0.65%. Cela s'explique probablement par le fait que les corps frittés ont dépassé le seuil de tolérance en oxygène.

Cycle n°8 :

Ce cycle a permis d'obtenir des pièces avec une limite élastique de 690MPa, une résistance mécanique de 778MPa et un allongement après rupture s'élevant à 8.6%.

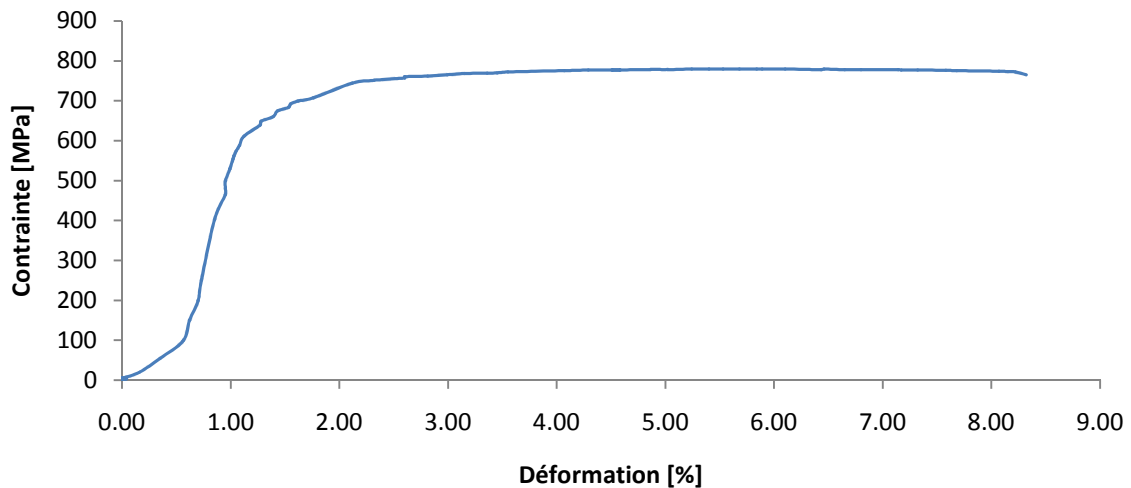


Figure 100: Courbe de traction d'un corps fritté issu du Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2h à 1250°C, Ar 100l/h (série 6)

Les figures 101 et 102 montrent l'allongement du corps fritté en alliage de titane après rupture ainsi que sa ductilité lors du pliage.

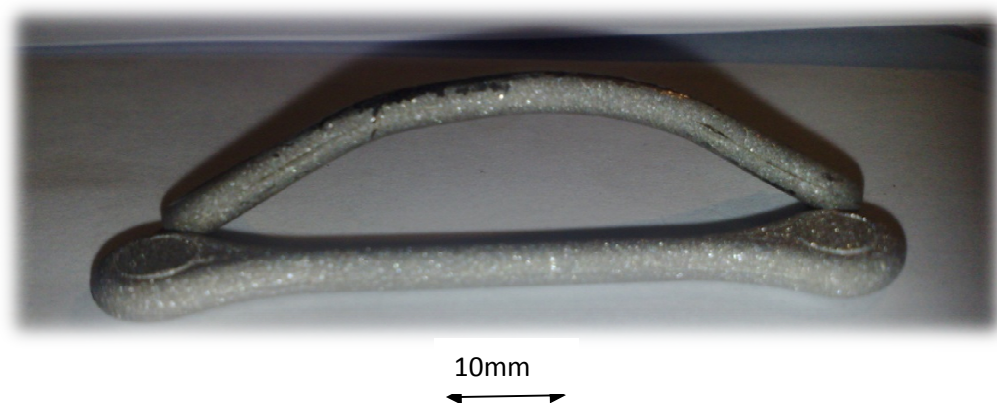


Figure 101 : Ductilité du corps fritté issu du Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2h à 1250°C, Ar (série 8)

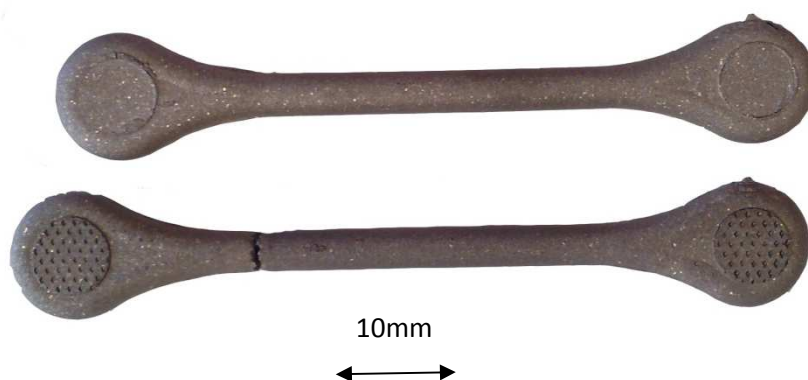


Figure 102 : Allongement après rupture lors de l'essai de traction du corps fritté issu du Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2h à 1250°C, Ar (série 8)

Il est intéressant de voir que la rupture est nette et sans striction contrairement à ce que l'on observe habituellement pour une éprouvette d'aluminium.

Le tableau 32 montre les propriétés mécaniques des corps frittés en Ti6Al4V obtenus lors des essais de traction.

Type de rupture	Cycle	Série	Résistance mécanique [MPa]	Limite élastique [MPa]	Allongement après rupture [%]	Module élastique [GPa]
Fragile	Cycle n°5, Ti6Al4V, four VHT, frittage 3h à 1250°C, sous vide à 10 ⁻³ mbar puis sous argon à 100l/h	4	640	640	0.55	116
		8	640	640	0.65	98
		9	600	600	0.6	100
	Cycle n°6, Ti6Al4V, four VHT, frittage 5h à 1200°C, sous vide à 10 ⁻³ mbar puis sous argon à 100l/h	4	610	610	0.55	110
		5	590	590	0.57	104
		7	530	530	0.50	106
	Cycle n°7, Ti6Al4V, four VHT, frittage 8h à 1100°C, sous vide à 10 ⁻³ mbar puis sous aargon à 100l/h	1	490	490	0.55	90
		3	525	525	0.45	116
		6	620	600	0.65	95
		8	750	600	1.70	100
Ductile	Cycle n°8, Ti6Al4V, four VHT, frittage 2h à 1250°C, sous argon à 100l/h	1	680	660	0.60	113
		2	690	600	1.00	115
		4	740	620	4.00	114
		6	778	690	8.60	110
		8	760	660	4.80	100

Tableau 32: Propriétés mécaniques des corps frittés en Ti6Al4V lors des essais de traction

On remarque que la résistance mécanique ainsi que l'allongement après rupture des éprouvettes issues du cycle n°8 sont plus élevées que lors des autres cycles.

La figure 103 montre l'évolution de la résistance mécanique en fonction de la pression d'injection des corps verts.

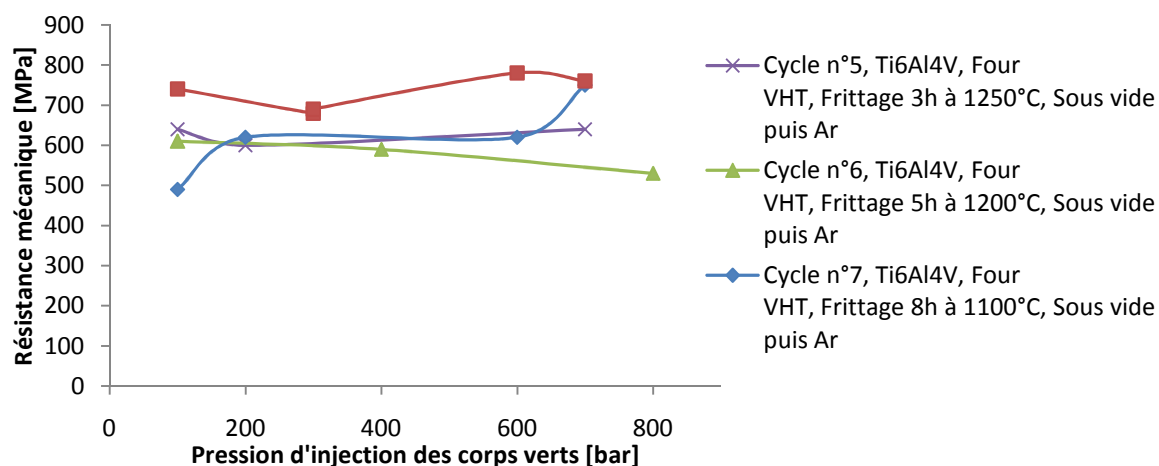
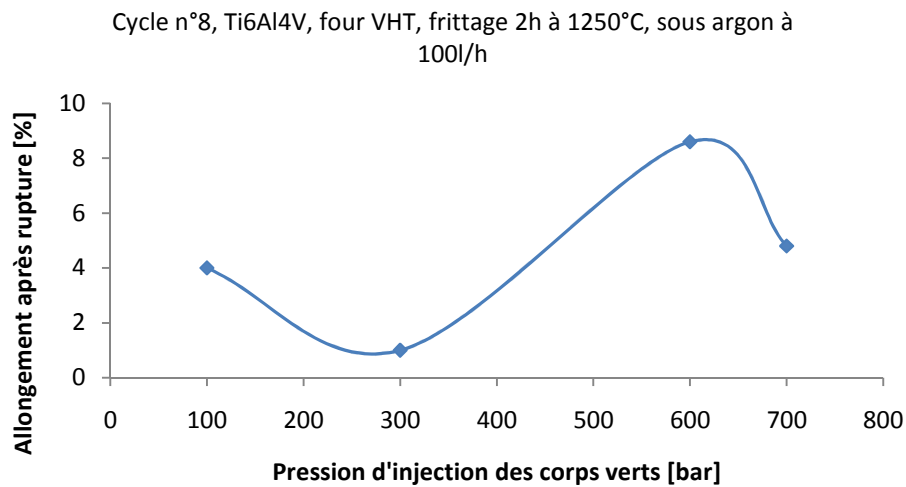


Figure 103: Evolution de la résistance mécanique en fonction de la pression d'injection des corps verts

On constate de manière générale qu'il n'y a pas une corrélation notoire entre la pression d'injection des corps verts et la résistance mécanique, mise à part pour les échantillons issus du cycle n°7 où la résistance mécanique a varié quelque peu selon la pression d'injection des corps verts. Il faut mentionner le fait que certains corps verts comportaient des fissures lors de l'injection ce qui peut influencer grandement la résistance mécanique des échantillons.

Par contre, on a observé que pour le cycle n°8, il y a des différences assez marquées entre la pression d'injection et l'allongement après rupture.



On remarque que des pressions d'injections plus élevées ont conduit à un allongement après rupture plus grand mis à part pour l'échantillon de la série 4 qui a présenté un allongement de 4% à une faible pression d'injection (100 bar).

10.14 Microstructure

Sur la figure 104, on peut apercevoir la forte porosité des échantillons. On constate aussi une fissure dont l'origine est probablement une mauvaise injection du corps vert.

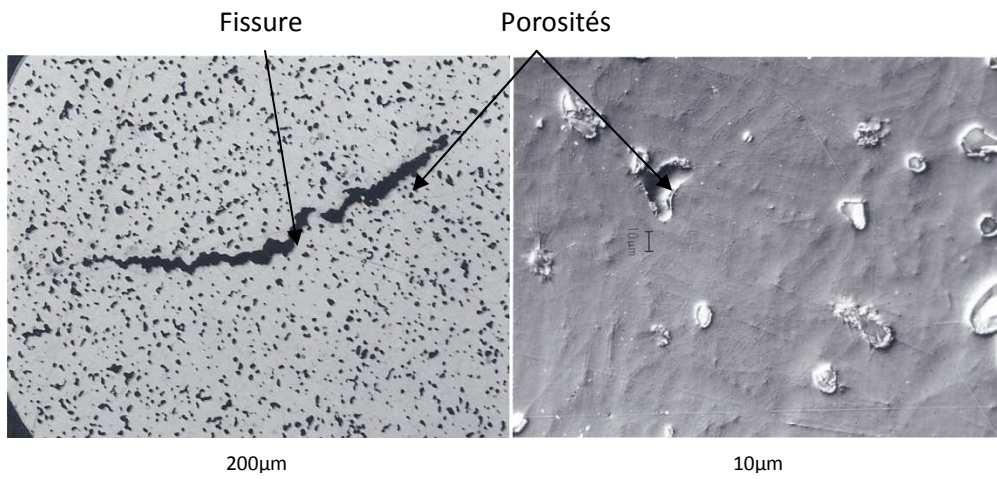


Figure 104: Micrographie optique révélant la porosité des échantillons (échantillons non attaqués issus du cycle n°5, four VHT 8-16MO, frittage 3h à 1250°C sous flux d'argon de 1 00l/h)

Après attaque chimique, on peut apercevoir les grains, les joints de grains ainsi que leurs différentes structures :

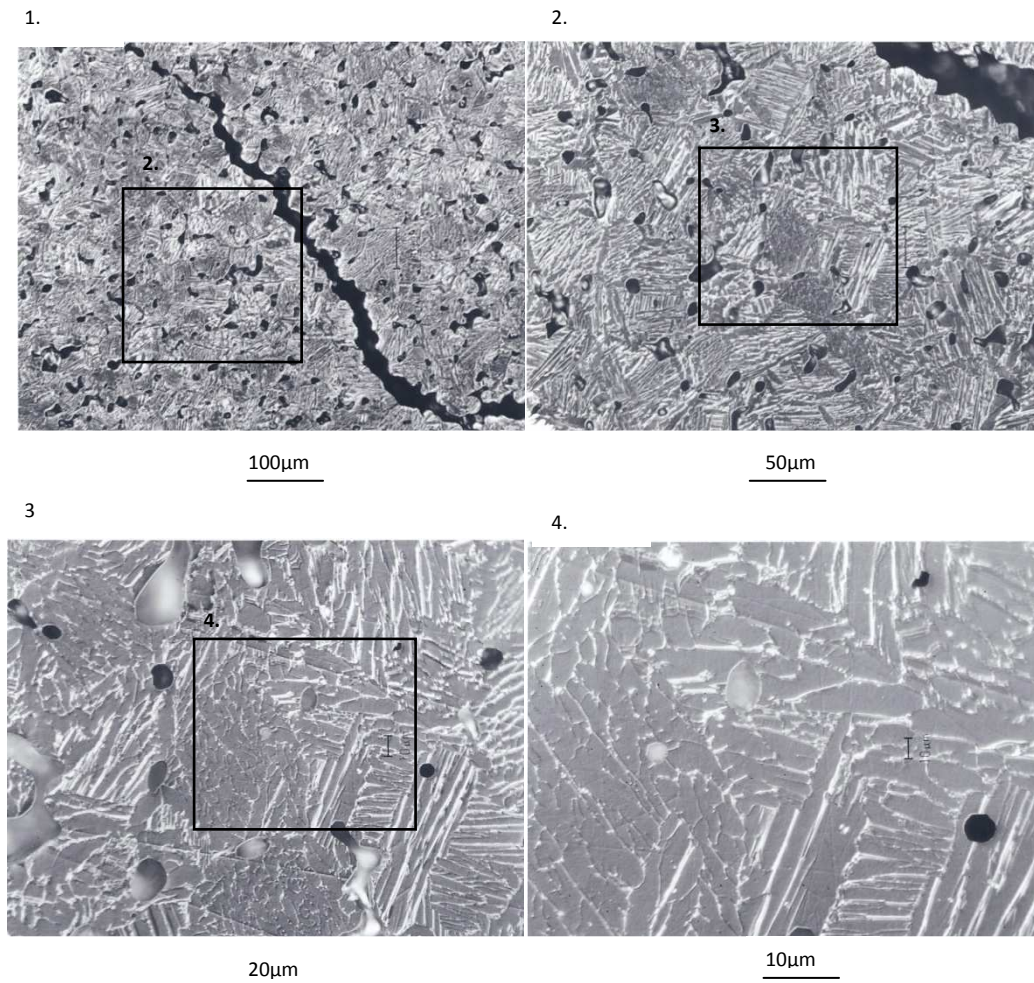


Figure 105: Micrographie optique révélant la structure des échantillons (échantillons attaqués au HF et HNO₃, cycle n°5, four VHT 8-16MO, frittage 3h à 1250°C sous flux d'argon de 100l/h)

L'alliage de titane Ti6Al4V comporte deux phases α et β . La phase α provient des lamelles en gris foncé tandis que la phase β provient des lamelles plus fines en blanc. La matrice est essentiellement composée de titane. La phase α est riche en aluminium tandis que la phase β est riche en vanadium [2].

5.

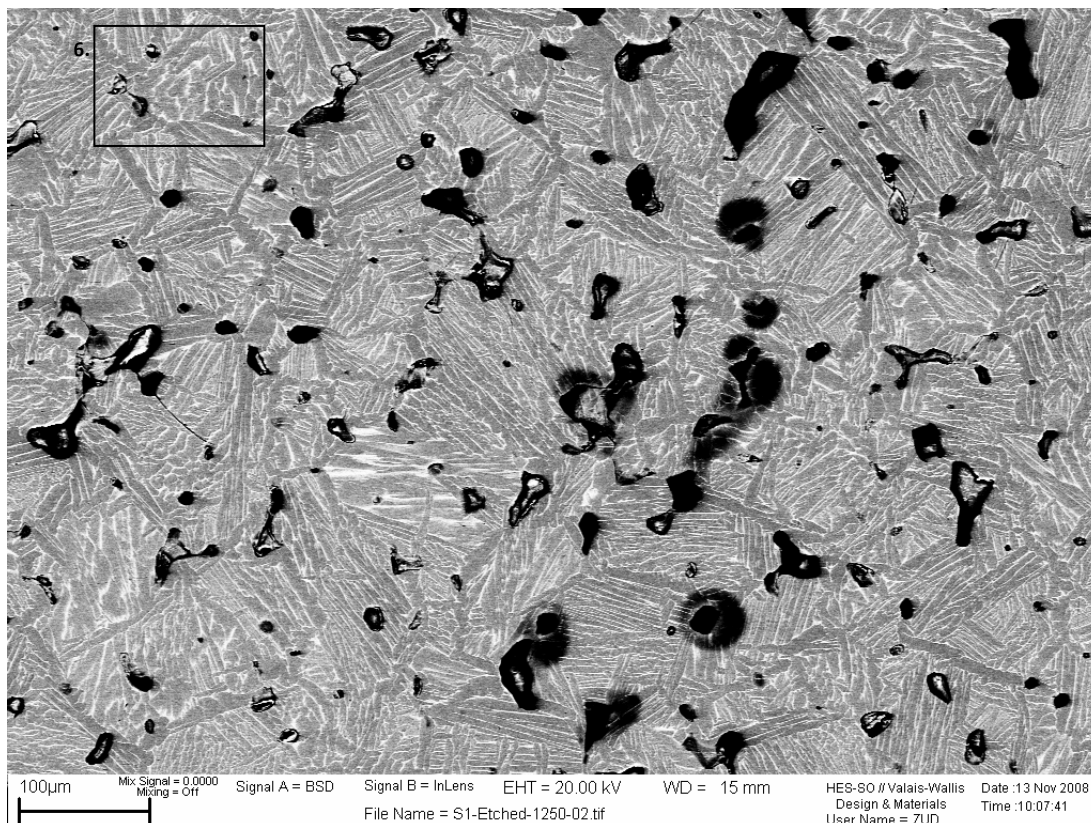
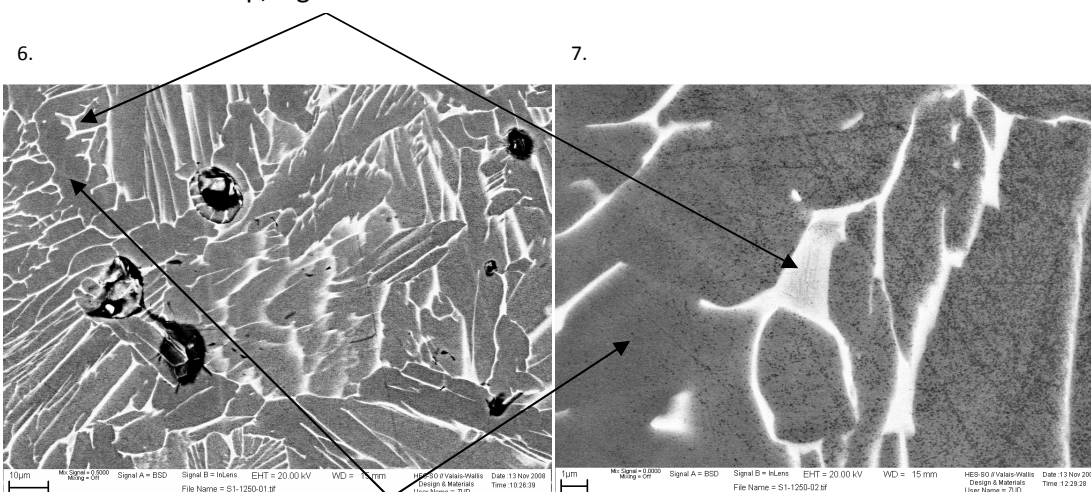


Figure 106: Micrographie électronique à balayage révélant la structure des échantillons (échantillons attaqués au HF et HNO_3 , cycle n°5, four VHT 8-16MO, frittage 3h à 1250°C sous flux d'argon de 100l/h)

Phase β, aiguilles blanches



Phase α, aiguilles grises

Figure 107: Micrographie électronique à balayage révélant la structure des échantillons (échantillons attaqués au HF et HNO_3 , cycle n°5, four VHT 8-16MO, frittage 3h à 1250°C sous flux d'argon de 100l/h)

Le tableau ci-dessous montre la composition des aiguilles blanches et grises:

Spectrum	C	Al	Ti	V	Fe	W	Total
Spectrum 1 aiguille blanche	4.02	3.16	79.08	11.76	0.81	0.51	99.3
Spectrum 2 aiguille blanche	2.25	2.92	79.16	11.9	0.9	0.69	97.8
Spectrum 3 aiguille blanche	1.12	3.26	80.32	10.91	0.7	0.64	97.0
Spectrum 4 aiguille grise	0.95	5	87.88	2.6	0	0	96.4
Spectrum 5 aiguille grise	0.99	5.15	88.75	1.87	0	0	96.8
Spectrum 6 aiguille grise	1.36	5.07	88.28	2.07	0	0	96.8

Figure 108: Composition des aiguilles blanches et grises du corps fritté en Ti6Al4V issu du cycle de frittage n°5

Un mapping compet a été effectué. Sur la figure 109, la couleur blanche implique la présence du matériau. Il est intéressant de souligner la présence de tungstène. Cela s'explique par le fait qu'un autre diplômant a travaillé avec du WC-Co. La contamination a probablement eu lieu soit dans la chambre de mélange du mixer ou soit dans la machine d'injection.

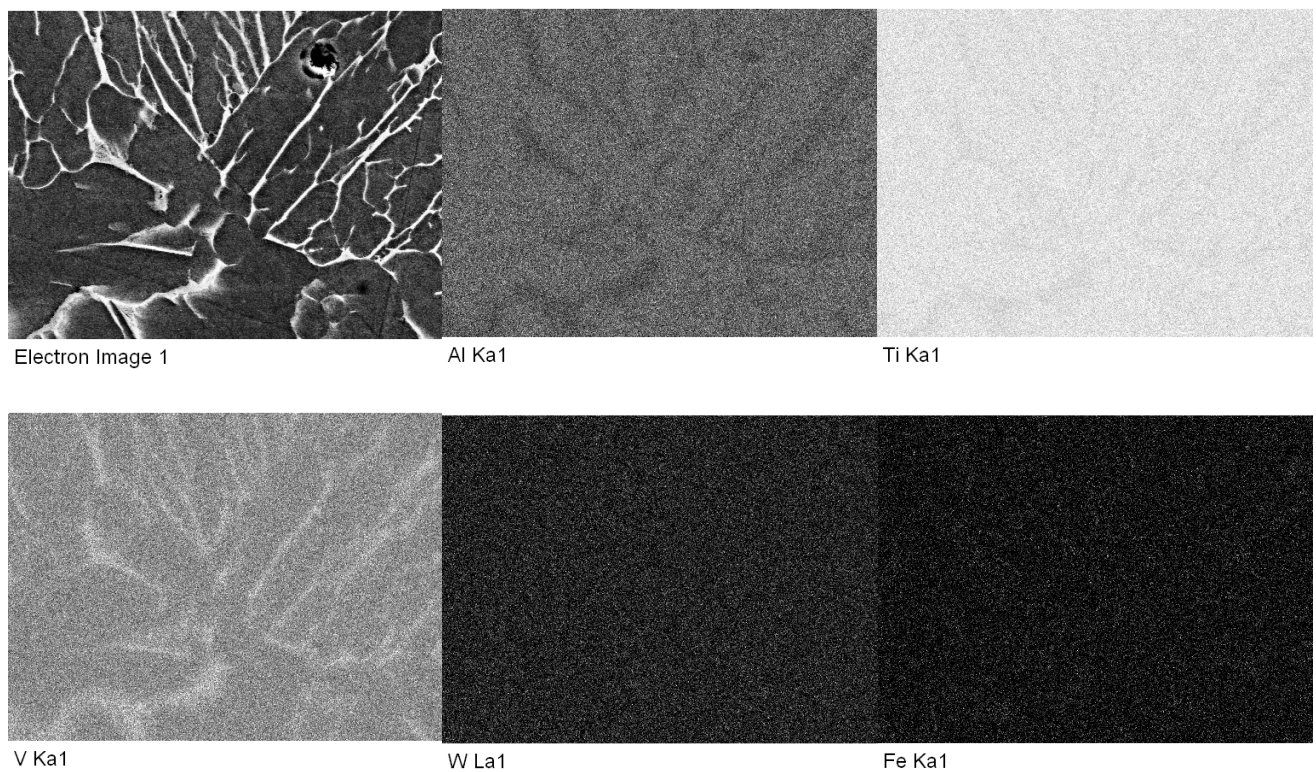


Figure 109: Mapping permettant de visualiser la composition des deux phases α et β (α est riche en aluminium tandis que β est riche en vanadium)

11. Comparaison des résultats Ti issu du TiH_2 / $Ti6Al4V$

11.1 Densité

La figure 110 montre l'évolution de la densité en fonction des différents cycles de frittage et du temps de maintien du palier de frittage.

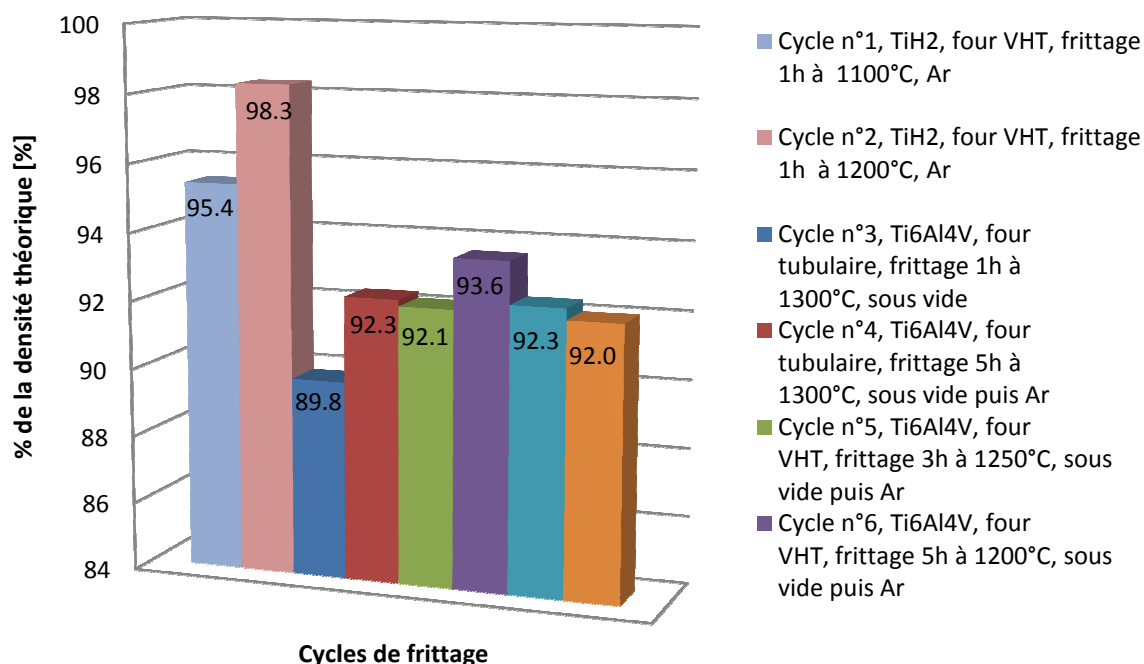


Figure 110: Evolution de la densité en fonction des cycles de frittage

Les corps frittés en titane issus du feedstock TiH_2 du cycle n°2 ont atteint une densité de 98.3% de la densité théorique du titane. Les corps frittés issus du feedstock $Ti6Al4V$ du cycle n°8 ont atteint une densité maximale de 93.5% de la densité théorique. Si l'on compare le cycle n°2 au cycle n°8, on remarque qu'il n'y a pas une grande différence de cycle mise à part que le cycle n°8 est plus long avec de plus lentes montées en température ainsi qu'un palier de frittage de 2h contre 1h. En théorie, les corps frittés en $Ti6Al4V$ auraient dû atteindre une densité proche de la densité théorique. Mais cela ne fut pas le cas. Le liant thermoplastique étant le même pour les deux feedstocks, on peut conclure au fait que la poudre fine ($10\mu m$) d'hydrures de titane de forme irrégulière se fritte mieux que la poudre sphérique d'alliage de titane ($30\mu m$).

On remarque que la température de frittage a une incidence directe sur la densité des corps frittés en titane issus du feedstock TiH_2 . Le cycle n°2 a permis d'atteindre une densité supérieure au cycle n°1 (98.3% contre 95%) par simple augmentation de la température de frittage de 100°C.

On remarque que les cycles n°4 et n°6 possèdent tous deux le même temps de frittage. Pourtant, les corps frittés en $Ti6Al4V$ issu du cycle n°4 à 1300°C ont obtenu une moins bonne densité que ceux issus du cycle n°6 à 1200°C. Cela s'explique par le fait que le frittage a eu lieu dans le four tubulaire pour le cycle n°4 et dans le four VHT pour le cycle n°5. La différence réside probablement au fait que le four VHT permet un constant renouvellement du gaz protecteur tandis que le four tubulaire ne

permet que d'injecter un volume fixe d'argon dans le tube sous légère surpression. L'avantage du flux d'argon dans le four VHT est qu'il permet de véhiculer le liant hors de la pièce.

On remarque également que le temps de maintien du palier de frittage a joué un rôle non négligeable pour le frittage des corps frittés en Ti6Al4V. En effet, on constate une amélioration de densité entre le cycle n°4 (92% pour 3h) et le cycle n°6 (93.5% pour 5h). Toutefois, il ne faut pas fritter au dessous de 1200°C comme il a été fait selon le cycle n°7 (8h à 1100°C) car la densification ne s'améliore pas (92%). Dans le cas de poudre réactive, il est important de trouver la bonne température de frittage pour minimiser l'oxydation des échantillons. Il est préférable de rallonger le temps de maintien du palier de frittage que de fritter à plus haute température.

11.2 Microstructure

La figure ci-dessous montre la porosité résiduelle d'un corps fritté en titane issu du feedstock TiH₂ (à gauche) et d'un corps fritté en alliage de titane issu du feedstock Ti6Al4V (à droite).

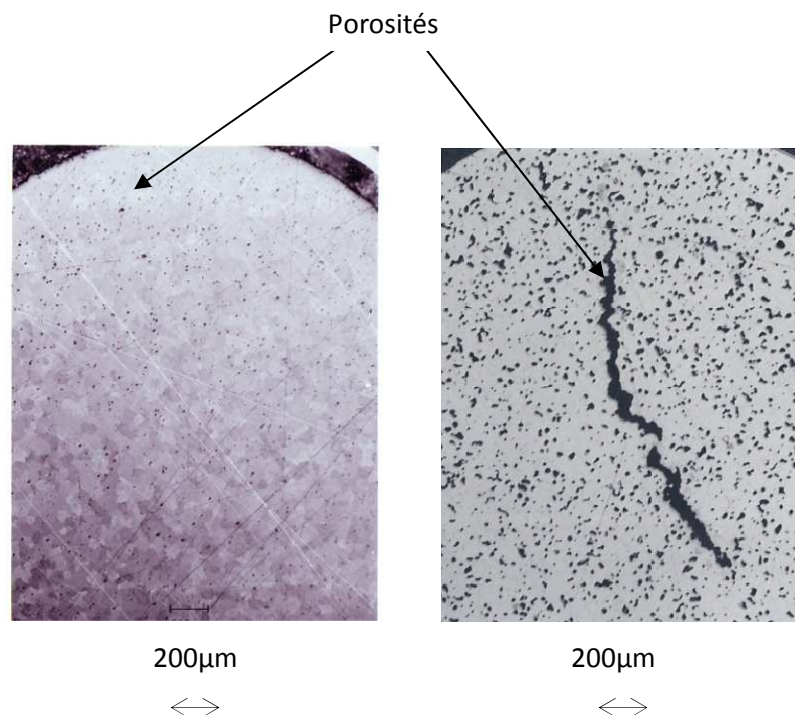


Figure 111: Microstructure optique montrant la porosité des échantillons (à gauche, échantillon en Ti non attaqué issu du cycle n°2, four VHT 8-16MO, frittage 1h à 1200°C à droite, échantillon Ti6Al4V non attaqué issu du cycle n°5, four VHT 8-16MO, frittage 3h à 1250°C)

On remarque la forte porosité du corps fritté en alliage de titane. De plus, on aperçoit une fissure dont l'origine remonte probablement à l'injection du corps vert.

11.3 Propriétés mécaniques

A titre de comparaison avec les valeurs obtenues au tableau 34, le tableau 33 montre les propriétés mécaniques théoriques du Ti6Al4V ainsi que de certains grades du titane:

Alliages	Limite élastique [MPa]	Résistance maximale [MPa]	Allongement après rupture [%]
Ti6Al4V (ELI=grade23)	758	827	10
Ti grade 1	170	240	24
Ti grade 2	280	340	20
Ti grade 3	380	450	18
Ti grade 4	480	550	15

Tableau 33: Caractéristiques mécaniques du Ti6Al4V et du titane d'après [3]

Le tableau 34 regroupe les valeurs les plus satisfaisantes que l'on a obtenues lors des essais de traction.

Conditions	Limite élastique [MPa]	Résistance maximale [MPa]	Allongement après rupture [%]	Module élastique [GPa]
Ti issu du TiH ₂ , Cycle n°1, four VHT 8-16MO, frittage 1h à 1100°C sous flux d'argon de 100l/h	340	340	0.60	92
Ti issu du TiH ₂ , Cycle n°2, four VHT 8-16MO, frittage 1h à 1200°C sous flux d'argon de 100l/h	545	545	0.50	105
Ti6Al4V, Cycle n°3, Four tubulaire, Frittage 1h à 1300°C, Sous vide à 10 ⁻⁵ mbar	Eprouvette rompue manuellement, aucune ductilité			
Ti6Al4V, Cycle n°4, Four tubulaire, Frittage 5h à 1300°C, Sous vide à 10 ⁻⁵ mbar puis sous flux d'argon de 100l/h	Eprouvette rompue manuellement, aucune ductilité			
Ti6Al4V, Cycle n°5, four VHT 8-16MO, frittage 3h à 1250°C, Sous vide à 10 ⁻³ mbar puis sous flux d'argon de 100l/h	640	640	0.65	98
Cycle n°6, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 5h à 1200°C, Sous vide à 10 ⁻³ mbar puis sous flux d'argon de 100l/h	610	610	0.55	111
Ti6Al4V, Cycle n°7, four VHT 8-16MO, frittage 8h à 1100°C, Sous vide à 10 ⁻³ mbar puis sous flux d'argon de 100l/h	600	750	1.70	100
Ti6Al4V, Cycle n°8, four VHT 8-16MO, frittage 2h à 1200°C sous flux d'argon de 100l/h	690	778	8.60	110

Tableau 34: Propriétés mécaniques des éprouvettes de Ti6Al4V et de titane issues des divers cycles de frittage

On remarque que les cycles n°1 à n°7 n'ont globalement pas permis d'obtenir un bon compromis entre la résistance mécanique et la ductilité. Les éprouvettes de traction en titane issus du feedstock TiH₂ ainsi que les éprouvettes en Ti6Al4V ont toutes cassé dans le domaine élastique ce qui démontre la fragilité des échantillons.



Figure 112: Rupture fragile des éprouvettes issues des cycles n°1 à n°7

Le titane issu du feedstock TiH_2 a montré une nette amélioration de la résistance mécanique en passant du cycle n°1 fritté à 1100°C au cycle n°2 fritté à 1200°C. Cela est probablement dû au fait que l'échantillon a encore plus été contaminé en oxydes, hydrides, carbures et nitrures. Le module élastique est proche de celui de la littérature.

L'alliage de titane issu du feedstock Ti6Al4V a montré une résistance mécanique proche de celle de la littérature. Malgré la variation des paramètres de frittage, il n'y a quasi pas eu de déformation plastique pour les cycles n°3 à n°7. La ductilité n'a pas été atteinte pour la simple raison que les corps frittés contenaient une trop forte teneur en oxydes, carbures et nitrures. Lorsque ces éléments pénètrent de manière interstitielle dans le réseau cristallin, les dislocations ne peuvent plus se déplacer et il ne peut plus y avoir d'allongement plastique après la rupture.

Les corps frittés issus du cycle n°8 ont montré la plus grande résistance mécanique (780MPa) ainsi qu'un grand allongement après la rupture (8.6%). Plusieurs explications sont possibles. La première explication réside dans le fait que le cycle a été effectué entièrement sous flux d'argon après avoir fait un léger vide à température ambiante. On peut donc émettre l'hypothèse que les cycles n°5, n°6 et n°7 n'ont pas fonctionné à cause de la mauvaise qualité du vide jusqu'à la température de fin de déliantage de 500°C. Le vide du four VHT étant un vide primaire (10^{-2} mbar), les corps bruns se sont probablement oxydés lors de la première montée en température.

La deuxième explication réside dans le fait que les tuyaux de raccord en gaz ont été changés avant d'effectuer les cycles n°7 et n°8. Les anciens tuyaux étaient en polymère tandis que les nouveaux tuyaux mis en place sont en acier inox. Les tuyaux en acier ne sont pas perméables à l'oxygène contrairement aux tuyaux en polymère. Après changement, on remarque que le cycle n°7 a permis d'obtenir un échantillon avec un début de déformation plastique (1.7%).

11.4 Analyse quantitative en éléments interstitiels

La poudre d'hydride de titane contenait 0.20% d'oxygène et 0.010% d'azote avant les différentes étapes du procédé MIM. Après frittage des échantillons, la teneur en oxygène et en azote a fortement varié :

	O [%]	N [%]
Ti éprouvette 1, Cycle 2, frittage 1h à 1200°C	0.72 ± 0.01	0.048 ± 0.003
Ti éprouvette 2, Cycle 1, frittage 1h à 1100°C	0.60 ± 0.01	0.013 ± 0.002
Ti éprouvette 3, Cycle 1, frittage 1h à 1100°C	0.64 ± 0.01	0.016 ± 0.001

Tableau 35: Analyse quantitative du taux d'oxygène et d'azote dans les corps frittés en titane issus du TiH_2

Sachant qu'il ne faut pas dépasser 0.25% d'oxygène et 0.030% d'azote pour obtenir de la ductilité, on comprend pourquoi les éprouvettes ont présenté une bonne résistance mécanique ainsi qu'un comportement fragile lors de la rupture.

La poudre d'alliage de titane contenait 0.090% d'oxygène et 0.010% d'azote avant les différentes étapes du procédé MIM. Après frittage des échantillons, la teneur en oxygène et en azote a varié selon les résultats suivants :

(en attente des résultats issus de l'EMPA pour le taux d'oxygène et azote des cycles n°5 et n°6, n°8 et attente des résultats issus de la HES Bienne pour le taux de carbone des cycles n°5 et n°6, n°8)

L'échantillon issu du cycle n°8 a présenté de la ductilité ce qui signifie que sa teneur en oxygène est sans aucun doute inférieure à 0.25%.

12. Conclusions

Titane issu du feedstock TiH₂:

Le déliantage par solvant s'avère primordial pour obtenir des pièces frittées denses. Toutefois, malgré une densité proche de la densité théorique, les corps frittés à partir du feedstock TiH₂ ne présentent pas un bon compromis entre résistance et ductilité dû à une forte teneur en oxygène dans les échantillons. Partant d'une poudre de base contenant 0.20% d'oxygène, l'élaboration des pièces par le procédé MIM conduit à un taux d'oxygène de 0.70%. Cette contamination a vraisemblablement eu lieu lors du frittage qui est l'étape clé du procédé MIM. La conséquence de cette pollution est l'extrême fragilité des corps frittés. Dans l'état actuel, le feedstock TiH₂ pourrait servir à des applications où la résistance mécanique ainsi que la ductilité ne sont pas importantes (joaillerie, bijouterie).

Alliage de titane issu du feedstock Ti6Al4V:

Les corps frittés à partir du feedstock Ti6Al4V présentent des propriétés mécaniques (R_m, R_e, %Ar, E) proches de celle de la littérature, même avec une forte porosité résiduelle. Malgré l'extrême réactivité de la poudre d'alliage de titane, la ductilité observée sur certains corps frittés issus du dernier cycle de frittage indique que la teneur en oxygène n'a pas dépassé 0.25%. Cet excellent résultat réside d'une part dans les bonnes conditions de manipulation et d'élaboration des corps verts (boîte à gants, mixage et stockage en atmosphère neutre d'argon), d'autre part, dans le cycle de déliantage thermique et de frittage proche de l'optimal. On peut aussi mentionner que le changement des tuyaux de raccords en gaz du four VHT a également contribué aux bons résultats obtenus.

13. Perspectives

Effectuer d'autres cycles de frittage :

- Pour améliorer la densité des échantillons et voir si il y a une amélioration des propriétés mécaniques.
- En optant pour des cycles de frittage entièrement sous atmosphère d'argon avec des montées en température plus rapides et des paliers de frittage plus longs de manière à permettre une meilleure densification du matériau
- Pour voir si il y a une réelle corrélation entre la pression d'injection des corps verts et les propriétés mécaniques des pièces frittées.
- Avec des débits plus faibles d'argon de manière à trouver un bon compromis qui permette des cycles rapides et une économie en gaz.

14. Références

- [1] E. Carreño-Morelli, « Technologie des poudres », Support de cours, Hes-so Valais, Sion, 2008.
- [2] G. Lütjering, J.C. Williams, "Titanium", second edition of Engineering materials and processes, Springer Berlin Heidelberg New York, 2007.

- [3] M. J. Donachie, Jr., "Titanium, a technical guide", second edition, ASM international, Materials Park, Ohio, 2000.
- [4] R. M. German and Animesh Bose, "Injection Molding of Metals and Ceramics", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1997.
- [5] R. M. German, "Design and applications", Powder injection molding, State College, PA: Innovative Material Solutions, 2003.
- [6] F. H. Froes, "Getting better: big boost for titanium MIM prospects", Metal Powder Report, Volume 61, Issue 11, 1 December 2006, pp. 20-23
- [7] W. Limberg; E. Aust; T. Ebel; R. Gerling; B. Oger, "Doctor's orders? Less oxygen = more life for titanium MIM", *Metal Powder Report, Volume 60, Issue 3, 1 March 2005, pp. 22-24.*
- [8] J. –E. Bidaux, A. Jochem, D. Zufferey, E. Carreño-Morelli, "Metal Injection Moulding of NiTi Shape Memory Alloys", Euro PM 2007, European Powder Metallurgy Conference, 15-17 october 2007, Toulouse, France.
- [9] T. Gladden, "Process for the Manufacture by Sintering of a Titanium Part and a Decorative Article Made Using a Process of this Type, Asulab S.A., Bienne, Switzerland, 1994.
- [10] V. Bhosle, E.G. Baburaj, M. Miranova, K. Salama, "Dehydrogenation of TiH₂", Materials and Engineering A356 (2003) 190-199 , USA, 2002.
- [11] « Propriétés du titane et de ses alliages »
http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/proprietes_du_titane_et_de_ses_alliages
- [12] « Le titane »
<http://fr.wikipedia.org/wiki/Titane>
- [13] « Les grades du titane »
http://www.tifab.com/fr/subpages/tech_spec_grades.htm
- [14] G. Folonnier, « Production de pièce de géométrie complexe par MIM », Travail de diplôme HES-So, 2008.
- [15] R. Zhang, J. Kruszewski and J. Lo, "A study of the effects of sintering parameters on the microstructure and properties of PIM Ti6Al4V alloy", Powder Injection Moulding International, June 2008, pp. 74-75.
- [16] "Principe de l'électroérosion"
http://www.dr4.cnrs.fr/bfp/rdm_web/formation/dourdan/cours
- [17] T. Ebel, "Titanium and titanium alloys for medical applications: opportunities and challenges", Powder Injection Molding International, Volume 2 n°2, June 2008, page 21-30
- [18] "Principe du tonnelage"
<http://www.driv.gouv.fr/franche-comte/publications/monographies/mono.pdf>

15. Annexes

ANNEXE 1. Poudre d'hydrures de titane TiH_2

- 1.1 Granulométrie des particules de TiH_2 par AG MATERIALS
- 1.2 Certificat des propriétés du TiH_2 par AG MATERIALS

ANNEXE 2. Poudre d'alliage de titane Ti6Al4V

- 2.1 Certificat des propriétés du Ti6Al4V par RAYMOR POWDER AND COATINGS Inc.
- 2.2 Prix

ANNEXE 3. Cycles de frittage

- 3.1 Cycle n°1, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1100°C, Ar
- 3.2 Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar
- 3.3 Cycle n°5, Ti6Al4V , four VHT, frittage 3h à 1250°C, sous vide puis Ar
- 3.4 Cycle n°6, Ti6Al4V , four VHT, frittage 5h à 1200°C, sous vide puis Ar
- 3.5 Cycle n°7, Ti6Al4V , four VHT, frittage 8h à 1100°C, sous vide puis Ar
- 3.6 Cycle n°8, Ti6Al4V , four VHT, frittage 2h à 1250°C, Ar

ANNEXE 4. Essais de traction

- 4.1 Cycle n°1, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1100°C, Ar, n°28
- 4.2 Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar, n°4
- 4.3 Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar, n°24
- 4.4 Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar, n°27
- 4.5 Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar, n°30
- 4.6 Cycle n°5, Ti6Al4V , four VHT, frittage 3h à 1250°C, sous vide puis Ar, série 4
- 4.7 Cycle n°5, Ti6Al4V , four VHT, frittage 3h à 1250°C, sous vide puis Ar, série 8
- 4.8 Cycle n°5, Ti6Al4V , four VHT, frittage 3h à 1250°C, sous vide puis Ar, série 9
- 4.9 Cycle n°6, Ti6Al4V , four VHT, frittage 5h à 1200°C, sous vide puis Ar, série 4
- 4.10 Cycle n°6, Ti6Al4V , four VHT, frittage 5h à 1200°C, sous vide puis Ar, série 5
- 4.11 Cycle n°6, Ti6Al4V , four VHT, frittage 5h à 1200°C, sous vide puis Ar, série 7
- 4.12 Cycle n°7, Ti6Al4V , Four VHT, frittage 8h à 1100°C, sous vide puis Ar, série 1
- 4.13 Cycle n°7, Ti6Al4V , four VHT, frittage 8h à 1100°C, sous vide puis Ar, série 3
- 4.14 Cycle n°7, Ti6Al4V , four VHT, frittage 8h à 1100°C, sous vide puis Ar, série 6
- 4.15 Cycle n°7, Ti6Al4V , four VHT, frittage 8h à 1100°C, sous vide puis Ar, série 8
- 4.16 Cycle n°8, Ti6Al4V , four VHT, frittage 2h à 1250°C, Ar, série 2
- 4.17 Cycle n°8, Ti6Al4V , four VHT, frittage 2h à 1250°C, Ar, série 4
- 4.18 Cycle n°8, Ti6Al4V , four VHT, frittage 2h à 1250°C, Ar, série 6
- 4.19 Cycle n°8, Ti6Al4V , four VHT, frittage 2h à 1250°C, Ar, série 8

ANNEXE 5 : Analyse quantitative en éléments interstitiels

- 5.1 Teneur en oxygène et azote, TiH_2 , EMPA

Echantillon 1 : Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar, n°4
Echantillon 2 : Cycle n°1, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1100°C, Ar, n°28
Echantillon 3 : Cycle n°2, TiH_2 , four VHT, frittage 1h à 1200°C, Ar, n°30

ANNEXE 6 :

6.1 Méthode de polissage du titane

16. Remerciements

Je tiens à remercier :

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

Monsieur **Daniel Zufferey** pour la précieuse aide qu'il m'a apportée lors de mes différents essais en laboratoire ainsi que pour sa disponibilité.

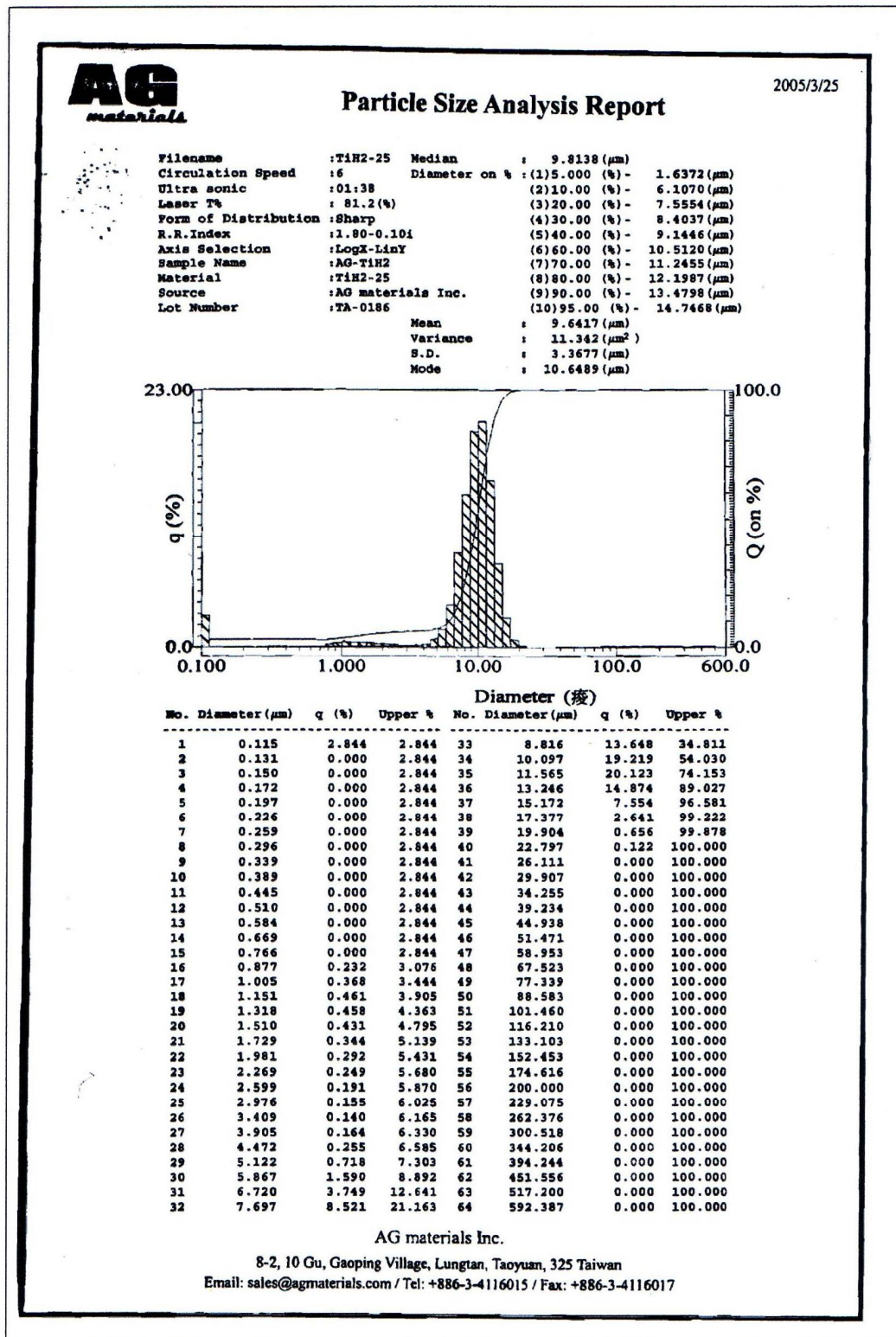
Monsieur **Amandus Steiner**, pour sa disponibilité et ses précieux conseils sur la machine d'injection.

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

William Krstev

Sion, le 27 novembre 2008

1.1 Granulométrie des particules de TiH₂ par AG MATERIALS

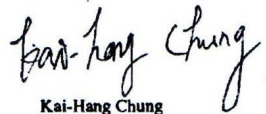


1.2 Certificat sur la composition chimique du TiH_2 par AG MATERIALS



CERTIFICATE OF COMPLIANCE

rev.1.2

1. Manufacturer, AG materials Inc. Address 8-2, 10 Gu, Gaoping Village, Lungtan, Taoyuan, 325 Taiwan, R.O.C.		2. Consignee, Haute Ecole Valaisanne University(Switzerland) Address Route du Rawyl 47, 1950 Sion 2, Switzerland							
3. Transport document #		4. Invoice #							
5. Date of manufacture 3/23/05		6. Date of shipment 3/25/05							
7. Product T1H-25AA		8. Particle size D50 9.8um							
9. CAS # 7704-98-5		10. Particle size D100 22.8um							
11. Lot # TA-0186		12. Packaging Plastic bag							
13. Package # 10		14. Mass 1.0 Kg / bag							
15. The material was produced in accordance with AG materials Product Specifications. This certificate has been issued in accordance with AG materials Quality Assurance Procedure.									
16. Chemical composition									
H	N	O	C	Si	Cl	Al	Fe	Mg	B
> 4.0	<0.01	<0.2	≤ 0.005	≤ 0.002	<0.06	<0.005	<0.04	<0.03	< 0.001
Ti									
> 95.0									
Only for your reference.									
17. Purity > 99%		18. Particle shape Irregular							
19. Density 3.9 g/cm ³		20. Surface area N/A							
21. Bulk density N/A		22. Crystallographic N/A							
23. The analysis is carried out as our internal quality control testing and is based upon our analysis methods. We do not assume any warranty, liability or risk on such findings. Our quality is warranted within the scope of our general sales conditions.									
24. Analyzer		25. Signature							
ID 920011	Date 3/23/05	 Kai-Hang Chung QA Department							
Time 03:00pm	Note OK								

AG materials Inc.

2.1 Certificat sur la composition chimique du Ti6Al4V par RAYMOR POWDER AND COATINGS Inc.



SOP-02-04-F1/Rev. 1

MATERIAL CERTIFICATE

Customer	PO #	IPN	Quantity
Hes-so/Valais	STA-08-81	5390-S	10 kg
Material Description	Specification	Size	Lot #
Ti-6Al-4V	ASTM B 348, grade 23	- 45 mc	5390-S

CHEMICAL COMPOSITION (%)										
Element	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Iron	Oxygen	Aluminum	Vanadium	Residuals, each	Residuals, total	Titanium
Required	≤ 0.03	≤ 0.08	≤ 0.0125	≤ 0.25	≤ 0.13	5.5-6.5	3.5-4.5	≤ 0.1	≤ 0.4	Balance
Results	< 0.01	0.02	0.0069	0.10	0.09	5.94	4.13	< 0.01	< 0.1	Balance

SIZE DISTRIBUTION		
Sieve, microns	Required, %	Results, %
+ 45	Max. 5	4.0
-45	Min. 95	96.0

2008-04-25

Date

Eva Kharlanova

Quality department

2.2 Prix

COMMERCIAL INVOICE

DATE OF EXPORTATION				EXPORT REFERENCES				
avril 23, 2008				PS 6989 IPN 5390-S PO STA-08-081				
SHIPPER / EXPORTER				CONSIGNEE				
AP&C Advanced Powder & Coatings Inc. 3765, la Verendrye Boisbriand, Quebec Canada J7H 1R8 Tax Identification No.: 860804632RT001				Hes-so/Valais A/S Amandus Steiner Rte du Rawyl 47, Case Postale 2134 CH-1950 Sion 2 Swiss				
COUNTRY OF EXPORT				IMPORTER				
CANADA				Same as above				
COUNTRY OF ORIGIN OF GOODS								
CANADA								
COUNTRY OF ULTIMATE DESTINATION								
Swiss								
INTERNATIONAL AIR WAYBILL NUMBER:								
DEX 8636 4746 4985								
MARK/ NOS	NO. OF PKGS	TYPE OF PKG.	FULL DESCRIPTION OF GOODS	QTY	UNIT OF MEASURE	WEIGHT OF BOX	UNIT VALUE	TOTAL VALUE
1	1	wood boxes	Metal Powder, Flammable n.o.s. (Spherical powder)		10 KG	22.4 KG		\$3,595.00 USD
TOTAL:			1 wood boxes		TOTAL:	22.4 kg	TOTAL:	\$3,595.00 USD

CHECK ONE
☒
☐ C & F
☐ C.I.F

RETURN TO: _____

THESE COMODITIES ARE LICENSED FOR THE ULTIMATE DESTINATION SHOWN.
 DIVERSION CONTRARY TO UNITED STATES LAW IS PROHIBITED.

I DECLARE ALL THE INFORMATION CONTAINED IN THIS INVOICE TO BE TRUE AND CORRECT.

SIGNATURE OF SHIPPER / EXPORTER

Renée Bachand / Shipper

DATE

avril 25, 2008

*Renée Bachand**25 April 2008*

3.1 Cycle n°1, TiH₂, Four VHT, Frittage 1h à 1100°C, Ar

N°	De °C	A °C	Temps HH:MM	Taux H °C	HOLD- BACK °C	Pistes de commande													
										H2 bypass	H2 h	Entrée four	Entrée chauffage	T-weld cathode	Pression cathode mbar	Sortie four	Sortie chauffage	Pompe à vide	Terohère
1	20	50	0:15	120	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
2	50	500	3:45	120	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	ON	OFF	0	mbar	OFF	ON	OFF	OFF
3	500	500	1:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	ON	OFF	0	mbar	OFF	ON	OFF	OFF
4	500	1100	2:00	300	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
5	1100	1100	1:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
6	1100	20	0:06	9999	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
7	20	20	2:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
8	20	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
9	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
10	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
11	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
12	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
13	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
14	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
15	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
16	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
17	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
18	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
19	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
20	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF

Durée totale du programme 10 : 06

3.2 Cycle n°2, TiH₂, Four VHT, Frittage 1h à 1200°C, Ar

N°	De °C	A °C	Temps HH:MM	Taux H °C	HOLD- BACK °C	Pistes de commande													
										H2 bypass	H2 h	Entrée four	Entrée chauffage	T-weld cathode	Pression cathode mbar	Sortie four	Sortie chauffage	Pompe à vide	Terohère
1	20	50	0:15	120	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
2	50	500	3:45	120	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	ON	OFF	0	mbar	OFF	ON	OFF	OFF
3	500	500	1:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	ON	OFF	0	mbar	OFF	ON	OFF	OFF
4	500	1200	2:20	300	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
5	1200	1200	1:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
6	1200	20	0:07	9999	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
7	20	20	2:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
8	20	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
9	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
10	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
11	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
12	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
13	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
14	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
15	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
16	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
17	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
18	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
19	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
20	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF

Durée totale du programme 10 : 27

3.3 Cycle n°5, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 3h à 1250°C, Sous vide puis Ar

N°	De °C	A °C	Temps HH:MM	Taux H °C	HOLD- BACK °C	Pistes de commande													
										H2 by-pass	H2 h	Entrée four	Entrée chauffage	Four chauffage	Four ventilateur mbar	Sortie four	Sortie chauffage	Pompe à vide	Torche
1	20	50	0:30	60	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
2	50	500	15:00	30	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
3	500	500	1:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
4	500	1250	4:35	120	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
5	1250	1250	3:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
6	1250	20	0:07	9999	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
7	20	20	0:10	0	0	OFF	0	OFF	50	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
8	20	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
9	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
10	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
11	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
12	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
13	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
14	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
15	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
16	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
17	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
18	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
19	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
20	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF

Durée totale du programme 24 : 22

3.4 Cycle n°6, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 5h à 1200°C, Sous vide puis Ar

N°	De °C	A °C	Temps HH:MM	Taux H °C	HOLD- BACK °C	Pistes de commande													
										H2 by-pass	H2 h	Entrée four	Entrée chauffage	Four chauffage	Four ventilateur mbar	Sortie four	Sortie chauffage	Pompe à vide	Torche
1	20	50	0:30	60	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
2	50	500	15:00	30	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
3	500	500	1:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
4	500	1200	5:50	120	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
5	1200	1200	5:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
6	1200	20	0:07	9999	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
7	20	20	0:10	0	0	OFF	0	OFF	50	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
8	20	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
9	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
10	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
11	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
12	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
13	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
14	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
15	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
16	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
17	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
18	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
19	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
20	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF

Durée totale du programme 27 : 37

3.5 Cycle n°7, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 8h à 1100°C, Sous vide puis Ar

N°	De °C	A °C	Temps HH:MM	Taux H °C	HOLD- BACK °C	Pistes de commande													
											H2 bypass	H2 h	Entrée four	Entrée chauffage	Sortie four	Sortie chauffage	Pompe à vide	Torchère	
1	20	50	0:15	120	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
2	50	500	10:00	45	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
3	500	500	3:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
4	500	1100	5:00	120	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
5	1100	1100	8:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
6	1100	20	0:06	9999	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
7	20	20	0:05	0	0	OFF	0	OFF	50	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
8	20	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
9	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
10	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
11	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
12	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
13	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
14	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
15	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
16	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
17	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
18	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
19	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
20	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF

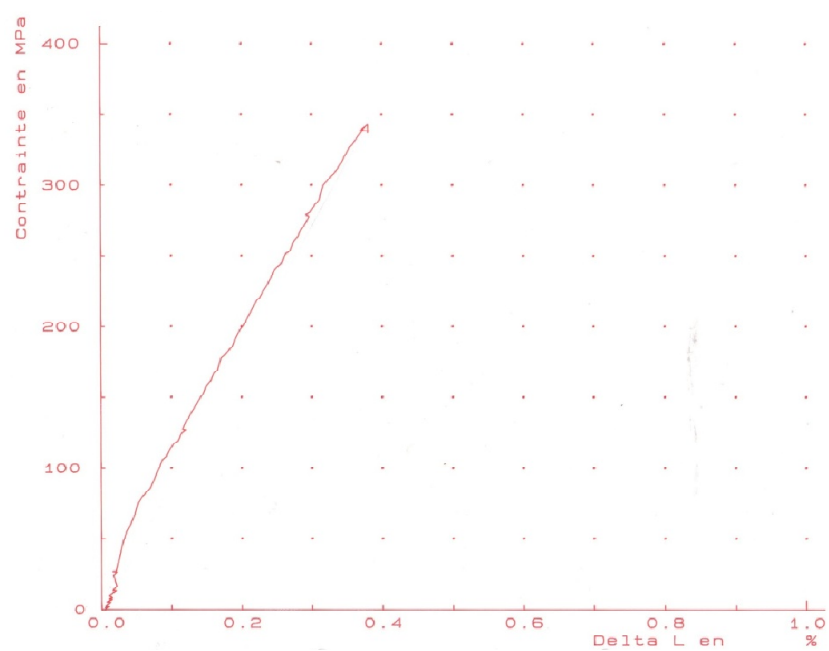
Durée totale du programme 26 : 26

3.6 Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2h à 1250°C, Ar

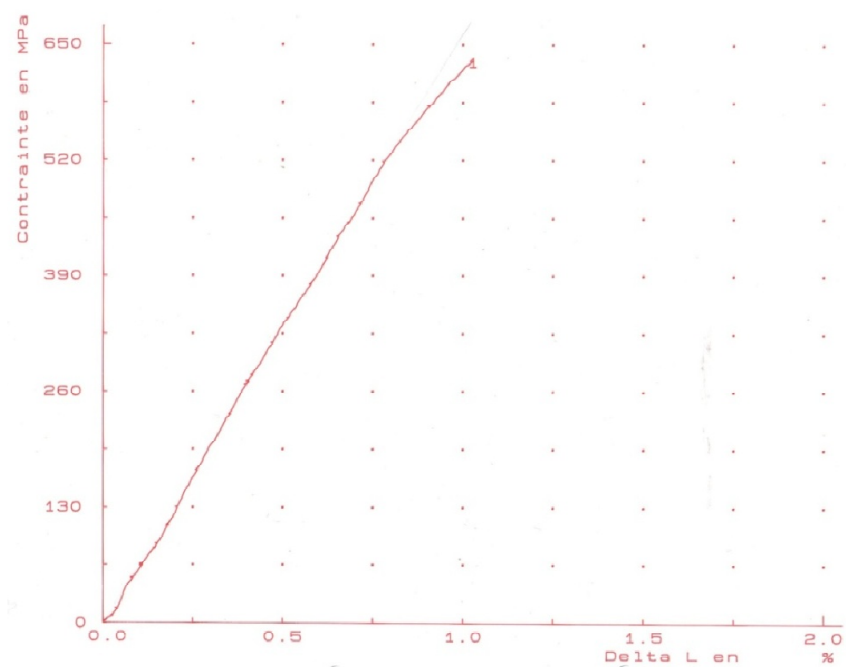
N°	De °C	A °C	Temps HH:MM	Taux H °C	HOLD-BACK °C	Pistes de commande													
											H2 bypass	H2 h	Entrée four	Entrée chauffage	Sortie four	Sortie chauffage	Pompe à vide	Torchère	
1	20	30	0:05	120	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	ON	ON	OFF
2	30	500	7:50	60	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	ON	OFF	0	mbar	OFF	ON	OFF	OFF
3	500	500	2:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	ON	OFF	0	mbar	OFF	ON	OFF	OFF
4	500	1250	6:15	120	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
5	1250	1250	2:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
6	1250	20	0:07	9999	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
7	20	20	2:00	0	0	OFF	0	OFF	100	OFF	0	OFF	ON	0	mbar	ON	OFF	OFF	OFF
8	20	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
9	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
10	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
11	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
12	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
13	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
14	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
15	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
16	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
17	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
18	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
19	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF
20	0	0	0:00	0	0	OFF	0	OFF	0	OFF	0	OFF	OFF	0	mbar	OFF	OFF	OFF	OFF

Durée totale du programme 20 : 17

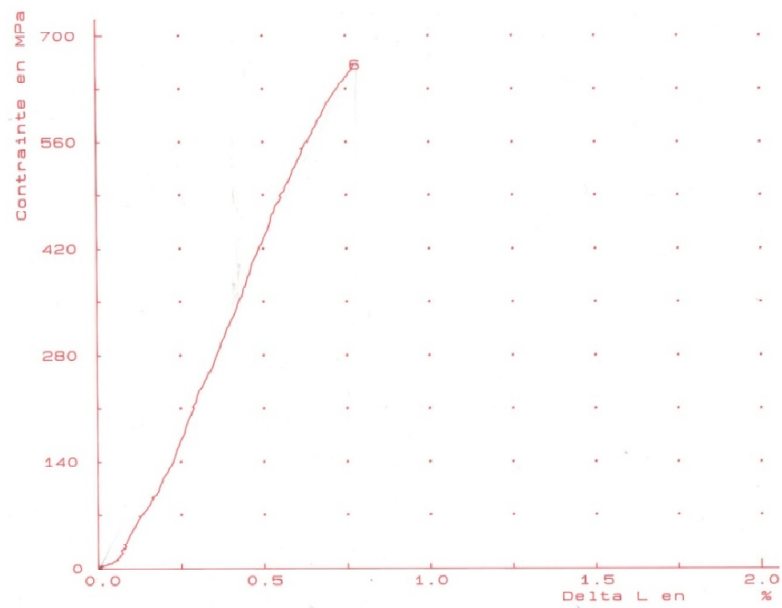
4.1 Cycle n°1, TiH₂, Four VHT, Frittage 1h à 1100°C, Ar, n°28



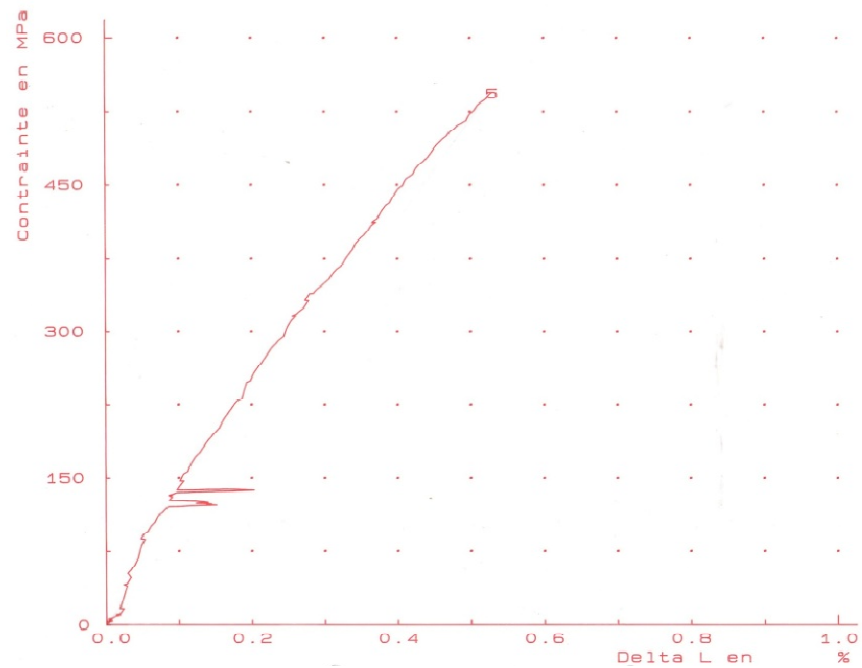
4.2 Cycle n°2, TiH₂, Four VHT, Frittage 1h à 1200°C, Ar, n°4



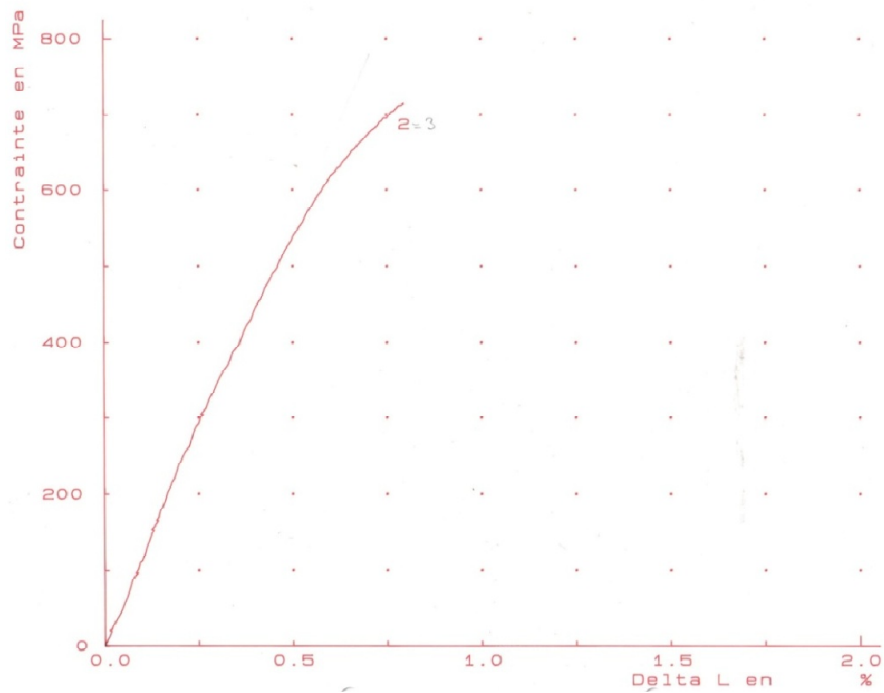
4.3 Cycle n°2, TiH₂, Four VHT, Frittage 1h à 1200°C, Ar, n°24



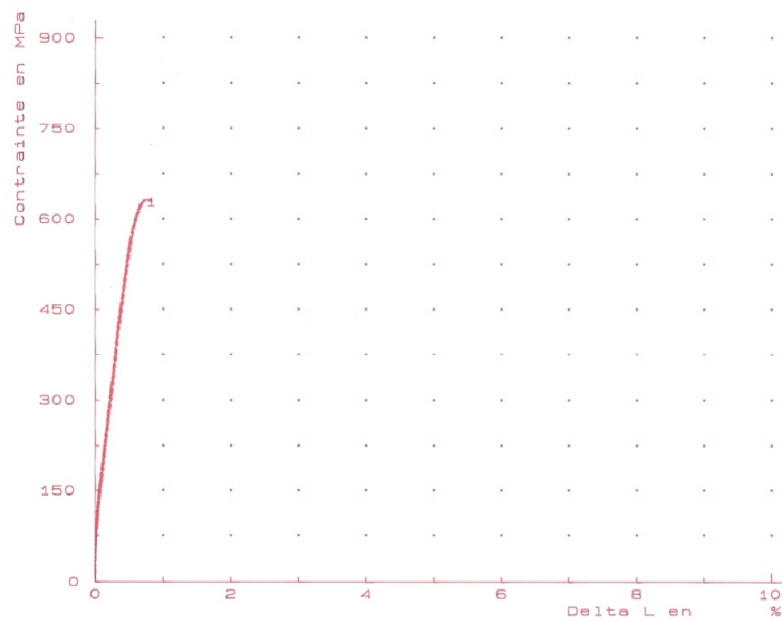
4.4 Cycle n°2, TiH₂, Four VHT, Frittage 1h à 1200°C, Ar, n°27



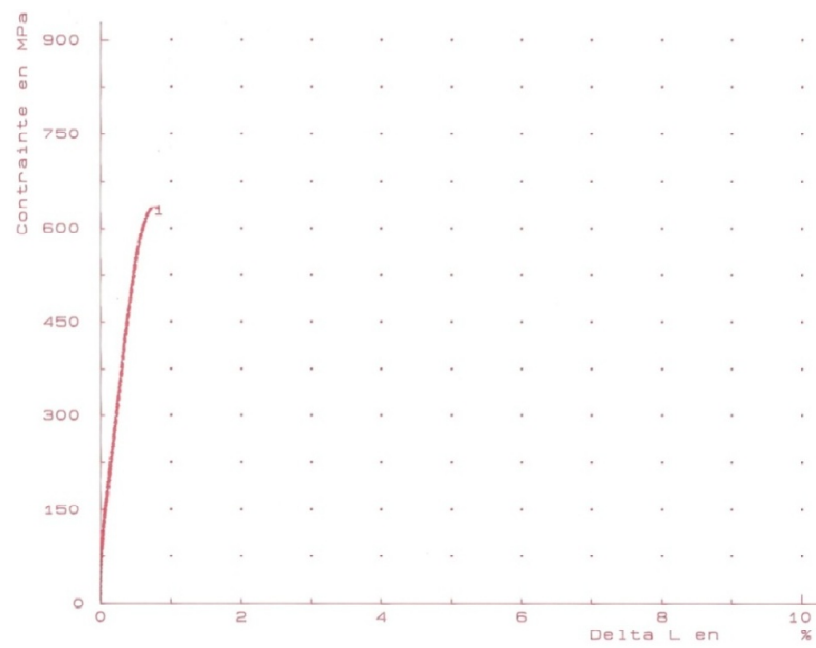
4.5 Cycle n°2, TiH₂, Four VHT, Frittage 1h à 1200°C, Ar, n°30



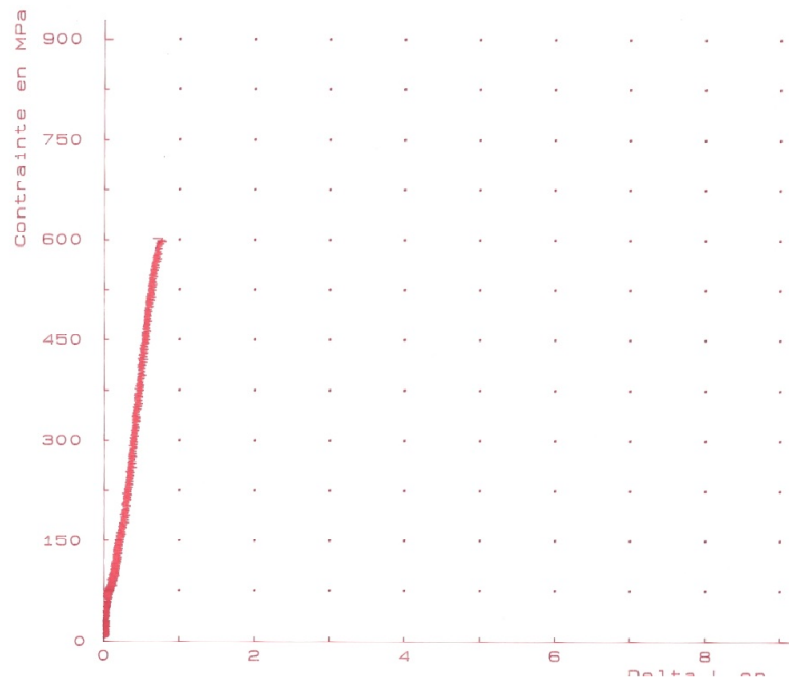
4.6 Cycle n°5, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 3h à 1250°C, Sous vide puis Ar, série 4



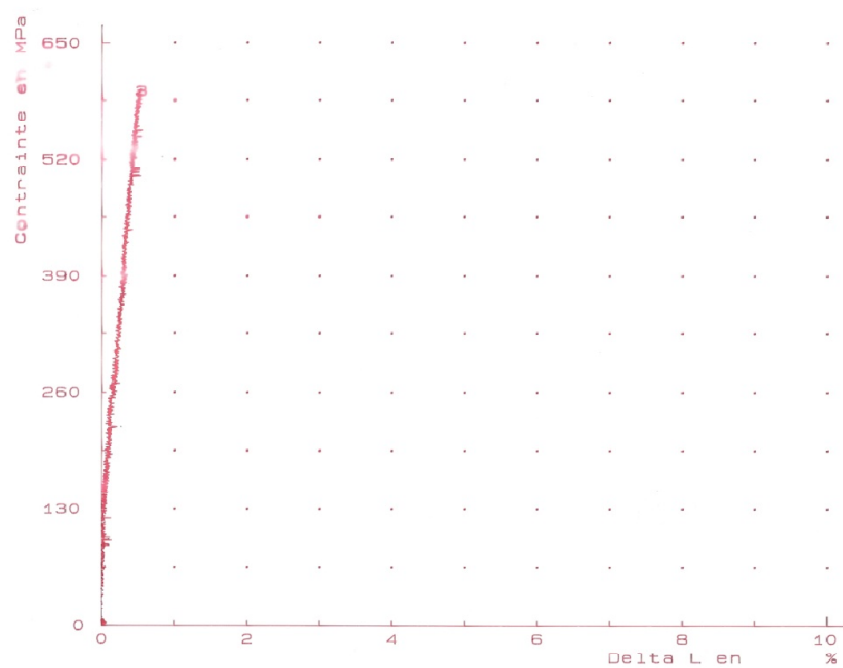
4.7 Cycle n°5, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 3h à 1250°C, Sous vide puis Ar, série 8



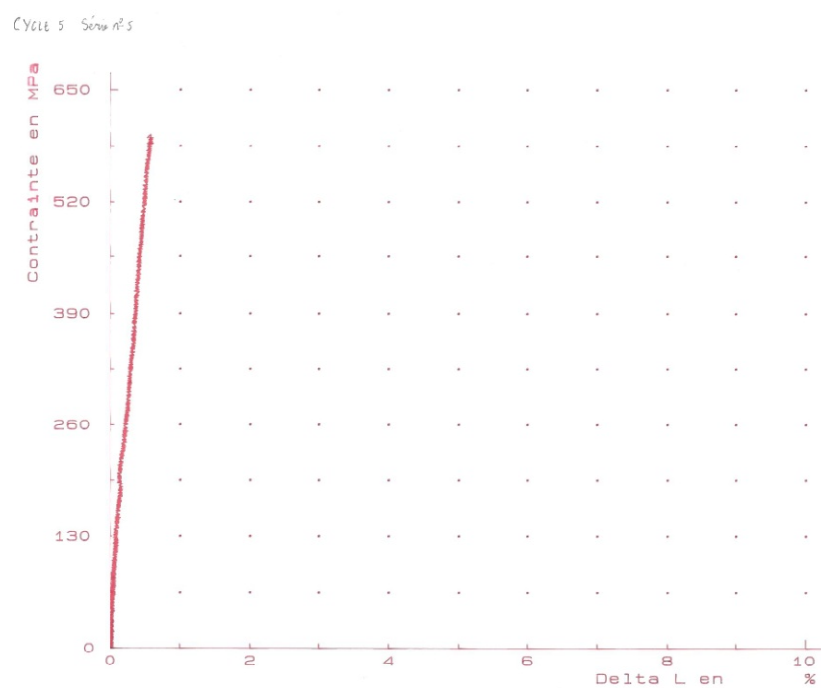
4.8 Cycle n°5, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 3h à 1250°C, Sous vide puis Ar, série 9



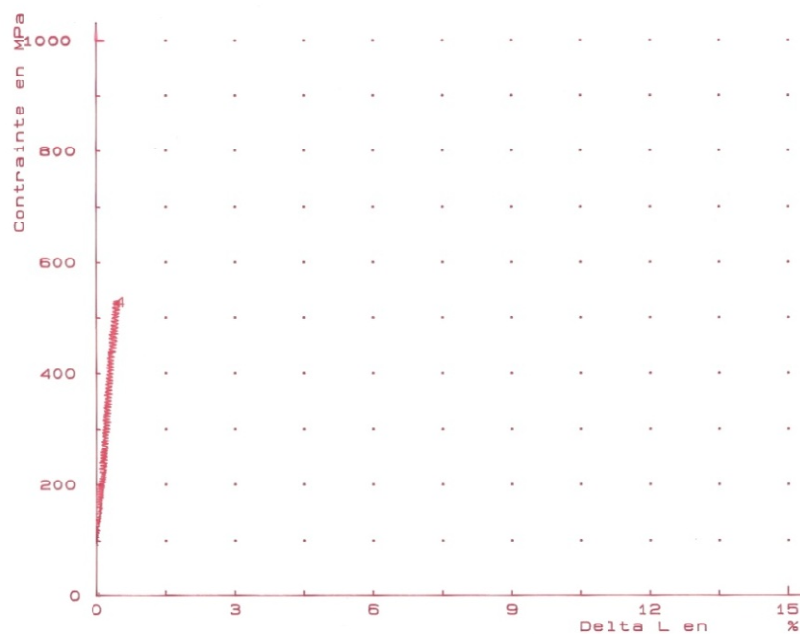
4.9 Cycle n°6, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 5h à 1200°C, Sous vide puis Ar, série 4



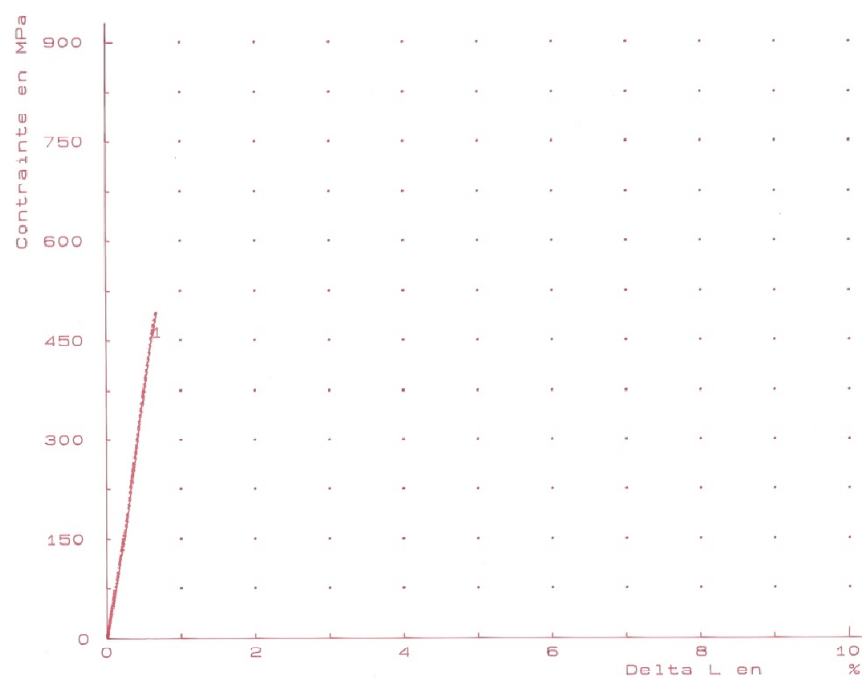
4.10 Cycle n°6, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 5h à 1200°C, Sous vide puis Ar, série 5



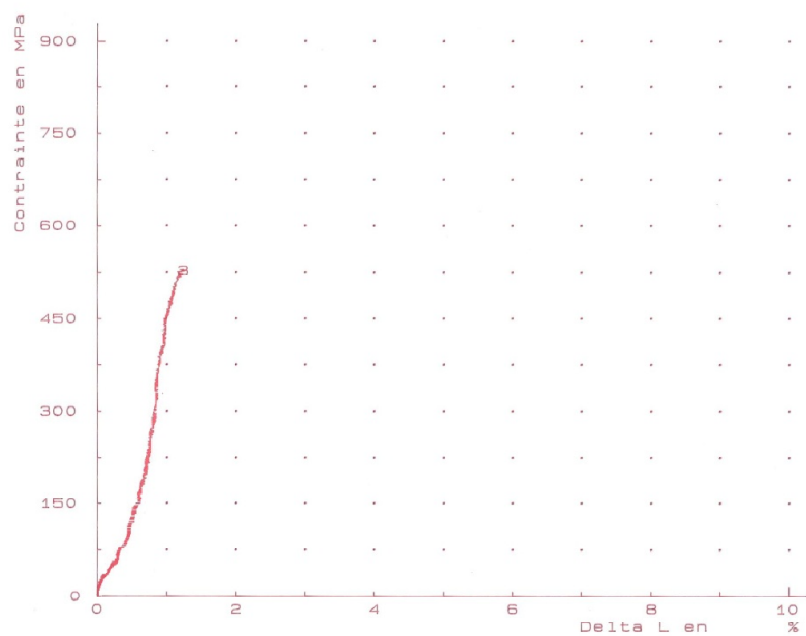
4.11 Cycle n°6, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 5h à 1200°C, Sous vide puis Ar, série 7



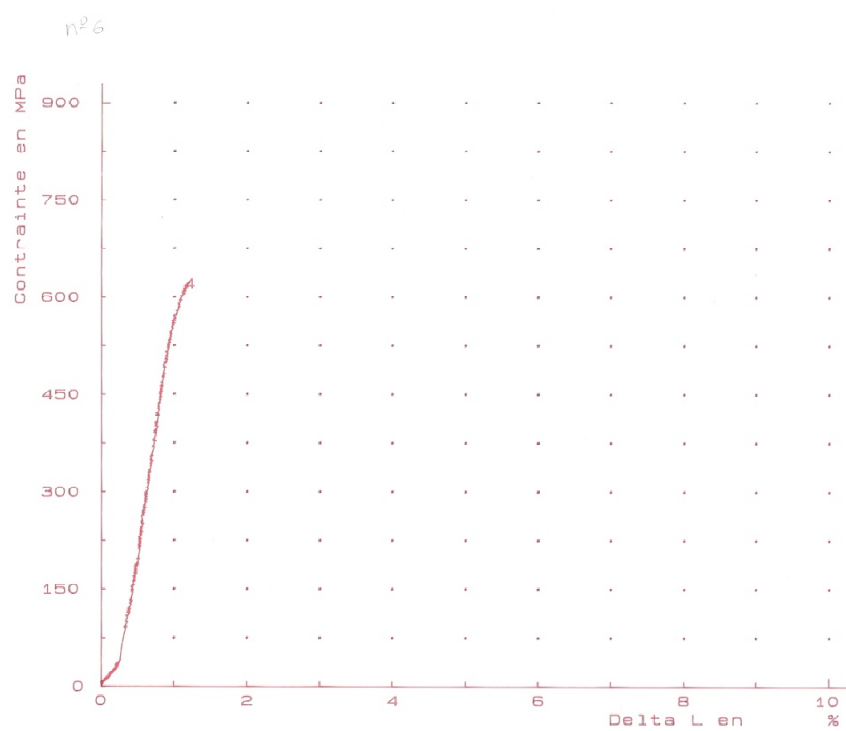
4.12 Cycle n°7, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 8h à 1100°C, Sous vide puis Ar, série 1



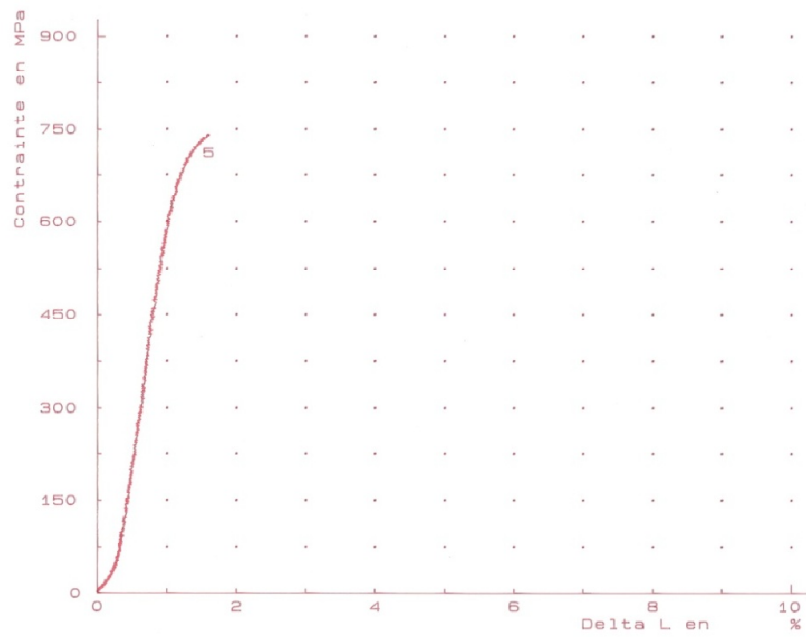
4.13 Cycle n°7, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 8h à 1100°C, Sous vide puis Ar, série 3



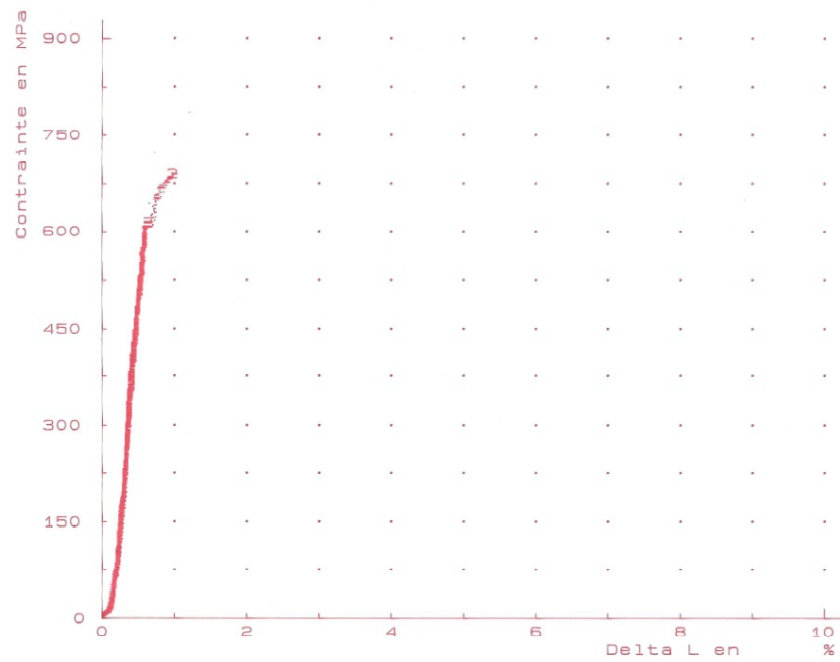
4.14 Cycle n°7, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 8h à 1100°C, Sous vide puis Ar, série 6



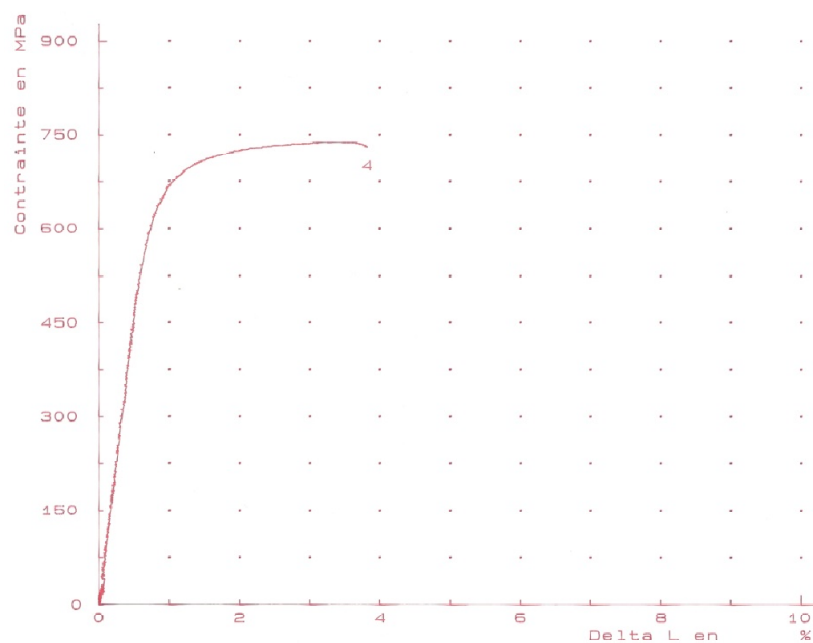
4.15 Cycle n°7, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 8h à 1100°C, Sous vide puis Ar, série 8



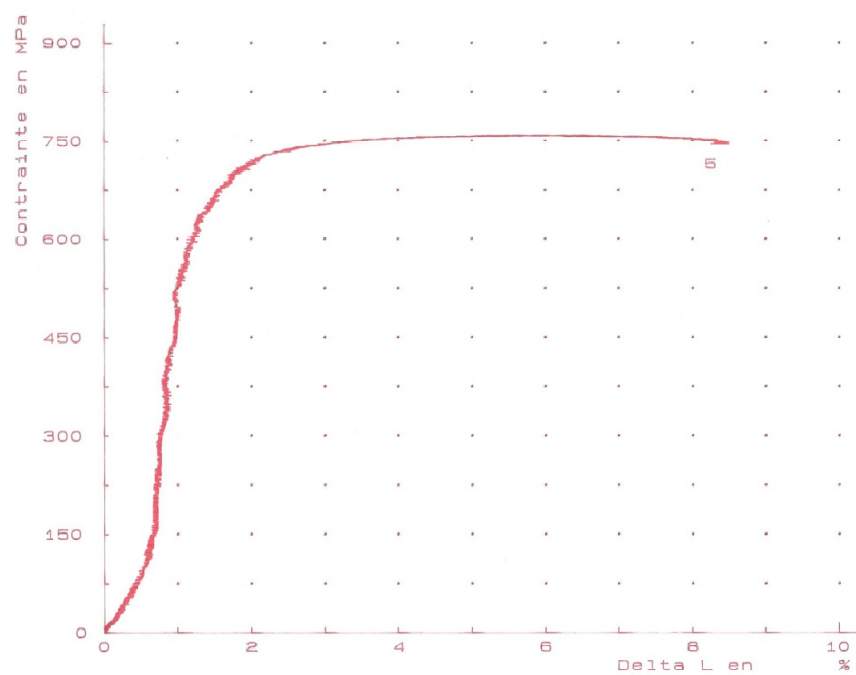
4.16 Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2h à 1250°C, Ar, série 2



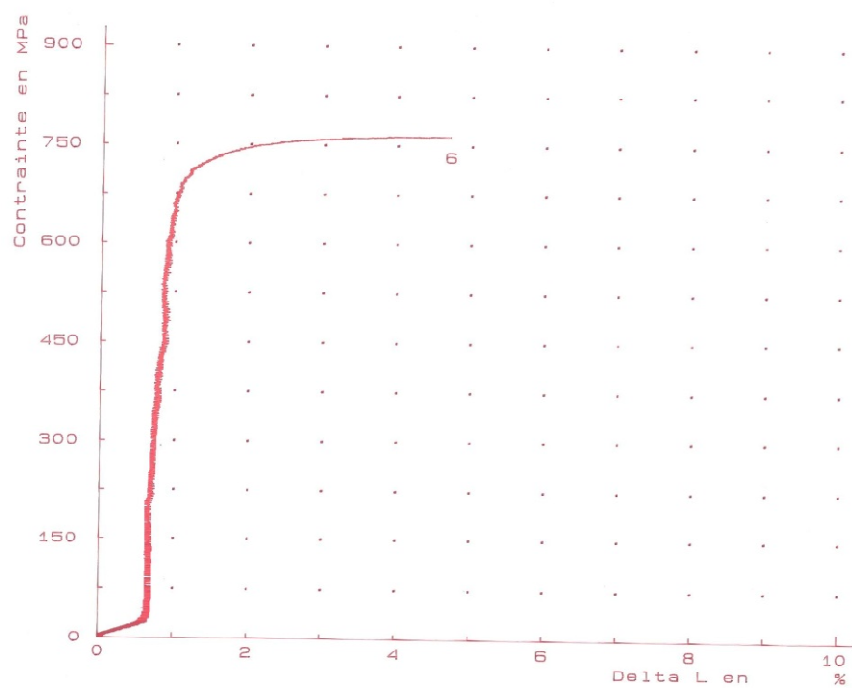
4.17 Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2h à 1250°C, Ar, série 4



4.18 Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2h à 1250°C, Ar, série 6



4.19 Cycle n°8, Ti6Al4V, Four VHT, Frittage 2h à 1250°C, Ar, série 8



5.1 Teneur en oxygène et azote, TiH₂, EMPA

Empa
Überlandstrasse 129
CH-8600 Dübendorf
T +41 44 823 55 11
F +41 44 821 62 44
www.empa.ch/abt132



Materials Science & Technology

Fachhochschule Westschweiz
Route du Rawyl 47
1950 Sion 2

Prüfbericht Nr. 449'704

Prüfauftrag:	Quantitative Analysen von Sauerstoff und Stickstoff
Auftraggeber:	Fachhochschule Westschweiz , Sion
Prüfobjekt:	3 Proben Titan
Kundenreferenz:	Prof. Jaques-Eric Bidaux
Ihr Auftrag vom:	13. Juni 2008
Eingang des Prüfobjektes:	17. Juni 2008
Ausführung der Prüfung:	Bis 24. Juni 2008
Anzahl Seiten:	3

Eidg. Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
Dübendorf, 24. Juni 2008

Prüfleiter:
R. Figi

Abteilungsleiter:
Dr. H. Vonmont



Akkreditierung
STS 137
ISO / IEC 17'025

Anmerkung: Die Untersuchungsergebnisse haben nur Gültigkeit für das geprüfte Objekt. Das Verwenden des Berichtes zu Werbezwecken, der blosse Hinweis darauf sowie auszugsweises Veröffentlichen bedürfen der Genehmigung der Empa (vgl. Merkblatt). Bericht und Unterlagen werden 10 Jahre archiviert. Ohne besondere Angaben oder Gegenmeldung des Auftraggebers werden Prüfobjekte nach 10 Monaten ab Berichtsdatum entsorgt.

1. Probenbezeichnungen und Angaben des Auftraggebers

Es wurden 3 Festproben dehnbares Titan mit den Bezeichnungen Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3 eingeliefert. (siehe Bild 1).

Der Auftraggeber wünscht eine quantitative Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff.

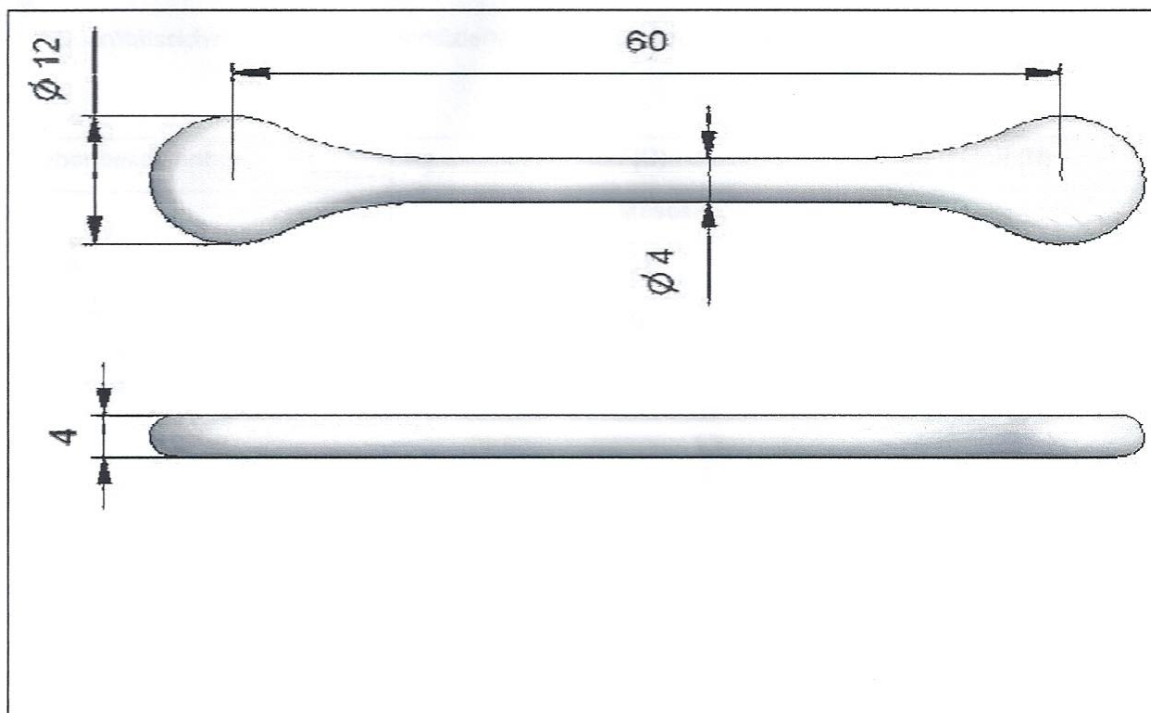


Bild 1

2. Probenahme

Die Probenahme erfolgte durch Abschneiden von drei ca. 130 mg schweren Fragmenten aus dem geraden Probenteil ($\varnothing = 4$ mm).

3. Analysenmethode und Resultate

Die Proben wurden in einem Elektrodenofen, unter Zuhilfenahme von Nickel als Schmelzhilfe, bei ca. 3000°C aufgeschmolzen. Die dabei interessierenden Elemente Sauerstoff und Stickstoff wurden als CO₂ mittels Infrarotdetektion bzw. als N₂ mittels Leitfähigkeitsdetektion quantitativ erfasst.

Als Quantitätssicherung diente ein zertifiziertes Standardreferenzmaterial.

Probenbezeichnung	Sauerstoff (O)	Stickstoff (N)
	Massenanteile in g/100g (%)	
Probe 1	0.72 ± <0.01	0.048 ± 0.003
Probe 2	0.60 ± < 0.01	0.013 ± 0.002
Probe 3	0.64 ± < 0.01	0.016 ± < 0.001

6.1 Méthode de polissage du titane

Polissage Polishing Polieren										Nickel-Titane (NiTi), alliage de										CodeMatériau 382 CodeGroupeActier: 15 CodePolissage 249																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
DescriptifMatériau																				Non défini Not defined Nicht definiert																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
N°DIN																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
SymboleDIN																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Chronologie										EtapePreparation										NPProduit										NPToile										Granulo- métrie										Dimension										Pression MPa										Duree [min]										Lubrifiant										Vitesse de Rotation T/min																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1										Prépolissage										Diamant										MD_Piano 120										125										µm										0.071										5										eau										300																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
										Remarque:										Polissage jusqu'à obtention d'une surface propre. La séquence peut être répétée.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							