



# **Étude de l'évolution chimique et microstructurale lors de la consolidation par frittage d'un alliage d'or 18 carats après mise en forme par Injection de Poudres Métalliques.**

Hubert Mulin

## **► To cite this version:**

Hubert Mulin. Étude de l'évolution chimique et microstructurale lors de la consolidation par frittage d'un alliage d'or 18 carats après mise en forme par Injection de Poudres Métalliques.. Sciences de l'ingénieur [physics]. l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2012. Français. ⟨NNT : 2012ENAM0014⟩. ⟨tel-03639317⟩

**HAL Id: tel-03639317**

**<https://pastel.hal.science/tel-03639317v1>**

Submitted on 12 Apr 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'Ingénieur

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité “ Mécanique et Matériaux ”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Hubert MULIN**

le 23 mai 2012

**Etude de l'évolution chimique et microstructurale lors de la  
consolidation par frittage d'un alliage d'or 18 carats  
après mise en forme par Injection de Poudres Métalliques**

Directeur de thèse : **Michel LAMBERTIN**

Co-encadrement de la thèse : **Philippe JACQUET**

**Jury**

**M. Frédéric BERNARD**, Professeur, LICB, Université de Bourgogne

**M. Thierry BARRIERE**, Professeur, Institut FEMTO-ST, Université de Franche-Comté

**M. Didier BOUVARD**, Professeur, PHELMA, Grenoble INP

**M. Jean-Claude BIHR**, Docteur, Président Directeur Général d'Alliance S.A.

**M. Philippe JACQUET**, Docteur, LaBoMaP, Ecole Catholique d'Arts et Métiers de Lyon

**M. Michel LAMBERTIN**, Professeur, LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech Cluny

**Mme. Delphine MOINARD**, Docteur, LaBoMaP, Ecole Catholique d'Arts et Métiers de Lyon

**M. Walter NIEDERMANN**, Président Directeur Général d'Hilderbrand SA

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Invitée

Invité

**T  
H  
È  
S  
E**



## Remerciements :

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP) d'Arts & Métiers ParisTech, Cluny, ainsi qu'au laboratoire de Sciences des Matériaux à l'ECAM Lyon, et soutenu par la Société Alliance S.A.. Je tiens à les remercier de m'avoir proposé ce sujet de thèse et accompagné durant ces trois années. Je remercie aussi la région Bourgogne qui a co-financé ce projet avec la société Alliance.

Je remercie Monsieur Michel LAMBERTIN, Professeur émérite, LaBoMaP, Arts & Métiers ParisTech, Cluny, pour avoir dirigé ces travaux de recherches. Je le remercie de sa disponibilité, ses précieux conseils et de son soutien.

Je remercie également Monsieur Philippe JACQUET, Docteur et Enseignant chercheur, LaBoMaP, ECAM Lyon, pour avoir co-encadré ce travail de thèse et apporté son aide.

Je voudrais remercier Monsieur Thierry BARRIERE, Professeur à l'Université de Franche-Comté pour d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse ainsi que pour l'intérêt porté à cette étude.

Je remercie chaleureusement Monsieur Didier BOUVARD, Professeur à l'INP de Grenoble PHELMA, d'avoir bien voulu être rapporteur de ce travail et donner son avis d'expert en densification.

Je tiens à remercier Monsieur Frédéric BERNARD, Professeur à l'Université de Dijon de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail de thèse.

Je remercie Monsieur Jean-Claude BIHR, Président et directeur général de Alliance SA, d'avoir accepté de faire parti du jury de thèse. Je le remercie tout particulièrement pour avoir suivi ces travaux avec beaucoup d'intérêt.

Je tiens également à remercier Madame Delphine MOINARD, docteur et enseignant chercheur à l'ECAM, et Monsieur Walter NIEDERMANN, président et directeur général de H. Hilderbrand et Cie SA, de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de ma thèse.

Je remercie toutes les personnes ayant contribué à ces travaux. Je pense à tous les membres du laboratoire de sciences de matériaux à l'ECAM, Pierre, Claire, Atilla, Denis, Sandra et David. Une pensée particulière pour Tarek et Dominique qui poursuivent leur thèse. Je remercie également Pascal pour sa bonne humeur et ses frasques.

Je n'oublie pas non plus tous les membres du LaBoMaP, notamment Denis et Romaric, Barbiche et Denis, Alexis et toute sa bande, les doctorants qui ont ou vont bientôt soutenir.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement toute l'équipe des chefs de projets d'Alliance, Catherine, Alexandra, Pierre, Clément, et tous les autres que je n'oublie et n'oublierais pas.

Je n'oublie pas ma famille qui a été présente à chaque instant durant ces trois années et qui m'a apporté son plus grand et indispensable soutien, notamment lors de ces derniers mois. Enfin, je voudrais dédier ce mémoire à mon ami Mr Marc FERLAY, qui nous as quitté trop tôt. Son sourire, sa bonne humeur et son enthousiasme resteront à jamais gravés dans ma mémoire. A toi Marco.



# SOMMAIRE

<b>I.</b>	<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
<b>II.</b>	<b>Etude bibliographique .....</b>	<b>5</b>
II.1	Présentation de la technologie de Moulage par Injection de Poudres Métalliques (MIM) .....	6
II.1.1	Introduction.....	6
II.1.2	Principe du procédé MIM.....	6
II.1.2.1	La poudre .....	8
II.1.2.1.1	Méthodes d'élaboration.....	8
II.1.2.2	Les méthodes de tri des poudres .....	13
II.1.2.2.1	Tamisage .....	13
II.1.2.2.2	Classification centrifuge .....	13
II.1.2.3	Préparation du feedstock .....	13
II.1.2.4	Description succincte de l'étape d'injection .....	14
II.1.2.5	Présentation de l'étape de déliantage .....	15
II.1.2.6	Présentation de l'étape de frittage .....	16
II.1.2.7	Présentation succincte du HIP .....	17
II.2	Etude plus détaillée de l'étape de frittage.....	17
II.2.1	Définition.....	17
II.2.2	Relations de base.....	18
II.2.3	Différents types de frittages.....	19
II.2.4	Les mécanismes de transport en phase solide.....	20
II.2.5	Modèle analytique.....	21
II.2.5.1	Les différents stades du frittage.....	22
II.2.5.1.1	Formation et croissance des ponts.....	22
II.2.5.1.2	Élimination de la porosité ouverte .....	23
II.2.5.1.3	Élimination de la porosité fermée .....	24
II.2.5.2	Influence des différents paramètres .....	24
II.2.5.2.1	Influence de la granulométrie .....	25
II.2.5.2.2	Influence de la température .....	26
II.2.5.2.3	influence du temps .....	26
II.2.5.2.4	influence de l'atmosphère .....	27
II.2.5.3	Croissance des grains .....	27
II.3	Conclusion.....	32

<b>III. Matériaux étudiés et techniques expérimentales .....</b>	<b>33</b>
III.1 L'or 18 carats.....	34
III.1.1 L'or.....	34
III.1.1.1 Propriétés physico-chimiques .....	35
III.1.1.2 Moyens de mise en forme classiques .....	36
III.1.1.2.1 La fonderie.....	36
III.1.1.2.2 Le laminage .....	37
III.1.1.2.3 Le battage .....	38
III.1.1.2.4 L'électrodéposition .....	38
III.1.2 L'alliage d'or 18 carats jaune.....	38
III.1.3 L'or et le MIM .....	39
III.1.4 Les poudres mises en œuvre.....	41
III.2 Le feedstock utilisé.....	43
III.3 Cycle de déliantage-frittage appliqué au mélange Parmaco.....	44
III.3.1 Présentation de la première partie du cycle : Déliantage par solvatation.....	44
III.3.2 Présentation de la seconde partie du cycle : Déliantage thermique .....	45
III.3.3 Présentation du cycle de frittage .....	46
III.3.3.1 Pré-frittage .....	47
III.3.3.2 Frittage .....	47
III.4 Première approche .....	48
III.4.1 Rappel de la problématique .....	48
III.4.2 Essais préliminaires .....	51
III.5 Conclusion intermédiaire .....	53
III.6 Moyens .....	54
III.6.1 Echantillons .....	54
III.6.2 Les fours utilisés .....	56
III.6.3 Préparations des échantillons avant observation .....	61
III.6.4 Observations des échantillons.....	61
III.6.5 Fractographies.....	62
III.6.6 Analyse ICP .....	63
III.7 Conclusions .....	63

<b>IV.</b>	<b>Expériences et résultats .....</b>	<b>65</b>
IV.1	Taille de grains .....	66
IV.1.1	Influence de la température et du temps de frittage .....	66
IV.1.2	Influence de la rampe de montée en température.....	69
IV.1.3	Influence de l'atmosphère .....	71
IV.1.3.1	Première approche.....	72
IV.1.3.2	Nature de l'atmosphère .....	74
IV.1.3.3	Débit de gaz.....	75
IV.1.4	Influence de la forme de la poudre .....	81
IV.1.5	Influence de la nature et de la géométrie du support .....	84
IV.1.5.1	Influence de la nature du support.....	84
IV.1.5.2	Influence de la géométrie du support.....	85
IV.1.6	Influence d'un post traitement HIP .....	87
IV.1.7	Influence de l'ajout d'inhibiteur de croissance granulaire.....	89
IV.1.8	Synthèse de l'influence des paramètres étudiés .....	90
IV.2	Porosités et Zones non frittées.....	92
IV.2.1	Influence de la température et du temps de maintien en frittage .....	93
IV.2.2	Influence de la pression de compaction des poudres.....	94
IV.2.3	Influence de la forme de la poudre .....	96
IV.2.4	Influence de la rampe de montée en température.....	98
IV.2.5	Influence de l'atmosphère .....	99
IV.2.5.1	Nature de l'atmosphère .....	99
IV.2.5.2	Débit de gaz.....	100
IV.2.6	Analyse des zones non frittées.....	102
IV.2.7	Influence de l'environnement .....	104
IV.2.8	Influence d'un post traitement HIP .....	107
IV.2.9	Influence de l'ajout d'inhibiteur de croissance granulaire.....	109
IV.2.10	Synthèse de l'influence des paramètres étudiés .....	110
<b>V.</b>	<b>Synthèse et Conclusion .....</b>	<b>113</b>
<b>VI.</b>	<b>Annexes.....</b>	<b>121</b>
<b>VII.</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>135</b>



## LISTE DES FIGURES

<i>FIGURE 1 : LES ETAPES DU PROCEDE PIM (POWDER INJECTION MOLDING)</i> <i>[19]</i> .....	7
<i>FIGURE 2 : DOMAINE DE COMPETITIVITE DU MIM PAR RAPPORT A</i> <i>D'AUTRES PROCEDES CONCURRENTS</i> <sup>[19]</sup> .....	8
<i>FIGURE 3 : EXEMPLES DE BROYEURS : BROYEUR PLANETAIRE (A GAUCHE)</i> <i>ET COUPE D'UN BROYEUR A BOULET (A DROITE)</i> .....	9
<i>FIGURE 4 : SCHEMA DES DIFFERENTES REACTIONS POSSIBLES</i> <sup>[28]</sup> .....	10
<i>FIGURE 5 : SCHEMA DU PRINCIPE DE L'ATOMISATION PAR L'IMPACT D'UN</i> <i>JET DE FLUIDE</i> .....	11
<i>FIGURE 6 : PHOTO D'UNE TOUR D'ATOMISATION AU GAZ (LERMPS)</i> <sup>[39]</sup> .....	12
<i>FIGURE 7 : PRESSE A INJECTER HYDRAULIQUE (ECAM LYON)</i> .....	14
<i>FIGURE 8 : PIECES METALLIQUES OU CERAMIQUES REALISEES PAR LE</i> <i>PROCEDE PIM AU SEIN D'ALLIANCE (BESANÇON)</i> <sup>[18]</sup> .....	16
<i>FIGURE 9 : DETERMINATION DE L'ANGLE D'EQUILIBRE A PARTIR DE</i> <i>L'EQUATION DE MOUILLAGE : CAS GENERAL (A GAUCHE) ET DANS LE CAS</i> <i>DE DEUX GRAINS (A DROITE)</i> <sup>[57]</sup> .....	18
<i>FIGURE 10 : REPRESENTATION D'UN MENISQUE LIQUIDE ENTRE DEUX</i> <i>GRAINS</i> <sup>[58]</sup> .....	19
<i>FIGURE 11 : LES DIFFERENTS MECANISMES DE TRANSPORT DE MATIERE</i> <i>VERS LES PONTS</i> <sup>[18]</sup> .....	21
<i>FIGURE 12 : REPRESENTATION DE DEUX GRAINS SPHERIQUES SOUDES PAR</i> <i>UN PONT DE FORME TORIQUE</i> .....	23
<i>FIGURE 13 : EXEMPLE DE CROISSANCE DE GRAINS A) NORMALE ET B)</i> <i>ANORMALE</i> <sup>[28]</sup> .....	28
<i>FIGURE 14 : GROSSISSEMENT DES GRAINS PAR DEPLACEMENT DES JOINTS</i> <i>DE GRAINS LORS DE L'ELABORATION DES PONTS ; A) SITUATION INITIALE</i> <i>DEFAVORABLE B) DIFFUSION VOLUMIQUE OU GAZEUSE C) DEPLACEMENT</i> <i>DU JOINT DE GRAINS APRES REDISTRIBUTION DE LA MATIERE D) SITUATION</i> <i>FINALE FAVORABLE</i> <sup>[56]</sup> .....	29
<i>FIGURE 15 : STRUCTURE EN CHAINE RESULTANT DU GROSSISSEMENT DE</i> <i>GRAINS EN DEBUT DE FRITTAGE</i> <sup>[56]</sup> .....	29
<i>FIGURE 16 : COALESCENCE DES PORES PAR MIGRATION DES JOINTS DE</i> <i>GRAINS</i> <sup>[28]</sup> .....	30
<i>FIGURE 17 : DIFFERENTS CAS LIMITES DE TRAINAGE DES PORES ; A)</i> <i>CONTROLE PAR LES JOINTS DE GRAINS ; B) CONTROLE PAR LES PORES ; C)</i> <i>SEPARATION (CROISSANCE ANORMALE)</i> <sup>[28]</sup> .....	31
<i>FIGURE 18 : OR NATIF</i> .....	34
<i>FIGURE 19 : EXEMPLE D'UNE GRAPPE DE PIECES EN OR REALISEES EN</i> <i>MOULAGE EN CIRE PERDUE (PARTIE DE BAGUE « ROSE DIOR</i> <i>BAGUATELLE » A GAUCHE)ET DEGRAPPAGE (A DROITE)</i> <sup>[93]</sup> .....	37
<i>FIGURE 20 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN LAMINOIR</i> .....	37
<i>FIGURE 21 : RELATION ENTRE LA COULEUR ET LA COMPOSITION DE</i> <i>L'ALLIAGE D'OR</i> <sup>[96]</sup> .....	39
<i>FIGURE 22 : POUDRE CLASSIFIEE UTILISEE DANS L'ETUDE</i> .....	42
<i>FIGURE 23 : POUDRE TAMISEE UTILISEE DANS L'ETUDE</i> .....	42
<i>FIGURE 24 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DU FEEDSTOCK PARMACO</i> .....	43

FIGURE 25 : SCHEMA DU CYCLE DE DELIANTAGE CHIMIQUE APPLIQUE AU MELANGE PARMACO .....	44
FIGURE 26 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DU FEEDSTOCK PARMACO APRES LA PREMIERE ETAPE DE DELIANTAGE PAR SOLVATATION .....	45
FIGURE 27 : SCHEMA DU CYCLE DE DELIANTAGE THERMIQUE APPLIQUE AU MELANGE PARMACO .....	45
FIGURE 28 : SCHEMA DU CYCLE DE FRITTAGE INITIAL APPLIQUE AU MELANGE PARMACO .....	46
FIGURE 29 : EXEMPLE D'EFFET PEAU D'ORANGE A LA SURFACE D'UN ANNEAU .....	48
FIGURE 30 : PROFIL DE RUGOSITE D'UNE PASTILLE PRESENTANT DES GROS GRAINS (A DROITE) ET DES PETITS GRAINS (A GAUCHE) .....	49
FIGURE 31 : PROFIL DE RUGOSITE D'UNE PASTILLE PRESENTANT UN DEFAUT DE TYPE ZONE NON FRITTEE ET DES POROSITES RESIDUELLES .....	50
FIGURE 32 : MICROSTRUCTURE D'UNE PIECE REALISEE AVEC LE FEEDSTOCK CLARIANT (A GAUCHE) ET CYCLE DE FRITTAGE ASSOCIE (A DROITE) .....	51
FIGURE 33 : CYCLE DONNANT LES MEILLEURS RESULTATS AVEC LES LIANTS BASF .....	52
FIGURE 34 : MICROSTRUCTURE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE HILDERBRAND+FEEDSTOCK PARMACO) REALISEE AVEC LE CYCLE CONSEILLE PAR PARMACO AVEC UN POST TRAITEMENT HIP .....	53
FIGURE 35 : PHOTO D'UNE PASTILLE ET D'UNE PIECE DELIANTEE .....	55
FIGURE 36 : DESCRIPTION DE LA PRESSE UTILISEE POUR REALISER DES PASTILLES .....	55
FIGURE 37 : COMPARAISON DES PIECES INJECTEE (A GAUCHE) ET DELIANTEE (A DROITE) EN OR 18 CARATS JAUNE.....	56
FIGURE 38 : ETUVE VENTILEE DE LA SOCIETE ALLIANCE (A GAUCHE) ET DE L'ECAM (A DROITE) UTILISEES POUR LE DELIANTAGE DES PIECES.....	56
FIGURE 39 : MODELE DU FOUR ELNIK MIS A DISPOSITION PAR LA SOCIETE ALLIANCE .....	57
FIGURE 40 : FOUR DE FRITTAGE BOREL APPARTENANT A LA SOCIETE HILDERBRAND.....	57
FIGURE 41 : FOUR ADAMEL DU CENTRE ARTS ET METIERS PARISTECH DE CLUNY .....	58
FIGURE 42 : CYCLE DE REFERENCE SUBI PAR LES PASTILLES DE POUDRE CLASSIFIEE DANS LE FOUR ELNIK (A GAUCHE) ET LE FOUR ADAMEL (A DROITE) .....	59
FIGURE 43 : CYCLE DE FRITTAGE DE « TYPE HILDERBRAND » REALISE DANS LE FOUR ADAMEL .....	60
FIGURE 44 : MICROGRAPHIES OBTENUES APRES FRITTAGE SELON LE CYCLE « TYPE HILDERBRAND » A CLUNY (A GAUCHE) ET APRES FRITTAGE CHEZ HILDERBRAND (A DROITE).....	60
FIGURE 45 : MONTAGE UTILISE POUR LA FRACTOGRAPHIE (AVEC UNE PIECE MISE EN POSITION) .....	62
FIGURE 46 : CYCLES UTILISES POUR METTRE EN EVIDENCE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE ET DU TEMPS DE PALIER DE FRITTAGE .....	66
FIGURE 47 : PALIER DE 30MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 810°C67	

FIGURE 48 : PALIER DE 30MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 850°C	67
FIGURE 49 : PALIER DE 60MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 810°C	68
FIGURE 50 : PALIER DE 60MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 850°C	68
FIGURE 51 : PALIER DE 120MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 810°C	68
FIGURE 52: PALIER DE 120MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 850°C (CYCLE DE REFERENCE)	69
FIGURE 53 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE CLASIFIEE FRITTEE AVEC UNE RAMPE DE 20°C/MIN	70
FIGURE 54 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE DANS LE FOUR ELNIK AVEC UNE RAMPE DE 20°C/MIN	71
FIGURE 55 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE)	72
FIGURE 56 : MODELE REALISE POUR SIMULER L'ECOULEMENT DU FLUIDE AUTOUR DE LA PIECE ET DE SON SUPPORT	73
FIGURE 57 : MODELE REALISE POUR SIMULER LES ECHANGES THERMIQUES ENTRE LA PIECE, SON SUPPORT ET LA PLAQUE QUI SOUTIEN LA CHARGE.	73
FIGURE 58 : MICROGRAPHIES OBTENUES APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PASTILLES (POUDRE TAMISEE) FRITTEE SELON UN CYCLE « TYPE HILDERBRAND », L'UNE SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S D'HYDROGENE PUR (A GAUCHE) ET L'AUTRE SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S D'UN MELANGE HYDROGENE(15%) - ARGON(85%)	75
FIGURE 59 : ETAPES SUR LE CYCLE DE REFERENCE, NOTE A, B, C ET D	75
FIGURE 60 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE EN FIN DE PALIER DE FRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE)	76
FIGURE 61 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE) (FLUX D'HYDROGENE DE 2,5ML/S)	77
FIGURE 62 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE) (FLUX D'HYDROGENE DE 25ML/S)	77
FIGURE 63 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE ARRETE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE ET SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S D'HYDROGENE PUR	78
FIGURE 64 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE COMPLET MAIS SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S D'HYDROGENE PUR	78
FIGURE 65 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE ARRETE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE ET SOUS UN DEBIT DE 25ML/S D'HYDROGENE PUR	78

FIGURE 66 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE COMPLET MAIS SOUS UN DEBIT DE 25ML/S D'HYDROGENE PUR .....	79
FIGURE 67 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE AU DEBUT DU PALIER DE PREFRITTAGE .....	80
FIGURE 68 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE EN FIN DU PALIER DE PREFRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE) .....	80
FIGURE 69 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE FRITTEE SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S PRELEVEE EN FIN DE PALIER DE DESOXYDATION ET MICROANALYSE X ASSOCIEE .....	81
FIGURE 70 : MICROGRAPHIE OBTENUES APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PASTILLES DE POUDRE TAMISEE, L'UNE FRITTEE AVEC UNE RAMPE DE 4°C/MIN (A GAUCHE) ET L'AUTRE AVEC UNE RAMPE DE 10°C/MIN (A DROITE) .....	82
FIGURE 71 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE CLASSIFIEE (A GAUCHE) ET DE POUDRE TAMISEE (A DROITE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE .....	83
FIGURE 72 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE CLASSIFIEE PUIS TAMISEE ET FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE .....	83
FIGURE 73 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE CLASSIFIEE SUR UN SUPPORT GRAPHITE .....	84
FIGURE 74 : SCHEMA DU MONTAGE « SANDWICH » EN (A) ET DU MONTAGE « QUATRE MURS » EN (B) .....	85
FIGURE 75 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE TAMISEE FRITTEE AVEC UN MONTAGE « SANDWICH » .....	85
FIGURE 76 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE TAMISEE FRITTEE AVEC UN MONTAGE « QUATRE MURS » .....	85
FIGURE 77 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE TAMISEE FRITTEE AVEC UN MONTAGE « SANDWICH » .....	86
FIGURE 78 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE TAMISEE FRITTEE AVEC UN MONTAGE « QUATRE MURS » .....	86
FIGURE 79 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE FRITTEE SUR UN SUPPORT ALUMINE (A GAUCHE) ET SUR UN SUPPORT GRAPHITE (A DROITE) (MONTAGE « QUATRE MURS ») .....	87
FIGURE 80 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PIECES L'UNE AVEC POST TRAITEMENT HIP (A GAUCHE) ET L'AUTRE SANS POST TRAITEMENT (A DROITE) ET FRITTEES AVEC LE CYCLE DE REFERENCE .....	88
FIGURE 81 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PIECES L'UNE AVEC POST TRAITEMENT HIP (A GAUCHE) ET L'AUTRE SANS POST TRAITEMENT (A DROITE) ET FRITTEES AVEC LE CYCLE DE REFERENCE MODIFIE .....	88



FIGURE 82 : MICROGRAPHIE OBTENUES APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PIECES, L'UNE AYANT REÇU UN POST TRAITEMENT HIP (A GAUCHE) ET L'AUTRE SANS POST TRAITEMENT (A DROITE).....	89
FIGURE 83 : MICROGRAPHIE DE LA PASTILLE OBTENUE AVEC AJOUT D'INHIBITEUR DE CROISSANCE ET FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE .....	90
FIGURE 84 : MICROGRAPHIE DE LA PASTILLE OBTENUE SANS AJOUT D'INHIBITEUR DE CROISSANCE GRANULAIRE ET FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE .....	90
FIGURE 85: EXEMPLE DE ZONE NON FRITTEE.....	92
FIGURE 86: EVOLUTION DE LA POROSITE EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE DES PIECES .....	93
FIGURE 87: DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE DES PIECES .....	94
FIGURE 88: VUE A CŒUR D'UNE PASTILLE COMPACTEE SOUS 75MPA .....	95
FIGURE 89: EVOLUTION DE LA DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DE LA PRESSION DE COMPACTION .....	96
FIGURE 90: DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DE LA PRESSION DE COMPACTION DES PASTILLES ET DU TYPE DE POUDRE .....	97
FIGURE 91: MICROANALYSE X D'UNE ZONE « DE REFERENCE » SANS ZONE NON FRITTEE .....	102
FIGURE 92 : SPECTRE EN MICROANALYSE X REALISE SUR LA ZONE NON FRITTEE .....	103
FIGURE 93: SCHEMA DES ESSAIS REALISES DANS LE FOUR BOREL ; LE PREMIER SANS LE CREUSET CONTENANT L'ALUMINE, LE SECOND AVEC LE CREUSET CONTENANT L'ALUMINE.....	106
FIGURE 94 : MICROANALYSE X REALISEE AU CŒUR D'UNE ZONE NON FRITTEE (PASTILLE CLASSIFIEE FRITTEE AVEC LE CREUSET D'ALUMINE). ..	107
FIGURE 95: PASTILLE FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE SANS POST TRAITEMENT .....	108
FIGURE 96: PASTILLE FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE AVEC POST TRAITEMENT .....	108
FIGURE 97: PIECE FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE SANS POST TRAITEMENT (A GAUCHE) ET AVEC POST TRAITEMENT (A DROITE) .....	109
FIGURE 98: PASTILLE FRITTEE AVEC LE CYCLE RETENU .....	118
FIGURE 99 : SCHEMA DU MODELE CONSIDERE REPRESENTANT UNE PIECE DURANT L'ETAPE DE FRITTAGE.....	127

# **I. Introduction Générale**

Actuellement, les moyens de mise en œuvre et de réalisation de pièces en métaux précieux (notamment en or 18 carats) les plus connus et les mieux maîtrisés sont la frappe à froid, le battage, l'étirage, la fonderie avec le moulage en cire perdue,...<sup>[1,2]</sup>. Différents travaux ont déjà permis d'améliorer les pièces obtenues par ces procédés, en terme de microstructure ou pour répondre à de nouvelles exigences en matière de santé (abandon du nickel dans la bijouterie, utilisation d'éléments d'addition pour affiner la taille de grain, etc....)<sup>[3-5]</sup>.

Récemment un autre procédé a suscité l'intérêt des industries du luxe, le Moulage par Injection de Poudres (MIP). Le procédé MIP, également connu sous les acronymes de MIM (Metal Injection Molding) ou CIM (Ceramic Injection Molding) ou plus généralement PIM (Powder Injection Molding), est un dérivé de l'injection plastique qui permet la réalisation de pièces petites, denses et très complexes.<sup>[6]</sup> Par la suite, nous emploierons l'acronyme MIM uniquement. Aujourd'hui, le MIM permet de mettre en forme de nombreuses matières différentes (17-4PH, Fe-Ni,...) pour des domaines variés (aéronautique, défense, composants électroniques, horlogerie, industrie du luxe,...).

Les avantages du procédé MIM sont essentiellement la capacité d'obtenir des pièces aux cotes, en grande série, avec des tolérances fines sur des formes complexes tout en réduisant voire en supprimant les reprises d'usinage qui sont nécessaires pour les autres procédés. Dans le cas de l'utilisation de métaux précieux, ces avantages sont grandement amplifiés. En effet, l'absence de reprises d'usinage signifie qu'il n'y aura aucun retraitement de copeaux. La possibilité de réutiliser le feedstock (mélange métal-polymère qui est injecté) en le rebroyant permet également d'économiser sur l'aspect « recyclage de la matière première ». Or, en raison des prix des métaux précieux aujourd'hui, notamment de l'or, les économies réalisées sont très importantes et placent le MIM dans une position privilégiée.<sup>[7]</sup>

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire ont pour but de réaliser des pièces d'aspect en alliage d'or 18 carats via le procédé MIM pour l'industrie du luxe en garantissant des critères microstructuraux rigoureux, à savoir une taille de grains homogène et inférieure à 100µm, un taux de porosité inférieur à 0,5% et aucune zone non frittée. Les enjeux principaux de ces travaux visent essentiellement la parfaite maîtrise de l'étape de frittage du procédé afin de garantir une excellente microstructure finale de la pièce.

Dans une première partie, nous aborderons tout d'abord les concepts de base ainsi que le vocabulaire nécessaire à la compréhension du procédé MIM. Le principe du procédé sera ainsi détaillé en apportant une attention particulière à chaque étape de celui-ci. Nous indiquerons également quels sont les différents verrous scientifiques et axes d'étude actuels pour chacune des étapes.

Les différentes matières utilisées actuellement seront présentées et divers exemples de pièces réalisées seront donnés. Le rôle de chacun des composants sera également abordé et expliqué. Les différents types de défauts induits par une mauvaise maîtrise du procédé seront également détaillés ce qui permettra de mettre en avant les paramètres importants du procédé. Enfin les différents domaines d'application actuels seront évoqués.

Dans un second temps, l'étape de frittage (dernière étape du procédé) dont nous verrons par la suite l'importance pour le contrôle de la microstructure finale, sera plus approfondie. Il sera question des différents mécanismes de base permettant de définir et d'expliquer le concept de frittage. Un rappel sur les relations de base régissant les phénomènes sera effectué. Nous verrons qu'il est crucial de pouvoir parfaitement maîtriser cette étape qui révèle les défauts introduits lors des étapes précédentes mais également peut en induire de nouveaux.

Il existe non pas un, mais plusieurs types de frittage, qui ne seront pas tous détaillés ici. Les mécanismes de transport en phase solide seront, en revanche, tous présentés et illustrés de manière à ce que le lecteur puisse parfaitement identifier les phénomènes qui interviennent lors du frittage d'une pièce MIM. Enfin un modèle analytique sera brièvement exposé, afin de pouvoir illustrer les différentes phases du frittage.

Dans une deuxième partie, nous détaillerons les matériaux avec lesquels cette étude a été réalisée. Nous ferons tout d'abord une rapide présentation de l'or et de ses propriétés physico-chimiques. Les différents moyens de mise en forme actuels seront également exposés, ainsi que le détail des normes régissant les différents alliages d'or (composition, appellation, etc.).

Il sera également précisé pourquoi la mise en forme par MIM de l'or pourra présenter d'importants avantages. Puis en s'appuyant sur les relations déjà explicitées précédemment, les différentes températures à partir desquelles les mécanismes sont activés concernant l'or seront données. Des précisions seront ensuite fournies sur l'obtention et l'élaboration des poudres qui ont été utilisées dans ce travail, ainsi qu'un comparatif entre elles.

Enfin nous donnerons des informations sur les feedstocks utilisés ainsi que sur le cycle de déliantage - frittage associé à ceux-ci. Le rôle de chaque étape dans l'élaboration de la pièce MIM finale sera également explicité. Nous définirons les critères requis au niveau des pièces et les problèmes rencontrés au moment de l'élaboration de celles-ci en partant des essais déjà réalisés par l'entreprise Alliance S.A. ; celle-ci est le leader du MIM en France et produit des pièces pour de nombreux domaines techniques et esthétiques (connectique, médical, défense, bijouterie, horlogerie) et essaye aujourd'hui de développer son activité dans le domaine du luxe.

Nous détaillerons également les différents moyens de préparation et d'analyses utilisés. Les critères visés pour l'élaboration des pièces seront donc transcrit d'un point de vue industriel à un point de vue scientifique, ce qui permettra de bien identifier les différents objectifs de l'étude.

Dans une troisième partie, la démarche de tests de chaque paramètre sera explicitée. Les essais réalisés seront décrits de la façon la plus détaillée possible en précisant bien les conditions imposées. Les résultats ainsi obtenus seront alors consignés dans un tableau récapitulatif.

Enfin une synthèse de l'ensemble des travaux et des résultats associés sera réalisée à partir de laquelle des propositions précises en vue de l'obtention de pièces les plus saines possibles seront formulées. Un cycle optimisé permettant de répondre à l'ensemble des critères sera donc proposé et testé.





## **II. Etude bibliographique**

## II.1 Présentation de la technologie de Moulage par Injection de Poudres Métalliques (MIM)

### II.1.1 Introduction

Le procédé MIM (acronyme de « Metal Injection Molding » en anglais) est dérivé de l'injection plastique. Apparu dans les années 1940<sup>[8]</sup> et développé à partir des années 1970-80, ce procédé combine les possibilités de mise en forme par injection plastique et les possibilités d'obtention de composants compacts et denses par la métallurgie des poudres.<sup>[6,9,10]</sup> Le MIM retient aujourd'hui de plus en plus l'intérêt des chercheurs si l'on se réfère au nombre de publications faites ces dernières années (10 publications avant 1970, plus de 1000 en 1999)<sup>[6]</sup> et près de 3400 articles rien que sur la période 2011-2012.

Le procédé MIM est plutôt bien développé en Europe, mais paradoxalement très peu en France à comparer de ses voisins tel que l'Allemagne ou la Suisse. Pourtant ce procédé a de nombreux débouchés et cela dans un grand nombre de domaines <sup>[6,11]</sup> tels que l'électronique (connecteurs, téléphonie mobile, ...), les composants techniques civils ou militaires (outils, détentes, percuteurs...), l'automobile (injecteurs, turbos...), le médical (braquettes d'orthodontie, instruments de chirurgie), mais aussi dans les biens de consommation (putts de golf, montures de lunette) autant que dans le domaine de l'horlogerie et du luxe (montres, bracelets, etc....).

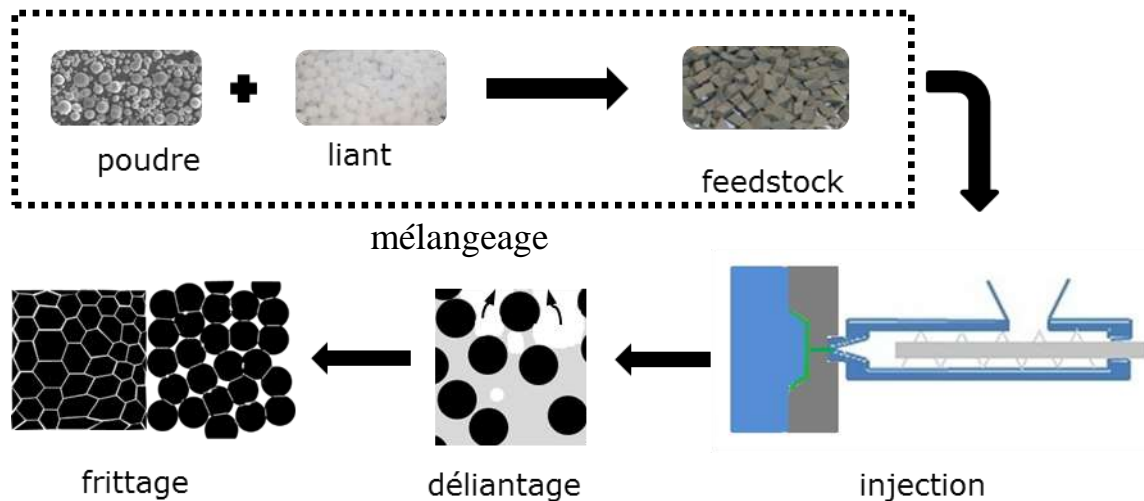
Concernant les matières utilisées, le panel est aujourd'hui tout aussi large que les domaines d'application. En effet, les métaux classiques (Fe, Cu, Ni...) et leurs alliages (inox 316L, FN 08, 17-4PH, 8620, ...) sont très utilisés via ce procédé. On rencontre également beaucoup de métaux réfractaires ou superalliages notamment le titane ou l'inconel. Il est également possible de mettre en forme des céramiques et des carbures ( $ZrO_2$ , WC, ...) mais dans ce cas, on parle alors de CIM pour « Ceramic Injection Molding ». <sup>[6,12-16]</sup>

En 2008, les ventes globales de pièces MIM ont franchi le cap du milliard de dollars.<sup>[17]</sup> En 2009, les ventes globales de pièces faites par MIM en Europe s'élevaient aux alentours de 260 millions d'euros et ce malgré un coût des matières premières assez important.<sup>[18]</sup>

Nous commencerons par un rappel du principe du procédé MIM puis nous développerons les différents moyens d'obtention des poudres utilisées. Les quatre étapes du procédé seront alors explicitées et pour chacune d'entre elles, les particularités et risques associés à une mauvaise maîtrise de l'étape en question seront soulignés.

### II.1.2 Principe du procédé MIM

Le procédé MIM se compose de quatre étapes qui sont présentées sur la figure 1. Tout d'abord, il y a la préparation du feedstock où l'on mélange une poudre métallique ou céramique avec un liant polymère.



**FIGURE 1 : LES ETAPES DU PROCEDE PIM (POWDER INJECTION MOLDING)** <sup>[19]</sup>

Ensuite, l'étape d'injection permet de réaliser une « pièce verte » qui contient toute la complexité de la pièce finale. La pièce verte a un volume supérieur à celui de la pièce finale du fait de la présence du liant en plus de la poudre.

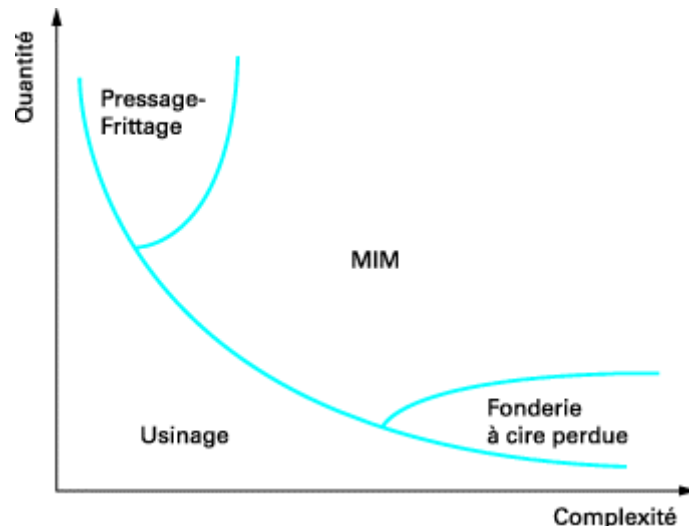
Le déliantage, étape souvent difficile à maîtriser, consiste à retirer le liant de la « pièce verte » sans la détériorer pour ne pas perdre la forme acquise à l'étape d'injection. L'étape de déliantage est très délicate et est souvent la plus longue dans le procédé.

En dernier lieu, le frittage permet de consolider la pièce en « soudant » les grains de poudre entre eux et en permettant l'obtention d'une pièce massive présentant de bonnes qualités mécaniques.

Le procédé MIM se destine surtout à la réalisation de pièces 3D complexes, relativement petites (volume compris entre quelques mm<sup>3</sup> et quelques cm<sup>3</sup>) et pour des moyennes à grandes séries<sup>[20]</sup> ; la figure 2 montre le domaine de compétitivité du MIM par rapport à d'autres procédés de mise en forme.

En effet, si les pièces à produire sont peu complexes, il est plus rentable d'utiliser des techniques par enlèvement de matière ou de pressage frittage (compaction à froid ou à chaud, etc...). L'amortissement du coût du moule n'est pas suffisant. De même lorsque les séries de pièces deviennent trop faibles, pour des pièces ayant une complexité élevée, des méthodes telles que la fonderie à cire perdue seront privilégiées, voire des méthodes d'usinage plus traditionnelles.

A titre informatif, un autre acronyme que l'on rencontre de plus en plus est le  $\mu$ -PIM ; ce procédé est une variante du procédé PIM et récemment développée <sup>[21-24]</sup> ; il vise essentiellement la mise en forme de composants ayant des dimensions inférieures au millimètre <sup>[25,26]</sup> et ayant des détails micrométriques. <sup>[27]</sup>



**FIGURE 2 : DOMAINE DE COMPETITIVITE DU MIM PAR RAPPORT A D'AUTRES PROCEDES CONCURRENTS <sup>[19]</sup>**

### **II.1.2.1 La poudre**

Aujourd'hui, un nombre grandissant de métaux et d'alliages sont utilisés pour une mise en forme par la technologie MIM. Après avoir indiqué les diverses techniques d'élaboration des poudres métalliques, nous insisterons sur la méthode ayant permis d'élaborer la poudre utilisée dans cette étude et nous commenterons les méthodes de tri existantes.

#### **II.1.2.1.1 Méthodes d'élaboration**

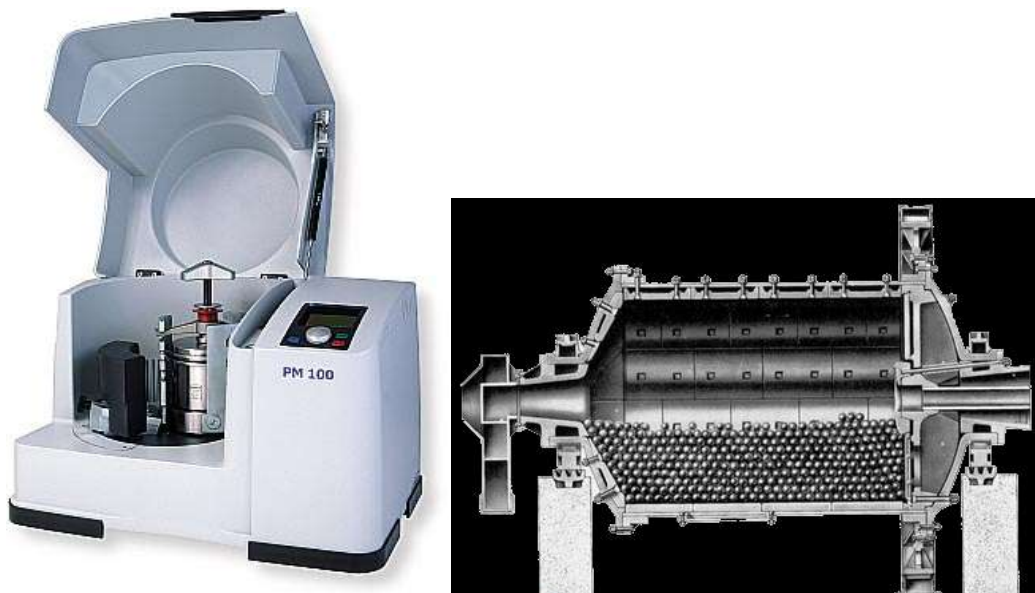
Le mode d'obtention de la poudre est un point important. En effet, l'élaboration des poudres peut se faire suivant trois voies principales différentes (mécanique, chimique ou atomisation), et chacune influence les propriétés finales de la poudre (microstructure, forme, taille, etc...). Parmi les méthodes existantes, seule l'atomisation sera exposée en détail car c'est le procédé mis en œuvre pour l'élaboration des poudres utilisées dans cette étude. Concernant les autres moyens d'élaboration, on pourra se référer aux ouvrages cités en références bibliographiques. <sup>[6,28,29]</sup>

Les techniques mécaniques consistent à diviser un solide pour réduire sa taille et sont principalement basées sur le choc. La méthode la plus connue à ce niveau est le broyage. Elle est utilisée pour la fabrication de poudre de métaux durs et d'oxydes. Elle permet également le rebroyage de poudre produite par atomisation, réduction ou électrolyse.

Un broyeur est une enceinte fermée, animée d'un mouvement de rotation ou de vibration et contenant des éléments broyants qui sont le plus souvent des billes d'acier ou des galets. La figure 3 montre quelques exemples de broyeurs.

Le broyage peut aussi être utilisé pour produire des poudres d'alliages à partir de métaux de base par « alliage mécanique ». Développé tout d'abord pour produire des superalliages, renforcés par dispersion d'oxydes (alliages ODS) pour l'industrie aéronautique<sup>[30]</sup>, « l'alliage mécanique » est aujourd'hui utilisé pour réaliser différentes sortes d'alliages (avec des phases hors équilibre ou non) à partir de poudres pré-alliées ou d'un mélange de métaux de base.<sup>[31,32]</sup>

De plus, il est également possible de modifier la réactivité des poudres en ajustant les différents paramètres de broyage tels que le diamètre des billes, la taille des poudres introduites, le ratio de charge de ces dernières, le temps de broyage et la vitesse de rotation du broyeur.<sup>[33,34]</sup> La modification de la réactivité chimique des poudres a pour origine l'augmentation de la surface spécifique, mais aussi l'augmentation du désordre à l'échelle atomique.<sup>[35]</sup> Il est ainsi possible de modifier le temps au bout duquel une réaction impliquant ces poudres se déclenche.



**FIGURE 3 : EXEMPLES DE BROyeurs : BROyeur PLANETAIRE (A GAUCHE) ET COUPE D'UN BROyeur A BOULET (A DROITE)**

Il est aussi possible d'élaborer des poudres par voie chimique en faisant réagir un réactant et un réactif. Le réactant est l'espèce chimique de départ qui contient, l'élément chimique à produire ou contenu dans le produit final. Le réactif est, quant à lui, l'espèce qui réagira sur le réactant pour libérer l'élément chimique à produire ou transformer celui-ci en produit désiré.

Le choix des précurseurs est important dans ce type d'élaboration car les réactions qui en découlent peuvent être très différentes d'un précurseur à l'autre ainsi que la manière d'amorcer ces réactions. Il est aussi possible de contrôler la morphologie des poudres obtenues à condition de bien maîtriser le traitement permettant l'élaboration de celles-ci.<sup>[36]</sup>

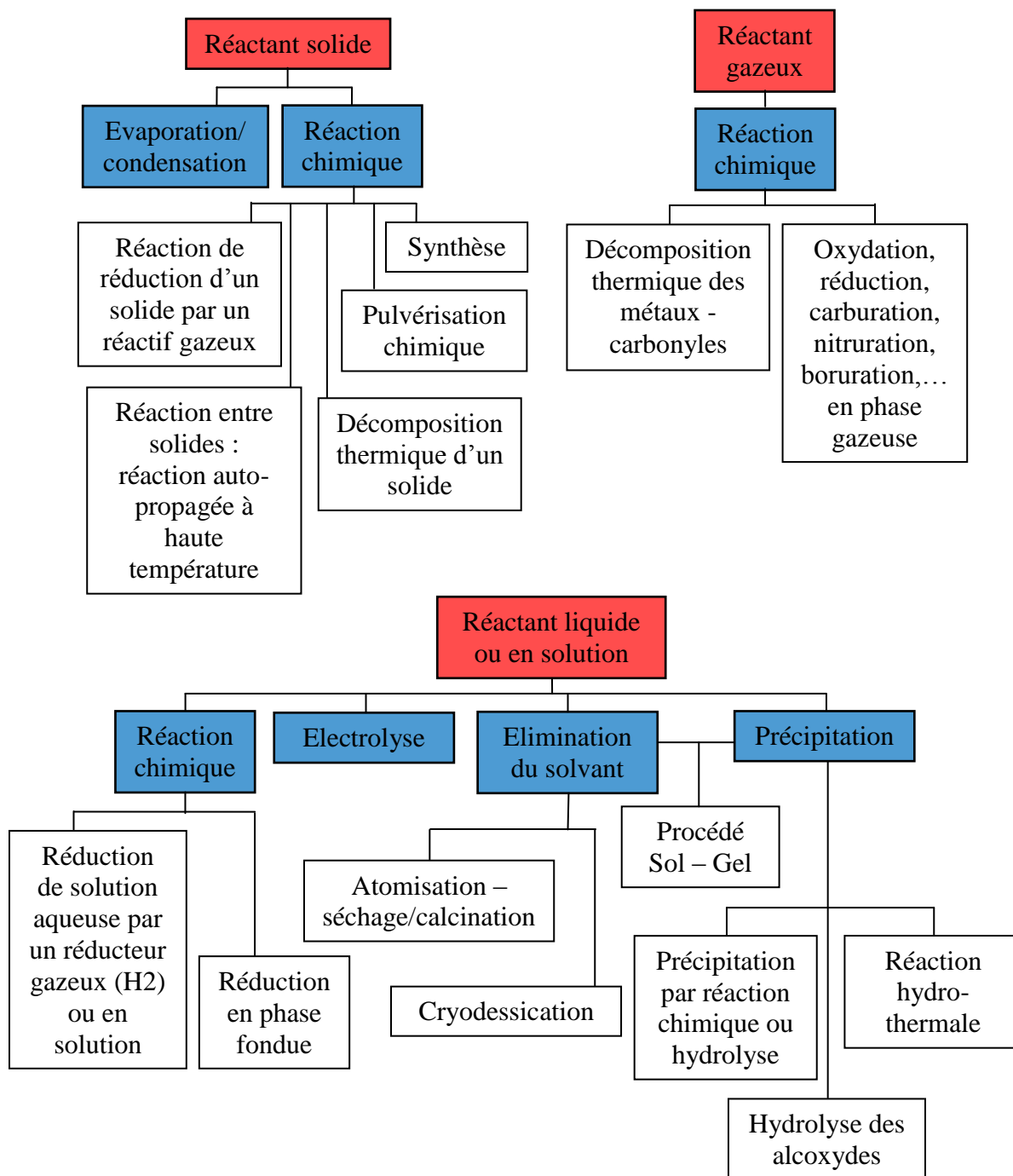


FIGURE 4 : SCHEMA DES DIFFERENTES REACTIONS POSSIBLES <sup>[28]</sup>

Suivant l'état (solide, liquide ou gazeux) dans lequel se trouve le réactant, différents types de réactions entrent en jeu. La figure 4 illustre l'ensemble des réactions de type chimique possibles, mais nous ne rentrerons pas dans le détail de chacune.

Toutefois, la principale méthode utilisée actuellement pour la fabrication de poudres métalliques pures ou alliées est l'atomisation. C'est cette méthode qui a permis de produire les poudres utilisées lors de ce travail, c'est pourquoi nous présenterons cette technique plus en détail.

L'atomisation consiste en la fracturation d'un jet de liquide en fines gouttelettes, lesquelles se solidifient ensuite pour former les particules de poudre. Les poudres ainsi produites sont généralement de taille inférieure à 150  $\mu\text{m}$ .

Il existe différents procédés d'atomisation, le plus utilisé industriellement étant l'atomisation par l'impact d'un jet de fluide sous haute pression (gaz, eau ou huile).

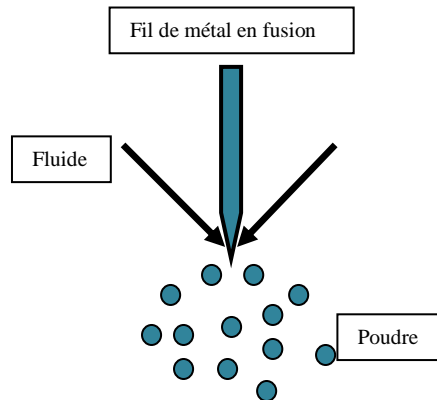


FIGURE 5 : SCHEMA DU PRINCIPE DE L'ATOMISATION PAR L'IMPACT D'UN JET DE FLUIDE

A ses débuts, l'atomisation donnait des particules dont le spectre de taille était assez large. Mais depuis les années 90 et l'utilisation de plus fortes pressions, ce spectre de taille est mieux maîtrisé et s'est décalé vers des granulométries plus fines. Cependant, il reste nécessaire d'effectuer un tri mécanique des poudres produites.

La qualité des poudres (contamination en oxygène, forme, répartition granulométrique, homogénéité) et leur coût dépendent étroitement de la méthode d'atomisation (choix du fluide,...). Lors d'une atomisation par impact d'un jet fluide, les principales caractéristiques obtenues sont, un faible taux d'impuretés présent dans les poudres, un travail par lot de 10 à 50 kg, une vitesse de pulvérisation de 1 à 100 kg par minute, un travail dans la gamme de pression absolue allant de quelques mbars à quelques centaines de bars, ainsi qu'une plage granulométrique d'environ 10 à 100  $\mu\text{m}$ .<sup>[37,38]</sup>

Dans un procédé d'atomisation par gaz, le métal liquide est fractionné au moyen d'un gaz propulsé à grande vitesse (air, argon, azote ou hélium). Le rapport volume de gaz/masse de métal gouverne la taille des particules produites dans ce type de procédé.<sup>[38]</sup>

Les poudres atomisées par gaz sont sphériques avec une distribution logarithmique normale. On peut ainsi décrire les poudres produites en donnant une taille moyenne  $d_m$  (diamètre moyen) et la déviation standard  $\sigma_g$  (déviations géométrique standard).

Il est à noter que dans certains cas les poudres produites sont parfois accompagnées de « satellites » ; il s'agit en fait d'une plus petite particule qui s'est liée à une particule de plus grande taille.<sup>[38]</sup>



Il arrive parfois que les poudres atomisées au gaz puissent contenir de faibles quantités de ce gaz à l'intérieur des particules individuelles, causant éventuellement des microporosités en particulier dans le cas de l'argon. La porosité peut aussi provenir de l'hydrogène dissous dans le métal liquide. Ces porosités sont essentiellement rencontrées dans les plus grosses particules.<sup>[38]</sup> Ainsi, tamiser les poudres plus finement permet la plupart du temps d'éviter ce problème.



***FIGURE 6 : PHOTO D'UNE TOUR D'ATOMISATION AU GAZ (LERMPS) <sup>[39]</sup>***

L'atomisation à l'eau est la principale méthode utilisée pour préparer les poudres métalliques. En effet, tout métal qui ne réagit pas violemment avec l'eau peut être atomisé par cette technique. Cependant, pour les métaux fondant en dessous de 500°C, les poudres obtenues sont très irrégulières du fait du refroidissement rapide ce qui est souvent défavorable. Le zinc est le métal avec le point de fusion le plus bas produit par atomisation à l'eau.<sup>[38]</sup>

L'atomisation à l'eau est aussi relativement bon marché (coût du fluide faible) et permet d'avoir une productivité très forte (30 tonnes/h). Les principales limitations de cette technique se situent au niveau de la pureté des poudres obtenues ainsi que la forme des particules en particulier pour les métaux et alliages réactifs. Les poudres obtenues présentent souvent une teneur en oxygène élevée et des formes irrégulières comparées aux poudres atomisées au gaz.

L'atomisation à l'huile est très similaire à l'atomisation à l'eau. Elle permet de limiter l'oxydation des poudres obtenues mais introduit une pollution en carbone. Dans la pratique l'atomisation à l'huile est limitée à la fabrication de poudre d'acier à teneur élevée en carbone (à partir de 0,4% en masse de carbone)<sup>[38]</sup>. Les densités des poudres atomisées à l'huile sont comprises entre les densités des poudres atomisées à l'eau et au gaz du fait que le refroidissement est moins fort et l'oxydation moins présente également.<sup>[40]</sup>

Il existe également d'autres méthodes listées ci-dessous à titre informatif qui ne seront pas explicitées :

- l'atomisation par centrifugation dans laquelle le métal fondu est éjecté sous forme de gouttelettes par la rotation à grande vitesse d'un bol ou d'un disque.<sup>[38]</sup>
- L'atomisation par ultrasons dans laquelle le métal liquide est agité par une excitation ultrasonique.<sup>[38]</sup>
- L'atomisation sous vide ou par gaz soluble dans laquelle le métal liquide est sursaturé avec un gaz qui provoque l'atomisation sous vide.<sup>[28]</sup>

### ***II.1.2.2 Les méthodes de tri des poudres***

Après avoir été produites par l'une des méthodes présentées précédemment, les poudres sont ensuite séparées et classées suivant la taille des particules. Deux méthodes sont présentées ici, le tamisage et la classification en insistant sur leurs différences.

#### **II.1.2.2.1 Tamisage**

Le tamisage des poudres fait intervenir une série de tamis de plus en plus fins qui sont agités par un mécanisme oscillant. La poudre passe alors au travers des tamis à condition que sa taille et sa forme le lui permettent. Toutes les particules n'étant pas parfaitement sphériques, il peut exister deux particules de même masse, mais de formes très différentes. Supposons que l'une des deux particules soit parfaitement sphérique et l'autre en forme de bâtonnet. La première peut passer au travers d'un tamis, mais l'autre restera bloquée du fait de sa géométrie. Le tamisage permet donc non seulement d'obtenir un tri suivant la masse des particules, mais également suivant leur forme.

#### **II.1.2.2.2 Classification centrifuge**

La classification des poudres se fait au moyen d'un classificateur ; les particules sont séparées par la force centrifuge provoquée par la rotation de la roue de turbo du classificateur. En ajustant la vitesse de rotation de la roue, il est possible de séparer plus ou moins finement les particules de poudre. Avec cette méthode, seule la masse des particules est prise en compte pour le tri. Il n'y a donc pas de critère de forme.

### ***II.1.2.3 Préparation du feedstock***

La préparation du feedstock consiste à mélanger un liant polymère et la poudre métallique ou céramique choisie dans un malaxeur. Les proportions poudre/liant varient suivant la nature et la morphologie de la poudre mise en œuvre.

En général, le taux de poudre dans le feedstock varie entre 50 et 60% en volume (environ 90% en masse) tandis que le liant représente, lui, entre 40 à 50% en volume (environ 10% en masse). Ces proportions sont données à titre indicatif ; le pourcentage retenu pour

l'élaboration du feedstock est celui qui assure un volume de liant suffisant pour garantir une bonne viscosité du mélange (et donc une bonne injectabilité) ainsi qu'un volume de poudre correct permettant une densification satisfaisante de la pièce au moment du frittage.

En effet, le liant n'a que deux rôles, celui de véhiculer la poudre lors de l'étape d'injection et celui d'assurer une bonne tenue de la pièce verte. Afin de répondre à ces pré-requis, le liant est souvent une association de plusieurs polymères thermoplastiques.

Différents systèmes de liants existent et sont devenus des « standards ». Les systèmes à base de polypropylènes, polyéthylènes ou polystyrènes <sup>[6]</sup> auxquels s'ajoutent généralement une cire de paraffine et un plastifiant (polyéthylène glycol). <sup>[41]</sup> sont parmi les plus utilisés à l'heure actuelle.

Cependant ce (ou ces) polymère(s) est (ou sont) souvent complété(s) par des adjuvants, notamment pour améliorer les propriétés du liant et du feedstock final. Typiquement, les adjuvants, comme par exemple l'acide stéarique ou oléique, améliorent la mouillabilité du liant sur la poudre. <sup>[6,42]</sup> D'autres systèmes existent comme le « Catamold » de la société BASF, à base de polyacétal. <sup>[43]</sup>

A ce stade la nécessité d'avoir un mélange parfaitement homogène entre la poudre métallique et le liant est primordiale. En effet, dans le cas contraire, la pièce finale pourrait alors contenir des fissures ou bien se déformer.

#### ***II.1.2.4 Description succincte de l'étape d'injection***

Le moulage par injection plastique est l'étape qui va donner la « pièce verte ». Durant cette étape, le liant est le vecteur de la poudre métallique. La réalisation de l'injection se fait au moyen d'une presse à injecter (voir figure 7) qui permet de réaliser les pièces en grande série. Au moment de l'injection, le moule transmet directement toute sa complexité à la « pièce verte » par réplication de l'empreinte du moule.



***FIGURE 7 : PRESSE A INJECTER HYDRAULIQUE (ECAM LYON)***

De nombreux paramètres gouvernent cette étape, comme la température d'injection, la vitesse d'injection, la pression de maintien, la pression de commutation ou le temps de refroidissement. <sup>[6,44-46]</sup> Cependant d'autres paramètres entrent en jeu comme la rugosité du moule, la position des points d'injection ou bien la force d'éjection ou l'angle de dépouille. <sup>[47,48]</sup>

Tous ces paramètres sont à choisir judicieusement pour que le liant s'écoule bien sans se dégrader et qu'aucune hétérogénéité ou ségrégation ne soit introduite dans la pièce. Lorsqu'il y a ségrégation, le feedstock n'agit plus comme une seule phase mais comme deux phases distinctes c'est-à-dire d'un côté les poudres métalliques et de l'autre le liant qui perd alors son rôle de vecteur des poudres. Cela entraîne évidemment des problèmes (retrait inhomogène, etc...) qui s'accroissent d'autant plus que l'on avance dans les étapes du procédé.

### ***II.1.2.5 Présentation de l'étape de déliantage***

Le but de l'étape de déliantage est de retirer le liant polymère afin d'obtenir une pièce purement métallique. <sup>[49]</sup> Le liant n'est en effet qu'un vecteur lors de l'injection et est non désiré dans la pièce finale. Cependant il faut en laisser une infime partie afin de maintenir la cohésion des grains de poudre et donc de la pièce avant frittage.

Il existe deux voies de déliantage <sup>[6]</sup> : thermique ou chimique. Il n'est pas rare que pour déliantiser une pièce, ces deux moyens soient mis en œuvre.

Dans le cas d'un déliantage thermique la pièce verte est chauffée dans une étuve jusqu'à atteindre une température d'environ 200 à 300°C avec une rampe de montée en température très lente. Cette montée se fait généralement sous une atmosphère contrôlée car suivant les cas, elle peut avoir des conséquences sur le temps de déliantage ou les caractéristiques finales du composant (densité, teneur en carbone/oxygène,...). <sup>[50-52]</sup> En effet, lors du déliantage de pièces MIM, il est souvent préférable d'utiliser une atmosphère neutre voire légèrement réductrice pour éviter d'oxyder certaines poudres. La présence d'oxygène peut aussi modifier certaines réactions chimiques durant la dégradation du liant et peut être recherchée pour certains cas. On pourra également utiliser des vides partiels pour déliantiser les pièces.

Dans le cas d'un déliantage chimique, la pièce verte peut être plongée dans un solvant qui va dissoudre le liant. Les solvants utilisés peuvent être de diverses natures (eau, alcool, hydrocarbures,...). <sup>[53]</sup> Il est également possible de réaliser un déliantage catalytique ; la pièce verte est alors chauffée entre 110 et 140°C et réagit avec un acide concentré que l'on vaporise dans l'enceinte pour dégrader le liant (dépolymérisation). <sup>[42]</sup>

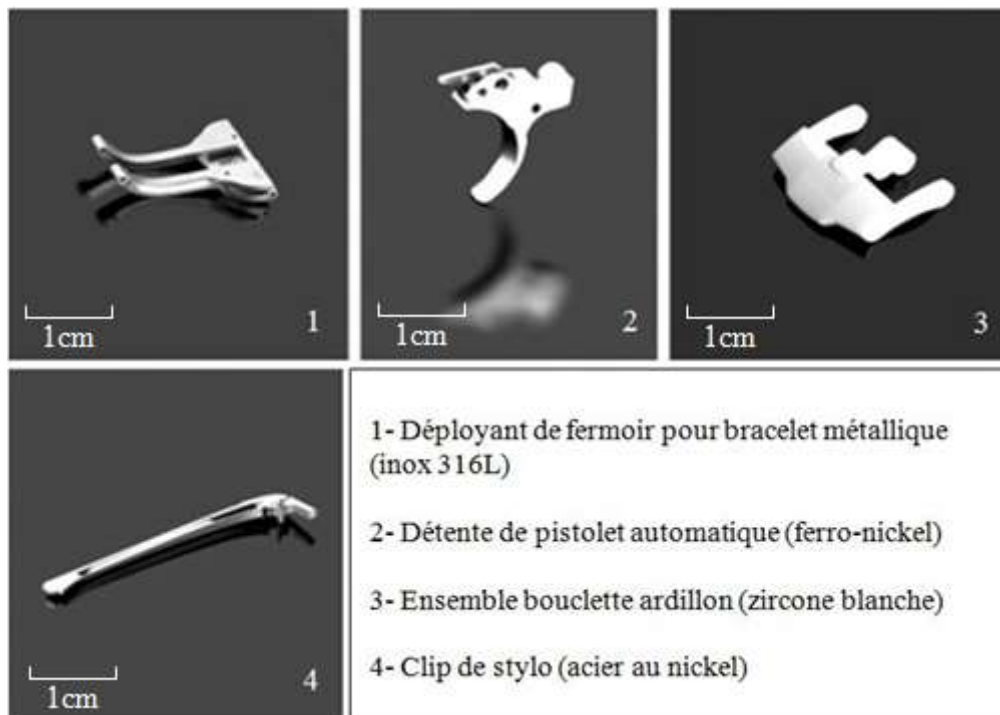
### II.1.2.6 Présentation de l'étape de frittage

Le frittage est la dernière étape du procédé ; les phénomènes physiques mis en jeu seront abordés dans la partie suivante. La pièce déliantée est, lors de cette étape, densifiée jusqu'à atteindre des densités comprises généralement entre 93 et 100% <sup>[7,54]</sup> de la densité théorique, avec des tolérances liées à la taille et à la géométrie de la pièce.

Ce qui caractérise cette étape est le retrait important subi par la pièce (entre 10 et 20%) qu'il faut bien prendre en compte au moment de la fabrication du moule d'injection.

La température est évidemment un paramètre important ; il faut naturellement ne pas dépasser la température de fusion de l'alliage mis en forme. En général les températures utilisées lors de cette étape, sont entre 0,8 et 0,9 fois la température de fusion de la poudre utilisée en K. Cependant la température n'est pas le seul paramètre à prendre en compte ; la nature de l'atmosphère, le temps de maintien et la nature du support sont également des paramètres importants comme nous le verrons plus tard et tous dépendent de la matière utilisée.

Quelques exemples de pièces réalisées en MIM ou CIM sont présentés sur la figure 8 pour illustrer ceci.



**FIGURE 8 : PIÈCES MÉTALLIQUES OU CÉRAMIQUES RÉALISÉES PAR LE PROCÉDE PIM AU SEIN D'ALLIANCE (BESANÇON) <sup>[18]</sup>**

Les matières utilisées pour réaliser les pièces présentées en figure 8 sont toutes différentes ce qui implique que les températures et les cycles de frittage sont différents. Par exemple, pour réaliser l'ensemble bouclette – ardillon en zircone la température de frittage est voisine de 1500°C tandis que pour le fermoir en inox la température est aux alentours de 1200°C. Suivant la nuance d'acier inoxydable, cette température peut varier.

De même, les précautions à prendre pour réaliser une pièce en inox sont très différentes de celles pour réaliser une pièce en céramique. L'atmosphère de frittage devra assurer la désoxydation de la poudre inox afin que le frittage ne soit pas entravé par la barrière ainsi constituée. En revanche, pour la zircone il faudra préparer la poudre via un traitement thermique (séchage) puis passer en frittage pour consolider la pièce.

### **II.1.2.7 Présentation succincte du HIP**

Il est possible que les pièces obtenues après frittage ne soient pas encore conformes à certains critères en ayant une porosité encore trop importante ou bien des caractéristiques mécaniques insuffisantes par exemple. Dans ce cas, il est possible d'ajouter d'autres traitements sur la pièce afin d'obtenir les spécifications requises. Typiquement des traitements thermochimiques peuvent améliorer les propriétés de surface des pièces ou bien un post traitement de type HIP (Hot Isostatic Pressing) peut être réalisé pour parachever leur densification.

Le HIP est très utilisé pour corriger les problèmes de porosité ; le cycle de HIP consiste généralement en une montée en température relativement rapide jusqu'à une température proche des  $0,8 T_f$  en K, tout en combinant l'effet d'une forte pression de gaz. Les phénomènes de diffusion qui seront détaillés dans le paragraphe suivant sont donc réactivés et la forte pression permet d'utiliser la déformation plastique pour éliminer les porosités encore présentes dans les pièces.

## **II.2 Etude plus détaillée de l'étape de frittage**

Dans cette partie, un rappel sur le frittage sera fait de manière à mettre en avant les paramètres importants qui gouvernent ce phénomène. Nous donnerons tout d'abord la définition du frittage ainsi que les relations et les principes de base régissant celui-ci. Nous aborderons les types de frittages en ne détaillant que le « frittage libre » (utilisé dans ce procédé). Les différents mécanismes de transports seront expliqués et enfin un modèle analytique sera explicité.

### **II.2.1 Définition**

Le frittage correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un des constituants. En effet, sous l'action de la température, la matière peut se déplacer et emprunter des chemins de diffusion. Au cours du cycle thermique, la microstructure se met en place via ces transports de matière entre les grains afin de minimiser l'énergie interfaciale du système.

L'énergie interfaciale  $E$  fait intervenir une contribution des interfaces solide-gaz, d'aire  $S_{sg}$  et de tension superficielle  $\gamma_{sg}$  ainsi qu'une contribution des interfaces solide-solide (joints de grains), d'aire  $S_{ss}$  et de tension interfaciale  $\gamma_{ss}$ .  $E$  s'écrit alors suivant l'équation 1 ci-dessous :

$$E = \gamma_{sg} \cdot S_{sg} + \gamma_{ss} \cdot S_{ss} \quad (1)$$



Lorsqu'il y a diminution de l'énergie interfaciale  $E$ , il y a formation de joints de grains par diffusion atomique. En effet, pour donner un ordre de grandeur, les interfaces solide-gaz ont des valeurs  $\gamma_{sg}$  généralement comprises entre 0,1 et 1 J/m<sup>2</sup> tandis que les valeurs  $\gamma_{ss}$  des interfaces solide-solide des joints de grains sont comprises entre 0,01 et 1 J/m<sup>2</sup>.<sup>[55]</sup>

La formation de joints de grains est une première étape ; la deuxième étape correspond à l'élimination de la porosité ce qui réduit également l'énergie globale du système. La diminution d'énergie induite par la diminution de la contribution interfaciale solide-gaz est généralement plus importante que l'augmentation de l'énergie solide-solide. Cette élimination de la porosité se traduit par un retrait dimensionnel par rapport à la pièce non densifiée.<sup>[29,56]</sup>

Appelons  $F$  la force qui appliquée à la surface  $S$  d'un élément de volume  $dV$  de la pièce, annulerait le retrait dimensionnel  $dL$  qu'il subit lors du frittage. En considérant la variation d'énergie interfaciale  $dE$  de cet élément de volume, il est possible d'exprimer l'intensité de la force  $F$ .

$$F dL = dE \rightarrow F = \frac{dE}{dL} \quad (2)$$

La force motrice de frittage s'annule lorsque l'énergie ne varie plus. Ainsi l'état final stable est atteint lorsque l'énergie  $E$  est minimisée à volume constant.

## II.2.2 Relations de base

En fin de frittage, la minimisation de l'énergie interfaciale  $E$  correspond à un compromis entre diminution des interfaces solides-gaz et l'augmentation des interfaces solide-solide. Ce compromis « global » peut être transposé au niveau « local » et notamment aux joints des grains.

En effet, en se plaçant à l'équilibre et en utilisant l'équation de mouillage entre trois interfaces (3), il est possible de déterminer un angle d'équilibre, noté  $\psi_e$ , qui dépend directement du rapport des tensions de surfaces considérées.

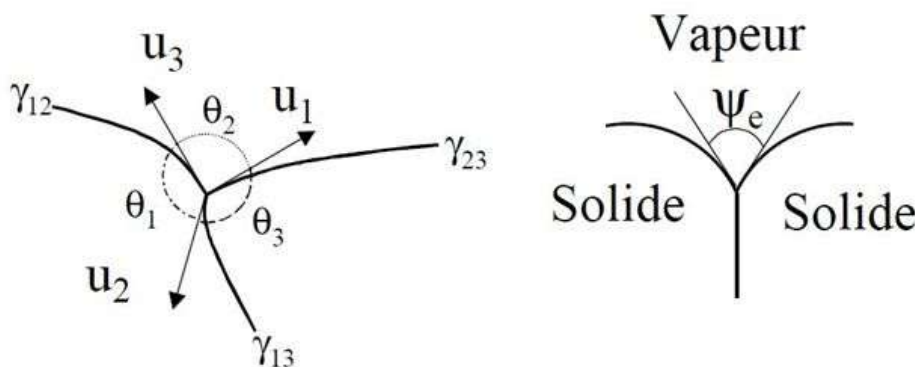


FIGURE 9 : DETERMINATION DE L'ANGLE D'EQUILIBRE A PARTIR DE L'EQUATION DE MOUILLAGE : CAS GENERAL (A GAUCHE) ET DANS LE CAS DE DEUX GRAINS (A DROITE)<sup>[57]</sup>

On se place dans le cas général de trois surfaces, 1, 2 et 3, caractérisées chacune par leur tension de surface  $\gamma_{12}$ ,  $\gamma_{13}$  et  $\gamma_{23}$  ; à l'équilibre la somme vectorielle des tensions de surface est nulle :

$$\gamma_{12} \cdot \vec{u}_3 + \gamma_{13} \cdot \vec{u}_2 + \gamma_{23} \cdot \vec{u}_1 = \vec{0} \quad (3)$$

Par projection sur l'axe perpendiculaire à  $\vec{u}_1$ , nous obtenons :

$$\gamma_{12} \sin(\pi - \theta_3) = \gamma_{13} \sin(\pi - \theta_2) \quad (4)$$

Par permutation circulaire, on écrit alors la relation générale suivante :

$$\gamma_{12} \sin(\theta_3) = \gamma_{13} \sin(\theta_2) = \gamma_{23} \sin(\theta_1) \quad (5)$$

Cette relation 5 est appelée la relation de Smith et permet de déterminer l'angle d'équilibre entre des grains. Supposons deux grains contigus en surface de la pièce. Il n'y a alors que des énergies de type solide-solide et solide-gaz ( $\gamma_{ss}$  et  $\gamma_{sg}$ ) et la relation devient (à l'équilibre) :

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sg} \cos\left(\frac{\psi_e}{2}\right) \quad (6)$$

Connaissant l'angle d'équilibre, il est alors possible de prédire le comportement local des grains suivant si l'angle de mouillage est supérieur, inférieur ou égal à l'angle d'équilibre défini précédemment.

### II.2.3 Différents types de frittages

Il existe deux types de frittage, à savoir le frittage en phase liquide et le frittage en phase solide.

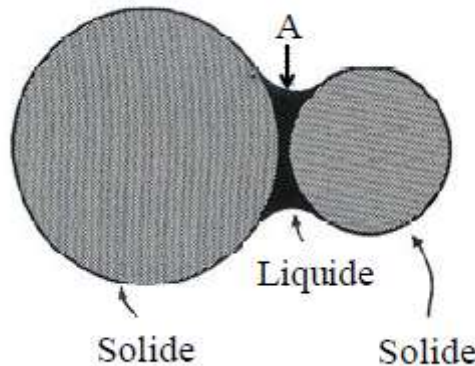


FIGURE 10 : REPRESENTATION D'UN MENISQUE LIQUIDE ENTRE DEUX GRAINS <sup>[58]</sup>



Le frittage en phase liquide est un procédé d'élaboration de matériaux issus de poudres ayant au moins deux constituants distincts. En effet, l'un d'eux va fondre lors du frittage conduisant ainsi à la présence d'une phase liquide.<sup>[59,60]</sup> Cette phase liquide va s'écouler entre les grains du second constituant par capillarité et ainsi assurer la densification de la pièce comme le montre la figure 10 .

Ce frittage est par exemple utilisé lors du frittage de poudres de type carbure de tungstène, où du cobalt est présent et forme la phase liquide durant le frittage.

Durant le frittage en phase solide, il n'y a fusion d'aucun constituant de la poudre <sup>[61-64]</sup>. Au cours de cette étude c'est ce type de frittage que nous avons utilisé, aussi nous allons en détailler les mécanismes plus précisément.

Une autre distinction au niveau du frittage est faite entre le frittage libre et le frittage contraint. Le frittage libre s'emploie lorsqu'une poudre fritte sans qu'aucune sollicitation ne vienne modifier le retrait, contrairement au frittage contraint où le retrait est perturbé par une contrainte d'origine soit interne soit externe. Lorsque l'on veut par exemple fritter des carbures ou nitrures, l'énergie des joints de grains est trop élevée pour qu'un frittage libre permette à lui seul la consolidation de la pièce. L'addition de dopant ou l'ajout d'une charge est alors nécessaire pour provoquer le frittage.<sup>[28]</sup>

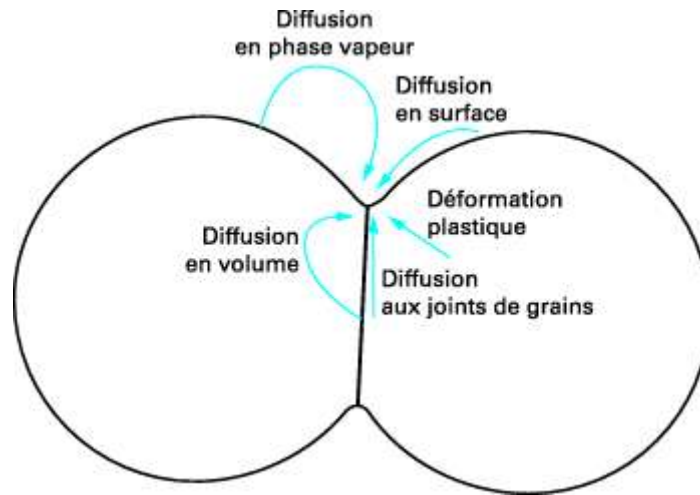
#### **II.2.4 Les mécanismes de transport en phase solide**

Comme nous l'avons dit précédemment, sous l'action de la température, la matière peut se déplacer via différents mécanismes physiques que nous allons rappeler.

En premier lieu, il y a formation de « ponts » entre les grains de poudre. Ces premiers contacts ont plusieurs origines (liaisons chimiques ou forces électrostatiques). Une fois ces premiers contacts établis, il y a diffusion de la matière au niveau de ces ponts, ce qui entraîne le frittage et la densification de la pièce.

Les mécanismes de déplacement des atomes sont multiples (voir figure 11) :

- diffusion en surface,
- diffusion en phase gazeuse à travers les pores (évaporation-condensation),
- diffusion aux joints de grains,
- diffusion en volume,
- déformation plastique.



**FIGURE 11 : LES DIFFERENTS MECANISMES DE TRANSPORT DE MATIERE VERS LES PONTS<sup>[18]</sup>**

Il est important de bien connaître ces mécanismes car ils n'ont pas tous la même influence. En effet la microstructure de la pièce finale est très fortement dépendante du mécanisme prépondérant mis en jeu durant le frittage.

En effet, seuls les mécanismes ayant pour source le joint de grains permettent une densification et une consolidation de la pièce ; la diffusion aux joints de grains et la diffusion en volume lorsqu'elles sont favorisées, permettent à la fois une consolidation du fait de l'augmentation de la taille des joints de grains, mais elles permettent également un rapprochement des centres des sphères et donc la densification de la pièce.

A contrario, les mécanismes de diffusion de surface ne permettent pas un rapprochement des sphères ; il n'y a donc pas de retrait dimensionnel quand ces mécanismes sont favorisés. Il n'y a alors que consolidation de la pièce.

Dans le cas du MIM, les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains seront recherchés afin d'obtenir les meilleures densités de pièce possibles.

## **II.2.5 Modèle analytique**

Depuis le siècle dernier, de nombreux chercheurs ont cherché à modéliser le frittage et ainsi essayé d'établir des lois analytiques permettant de décrire la cinétique de densification, tant à l'échelle du grain que macroscopique.<sup>[65-69]</sup> Cependant de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été introduites à l'époque. Aujourd'hui, le développement de codes de calculs informatiques permet de s'affranchir de certaines de ces hypothèses et de s'approcher au mieux de la réalité du phénomène physique.

Cette partie nous permettra de rappeler les différentes étapes du frittage et de présenter leur cinétique. De là, nous mettrons en évidence les paramètres qui rendent prédominant un mécanisme de transport de matière par rapport aux autres, lors du frittage.

### II.2.5.1 Les différents stades du frittage

#### II.2.5.1.1 Formation et croissance des ponts

Le premier stade du frittage d'une pièce poreuse est la formation de ponts entre les grains de poudre. Cette première étape assure une consolidation de la pièce lui donnant une certaine tenue mécanique.

L'apparition des premiers contacts peut être due à des forces électrostatiques ou à des liaisons chimiques entre les espèces superficielles. Il y a alors formation d'un tore avec deux rayons de courbure, l'un négatif et l'autre positif. La présence de ces différents rayons de courbure induit des gradients de pression qui vont conduire à une diffusion de la matière.

En effet, les rayons de courbures existant à la surface des grains et au niveau des ponts génèrent des contraintes que l'on peut exprimer via la loi de Laplace.

En supposant le cas général de deux phases 1 et 2 séparées par une surface courbe, la loi de Laplace permet d'écrire la différence de pression  $\Delta P$  :

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \quad (7)$$

avec  $\gamma$  est la tension superficielle de l'interface 1-2, et  $r'$  et  $r''$  les rayons de courbure principaux de l'interface.

Si on suppose que les phases 1 et 2 sont séparées par une surface plane, alors la différence de pression est nulle puisque les rayons de courbure  $r'$  et  $r''$  sont infinis :

$$\Delta P = P_1 - P_2 = 0 \quad (8)$$

Dans le cas de deux grains sphériques de même rayon  $r$ , qui seraient soudés par un pont de forme torique, de rayon de courbure  $x$  et  $\alpha$  (voir figure 12), l'excès de pression dans le grain par rapport à une surface plane est donné par :

$$\Delta P_1 = \frac{2\gamma_{sv}}{r} \quad (9)$$

A partir de là, la différence de pression apparaît clairement comme fonction du rayon de courbure. Si l'on raisonne sur la forme des surfaces, cela revient à dire qu'une surface concave place la matière en « tension » tandis qu'une surface convexe la mettra en « compression ». Quel que soit le mécanisme de transport que l'on considèrera, celui-ci sera orienté par ce gradient de pression introduit par les rayons de courbures.

Etant donné que les surfaces extérieures des cous sont en tension, les mécanismes de transports, présentés dans le point 2.4, convergeront préférentiellement vers ceux-ci et cela quelle que soit leur source (centre du joint de grains ou surface des grains).

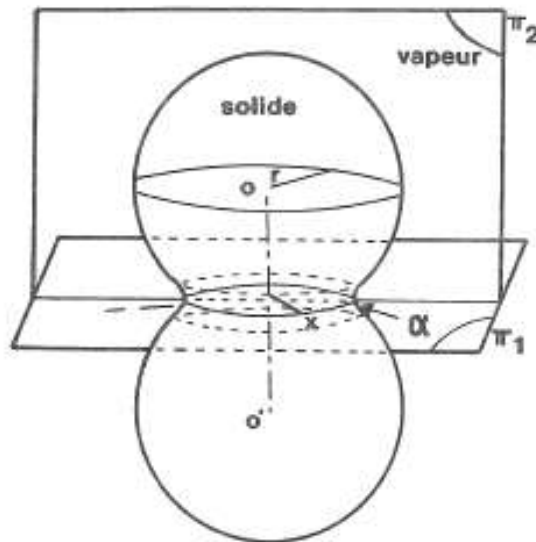


FIGURE 12 : REPRESENTATION DE DEUX GRAINS SPHERIQUES SOUDES PAR UN PONT DE FORME TORIQUE

Ce premier stade du frittage se termine lorsque la courbure est uniforme entre deux joints de grains voisins. En terme de densité, la première étape se termine aux environs d'une densité relative de 60 à 65% ; la pièce présente une certaine tenue mécanique et les pores sont interconnectés et ouverts sur l'extérieur.

#### II.2.5.1.2 Élimination de la porosité ouverte

La deuxième étape du frittage correspond à l'élimination de la porosité ouverte. En effet la pièce est, à la fin de l'étape précédente, semblable à un squelette percée de multiples canaux poreux interconnectés.

La courbure des surfaces est alors déterminée par l'angle d'équilibre défini dans le paragraphe 2.2 et par la configuration au voisinage du pore.

Il est possible de définir une coordinence critique ou nombre de grains voisins critique au-delà de laquelle la surface des grains voisins est convexe. Cela définit une taille de pore critique qui est du même ordre que la taille des grains et qui augmente avec l'angle d'équilibre  $\psi_e$ .

Au-delà d'un certain rapport longueur/rayon , les canaux poreux deviennent instables (instabilité de Rayleigh) et la porosité se ferme.

Durant cette étape la compacité de la pièce augmente fortement tandis que le grossissement des grains reste limité. On admet généralement que cette étape est terminée lorsque la densité relative de la pièce dépasse les 90%.

### II.2.5.1.3 Élimination de la porosité fermée

A ce stade, il n'existe plus qu'une population de pores fermés qui continuent de rétrécir par transfert de matière. Durant cette étape la migration des joints de grains peut alors entraîner une augmentation de la taille des grains voir une séparation des joints de grains et des pores et une augmentation de la taille des pores.

Ce phénomène sera développé dans la partie 2.5.3 croissance des grains. Cette étape est la dernière et prend fin en théorie lorsque la densité de la pièce atteint 100%.

### II.2.5.2 Influence des différents paramètres

Lors du frittage d'un matériau, les différents déplacements de matière se produisent simultanément. Cependant les conditions expérimentales vont faire que l'un des mécanismes pourra être plus rapide que les autres et ainsi réguler l'évolution du frittage.

En considérant deux grains de poudre sphérique de rayon  $r$  et un pont assimilé à un tore de grand rayon  $x$  et de petit rayon  $\alpha$  qui relie les grains de poudre, il est possible d'écrire un taux de transformation  $\frac{x}{r}$  pour chacun des mécanismes de transfert de matière. Pour cela, on considère que  $\frac{x}{r} < 0,3$  ce qui permet d'obtenir trois relations de bases à savoir :

$$\alpha = \frac{x^2}{2r} ; V_p = \frac{\pi x^4}{2r} ; A_p = \frac{\pi^2 x^3}{r} \quad [70,71] \quad (10)$$

avec  $V_p$  et  $A_p$  respectivement le volume du pont et l'aire du pont.

Ces relations sont valables uniquement pour les mécanismes de diffusion superficielle, évaporation-condensation et de diffusion gazeuse.

Pour la diffusion aux joints de grains et la diffusion en volume ces relations diffèrent et deviennent :

$$\alpha = \frac{x^2}{4r} ; V_p = \frac{\pi x^4}{8r} ; A_p = \frac{\pi^2 x^3}{2r} \quad [70] \quad (11)$$

En exprimant ensuite le flux de matière en fonction d'un mécanisme pris séparément, il est possible d'avoir une valeur approximative du taux de transformation fonction de différents paramètres.

Les relations suivantes donnent pour chaque mécanisme la valeur du taux de transformation trouvé par cette méthode.<sup>[56]</sup>

$$\text{Diffusion superficielle : } \left(\frac{x}{r}\right)^7 = \frac{56 D_s \delta_s \gamma_{sv} \Omega}{RT r^4} t \quad (12)$$

$$\text{Evaporation condensation : } \left(\frac{x}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2M(RT)^3}\right)^{0,5} \frac{\gamma_{sv} \Omega^2 P_\infty}{r^2} t \quad (13)$$

$$\text{Diffusion gazeuse : } \left(\frac{x}{r}\right)^5 = \frac{10\pi D_g \gamma_{sv} \Omega^2 P_\infty}{(RT)^2 r^3} t \quad (14)$$

$$\text{Diffusion aux joints de grains : } \left(\frac{x}{r}\right)^6 = \frac{48 D_j \delta_j \gamma_{sv} \Omega}{RT r^4} t \quad (15)$$

$$\text{Diffusion en volume : } \left(\frac{x}{r}\right)^4 = \frac{16 \pi D \gamma_{sv} \Omega}{RT r^3} t \quad (16)$$

avec  $D_s$  le coefficient de diffusion superficiel des atomes,  $D_g$  le coefficient de diffusion en phase gazeuse,  $D_j$  le coefficient de diffusion le long du joint de grain,  $D$  le coefficient de diffusion en volume,  $\delta_s$  l'épaisseur de la couche à travers laquelle diffuse la matière de la surface des grains vers la surface du pont,  $\delta_j$  l'épaisseur de la couche à travers laquelle diffuse la matière du joint de grain vers la surface du pont,  $\gamma_{sv}$  la tension superficielle solide-vapeur,  $\Omega$  le volume molaire (constant) du corps condensé,  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température,  $r$  le rayon du grain considéré,  $t$  le temps,  $M$  la masse molaire du matériau et  $P_\infty$  la pression d'équilibre de vaporisation ou de sublimation du corps considéré à la température  $T$ .

#### II.2.5.2.1 Influence de la granulométrie

Les relations précédentes montrent que le temps mis pour atteindre un certain avancement dépend de la granulométrie pour un mécanisme donné.

En effet supposons deux granulométries différentes  $r_1$  et  $r_2$  ; pour atteindre un même avancement  $Y$  qui peut être représenté à tout moment par le taux de transformation  $\frac{x}{r}$  défini précédemment, les temps  $t_1$  et  $t_2$  seront dans le rapport suivant :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m \quad (17)$$

avec  $m$  fonction du mécanisme prépondérant lors de l'élaboration du pont entre les grains de poudre. Cette loi est aussi connue sous le nom de loi de similitude de Herring<sup>[72]</sup>.

A titre d'exemple, un matériau avec une granulométrie donnée, qui se fritte selon une diffusion en volume jusqu'à un avancement donné en 30 jours, se fritterait jusqu'à un même avancement en un peu moins de 45 min si ses grains étaient dix fois plus petits. On comprend mieux ainsi l'importance de la granulométrie dans un processus de frittage qui trouve son origine dans les effets superficiels.

De plus, en comparant le flux de diffusion superficielle avec le flux de diffusion en volume, il est possible de montrer que le rapport entre les deux flux évolue selon l'inverse de la granulométrie. Ainsi, plus la granulométrie est fine et plus la diffusion superficielle sera favorisée.

#### II.2.5.2.2 Influence de la température

Si l'on considère le même rapport que précédemment, à savoir le flux de diffusion superficielle sur le flux de diffusion volumique, il est possible de l'exprimer en fonction de la température en remplaçant les coefficients de diffusion qui interviennent par leur expression.

Il est possible alors de montrer que le rapport des flux superficiel et volumique est d'autant plus important que la température est basse.

Ce résultat a pour conséquence directe le choix de cycles de température adaptés à la microstructure finale voulue. Si l'on veut obtenir un composant poreux, cela passera par des cycles lents à plus basse température ; en revanche, si le composant final doit présenter une bonne densification, l'utilisation de cycles plus rapides et à plus haute température sera privilégiée. <sup>[73,74]</sup>

Cependant les cycles doivent tenir compte en premier lieu du départ du liant dans le cas du procédé MIM, mais aussi des caractéristiques du matériau et donc de la dimension de la pièce.

#### II.2.5.2.3 influence du temps

En considérant une granulométrie fixée et le rapport du flux de diffusion superficielle sur le flux de diffusion volumique précédent, il advient que ce rapport sera d'autant plus grand que le temps ou l'avancement sera faible.

Au cours du temps, l'avancement du frittage va croître et le rapport entre le flux superficiel et le flux volumique va diminuer. Cela veut donc dire que le flux superficiel est favorisé au début du frittage.

On peut donc conclure que tout frittage commence par de la diffusion superficielle qui permet l'élaboration des ponts et ensuite peuvent intervenir les mécanismes de densification à savoir la diffusion en volume et la diffusion aux joints des grains.

Grâce à ce résultat il a été possible de construire des cartes de frittage sur lesquelles sont données les zones de prédominance des différents mécanismes qui y contribuent. <sup>[75]</sup>

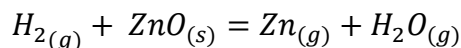
#### II.2.5.2.4 influence de l'atmosphère

L'atmosphère de frittage peut avoir une grande importance en amplifiant certains phénomènes notamment d'évaporation-condensation. Le frittage de certaines céramiques peut se trouver catalysé ou au contraire empêché suivant la nature de l'atmosphère.

Dans le cas de poudres métalliques, une atmosphère réductrice permet à la fois d'éliminer les oxydes présents à la surface des grains et de protéger ceux-ci d'une oxydation ultérieure. La présence d'oxyde à la surface gêne en effet la formation de joints de grains et donc par voie de conséquence le frittage. Il est aussi possible de maîtriser la concentration d'un élément en ajustant la teneur de cet élément dans la phase gazeuse. Par exemple, la teneur en carbone des aciers est généralement fixée par la pression partielle des oxydes de carbone de l'atmosphère ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ).<sup>[76]</sup>

La pression de gaz totale a également un rôle important en fin de frittage. En effet si les atomes de la phase gazeuse ne sont pas solubles dans la phase solide, le gaz se retrouve piégé à l'intérieur des pores fermés. Lorsque ceux-ci rétrécissent la pression du gaz dans les pores augmente ; il est alors possible de montrer que plus la pression totale de gaz est faible plus le rayon des pores résiduels sera faible. C'est pourquoi il est souvent plus avantageux de travailler sous vide si l'on cherche à éliminer la porosité fermée en fin de frittage.

A titre d'exemple, ZnO fritté sous une atmosphère de  $\text{H}_2$  ne se densifie pas. Les grains et les pores grossissent énormément du fait d'une réaction entre  $\text{H}_2$  et ZnO<sup>[77]</sup> :



Des observations similaires peuvent se faire sur d'autres matériaux comme  $\text{TiO}_2$  ou encore  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  frittés sous une atmosphère composée de vapeur d'acide ( $\text{HCl}$ ).<sup>[78]</sup> A l'inverse, la vapeur d'eau peut avoir un rôle de catalyseur pour le transport superficiel, en particulier pour  $\text{MgO}$  et  $\text{TiO}_2$  dont les mécanismes de grossissement dépendent fortement de la pression partielle d' $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[79,80]</sup>. Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) catalyse quant à lui le grossissement de  $\text{CaO}$ <sup>[81]</sup>.

#### II.2.5.3 Croissance des grains

La densification est généralement accompagnée par une croissance des grains. Etudions tout d'abord le cas d'un polycristal dense, nous verrons par la suite le cas d'un matériau poreux.

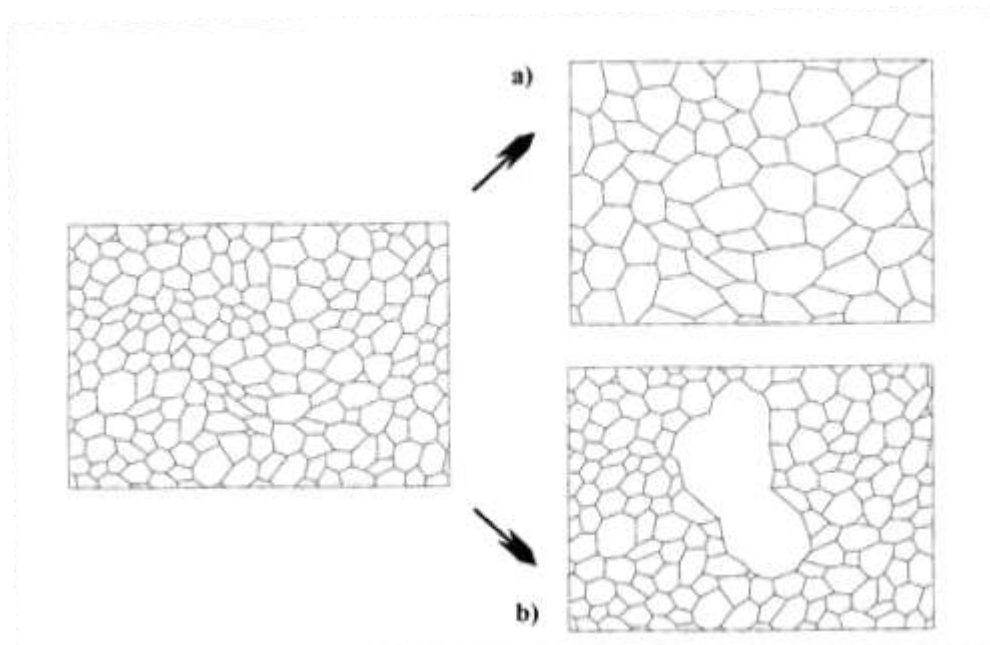
En considérant un « petit grain » entièrement entouré par des grains plus « gros » , celui-ci aura une forme convexe. D'après l'équation de Laplace (7), vue précédemment, la matière dans ce « petit » grain se retrouve donc en compression, tandis que, la matière en proche surface des gros grains qui l'entourent, est elle en tension. En considérant ce gradient de pression, un flux de matière partant du « petit » grain jusqu'aux « gros » grains va s'établir, ce qui entraînera la croissance des gros grains au dépend du petit grain.



Si l'on considère des petits grains entourant un grain plus gros, la surface de celui-ci sera également en tension ce qui mènera également à la croissance de ce grain. En moyenne il y a donc un grossissement des grains les plus gros au détriment des plus petits.

Il est possible de relier la force motrice de croissance à la taille des grains en utilisant l'approche de type « champ moyen ». Dans une distribution de grains de taille identique on peut, en faisant évoluer les joints de grains, arriver à montrer que la distribution de taille des grains évoluera vers une forme stationnaire<sup>[82]</sup> ; on parle de croissance normale des grains car toutes les microstructures à des temps différents sont homothétiques. (voir figure 13a)

Cependant on montre expérimentalement que la croissance des grains peut-être anormale dans certains cas.<sup>[83]</sup> Quelques gros grains grossissent bien plus que prévu ce qui élargit la distribution de taille de grain (voir figure 13b). Les causes de ce grossissement anormal peuvent être multiples. Par exemple cela peut-être dû à l'ajout de dopant ou à des inclusions qui localement placent certaines zones en compression favorisant le frittage localement.



**FIGURE 13 : EXEMPLE DE CROISSANCE DE GRAINS A) NORMALE ET B) ANORMALE** <sup>[28]</sup>

Dans le cas d'une pièce avant frittage poreuse d'autres effets apparaissent. Tout d'abord, la poudre de départ est généralement composée de grains de poudre de taille variable. De ce fait, les joints de grains qui se créeront entre deux grains de tailles différentes, présenteront une certaine courbure.

Cette courbure implique nécessairement la mise en compression de la matière du côté du petit grain et la mise en tension de celle du côté du gros grain. Comme expliqué précédemment ce gradient de contrainte devrait provoquer la diffusion de la matière du petit vers le gros grain.

Cependant ce déplacement impliquerait aussi une augmentation de l'aire du joint de grains ce qui n'est pas favorable énergiquement. Cela correspond à une énergie d'activation que doit surmonter le système pour déplacer ses joints de grains.<sup>[84-86]</sup>

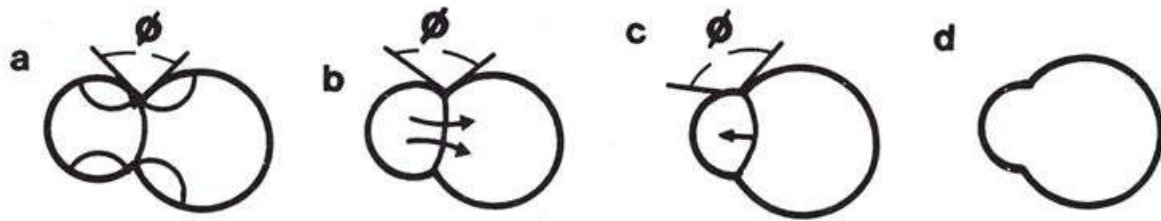


FIGURE 14 : GROSSISSEMENT DES GRAINS PAR DEPLACEMENT DES JOINTS DE GRAINS LORS DE L'ELABORATION DES PONTS ; A) SITUATION INITIALE DEFAVORABLE B) DIFFUSION VOLUMIQUE OU GAZEUSE C) DEPLACEMENT DU JOINT DE GRAINS APRES REDISTRIBUTION DE LA MATIERE D) SITUATION FINALE FAVORABLE <sup>[56]</sup>

En fait après l'élaboration du pont, il y a diffusion superficielle ou transport gazeux du petit vers le gros grain, voire une diffusion volumique au joint de grains. Ces processus permettent de modifier la morphologie du système dans un sens où le déplacement du joint de grains sera énergiquement favorable, cela tout en conservant l'angle de contact à sa valeur d'équilibre. (voir figure 14)

Comme la barrière d'activation a disparu, le joint de grains peut alors se déplacer vers son centre de courbure. Les grains et les pores grossissent alors dans le même rapport et la microstructure obtenue devient un réseau en chaîne très poreux. Cette évolution conduit en fait à un changement d'échelle de la microstructure. Ces réarrangements peuvent également entraîner des grossissements de grains anormaux. (voir figure 15)

Il y a également existence d'un couplage entre densification et croissance granulaire. En effet, la croissance des grains au cours du frittage est gênée par la présence des pores qui freinent le déplacement des joints de grains. Réciproquement la migration des joints de grains modifie l'évolution de la porosité et a donc une incidence sur la densification.

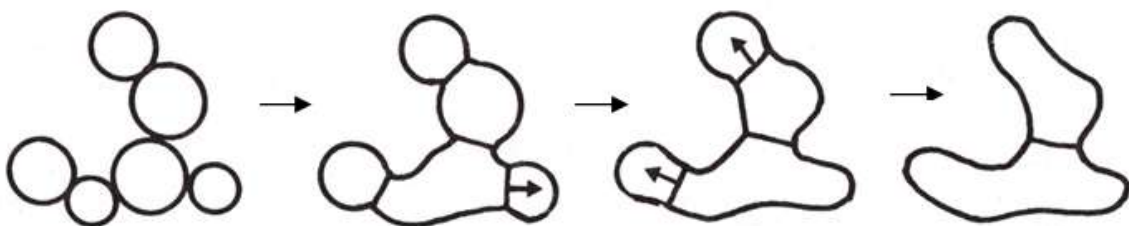
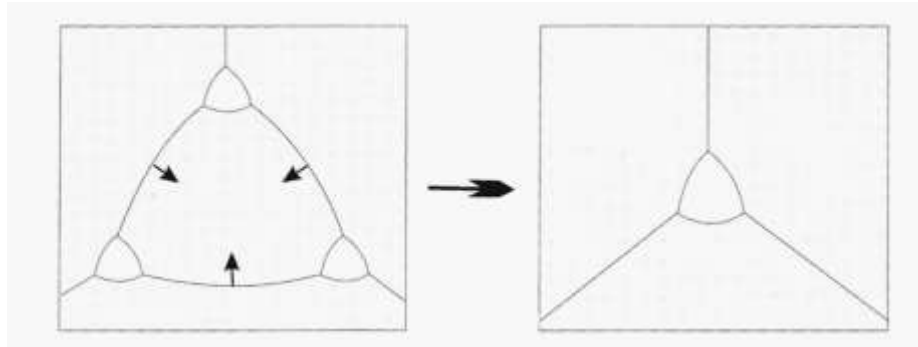


FIGURE 15 : STRUCTURE EN CHAINE RESULTANT DU GROSSISSEMENT DE GRAINS EN DEBUT DE FRITTAGE <sup>[56]</sup>

En fin de frittage, l'élimination des petits grains au profit des plus gros entraîne la coalescence des pores fermés qui sont attachés aux joints de grains. Tant que les pores restent

attachés aux joints de grains, la croissance granulaire est ralentie mais reste normale. La forme de la distribution de taille évolue peu. (voir figure 16)



**FIGURE 16 : COALESCENCE DES PORES PAR MIGRATION DES JOINTS DE GRAINS** <sup>[28]</sup>

En supposant que le nombre de pores reste sensiblement constant, le nombre de pores par unité de volume  $N_V$  et la taille moyenne  $t_m$  des pores peuvent être reliés à la taille moyenne  $R$  des grains et à la densité relative  $D$  : <sup>[28]</sup>

$$N_V \approx \frac{1}{R^3} \Rightarrow t_m \approx (1 - D)^{1/3} R \quad (18)$$

Le nombre de pores diminue donc, mais leur taille peut augmenter ou diminuer selon le rapport entre la vitesse de densification et celle de croissance des grains.

Si la vitesse de densification est négligeable par rapport à celle de croissance des grains, alors la taille de pores augmente linéairement avec la taille de grains. L'évolution microstructurale va donc dépendre de la cinétique relative des différents mécanismes de transfert de matière dans le matériau.

Considérons un joint de grains avec  $N_A$  pores fermés attachés par unité de surface. Lorsqu'un tel joint se déplace, les pores se déforment. La tension superficielle exerce alors une force de traînage  $F_T$  sur les joints de grains.

Parallèlement la déformation des pores induit des transferts de matières qui tendent à faire déplacer le pore avec le joint. Un régime stationnaire est atteint lorsque la vitesse de migration du joint  $v_j$  est égale à la vitesse de déplacement des pores  $v_p$ . Ces vitesses s'expriment comme suit :

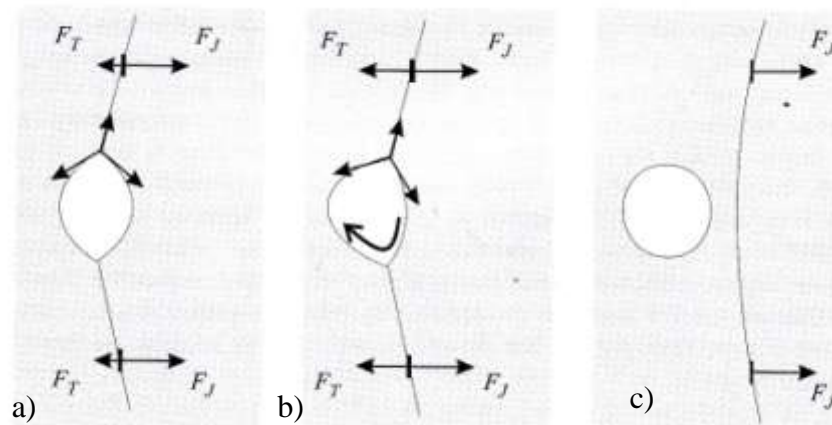
$$v_j = M_j(F_j - N_A F_T) \quad \text{et} \quad v_p = M_p F_T \quad (19)$$

où  $M_j$  est la mobilité intrinsèque des joints de grains et  $F_j$  la force motrice pour la migration des joints de grains.  $M_p$  est la mobilité des pores et varie selon le mécanisme de transfert de matière mis en jeu. Cette mobilité des pores diminue lorsque la taille des pores augmente. On peut alors identifier trois cas différents (voir figure 17).

Le premier est celui où la mobilité des pores est très grande ; ils ne se déforment quasiment pas lorsque le joint de grains se déplace. La force de traînage est alors nulle ce qui

implique que la croissance des grains est alors contrôlée par la cinétique de migration des joints de grain.

Au contraire, si la mobilité des pores est faible, la force de traînage devient alors importante et dans ce deuxième cas, la croissance des grains est alors gouvernée par les transferts de matière de l'avant vers l'arrière du pore. On parle de contrôle par les pores.



**FIGURE 17 : DIFFERENTS CAS LIMITES DE TRAINAGE DES PORES ; A) CONTROLE PAR LES JOINTS DE GRAINS ; B) CONTROLE PAR LES PORES ; C) SEPARATION (CROISSANCE ANORMALE) <sup>[28]</sup>**

Enfin le dernier cas limite correspond au cas où la vitesse de migration des joints de grain est plus grande que la vitesse de déplacement des pores. Dans ce cas les transferts de matière ne sont pas suffisamment rapides pour assurer l'égalité des vitesses ce qui implique une séparation entre les pores et les joints de grain. Lorsque cette condition d'égalité des vitesses n'est plus remplie, les joints de grain peuvent se déplacer « librement » sans être freinés par la force de traînage. Le grain autour duquel cette condition est réalisée pourra grossir indéfiniment, avec une vitesse de croissance bien plus élevée que celle des autres grains.

La séparation des pores et des joints de grains est donc une autre cause possible d'un grossissement anormal des grains.

Dans la pratique, la densification est favorisée si la croissance de grains reste faible. Il existe des diagrammes taille de pore-taille de grain où l'on peut représenter les différents cas limites pour un mécanisme donné et même reporter la trajectoire du frittage.

En général, en tout début de frittage, les grains sont tous entourés de pores et la force de traînage est très importante. La croissance des grains est relativement faible (à l'exception des effets de distribution de grains exposés précédemment). Lorsque les pores se ferment (3<sup>ème</sup> stade du frittage) on se retrouve dans le cas où il y a de nombreux pores assez gros attachés aux joints de grains. La force de traînage est alors toujours importante et la croissance des grains faible. Cependant au cours de ce dernier stade, la porosité va diminuer, les pores rétrécissent, voire disparaissent, et la force de traînage diminue elle aussi par voie de

conséquence. Ainsi, plus la densification progresse et plus la croissance des grains sera rapide qui à son tour, entraînera une croissance des pores par coalescence.

On peut alors se retrouver dans des conditions où la mobilité des pores est faible et où la force qu'ils exercent sur le joint de grains est faible également. Les pores peuvent alors se séparer des joints de grains occasionnant une croissance anormale des grains et un ralentissement de la densification en général. En effet lorsque le pore se sépare du joint de grains, les mécanismes de transfert de matière des joints de grains vers le pore ne peuvent plus avoir lieu. Seuls les mécanismes de diffusion en volume peuvent donc poursuivre la densification.

L'obtention de la densité théorique par frittage naturel passe donc par une parfaite maîtrise de l'évolution microstructurale, de manière à pouvoir éliminer la porosité avant que les joints de grains aient pu grossir suffisamment.

## **II.3 Conclusion**

Le procédé MIM permet la réalisation de pièces complexes, en minimisant les reprises d'usinage et en garantissant des tolérances très fines. L'emploi d'un tel procédé pour des pièces très complexes et de petite taille dans de nombreux domaines d'application, permet de réaliser des économies substantielles. Certaines étapes de ce procédé sont néanmoins délicates et nécessitent une parfaite maîtrise afin de ne pas introduire de défaut dans la pièce.

L'opération de frittage d'une pièce réalisée en MIM fait partie de ces étapes complexes. Du fait du procédé MIM, cette pièce introduit des contraintes supplémentaires (notamment l'élimination du liant avant frittage) au moment du frittage rendant la maîtrise des nombreux paramètres (température, temps, rampe, atmosphère, ...) cruciale. Mais nous allons voir dans la partie suivante que le matériau que l'on fritte peut lui aussi introduire certaines contraintes.

### **III. Matériaux étudiés et techniques expérimentales**

Dans ce chapitre, les matériaux employés ainsi que les techniques utilisées seront décrits et explicités. Tout d'abord nous nous intéresserons aux matériaux, à savoir l'or pur ainsi que l'alliage d'or 18 carats utilisé au cours de l'étude ; nous rappellerons quelques unes de ses propriétés physico-chimiques, ainsi que les moyens de mise en forme usités. Puis, nous détaillerons les méthodes employées pour l'élaboration, la préparation et la caractérisation des échantillons, les moyens d'observation utilisés et les différentes analyses réalisées sur ces derniers.

### III.1 L'or 18 carats

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux principales propriétés de l'or pur ainsi qu'aux moyens de mises en forme usuels. Ensuite, l'alliage d'or 18 carats utilisé sera présenté et les avantages de la mise en forme par le procédé MIM de cet alliage seront explicités.

#### III.1.1 L'or

L'or a été découvert il y a environ 7000 ans, ce qui fait de lui le deuxième métal connu par l'homme après le cuivre. Le plus vieil objet en or mis au jour dans la nécropole de Varna (en Bulgarie actuelle) aurait été confectionné au milieu du Vème millénaire avant J-C (la date exacte reste encore incertaine).<sup>[87]</sup>

Depuis cette époque, l'or, seul métal que l'on trouve à l'état natif (voir figure 18), a toujours fasciné pour des raisons différentes selon les époques. Souvent associé à la religion et apanage des puissants dans les temps anciens, l'or est aujourd'hui recherché principalement pour ses qualités excellentes en terme de malléabilité, de résistance à la corrosion, de conductivité électrique, mais aussi pour sa couleur jaune unique très prisée notamment dans les domaines de la bijouterie et de l'orfèvrerie.



FIGURE 18 : OR NATIF



### III.1.1.1 Propriétés physico-chimiques

L'or, de symbole Au et de numéro atomique 79, fait partie des métaux de transition et plus spécifiquement de la catégorie des métaux précieux tout comme le platine, l'iridium, le rhodium, le palladium et l'argent. Il possède 117 isotopes différents mais un seul complètement stable ( $A=197$ ) qui se trouve à l'état naturel.<sup>[88]</sup> Le tableau 1 rappelle quelques unes des principales propriétés physico-chimiques de l'or.

Propriétés physico-chimiques de l'or	
Masse volumique (à 293K)	19,320 g·cm <sup>-3</sup>
Dureté	20HV
Température de fusion	1 064,43 °C
Température d'ébullition	2 856 °C
Énergie de fusion	12,55 kJ·mol <sup>-1</sup>
Énergie de vaporisation	324 kJ·mol <sup>-1</sup> (1 atm, 2 856 °C)
Volume molaire	10,19×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Pression de vapeur (à 1337K)	0,000237 Pa
Chaleur massique (à 300K)	128 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (1atm)
Conductivité électrique (à 293K)	45,2×10 <sup>-6</sup> S·m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique (à 300K)	317 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Raies d'émission	
1 <sup>ère</sup> :	9,23 eV
2 <sup>ème</sup> :	20,52 eV
Structure cristalline	cubiques faces centrées ; a=0,40783nm
Masse atomique	196,9665g/mol
Etats d'oxydation	1, 3, 5 et 7
Configuration électronique	[Xe] 4f14 5d10 6s1
Module d'élasticité	78GPa
Potentiels standards	
E <sub>0</sub> Au/Au <sup>+</sup>	1,68 V
E <sub>0</sub> Au/Au <sup>3+</sup>	1,40 V

TABLEAU 1 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'OR PUR <sup>[89-91]</sup>

En dehors de sa couleur jaune, l'or est recherché aussi pour ses excellentes capacités électriques (troisième meilleur conducteur derrière l'argent et le cuivre) mais aussi pour ses propriétés mécaniques (malléabilité exceptionnelle) et chimiques. En effet, l'or a la capacité de résister à quasiment tous les acides (même à chaud) excepté l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique) seule capable de l'attaquer en dehors des solutions de type cyanures.<sup>[92]</sup>

### **III.1.1.2 Moyens de mise en forme classiques**

L'or est aujourd'hui mis en forme par battage, laminage, électrodéposition, forge, fonderie (moulage en cire perdue). Ces procédés permettent actuellement de répondre à toutes les demandes faites par l'industrie au prix parfois de reprises d'usinage. Le choix de la méthode de mise en forme de l'or est fait suivant l'application finale visée.<sup>[91]</sup>

Par exemple pour réaliser des dorures, l'or sera principalement mis en forme par battage si l'on veut obtenir de fines feuilles d'or (Dômes de l'Hôtel des Invalides à Paris, cadres dorés, ...). Si l'on veut obtenir des fils (service de table,...) on utilisera alors l'étirage. Un gramme d'or mis en forme par battage peut développer jusqu'à 1m<sup>2</sup> de surface ; ce même gramme d'or peut, par étirage, former un fil de 3km de long.<sup>[1]</sup>

En revanche pour des applications de type orfèvrerie et bijouterie, l'or est principalement mis en forme par moulage en cire perdue, pour obtenir (par exemple) des bagues ou des petites pièces au plus près des cotes.

Nous ne présenterons que brièvement ces différentes méthodes de mises en forme.

#### **III.1.1.2.1 La fonderie**

Cette technique est un procédé courant de mise en forme des métaux. Il consiste à couler un métal ou plus généralement un alliage dans un moule permettant de reproduire une préforme ou une pièce donnée.

Le métal ou l'alliage est d'abord porté au-delà de son point de fusion de manière à pouvoir assurer une bonne coulée. Les alliages les plus connus mis en forme par cette technique sont les alliages d'aluminium, de cuivre (bronzes,...) et la fonte. Cependant cette technique est utilisée à plus petite échelle pour réaliser des pièces en alliage d'or.

En effet les alliages utilisés en bijouterie et orfèvrerie présentent d'excellentes propriétés de coulabilité. La fonderie en elle-même réalise essentiellement des lingots ; la méthode dite de fonderie en cire perdue est quant à elle, la méthode retenue pour réaliser des pièces plus précises.

Le moulage en cire perdue est un moyen de répliquer un grand nombre de pièces assez complexes. Le principe est très proche de la fonderie classique mais la différence la plus notable se fait au niveau du moule. En effet des modèles très précis de la pièce sont réalisés en cire. Ces modèles sont alors généralement assemblés en « grappes » comme le montre la figure 19. Ces grappes en cire sont alors recouvertes de matériau réfractaire (généralement à base de silice) afin de créer le moule lui-même. La grappe est alors chauffée pour faire fondre la cire et ne laisser que le moule.

Le métal en fusion peut alors être versé dans le moule pour donner naissance aux pièces. Le moule est ensuite éliminé par vibration ou grenailage. Les pièces sont ensuite tronçonnées et envoyées pour réaliser des opérations de finition et de contrôle dimensionnel.



FIGURE 19 : EXEMPLE D'UNE GRAPPE DE PIÈCES EN OR RÉALISÉES EN MOULAGE EN CIRE PERDUE (PARTIE DE BAGUE « ROSE DIOR BAGUETTE » À GAUCHE) ET DEGRAPPAGE (À DROITE)<sup>[93]</sup>

### III.1.1.2.2 Le laminage

Le laminage est un procédé de mise en forme par déformation plastique. Il est utilisé, en général, pour réduire l'épaisseur d'un matériau ou pour produire des profilés. Cette transformation est obtenue par le passage du matériau à l'intérieur d'un laminoir. Ce laminoir est le plus souvent constitué de deux cylindres tournant dans des sens opposés qui viennent écraser le matériau lors de son passage et ainsi réduire son épaisseur (voir figure 20). Certains laminoirs font parfois intervenir plus de cylindres, notamment lors de l'obtention de profilés. Dans le cadre de l'or, le laminage est avant tout utilisé pour réduire l'épaisseur d'un lingot.

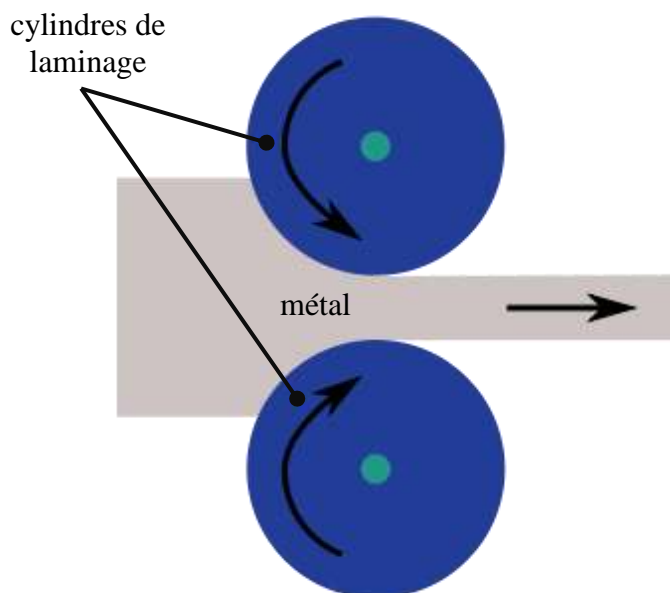


FIGURE 20 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN LAMINOIR

### III.1.1.2.3 Le battage

Cette méthode est aussi appelée orbattage ; cette technique permet via l'utilisation de marteaux métalliques de réduire l'or en feuilles très fines. L'or utilisé par le batteur est généralement un alliage d'or de 980 millièmes. Les 20 derniers millièmes sont partagés entre du cuivre qui permet de durcir légèrement le métal et de l'argent qui ramène l'alliage à la couleur jaune originelle.

L'or est d'abord coulé en lingots de quelques centaines de grammes et laminé comme expliqué précédemment, pour obtenir un ruban. Ensuite un premier battage au marteau mécanique est effectué pour former les premières feuilles. Elles sont ensuite découpées et rebattues pour obtenir l'épaisseur et la taille désirée.

A titre d'information, il ne reste aujourd'hui qu'une seule manufacture en France et une cinquantaine dans le monde.<sup>[94]</sup>

### III.1.1.2.4 L'électrodéposition

Cette technique n'a pas pour but d'obtenir des pièces massives mais de réaliser des revêtements sur des objets divers. Le procédé d'électrodéposition s'effectue en plusieurs étapes. Les pièces sont d'abord nettoyées par une série de bains de dégraissage et décapage (chimique, électrolytique ou ultrasons). Les pièces sont ensuite plongées dans les divers bains de traitement.

Une fois placée dans un bain contenant le sel métallique en solution, la pièce à recouvrir par électrodéposition est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité. L'autre pôle est relié à une électrode constituée par le métal à déposer. Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique.

En dehors de l'or, les métaux les plus fréquemment utilisés pour l'électrodéposition sont l'étain, le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb, le nickel et le zinc.<sup>[95]</sup> L'électrodéposition est souvent utilisée pour réaliser des plaquages où dorures là où il n'est pas possible d'utiliser des feuilles d'or.

## III.1.2 L'alliage d'or 18 carats jaune

En bijouterie, l'unité de mesure appelée « carat » supplante les unités de masse standards. Un carat équivaut à  $\frac{1}{24}$ ème de la masse totale d'un alliage. Un or 24 carats est donc un or pur.

Cependant l'or est rarement utilisé comme tel ; l'or se retrouve le plus souvent sous forme d'alliage, le plus utilisé et le plus connu étant l'or 18 carats jaune. Cette nuance est généralement composée pour 75% en masse d'or, 12,5% en masse de cuivre et 12,5% en masse d'argent, bien que certains joailliers s'écartent légèrement de ces « standards ».

En effet, l'or peut prendre de nombreuses teintes suivant les quantités des éléments d'addition comme le montre la figure 21. La grande variété de teintes de l'or permet ainsi aux joailliers de proposer non seulement des designs innovants, mais également un choix de couleurs très large.

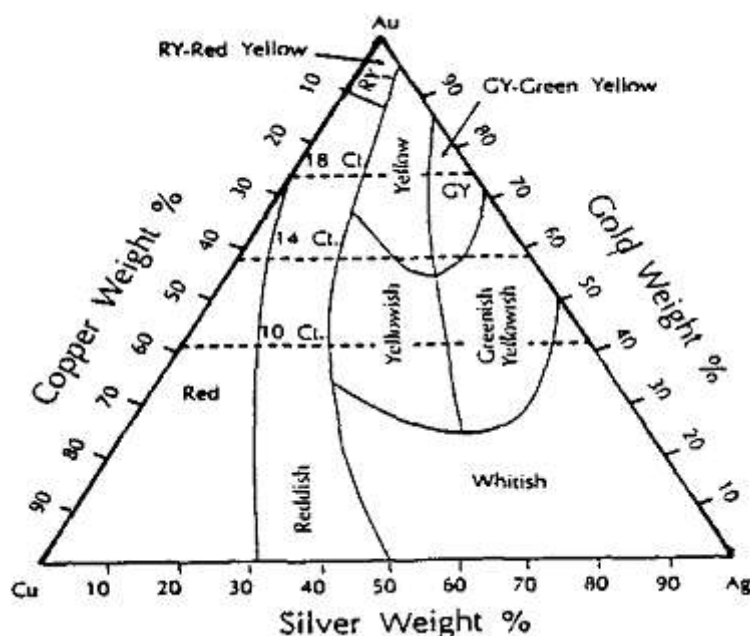


FIGURE 21 : RELATION ENTRE LA COULEUR ET LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE D'OR <sup>[96]</sup>

Par exemple, un or rose de 18 carats est constitué de 75% d'or, 5% d'argent et 20% de cuivre (% donnés en masse) alors qu'un or blanc (ou gris) voit souvent s'ajouter en plus de l'argent et du cuivre, du palladium ou du rhodium ; le nickel était autrefois utilisé pour confectionner de l'or blanc mais est aujourd'hui interdit car source d'allergies cutanées. <sup>[97]</sup>

Les couleurs d'alliage d'or sont normalisées (Norme ISO 8654 :1987) via une échelle allant de 0N (blanchâtre) à 5N (rougeâtre). L'or utilisé dans cette étude est la nuance 3N (jaune), qui est la plus utilisée en bijouterie et joaillerie .

L'addition de cuivre (12,5%) et d'argent (12,5%) afin d'obtenir un or à 18 carats modifie les propriétés de l'or et notamment sa densité qui n'est plus que de  $15,45\text{g/cm}^3$  et sa température de fusion qui diminue à  $891^\circ\text{C}$ . <sup>[98]</sup>

### III.1.3 L'or et le MIM

Le moulage par injection de métal présente de nombreux avantages. Les pièces réalisées par MIM présentent des densités très bonnes (supérieures à 98%) avec une microstructure souvent bien meilleure et des propriétés isotropes que l'on ne retrouve pas forcément avec des procédés de métallurgie des poudres plus classiques comme la compaction.

Le MIM autorise également la réalisation de pièces dont la géométrie est très complexe (queues d'aronde, fentes, dégagements, surfaces incurvées,...), avec des détails pouvant être très fins et cela en réduisant très fortement (voire en supprimant) d'éventuelles opérations d'usinage sur la pièce, ce qui réduit d'autant le coût final.

En effet les usinages secondaires entraînent souvent de nombreuses pertes « matière » qui sont ici fortement diminuées, voire inexistantes.

Le MIM offre également l'avantage de repenser certains systèmes ; grâce à la capacité du MIM à obtenir des pièces très complexes, il existe des cas où une pièce MIM remplace parfois un assemblage de plusieurs pièces. C'est le point fort du MIM car ainsi, plus la pièce est complexe et plus il sera rentable de la faire par cette technologie. Les économies réalisées alors peuvent varier de 25 à 70% par rapport à d'autres moyens de mise en forme (usinage, moulage en cire perdue, forgeage, compression frittage, etc....).

Depuis la crise économique de 2008, l'or est devenu une valeur refuge pour les marchés mondiaux ; cela a accentué encore plus son côté onéreux comme matière première. Depuis le 20 avril 2011, l'or a atteint des prix très importants en franchissant le seuil historique de 1500 dollars américains l'once. Au 1<sup>er</sup> février 2012, l'once d'or dépasse les 1700 dollars, ce qui rend excessivement élevés les coûts en matière première.

Ainsi la capacité d'obtenir une pièce près des cotes évite de trop importants enlèvements de matière (comme en usinage). Il est également important d'avoir un taux de rebut plus faible afin d'éviter de mettre en forme des pièces ne répondant pas aux critères voulus.

Le recyclage de l'or est également facilité grâce au principe du procédé MIM. En effet, le feedstock qui n'a pas servi peut être facilement rebroyé et réinjecté pour réaliser d'autres pièces. En usinage ou en fonderie, il faut d'abord récupérer les copeaux de matière, les masselottes ou les pièces défectueuses, puis les refondre et reconditionner l'or. Le recyclage est donc possible mais beaucoup plus onéreux d'autant qu'il nécessite souvent un nouvel affinage et un contrôle chimique pour vérifier que l'or n'a pas été pollué par d'autres éléments étrangers.<sup>[99]</sup>

Le frittage de l'or est relativement délicat. En effet, dans le chapitre précédent, nous avons vu que plusieurs paramètres importants régissaient le frittage et les étapes de celui-ci.

En premier lieu, la distribution granulométrique de la poudre utilisée, qui s'étend de quelques microns à environ 20 $\mu$ m, peut localement créer un frittage à des températures plus basses que celles initialement prévues du fait de l'effet de la différence de granulométrie. Il en résulte une première difficulté pour déliantier complètement la pièce avant que le frittage ne débute et ne piège des résidus de liant à l'intérieur. C'est pourquoi un contrôle au microscope électronique à balayage (MEB) ainsi qu'une microanalyse X ont été effectués afin de vérifier que le cycle de déliantage n'amorce pas le frittage des pièces et qu'il permet d'éliminer effectivement l'ensemble du liant.

De plus, concernant la température du palier de frittage, elle doit être suffisamment élevée pour permettre la densification de la pièce mais sans introduire un grossissement des grains trop important. En effet il n'y a pas de traitement thermique permettant d'affiner la



taille des grains dans un alliage d'or. Seul l'ajout d'éléments d'addition tels que le bore, le cobalt, le ruthénium ou l'iridium très utilisés en fonderie car ils multiplient les sites de germination <sup>[100]</sup> ou bien par déformation plastique à froid suivie d'un recuit qui entraînera une recristallisation de l'alliage <sup>[101]</sup> et évitera ainsi un grossissement trop important des grains.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la rampe de montée en température pendant le frittage est également un paramètre important puisqu'elle gouverne l'apparition de certains mécanismes de transfert de matière. Une rampe de montée en frittage faible favorisera une diffusion superficielle et une simple consolidation de la pièce. A l'inverse, une rampe de montée en frittage « rapide » permettra aux mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains d'apparaître plus rapidement et ainsi de conditionner un meilleur retrait et donc une meilleure densification de la pièce.

C'est pourquoi nous nous intéresserons à l'étude de ce paramètre afin d'optimiser au mieux le cycle de frittage. En effet il faudra être capable d'imposer une rampe suffisamment rapide pour amorcer les transferts de matières provoquant une densification mais après que l'ensemble du liant ait été retiré.

A notre connaissance, seules quelques rares entreprises se sont lancées sur ce projet d'utiliser la technologie MIM pour réaliser des pièces en or 18 carats, à savoir la HJE Company, Inc. basée à Glen Falls (New York, Etats-Unis) et C. HAFNER Gold and Silver Refining Company basée à Pforzheim (Allemagne).

Des communications ont été réalisées mais elles restent rares. <sup>[102-104]</sup> La plupart des résultats ne sont d'ailleurs pas publiés soit car ils ne permettent pas d'atteindre les objectifs fixés, soit parce qu'ils sont tenus secrets du fait des coûts très élevés des différents essais. En revanche en termes d'obtention des poudres de métaux précieux il existe de plus nombreuses publications car celles-ci peuvent être utilisées dans des domaines beaucoup plus vastes, comme en pâtes à braser, dans le domaine dentaire <sup>[105]</sup>, dans le domaine du prototypage rapide <sup>[106]</sup>, etc....

#### **III.1.4 Les poudres mises en œuvre**

Les poudres utilisées lors de cette étude sont des poudres atomisées au gaz (azote). Elles ont été produites à partir d'un alliage d'or 18 carats.

La première poudre utilisée est une poudre dite « classifiée ». Elle a été triée avec un classificateur permettant de séparer les particules suivant leur masse. En supposant que tous les grains sont parfaitement sphériques, la masse d'une particule définit entièrement son diamètre. Cependant après observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) il a été montré que les grains de poudre classifiée ne sont pas tous complètement sphériques. (voir figure 22)



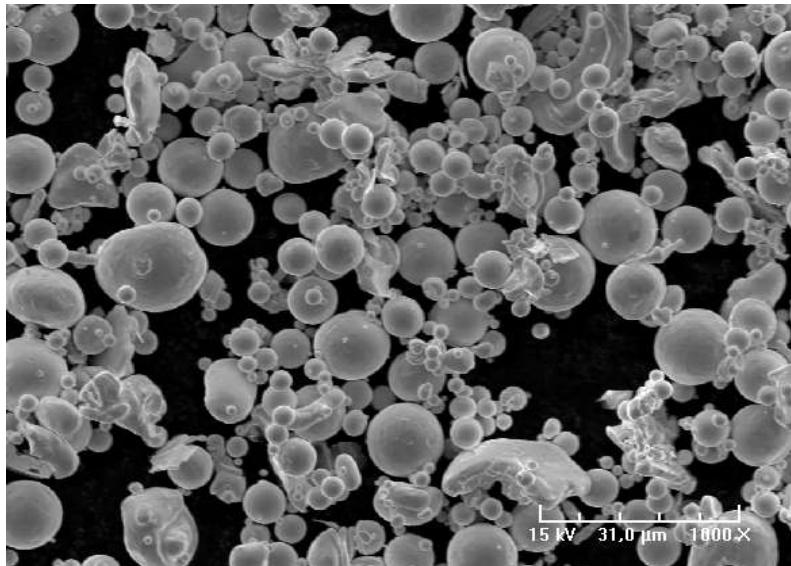


FIGURE 22 : POUDRE CLASSIFIEE UTILISEE DANS L'ETUDE

En revanche, la seconde poudre utilisée a été « tamisée ». La poudre est donc passée au travers de tamis dont les tailles sont de plus en plus fines (entre 125 et 22μm). Avec ce mode de tri, il y a un critère de masse de la poudre qui peut définir sa taille, mais également une homogénéisation de la forme de la poudre. En effet les particules de poudre tamisées sont sensiblement toutes sphériques, excepté pour les plus fines.

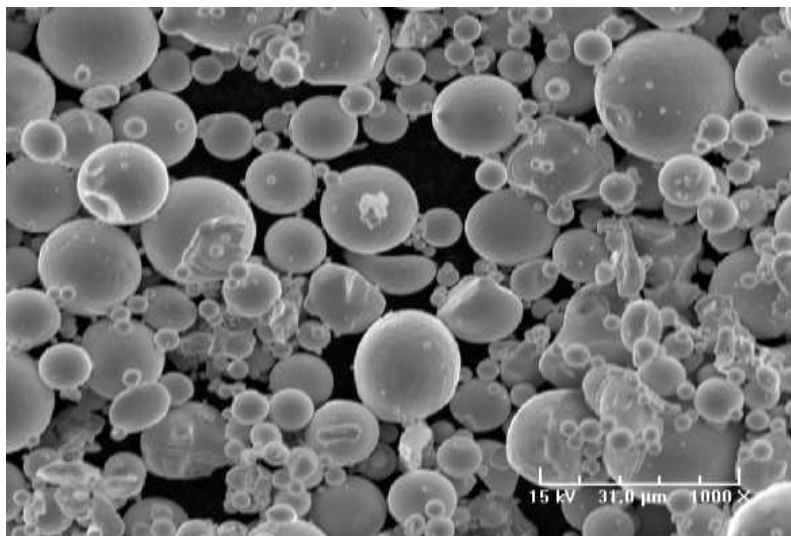


FIGURE 23 : POUDRE TAMISEE UTILISEE DANS L'ETUDE

Les figures 22 et 23 illustrent cette différence entre les deux poudres. On remarque qu'il n'existe pas de particules de taille supérieure à 20 μm ayant une forme non sphérique dans le cas de la poudre tamisée. Leurs granulométries sont cependant très proches comme l'attestent les résultats obtenus et reportés en Annexe 1 et le tableau 2 ci-après.

Quelque soit le type de poudre considéré, ces dernières ne présentent aucune traces de pollution particulières à l'état initial comme l'atteste la microanalyse en Annexe 2 et 3.

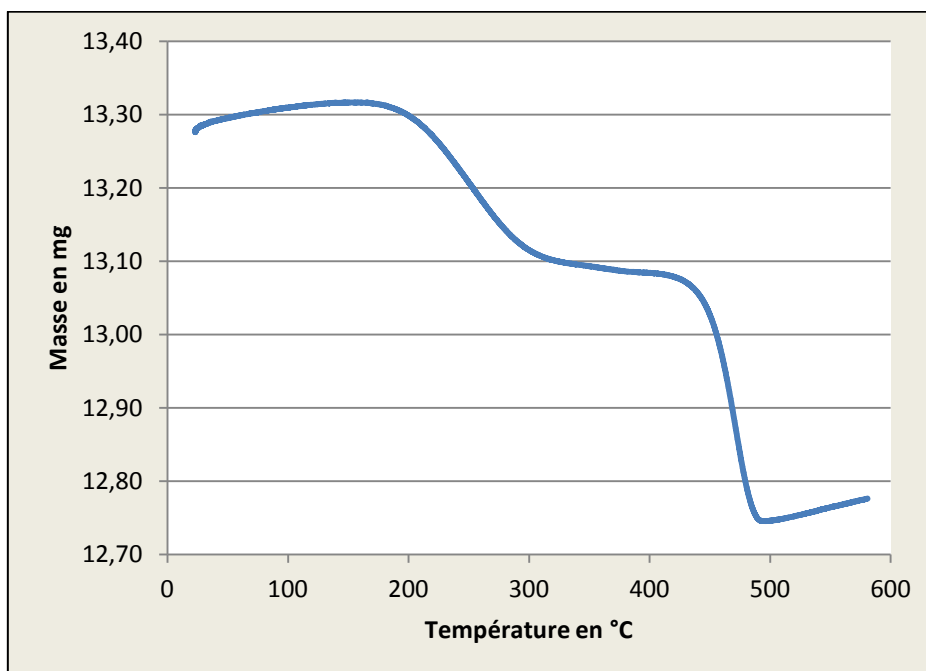
Type de poudre	Classifiée 20 $\mu\text{m}$	Tamisée 20 $\mu\text{m}$
$d_{10}$	4 $\mu\text{m}$	4 $\mu\text{m}$
$d_{50}$	9,5 $\mu\text{m}$	9,5 $\mu\text{m}$
$d_{90}$	16 $\mu\text{m}$	16 $\mu\text{m}$

**TABLEAU 2 : CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES DES DEUX POUDRES UTILISEES DANS CETTE ETUDE**

### III.2 Le feedstock utilisé

Le feedstock utilisé durant cette étude est un feedstock commercial réalisé par la société Parmaco dont la composition précise n'a pas été communiquée. Cependant, une analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de suivre l'évolution de sa masse en fonction de la température ; le résultat est présenté dans la figure 24. Cette ATG a été réalisée avec une rampe de montée en température de 10°C/min et sous un flux d'azote de 150 ml/min.

Il apparaît clairement deux pertes de matière distinctes qui correspondent à la dégradation d'au moins deux polymères ; le premier s'élimine entre 200°C et 300°C (ce qui ressemble à une cire) et le deuxième entre 430 et 490°C (ce qui ressemble à du HDPE). Le gain de masse observé à la fin de l'essai correspond à l'oxydation de l'échantillon. En effet l'ATG est réalisée sous un flux d'azote industriel. Il reste donc de l'oxygène qui vient former une gangue d'oxyde avec l'élément le plus oxydable de l'alliage, le cuivre lorsque la température augmente.



**FIGURE 24 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DU FEEDSTOCK PARMACO**

On remarque donc que ces deux composants ne se dégradent ni à la même vitesse ni à la même température. Le premier polymère qui se dégrade entre 200 et 300°C s'élimine relativement lentement par rapport au second. Le cycle de déliantage sera donc examiné à la lumière de ces premières observations.

### III.3 Cycle de déliantage-frittage appliqué au mélange Parmaco

Avec le feedstock commercial, la société « Parmaco » préconise également un cycle de déliantage-frittage complet. Ce dernier assure normalement le déliantage total de la pièce et permet son frittage en obtenant les caractéristiques voulues. Nous allons voir en détail chaque partie de ce cycle afin d'en saisir le rôle, ce qui va nous permettre d'identifier les éventuelles modifications à introduire afin d'optimiser les caractéristiques des pièces.

#### III.3.1 Présentation de la première partie du cycle : Déliantage par solvation

La première étape pour déliantiser les pièces injectées se fait par solvation. Les pièces vertes sont immergées dans un récipient contenant un solvant (hexane) chauffé à 42°C dans une étuve ventilée. Comme le montre la figure 25, cette première étape dure un minimum de 8h et permet de retirer un des polymères constituant le liant. A ce stade, la perte de masse théorique attendue et qui correspond à 50% du liant retiré, est de 2,7%. Après déliantage, les pièces ont été pesées et toutes ont perdues au moins 2,65% de leur masse ce qui est conforme aux attentes.

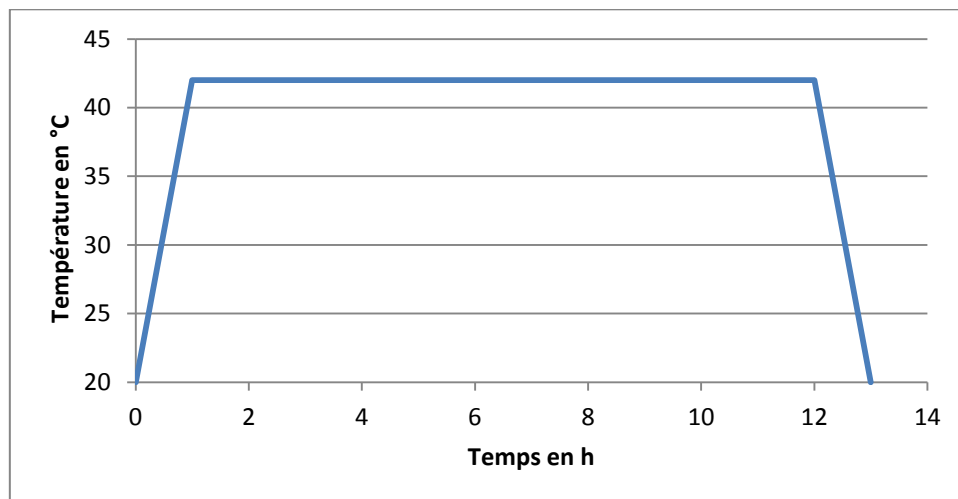
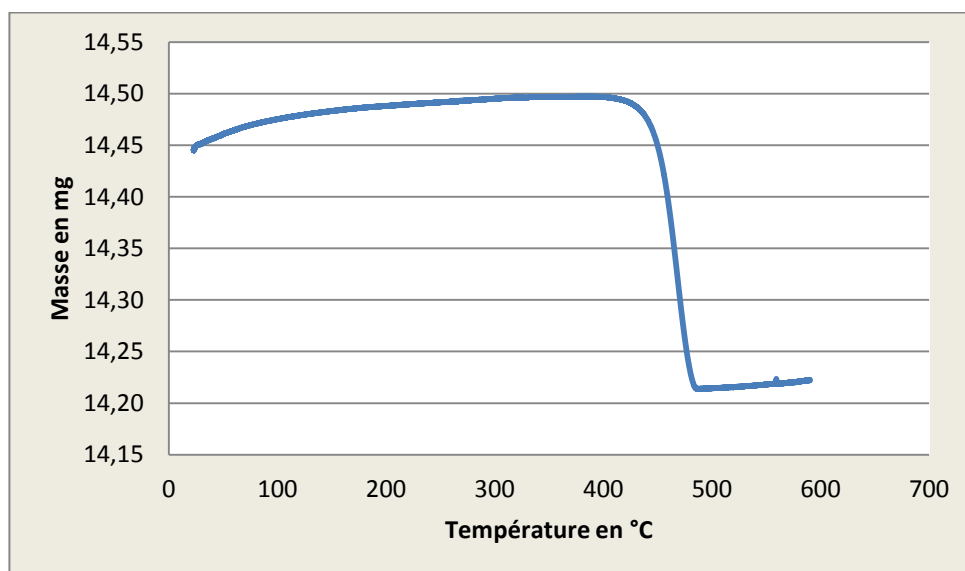


FIGURE 25 : SCHEMA DU CYCLE DE DELIANTAGE CHIMIQUE APPLIQUE AU MELANGE PARMACO

Cette première étape permet de créer le réseau de pores qui permettra, lors du déliantage thermique suivant, l'élimination du liant par voie gazeuse. Si ce réseau n'est pas réalisé, la dégradation thermique du liant pourrait laisser des résidus carbonés à l'intérieur de la pièce qu'il serait très difficile d'enlever étant donnée la faible solubilité du carbone dans l'or. <sup>[107]</sup>

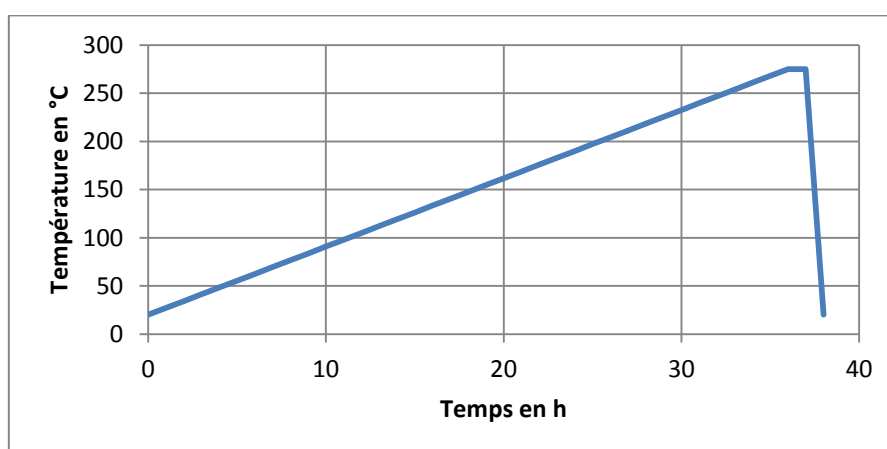
Comme le montre la figure 26 ci-après, le polymère retiré lors de la première étape de déliantage est celui avec la plus basse température de dégradation. On note là encore une augmentation faible mais constante de la masse en fin d'analyse. Cette prise de masse est due comme nous l'avons dit à une oxydation de l'échantillon et cela malgré le flux de gaz protecteur (diazote) qui le balaye dans l'enceinte du four. L'atg a été réalisée avec les mêmes paramètres que précédemment à savoir une rampe de montée en température de 10°C/min et un flux d'azote de 150 ml/min.



**FIGURE 26 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DU FEEDSTOCK PARMACO APRES LA PREMIERE ETAPE DE DELIANTAGE PAR SOLVATATION**

### III.3.2 Présentation de la seconde partie du cycle : Déliantage thermique

Le déliantage thermique permet en théorie de retirer les 50% de liant restant. En pratique, cette étape n'enlèvera pas la totalité du liant résiduel de manière à laisser une certaine tenue mécanique à la pièce. Ainsi elle pourra être manipulée et placée dans le four de frittage sans risque d'effondrement.



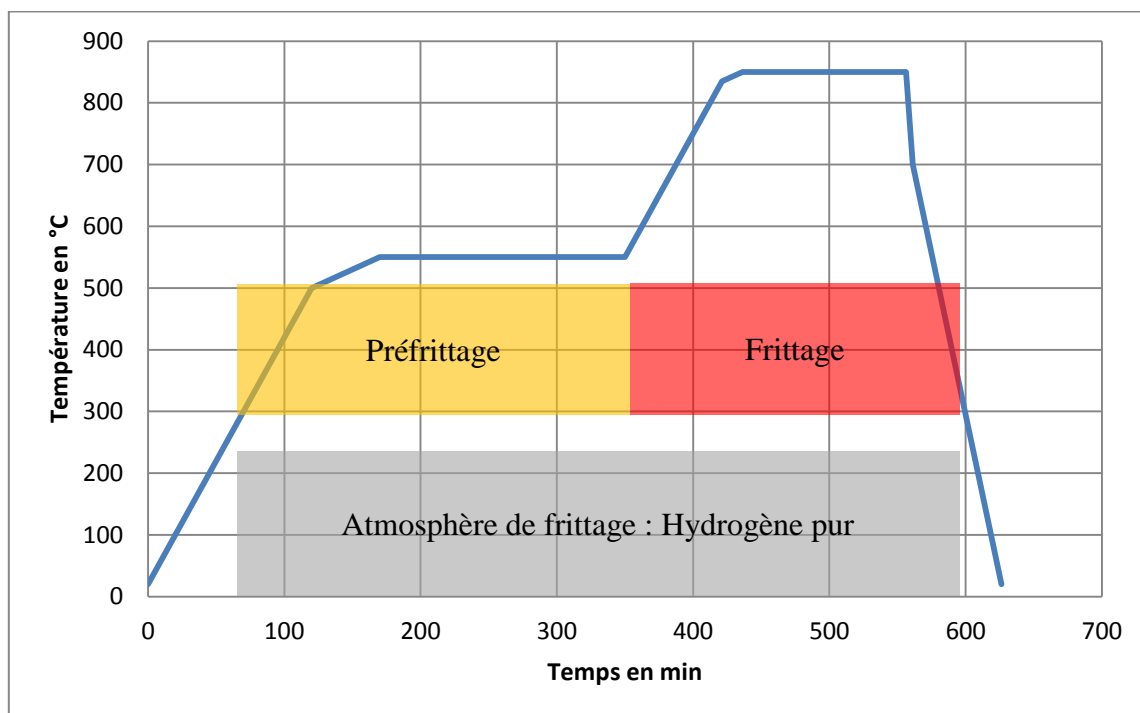
**FIGURE 27 : SCHEMA DU CYCLE DE DELIANTAGE THERMIQUE APPLIQUE AU MELANGE PARMACO**

Le déliantage thermique est réalisé dans une étuve ventilée. Les pièces sont placées à l'intérieur et sont progressivement chauffées jusqu'à 275°C sous air. La rampe de montée en température de l'ambiante à 275°C dure 36 h (soit 0,12°C/min). Les pièces sont alors maintenues 1 h à la température maximale avant d'être retirées de l'étuve (voir figure 27).

Si l'on se réfère aux analyses thermogravimétriques précédentes (figures 24 et 26), la température de 275°C est théoriquement insuffisante pour provoquer la destruction du liant. Il est donc évident que l'oxydation intervient. En effet, après pesée des pièces, et malgré l'oxydation constatée sur celles-ci (voir Annexe 4), on relève une perte de masse d'environ 2% et plus aucune trace de liant sur les grains de poudre. La présence d'oxygène dans l'atmosphère permet donc de délianger à une température moins élevée que celle énoncée auparavant comme le confirme l'ATG (en Annexe 5) réalisé après déliantage thermique.

### III.3.3 Présentation du cycle de frittage

Le cycle de frittage se décompose en fait en deux sous-étapes. Tout d'abord, le pré-frittage permet d'éliminer les derniers résidus de liant et de réduire l'oxyde de cuivre formé durant le déliantage thermique. Ensuite, le frittage à proprement parler permet d'assurer la consolidation de la pièce et d'obtenir un résultat conforme aux différents critères du cahier des charges.



**FIGURE 28 : SCHEMA DU CYCLE DE FRITTAGE INITIAL APPLIQUE AU MELANGE PARMACO**

Nous allons développer ci-dessous les deux étapes illustrées sur la figure 28.

### **III.3.3.1 Pré-frittage**

Le préfrittage préconisé par la société PARMACO consiste en une rampe de montée en température de 4°C/min jusqu'à 500°C puis une montée jusqu'à 550°C à 1°C/min et un palier de 3 h à cette même température.

Ce préfrittage permet d'éliminer les restes de liant avant de démarrer le frittage final. En effet, le déliantage n'étant pas complet de manière à laisser une certaine tenue mécanique à la pièce pour sa manipulation, il faut donc l'achever. Pour cela, la rampe de montée en température doit être suffisamment lente pour permettre aux derniers résidus de liant de se décomposer et de s'éliminer en s'échappant via le réseau de pores avant que ceux-ci ne se referment sous l'effet des différents transferts de matière.

Le préfrittage doit également permettre de réduire tous les oxydes formés au moment du déliantage thermique précédent, y compris ceux à l'intérieur de la pièce. En effet une gangue d'oxyde de cuivre entoure les grains de poudre après le déliantage thermique. Or les oxydes (comme d'ailleurs les carbures) sont connus pour leur capacité à ralentir voire bloquer les phénomènes de diffusion. De fait, ils sont parfois utilisés comme inhibiteurs de croissance granulaire.<sup>[108-111]</sup> Dans notre cas conserver une gangue d'oxyde autour des grains n'est pas admissible car cela pourrait entraîner des défauts à l'intérieur même de la pièce.

Afin d'assurer un frittage homogène et de garantir les propriétés finales de la pièce, il est donc nécessaire d'éliminer cet oxyde. De fait, tout le cycle de frittage se déroule sous un flux d'hydrogène (83 ml/s) qui permet en tant que réducteur, d'éliminer toute trace d'oxydation.

### **III.3.3.2 Frittage**

Le frittage, quant à lui, permet la consolidation et la densification de la pièce. Là encore il se déroule sous le même flux d'hydrogène de manière à éviter une post oxydation des pièces. La température de 850°C est relativement haute de manière à favoriser la densification et donc les phénomènes de transfert de matière, du type diffusion aux joints de grains et diffusion en volume par rapport aux phénomènes de diffusion superficielle.

Cette température relativement élevée a toutefois pour conséquence néfaste un possible grossissement des grains plus important. Nous avons vu précédemment qu'il sera difficile de contrôler la taille des grains par l'ajout d'inhibiteurs « classiques » utilisés plus souvent en fonderie. Le cobalt et les métaux précieux du type iridium sont connus pour ralentir la croissance granulaire dans les alliages d'or.<sup>[112-115]</sup>

La rampe de montée est, quant à elle, de 4°C/min au départ (et 1°C/min au voisinage du palier de frittage de manière à éviter des surchauffes locales qui pourraient faire fondre les pièces). Cette rampe doit être suffisamment rapide pour permettre la densification grâce à l'activation des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grains.

Le palier de frittage est maintenu pendant 2h. Il doit être suffisamment long pour permettre la densification complète de la pièce comme expliqué précédemment. La porosité est éliminée progressivement jusqu'à approcher de la densité théorique. Cependant l'élimination de la porosité entraîne également un autre phénomène, celui de la croissance granulaire. En effet, plus la pièce restera longtemps à haute température et plus les grains auront tendance à grossir. Or, dans notre cas, il est nécessaire d'obtenir une taille de grains assez faible, de l'ordre de 50µm à 100µm maximum. Il est donc important de ne pas laisser la pièce trop longtemps à ces températures, d'autant qu'aucun traitement thermique ultérieur ne permettra une recristallisation et un affinement du grain.

Les poudres ont également leur importance ici, car il a été montré que la granulométrie a une influence non négligeable sur le frittage. Des réarrangements peuvent apparaître au moment du frittage. Lorsque les particules de poudre ne sont pas sphériques il est possible, selon leur taille, qu'elles perturbent l'empilement des grains de poudre voisins, entraînant potentiellement une diminution du nombre de contacts entre les grains de poudre. Cela induit un frittage plus compliqué et plus long si l'on veut s'approcher de la densité théorique.

### III.4 Première approche

#### III.4.1 Rappel de la problématique

Comme nous l'avons déjà indiqué, ce travail a pour origine une demande formulée par l'industrie du luxe et plus particulièrement l'horlogerie, la joaillerie et la bijouterie. Elle doit permettre de produire des pièces qui auront principalement une fonction esthétique, via la technologie MIM appliquée à l'or 18 carats.



**FIGURE 29 : EXEMPLE D'EFFET PEAU D'ORANGE A LA SURFACE D'UN ANNEAU**

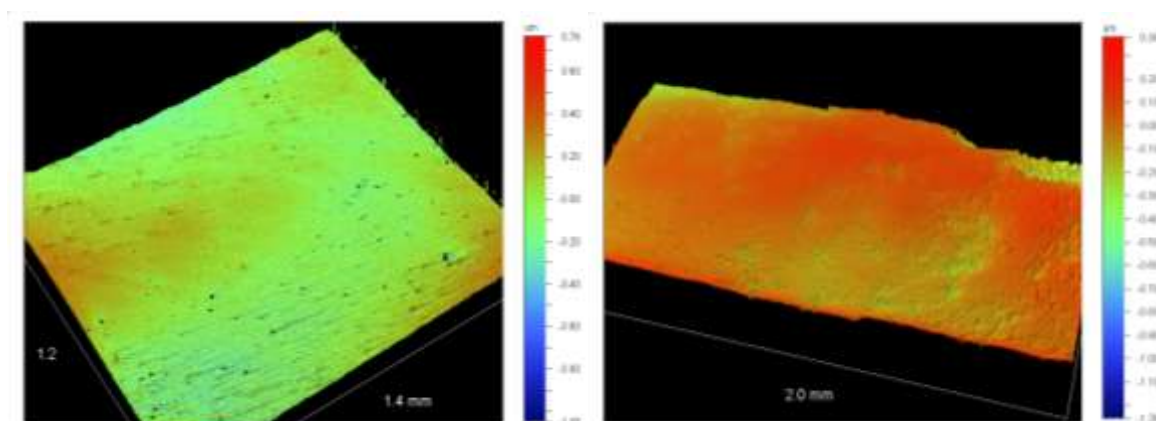


Rappelons que, pour répondre aux demandes de ces domaines, les pièces doivent être dans un matériau noble, qui soit polissable ( finition miroir) ; le matériau doit également être non corrodable et amagnétique. De plus, depuis la découverte de l'existence d'allergies, le matériau devra être conforme aux normes régissant les teneurs en nickel.<sup>[1]</sup> En tant que matière, l'or jaune 18 carats répond parfaitement à ces critères. Cependant la production via le procédé MIM implique d'apporter une attention toute particulière à la polissabilité des pièces.

Dans un premier temps, il sera nécessaire d'assurer une taille de grains homogène et fine (environ 50µm). En effet, les pièces présentent un effet « peau d'orange » lorsque la taille des grains est trop importante ce qui rend l'aspect de la pièce floue et granuleuse. La figure 29 montre un exemple de l'aspect produit.

Nous avons cherché à vérifier s'il existait véritablement un relief sur les échantillons présentant ce défaut au moyen d'un profilomètre optique.

Deux pastilles de poudre faites en or et frittées de manière à ce que l'une présente majoritairement une population de gros grains tandis que l'autre présente essentiellement des petits grains, ont été étudiées via cette méthode. Seule la pastille constituée de gros grains présente un effet peau d'orange. Or, bien qu'à l'œil l'impression d'un aspect granuleux voire « bosselé » soit présent, il ne semble pas y avoir de réelle différence en termes de rugosité entre les deux pièces comme l'attestent les profils réalisés et présentés dans les figures 30.



**FIGURE 30 : PROFIL DE RUGOSITE D'UNE PASTILLE PRESENTANT DES GROS GRAINS (A DROITE) ET DES PETITS GRAINS (A GAUCHE)**

Etat de surface après polissage	Pastille présentant des gros grains (800µm et +)	Pastille présentant des petits grains (30 à 100µm)
Ra (rugosité arithmétique) (+/- 0,05nm)	88,12nm	64,38nm
Rq (rugosité quadratique) (+/-0,05 nm)	111,87nm	90,11nm

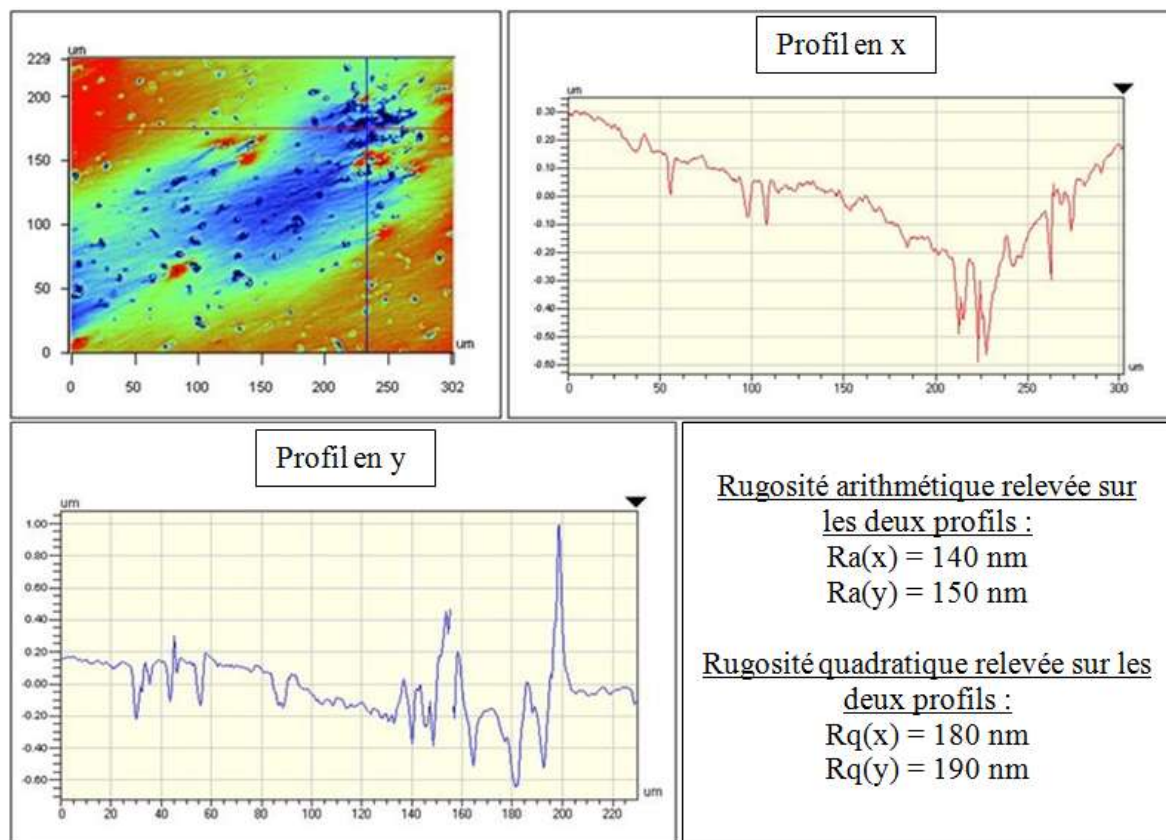
**TABLEAU 3 : RUGOSITE RELEVÉES SUR LES PASTILLES ETUDIÉES PRESENTANT DEUX TAILLES DE GRAINS DIFFÉRENTES**

Les rugosités relevées sur les deux pièces sont données dans le tableau 3 ci-dessus. La rugosité ne semble pas être le bon paramètre pour mettre en évidence l'effet peau d'orange, vu les écarts constatés (20 nm).

Cet aspect médiocre trouve son origine dans l'existence de gros grains qui créent alors un relief en surface de la pièce du fait du plissement des surfaces libres initialement planes. La déformation résultante est fonction de l'orientation des grains.<sup>[116,92]</sup> Eliminer cet aspect peau d'orange est possible par polissage mais est très coûteux.<sup>[117]</sup>

Parallèlement, il sera également nécessaire de réduire au maximum les porosités résiduelles à l'intérieur des pièces et d'éliminer également tous les défauts de frittage, notamment les zones non frittées (ZNFs) (voir figure 31). En effet, comme le montre la figure 31, les porosités et les zones non frittées créent des reliefs sur la surface des pièces qui sont cause de rebut ; le polissage des pièces, même s'il est toujours possible, ne peut suffire à rattraper ce type de défauts.

Nous allons, dans ce qui suit, expliquer plus en détail comment est définie une zone non frittée et quelles sont les difficultés liées à l'obtention d'une telle microstructure.



**FIGURE 31 : PROFIL DE RUGOSITE D'UNE PASTILLE PRESENTANT UN DEFAUT DE TYPE ZONE NON FRITTEE ET DES POROSITES RESIDUELLES**

### III.4.2 Essais préliminaires

La société Alliance a réalisé de nombreux essais entre 1999 et 2008 ; différents fournisseurs de poudre d'or et de feedstock ont participé pour tester l'injectabilité des mélanges et fritter des pièces de démonstration pouvant répondre aux exigences de l'industrie du luxe. Le travail effectué en collaboration avec des sociétés reconnues dans le domaine des poudres et de la préparation de feedstocks n'a cependant pas permis de répondre à toutes les attentes du fait de l'apparition de nombreux problèmes.

Nous allons aborder rapidement les différents cycles testés lors de ces essais, donner les raisons de certains choix réalisés par l'entreprise et détailler les différents problèmes rencontrés lors de ces essais.

Quatre liants différents ont été utilisés lors de ces premiers essais. Nous détaillerons pour chacun d'eux les résultats obtenus lors des différents essais réalisés.

Le liant « Clariant » a été fourni par Alliance. Sa formulation était à base de PEG (polyéthylène glycol), de Licomont (polypropylène modifié chimiquement), de LDPE (low density polyethylene) et de Harz. Il a été associé à de la poudre tamisée fournie par l'entreprise « Cookson ». Ce feedstock se déliante d'abord à l'eau puis thermiquement. Il a donné de bons résultats en termes de microstructure sur les pièces ayant une épaisseur assez grande (supérieure à 1mm). La taille des grains obtenue était conforme aux exigences requises mais il subsistait des zones non frittées. (figure 32)

Le mélange présentait également de gros problèmes de tenue au vert lorsque les épaisseurs de pièce devenaient plus faibles. En effet, les éjecteurs déformaient ou passaient au travers des parois des pièces lorsque celles-ci sortaient d'injection. Ce liant a donc dû être abandonné.

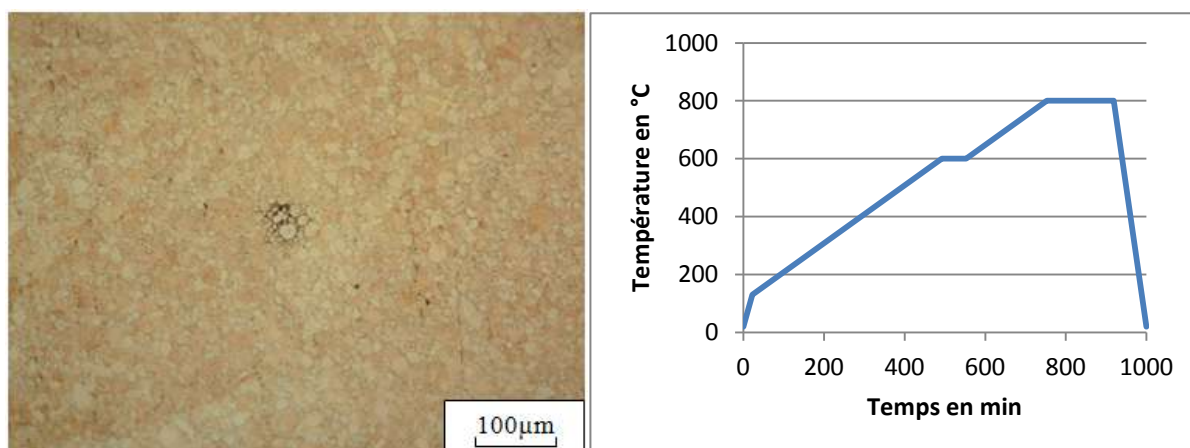


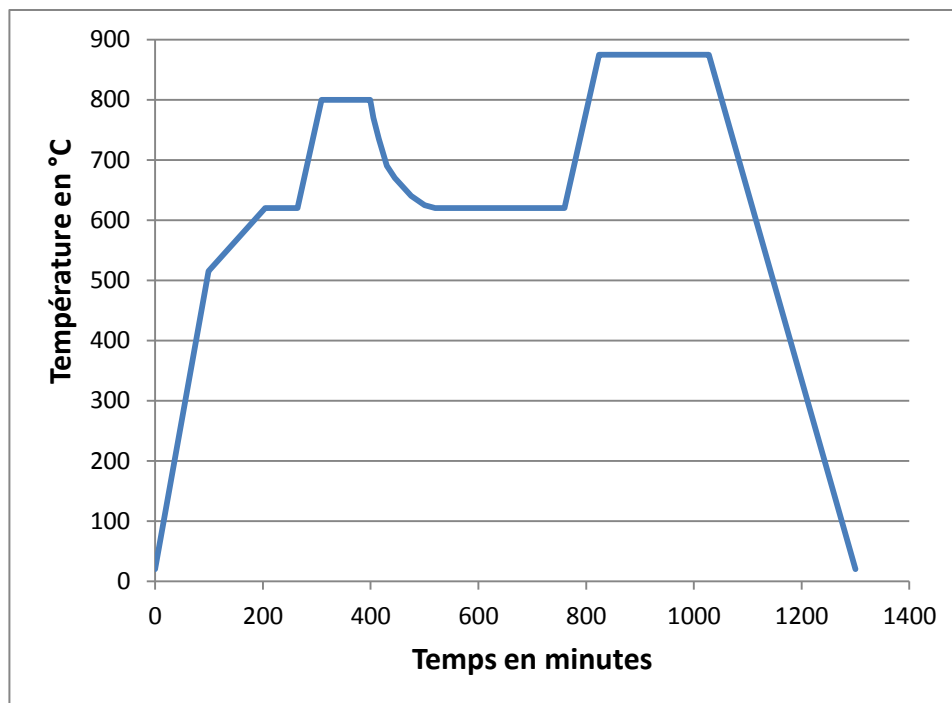
FIGURE 32 : MICROSTRUCTURE D'UNE PIECE REALISEE AVEC LE FEEDSTOCK CLARIANT (A GAUCHE) ET CYCLE DE FRITTAGE ASSOCIE (A DROITE)

La société Alliance a également travaillé avec BASF pour développer un feedstock possédant une meilleure tenue au vert. BASF a donc réalisé deux mélanges à base de polyacétal. La poudre provenait d'une atomisation d'or 18 carats réalisée au LERMPS

(Laboratoire d'Etude et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces) de l'UTBM.

Un premier feedstock nommé STD était composé à 90% de polyacétal. Les 10% restants étaient un autre composé qui se dégradait au moment du frittage. Le deuxième feedstock nommé B2 était obtenu avec 95% de polyacétal et 5% d'un composant ayant une masse molaire plus faible que dans le liant STD.

Cependant ces deux liants conduisaient tous deux à des résidus carbonés en fin de déliantage. Or le carbone a une solubilité très faible dans l'or, ce qui ne facilite pas son élimination. Le cycle utilisé avec ces deux feedstocks présentait une partie permettant d'éliminer ces résidus carbonés. Cependant les microstructures obtenues n'étaient pas satisfaisantes. Il restait encore trop de porosités qui rendaient le polissage impossible.



**FIGURE 33 : CYCLE DONNANT LES MEILLEURS RESULTATS AVEC LES LIANTS BASEF**

De nombreux paramètres ont été testés et ajustés, à savoir la température de frittage ( $T_{\text{frittage}}$  : 750 à 900°C), la forme du cycle de frittage ou encore le mode de déliantage (sous  $H_2$  ou sous vide ou à l'eau) afin de donner les meilleurs résultats possibles (voir figure 33).

Différentes conclusions ont pu être vérifiées à l'occasion de ces essais. Tout d'abord, le déliantage sous vide donne de meilleurs résultats que sous hydrogène. Concernant le frittage, il a été possible de confirmer que l'augmentation de la température de frittage diminuait la porosité mais provoquait un grossissement du grain. Cependant les nombreux essais n'ont pas permis de comprendre quelles étaient les causes des problèmes rencontrés, ni d'apporter une solution viable à ceux-ci.

Enfin, le dernier feedstock réalisé par Parmaco, associé avec de la poudre élaborée par la société Hilderbrand, a donné des résultats mitigés. L'injection et le déliantage se déroulent correctement ; cependant, après que les pièces aient subi le cycle de frittage recommandé par Parmaco, les microstructures de ces dernières sont relativement mauvaises, comme le montre la figure 34. Il y a une forte hétérogénéité dans la taille des grains et il reste trop de porosités et de zones non frittées même lorsque la pièce subit, en plus, un cycle de HIP (Hot Isostatic Pressing)



**FIGURE 34 : MICROSTRUCTURE D'UNE PIÈCE (POUDRE CLASSIFIÉE HILDERBRAND+FEEDSTOCK PARMACO) RÉALISÉE AVEC LE CYCLE CONSEILLÉ PAR PARMACO AVEC UN POST TRAITEMENT HIP**

### **III.5 Conclusion intermédiaire**

L'or est depuis toujours un métal qui fascine, tant par ses propriétés chimiques et mécaniques que par sa couleur jaune unique. Il est aujourd'hui mis en forme par de nombreuses techniques souvent dédiées à une application particulière (battage et laminage pour de la dorure en feuille, fonderie pour des pièces, électrodéposition pour du plaquage, etc...). Cependant la plupart de ces techniques de mises en forme occasionnent des pertes de matière. Ces pertes de matière sont ensuite récupérées, refondues, raffinées et retraitées via des procédés souvent longs et onéreux. Le procédé MIM permet quand à lui de réduire cette boucle de recyclage et de diminuer ces pertes tout en étant capable de réaliser des pièces très complexes.

Cependant, la mise au point du procédé MIM avec l'or 18 carats se heurte à de nombreux problèmes. En effet, les critères demandés par l'industrie du luxe et l'horlogerie sont très exigeants. De plus, le procédé MIM introduit une difficulté supplémentaire à savoir



l'existence du liant. En effet, il faut pouvoir le retirer complètement avant le frittage des pièces pour éviter d'introduire des défauts dans celles-ci. Il est donc important de maîtriser parfaitement cette étape.

Enfin, il faudra contrôler les différents paramètres qui régissent le frittage de l'or. Ces nombreux paramètres (température, rampe, atmosphère,...) rendent délicate la maîtrise de la microstructure finale des pièces. Aussi pour chacun de ces paramètres, nous allons mettre en évidence leur influence propre, afin de pouvoir optimiser ces derniers dans le but d'atteindre les critères voulus.

Concernant les essais préliminaires, quatre feedstocks différents ont été testés et de nombreux essais de déliantage et de frittage ont été menés. Les trois premiers feedstocks qui regroupent la quasi-totalité des travaux de l'entreprise n'ont pas permis de mettre en forme des pièces répondant aux critères demandés.

En effet, le principal obstacle, auquel ces feedstocks n'ont pas pu répondre concerne la polissabilité de la pièce. Trop de défauts étaient présents dans les pièces pour envisager un polissage de celles-ci. De même, des limitations apparaissaient du fait de la formulation du liant. Un liant avec une tenue mécanique trop faible ne permettait pas de faire des pièces d'une épaisseur inférieure à 0,5 mm ; de la même manière, un liant avec une trop grande tenue mécanique n'était pas souhaitable car cela engendrait de nombreux problèmes de déliantage parfois incomplet ou introduisait des défauts de type porosité résiduelle.

Avec le quatrième feedstock (Parmaco), comme le montre la figure 34, sur les coupes réalisées sur une pièce injectée et frittée selon le cycle de déliantage et de frittage préconisé, la taille de grains est très hétérogène avec la présence de grains très gros (de taille supérieure à 1mm) et d'une population de grains conformes (de taille inférieure à 100µm). De plus, les pièces présentent également de nombreuses porosités résiduelles ainsi que des zones où il est possible de distinguer les grains de poudre initiaux que nous appellerons Zones Non Frittées (ZNFs). (voir figure 32)

De fait il va falloir travailler sur le problème dans sa globalité afin d'identifier ce qui provoque l'hétérogénéité de taille des grains et la croissance anormale des grains au niveau de la poudre d'or seule, du liant, du cycle de déliantage et de frittage. Il va également falloir identifier la source de ces zones non frittées.

## **III.6 Moyens**

### **III.6.1 Echantillons**

Deux types d'échantillons ont été utilisés dans cette étude, à savoir des pièces réalisées via le procédé MIM à partir du feedstock Parmaco et des pastilles de poudre d'or compactées, sans ajout de liant ou lubrifiant. (figure 35)

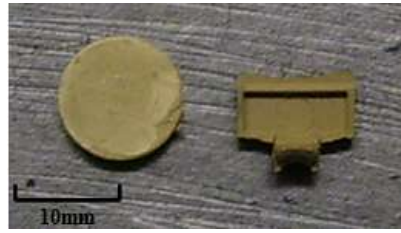


FIGURE 35 : PHOTO D'UNE PASTILLE ET D'UNE PIÈCE DELIANTEE

L'emploi de pastilles d'or 18 carats frittées a été décidé afin de bien séparer les effets possibles ayant pour origine le liant de ceux relevant purement du cycle thermique de frittage. Les pastilles sont réalisées à partir de poudre d'or uniquement, sans ajout de lubrifiant ou d'additifs. Ces poudres sont, soit tamisées, soit classifiées à 20 $\mu$ m. Elles proviennent toutes du même fournisseur à savoir la société Hilderbrand.

La réalisation des pastilles se fait grâce à une presse uniaxiale (voir figure 36). Elles ont toutes un diamètre de 13mm et une épaisseur comprise entre 1,5 et 2,5mm. La pression de compaction appliquée est variable ; elle est comprise entre 15 et 75MPa.



FIGURE 36 : DESCRIPTION DE LA PRESSE UTILISEE POUR REALISER DES PASTILLES

Les pastilles obtenues sont relativement compactes ; l'or étant très malléable, nous avons observé que les grains de poudre se sont déformés au moment de la mise en forme pour les pressions les plus importantes. Nous avons atteint un rapport volume pièce moyen/volume théorique de 76,9% et un écart type de 1,1% pour une pression de 53MPa.

Les pièces injectées ont été réalisées par la société Alliance. Ces pièces, réalisées à partir du feedstock commercial Parmaco, ont été injectées au moyen d'une presse hydraulique Demag (ergotech 35/280-80 concept). La température d'injection retenue est de 160°C et la pression d'injection de 150 bars.

Le cycle fourni par la société Parmaco pour le déliantage et le frittage des pièces et décrit précédemment, a été utilisé comme référence pour cette étude (voir paragraphe III.3 cycle de déliantage-frittage). Les pièces obtenues, après injection et déliantage, sont présentées sur la figure 37. Les modifications apportées au cycle de frittage pour tenter d'optimiser les résultats seront détaillés ultérieurement.



FIGURE 37 : COMPARAISON DES PIÈCES INJECTÉE (A GAUCHE) ET DELIANTÉE (A DROITE) EN OR 18 CARATS JAUNE

### III.6.2 Les fours utilisés

Différents fours ont été utilisés dans cette étude. Tout d'abord la figure 38 présente les étuves de déliantage utilisées pour déliantier les pièces. Ces étuves permettent toutes les deux une programmation fine du cycle de déliantage. Elles fonctionnent sous air à pression atmosphérique.



FIGURE 38 : ETUVE VENTILEE DE LA SOCIÉTÉ ALLIANCE (A GAUCHE) ET DE L'ECAM (A DROITE) UTILISÉES POUR LE DELIANTAGE DES PIÈCES



Ensuite trois fours de frittage ont été utilisés au cours de cette étude. Le premier appartient à la société Alliance (voir figure 39). Ce four Elnik a permis de réaliser les essais sous flux avec une pression partielle de 400 mbars d'hydrogène. Il dispose d'une régulation permettant un pilotage indépendant sur 6 zones du four permettant d'homogénéiser au mieux la température à l'intérieur.



FIGURE 39 : MODELE DU FOUR ELNIK MIS A DISPOSITION PAR LA SOCIETE ALLIANCE

L'utilisation d'un four Borel, chez la société Hilderbrand, a permis de réaliser différents frittages de pièces et de pastilles dans une enceinte à pression atmosphérique sous flux de gaz, soit d'hydrogène pur soit un mélange argon/hydrogène. (figure 40). Son volume intérieur est d'environ 5 litres.



FIGURE 40 : FOUR DE FRITTAGE BOREL APPARTENANT A LA SOCIETE HILDERBRAND



*FIGURE 41 : FOUR ADAMEL DU CENTRE ARTS ET METIERS PARISTECH DE CLUNY*

Sur la figure 41 est enfin présenté le four employé au Centre d'Arts et Métiers ParisTech de Cluny, dans lequel il est possible de faire circuler des atmosphères contrôlées diverses grâce à un système d'injection et de mélange de gaz. Les particularités de ce four par rapport aux installations industrielles sont ses faibles dimensions et le flux réduit de circulation du mélange gazeux introduit. Le tableau 4 suivant donne les différentes caractéristiques des fours utilisés lors de cette étude.

Four	L x l x h (cm <sup>3</sup> )	Débit de gaz (ml/s)	Rampes possibles	Température maximale (°C)
Adamel	500	25	1 à 10°C/min	1350
Elnik	235 704	83	1 à 20°C/min	1600
Borel	1 000	200	-	1300

*TABLEAU 4 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS FOURS UTILISES*

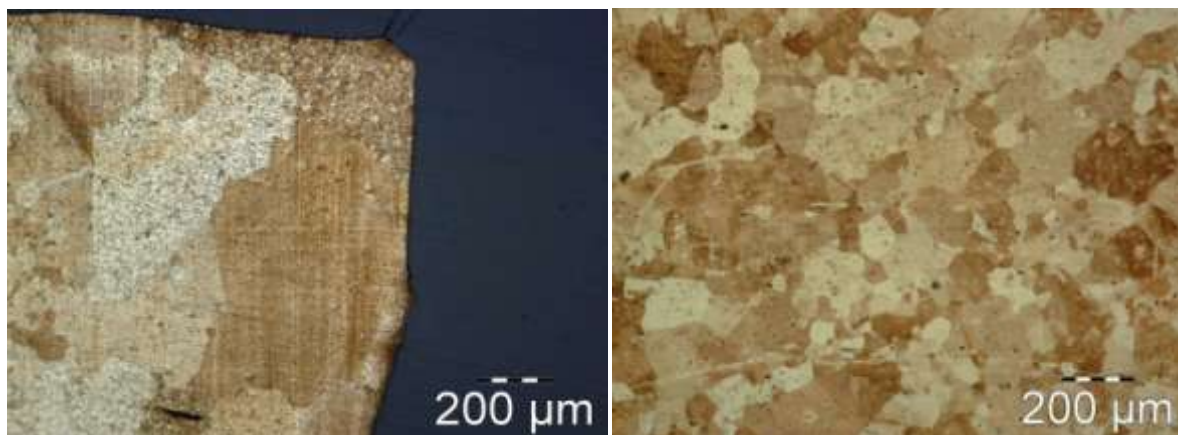
Afin de vérifier si les résultats obtenus dans différents fours pouvaient être corrélés, quatre essais de frittage ont été réalisés avec le même lot de poudre. Un premier essai de frittage dans le four Elnik a été réalisé sur une pastille avec le cycle de référence et le même essai, avec le même cycle et une pastille élaborée de manière identique a été réalisé dans le four Adamel.

Pour les deux pastilles, la figure 42 montre une hétérogénéité de la taille des grains. Il y a deux populations de grains l'une fine (environ 50µm) et l'autre plus grosse (de 200µm à plus d'un millimètre). On note que l'hétérogénéité est moins marquée dans le four Adamel que dans le four Elnik où la dispersion de taille de grains est plus grande (voir tableau 5).

Taille des grains	Four Adamel	Four Elnik
minimale	20µm	20µm
maximale	800µm	1200µm

**TABEAU 5 : TAILLES DE GRAINS MINIMALES ET MAXIMALES RELEVÉES SUR LES PASTILLES DE POUDRE CLASSIFIÉES FRITTES SELON LE CYCLE DE RÉFÉRENCE**

On note aussi que les grains fins sont localisés dans les deux cas sur les bords de la pièce exposés au flux de gaz.



**FIGURE 42 : CYCLE DE RÉFÉRENCE SUBI PAR LES PASTILLES DE POUDRE CLASSIFIÉE DANS LE FOUR ELNIK (A GAUCHE) ET LE FOUR ADAMEL (A DROITE)**

Étant donné que, dans des conditions similaires, les échantillons présentent un comportement identique en termes de microstructure, les résultats obtenus sur ces deux fours pourront être corrélés même s'ils ne sont pas strictement identiques.

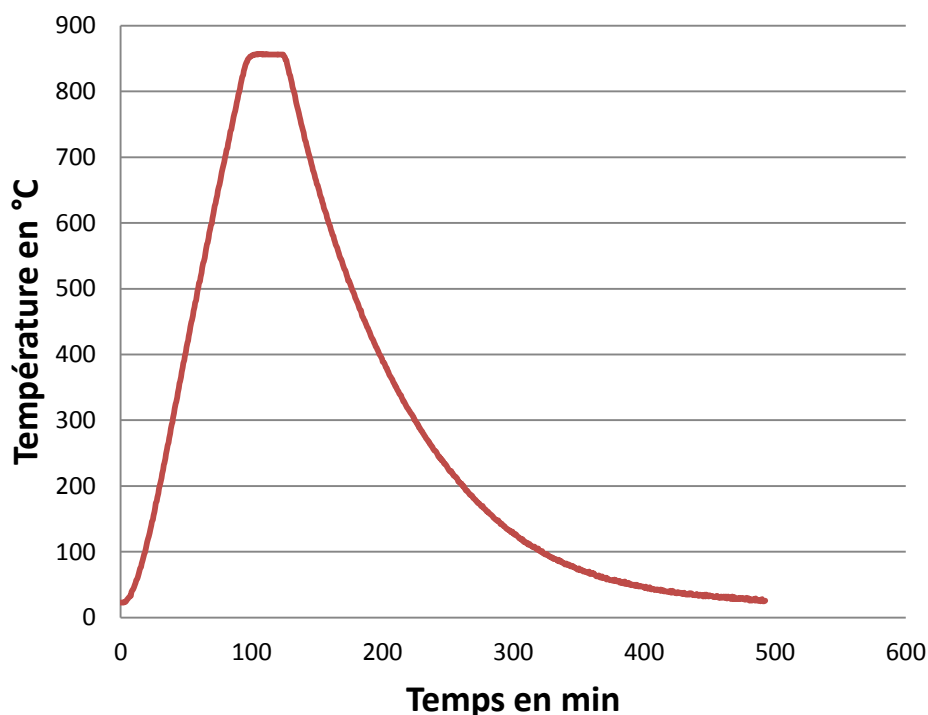
De même un autre essai a été réalisé pour savoir si les résultats obtenus dans le four de frittage Borel pouvaient être corrélés à ceux obtenus dans le four Adamel.

Le frittage d'un échantillon dans le four Borel se déroule de la manière suivante : tout d'abord le four est préchauffé à la température voulue. Pendant ce temps les échantillons sont mis en place, dans une enceinte en acier inoxydable, à l'extérieur du four. Le flux de gaz dans cette enceinte est ensuite réglé comme souhaité. On approche alors la flamme d'un chalumeau pour brûler l'hydrogène en sortie de l'enceinte. À partir de cet instant, l'enceinte est placée dans le four qui est à température.

Le temps est décompté une fois le four revenu à la température de frittage souhaitée. L'enceinte est alors retirée du four et refroidie à l'air ambiant, en conservant le flux de gaz protecteur à l'intérieur. Les pièces sont ensuite retirées de l'enceinte.

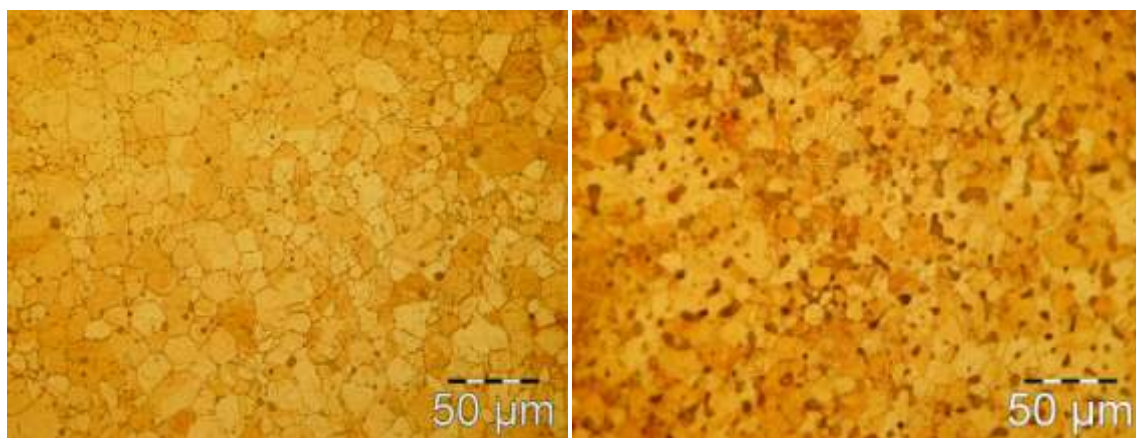
Comme il est impossible de placer une pièce dans le four Adamel pendant que celui-ci est en température, du fait de l'explosivité de l'hydrogène en présence, il a été décidé de réaliser un cycle le plus proche possible de celui énoncé précédemment, à savoir une montée en température la plus rapide possible (10°C/min), un temps de palier de 30 min et un

refroidissement sous flux d'hydrogène. Il n'y a pas de préfrittage à proprement parler sur ce type de cycle (voir la figure 42).



**FIGURE 43 : CYCLE DE FRITTAGE DE « TYPE HILDERBRAND » REALISE DANS LE FOUR ADAMEL**

De la même manière que précédemment deux essais ont été réalisés. Au niveau des microstructures obtenues et présentées en figure 44, les deux essais conduisent à une taille de grains identique et inférieure à 50µm sur l'ensemble de la pièce. Une différence notable concerne la porosité résiduelle des pièces qui est faible après le frittage dans le four Adamel mais beaucoup plus importante dans le four Borel. Ceci s'explique par l'impossibilité d'obtenir les mêmes débits de gaz dans les fours. En effet, le four Borel travaillait avec un débit de gaz beaucoup plus important (débit stable minimal de 200ml/s contre 25ml/s au maximum pour le four Adamel).



**FIGURE 44 : MICROGRAPHIES OBTENUES APRES FRITTAGE SELON LE CYCLE « TYPE HILDERBRAND » A CLUNY (A GAUCHE) ET APRES FRITTAGE CHEZ HILDERBRAND (A DROITE)**

Néanmoins malgré la différence de débit de gaz, il sera là également possible de corréler les résultats obtenus du fait des microstructures très similaires.

### III.6.3 Préparations des échantillons avant observation

La qualité des résultats obtenus est fortement influencée par les soins apportés à la préparation des échantillons. Elle se divise en 4 étapes distinctes, à savoir, la découpe, l'enrobage, le polissage et l'attaque chimique.

Les pastilles et les pièces ont été coupées avec une scie linéaire BUEHLER (ISOMET 4000), enrobées à froid ou à chaud avec une résine et polies avec une polisseuse PRESI (Mecapol 2B). Un pré-polissage est réalisé au moyen de disques LAM PLAN de type CAMEO équivalent à un papier SiC P600. Le polissage est ensuite réalisé avec un liquide chargé en particule de diamant de 3 $\mu$ m jusqu'à 1 $\mu$ m sur des tapis New LAM rouge. Un nettoyage à l'alcool est réalisé après polissage.

L'attaque chimique permet de révéler la microstructure par immersion ou contact de l'échantillon dans le réactif. Dans cette étude, l'attaque a été réalisée avec de l'eau régale (3 volumes d'HCl à 30% – 1 volume d'HNO<sub>3</sub> à 60%) moins dangereuse que les solutions cyanurées également employées pour l'attaque de l'or et de ses alliages.<sup>[92]</sup> La neutralisation de l'attaque est obtenue par un rinçage abondant à l'eau puis à l'alcool.

### III.6.4 Observations des échantillons

Les échantillons ont été observées grâce à un microscope optique Olympus BX60 et le traitement des images a été réalisé avec les logiciels Analysis et Perfect Image.

Ces observations sont faites tout d'abord avant l'attaque chimique, afin de pouvoir contrôler l'état de la pièce en termes de polissage, mais aussi pour vérifier qu'elle ne présente pas d'inclusion et identifier les défauts de type fissures ou zones non frittées.

Après l'attaque, une nouvelle observation est réalisée d'abord avec une vue d'ensemble qui permet de voir l'homogénéité de la structure et de localiser les différents défauts, puis à plus fort grossissement pour analyser la conformité des grains (grosueur) et mesurer la taille des défauts présents.

De plus, la porosité des pièces a été mesurée grâce à une analyse de phase qui est effectuée sur les images réalisées. L'image est binarisée après seuillage. Trois mesures sont effectuées sur la même zone afin d'encadrer, avec un minimum et un maximum, la valeur de la porosité obtenue par cette méthode. Ce que l'on appellera taux de porosité est donc un nombre de pores par unité de surface qui englobe la porosité résiduelle et les zones non frittées. Le traitement des images a été réalisé via le logiciel Analysis.

Un microscope électronique à balayage (MEB) a également été utilisé pour réaliser des investigations plus fines sur les différents échantillons ou réaliser des spectres de



microanalyse X sur certains échantillons. Le microscope utilisé est un Phillips XL30i. Il est équipé d'un spectromètre X par dispersion d'énergie (EDS) qui permet de réaliser des analyses chimiques élémentaires.

### III.6.5 Fractographies

Comme nous l'avons déjà souligné, l'or est un métal particulièrement ductile ce qui rend les opérations de polissage délicates. On peut craindre en effet une déformation des grains superficiels et l'incorporation d'impuretés. C'est pourquoi nous avons choisi dans certains cas de réaliser également des fractographies afin de conforter les conclusions obtenues sur les coupes polies.

Les fractographies des pièces ont été réalisées en les cassant à l'aide d'un montage que l'on peut voir sur la figure 45. A température ambiante, l'or est trop ductile pour pouvoir le casser, c'est pourquoi, afin de franchir la température de transition ductile-fragile, il est nécessaire de refroidir les pièces à très basse température. Ce montage permet à la fois de plonger la pièce dans l'azote liquide pour la refroidir sans risque de la perdre et également d'avoir la pièce directement en position pour la casser. Comme l'or possède un très grand coefficient de conductivité thermique ( $k_{or} = 341,5 \text{ W/m.K}$ ), il est nécessaire d'aller très vite lors des fractographies afin d'éviter que la pièce ne se réchauffe et redevienne ductile. Le montage est également conçu pour favoriser l'effet « coin » ce qui permet de casser rapidement et efficacement les pièces.

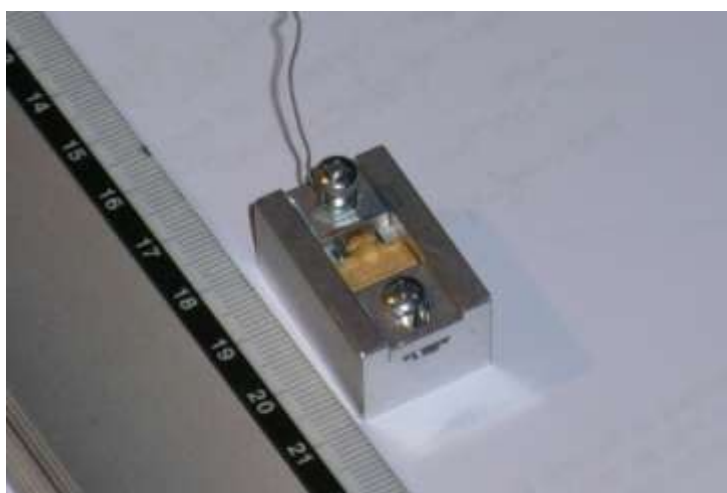


FIGURE 45 : MONTAGE UTILISE POUR LA FRACTOGRAPHIE (AVEC UNE PIECE MISE EN POSITION)

Les faciès des fractures ont ensuite été observés au MEB comme décrit précédemment. Ces observations ont permis de pouvoir analyser les zones non frittées sans que celles-ci subissent une quelconque modification comme lors d'une préparation classique (découpe, enrobage, polissage, attaque chimique).

### III.6.6 Analyse ICP

La spectrométrie par torche à plasma ou en anglais, Inductively Coupled Plasma (ICP) est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément.

L'échantillon à analyser est ionisé puis injecté dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium. L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

Dans notre cas il y a mise en solution des échantillons de poudre dans l'eau régale, ce qui rend la détection de certains éléments impossibles (notamment le chlore). Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire Pourquery à Lyon.

Les éléments analysés étaient les principaux sels minéraux (calcium, sodium et potassium) que peut contenir l'eau dans laquelle est refroidie la poudre après son atomisation, mais aussi les éléments qui auraient pu contaminer le métal en fusion lui-même au moment de sa coulée (aluminium, fer, zinc, carbone, silicium, nickel, étain et manganèse) car présents dans l'outillage.

### III.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons pu voir les différentes propriétés du matériau et les difficultés de sa mise en œuvre via le procédé MIM. En effet, le procédé MIM impose de maîtriser parfaitement chaque étape si l'on veut éviter d'introduire des défauts au sein des pièces

Comme nous l'avons montré précédemment plusieurs feedstock ont été testés, et le travail portera sur le dernier d'entre eux ; cependant la taille de grains obtenue jusqu'à maintenant est hors critère (hétérogène et supérieure à 100 $\mu$ m) et des défauts notamment de type zones non frittées ont été relevés (voir figure 32 et 34). Le travail qui va suivre a donc porté sur le problème dans sa globalité et pour cela différents échantillons qui permettent d'isoler les influences du matériau et du procédé ont été confectionnés. De même, différents fours ont été testés et les résultats obtenus dans chacun d'entre eux ont été corrélés.

Enfin, pour pouvoir étudier chacun des problèmes présents au sein des pièces, différentes techniques ont été utilisées, notamment des coupes micrographiques et un logiciel d'analyse d'image, mais aussi l'utilisation d'analyses ICP et de cryofractographies afin de mieux comprendre l'origine des zones non frittées.





## IV. Expériences et résultats

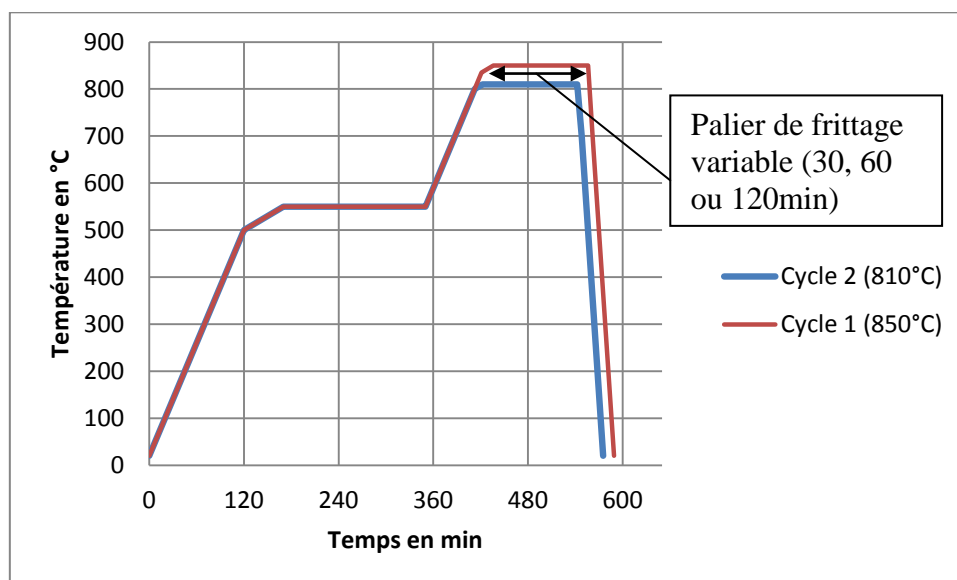
Ce chapitre s'articulera en deux grandes parties ; la première traitera du problème de taille des grains des pièces et présentera les résultats principaux ayant permis de comprendre l'effet des différents paramètres étudiés. La seconde partie développera les résultats qui nous ont permis de conclure sur les problèmes de porosité et de zones non frittées au sein des pièces.

## IV.1 Taille de grains

Dans la première partie du présent chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux problèmes liés à la taille des grains et à son évolution suivant les valeurs imposées aux différents paramètres étudiés. Un rappel du cycle utilisé pour réaliser les différentes pièces sera donné au préalable ; ensuite le paramètre variant sera explicité ainsi que le but visé par un tel changement. Les principaux résultats seront commentés et expliqués. L'ensemble des informations concernant les différents essais réalisés sera mis en annexe.

### IV.1.1 Influence de la température et du temps de frittage

La température de frittage est connue pour être un paramètre important lors du traitement et son influence est fortement liée au temps durant lequel elle est imposée. Comme il n'est pas envisageable après une mise en forme par MIM d'effectuer un traitement quelconque pour affiner le grain, il est nécessaire d'ajuster la température et le temps de frittage pour permettre à la fois une densification satisfaisante, mais aussi pour conserver une taille de grain relativement fine (inférieure à  $100\mu\text{m}$ ).



**FIGURE 46 : CYCLES UTILISES POUR METTRE EN EVIDENCE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE ET DU TEMPS DE PALIER DE FRITTAGE**

Les cycles utilisés sont calqués sur le cycle de référence fourni par la société Parmaco comme le montre la figure 46. Deux températures de frittage ont été retenues pour réaliser ces essais, à savoir 810°C et 850°C. Ces températures ont été choisies de manière à rester dans la fenêtre classique de frittage. Trois durées différentes ont été imposées pour le palier de frittage, à savoir 30 minutes, 60 minutes et 120 minutes. Tous les autres paramètres ont été maintenus constants.

Pour chacun des six cycles décrits précédemment, une pièce injectée a été frittée dans le four Adamel du Centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny. Le but visé ici est de pouvoir vérifier l'influence de ces deux paramètres sur la microstructure finale et pouvoir les ajuster de façon à obtenir une microstructure qui se rapproche au plus près des critères visés (taille de grains de 100µm, pas de zone non frittée et porosité inférieure à 0,5%). Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 47 à 52.

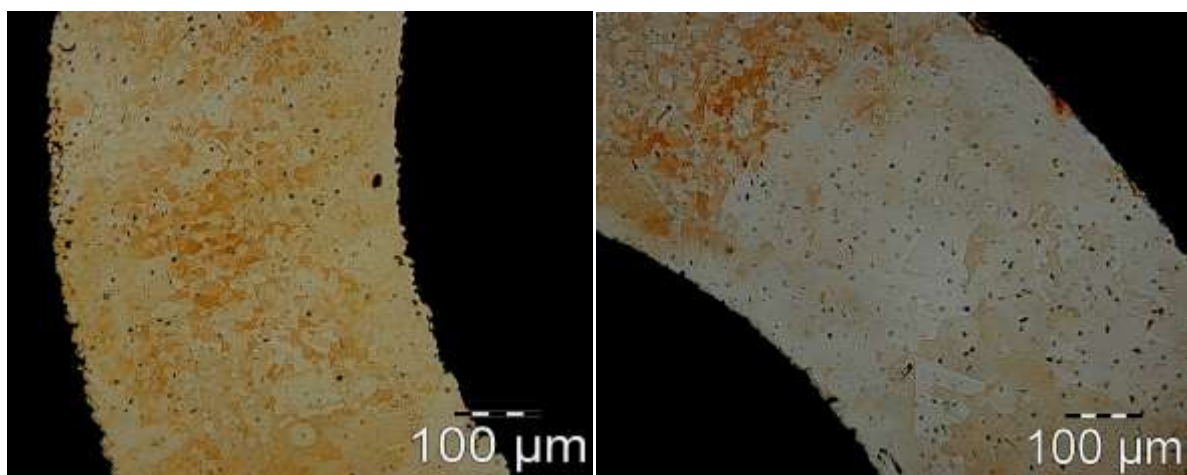


FIGURE 47 : PALIER DE 30MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 810°C

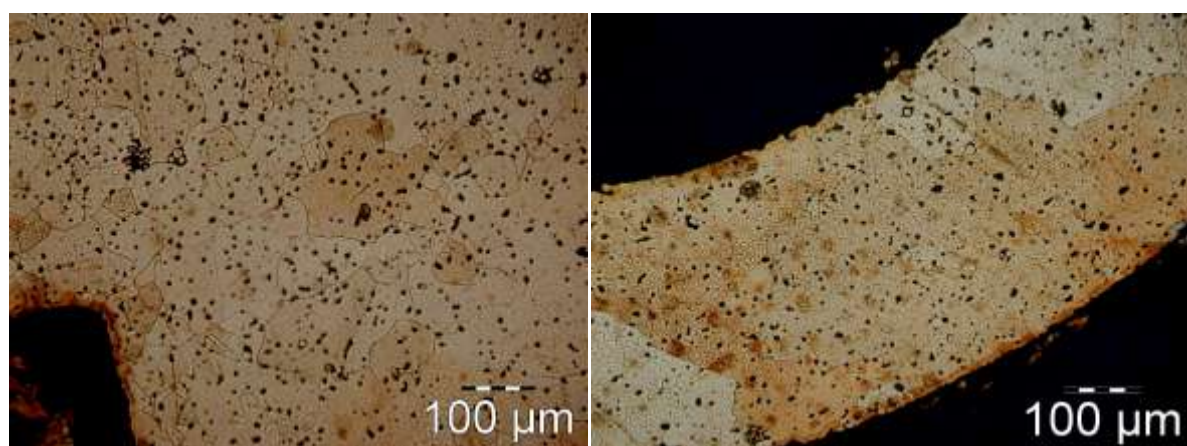
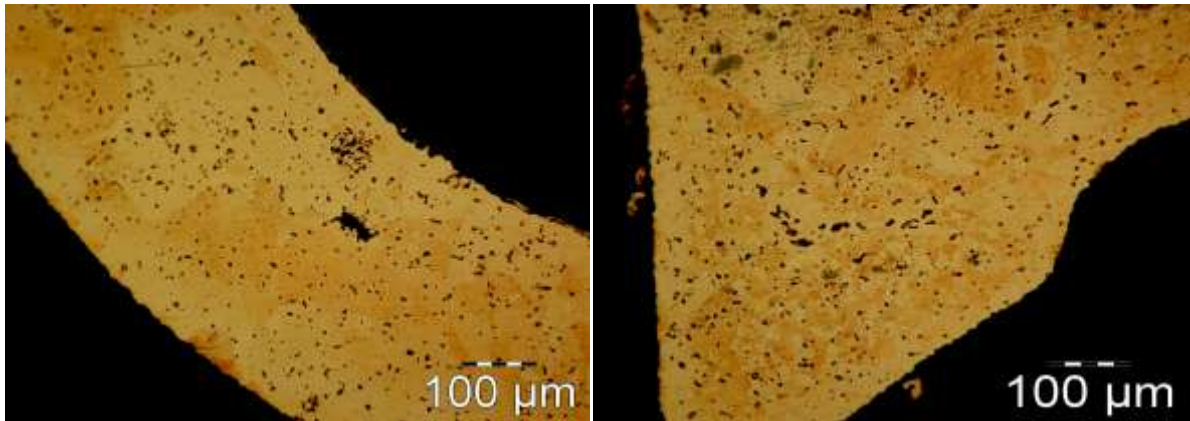
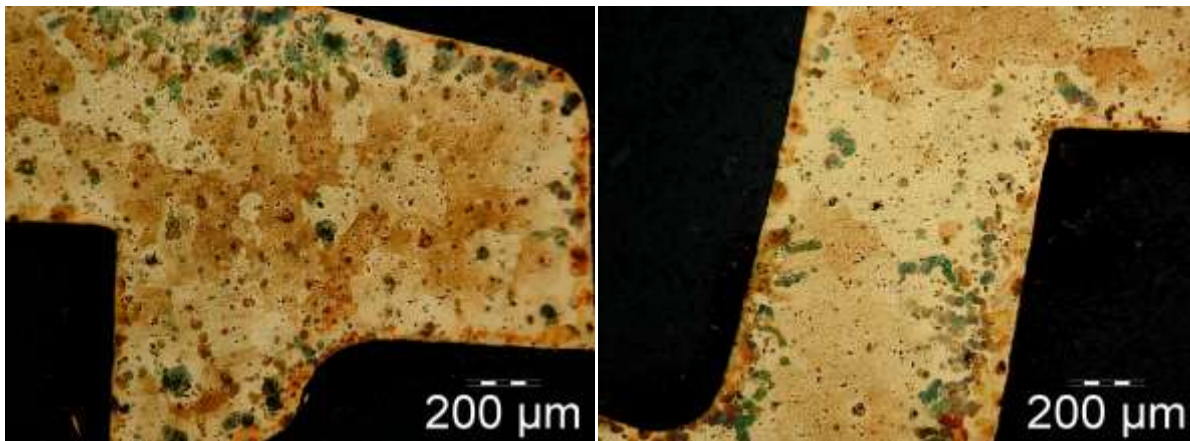


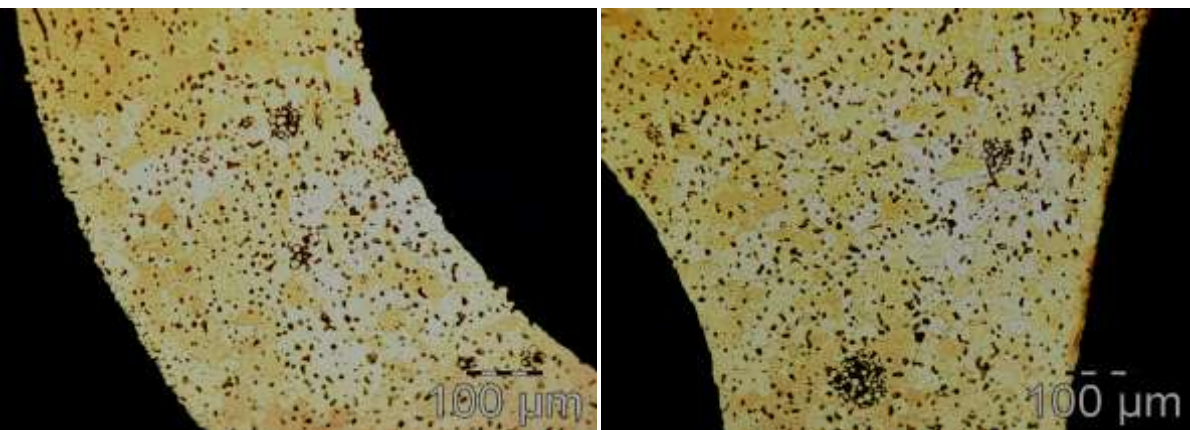
FIGURE 48 : PALIER DE 30MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 850°C



*FIGURE 49 : PALIER DE 60MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 810°C*

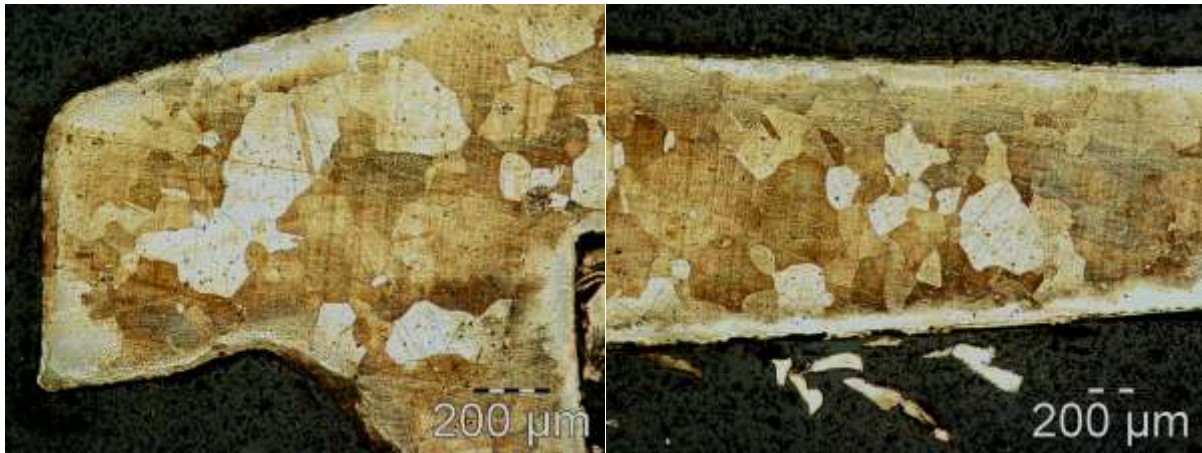


*FIGURE 50 : PALIER DE 60MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 850°C*



*FIGURE 51 : PALIER DE 120MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 810°C*





**FIGURE 52: PALIER DE 120MIN DE FRITTAGE A LA TEMPERATURE DE 850°C (CYCLE DE REFERENCE)**

La première remarque que l'on peut faire sur l'ensemble de ces essais est l'inhomogénéité des microstructures. Il y a, à la fois, la présence de gros grains dont la taille est supérieure à 1mm ainsi que d'une population de grains beaucoup plus fins (de 10 à 100μm) quel que soit l'échantillon considéré et quelle que soit la zone d'observation choisie.

Cependant, lorsque l'on observe les cycles réalisés à deux températures différentes mais pour un même temps de frittage, on peut voir qu'il existe une différence de taille des grains au niveau de la population de granulométrie la plus fine. Les grains des pièces frittées à 850°C (figures 48, 50 et 52) sont plus gros (250 – 300 μm en moyenne) que ceux des pièces frittées à 810°C (figure 47, 49 et 51) (80 – 100 μm en moyenne).

On observe aussi que plus le palier de frittage est long et plus la taille des grains « s'homogénéise ». En effet, deux populations de grains distinctes sont présentes sur les micrographies avec un temps de palier faible, mais plus le temps de palier s'accroît et plus la dispersion au niveau des tailles des grains diminue du fait de l'augmentation globale de la taille des grains.

Le grossissement des grains, pour des temps de frittage plus longs et des températures plus importantes est une conséquence logique du fait de l'activation des phénomènes de diffusion pendant un temps plus long qui permettent une meilleure densification mais parallèlement à cela, entraînent un grossissement du fait de la migration des joints des grains.

En conclusion, on confirme que :

- plus la température est importante et plus la taille des grains augmente.
- plus le temps de frittage augmente et plus la taille des grains augmente.

#### **IV.1.2 Influence de la rampe de montée en température**

Afin d'obtenir une meilleure microstructure, il est d'usage d'utiliser une rampe de montée en température plus rapide. Cependant il est important de quantifier l'effet de ce paramètre sur la microstructure. En effet, augmenter celle-ci devrait permettre d'obtenir une meilleure densification mais, de fait, favoriser aussi la croissance granulaire qui n'est pas recherchée ici.

Deux rampes de montée en frittage ont été testées (4°C/min et 20°C/min) en maintenant les autres paramètres constants, à savoir une température de frittage de 850°C, un temps de palier de frittage de 120min. Ces essais ont été menés sur des pastilles réalisées sous une pression de 53MPa avec de la poudre classifiée.

Après une observation micrographique, il est possible d'identifier sur les pastilles de poudre classifiée deux populations de grains différentes, des grains fins (20µm) et des grains beaucoup plus gros (plus d'1mm) qui traduisent une nouvelle fois une hétérogénéité de la microstructure.

On note (figure 42 et figure 53) que, suivant la rampe de montée en frittage, il y a une évolution des deux populations de grains. Plus la rampe est rapide et plus la population de petits grains est importante. Cependant l'effet reste faible ; cela peut être dû aux autres paramètres qui masquent l'influence de la rampe, notamment le temps de palier (120min) et la température (850°C).

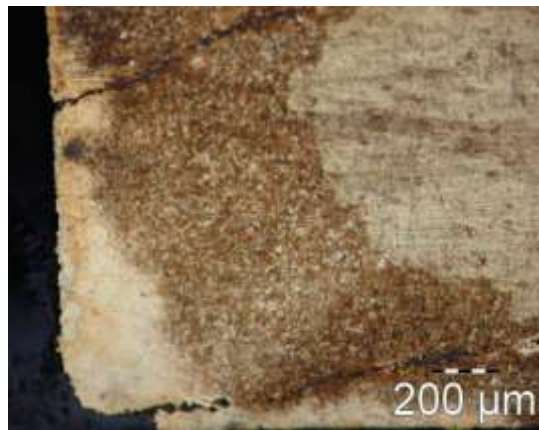
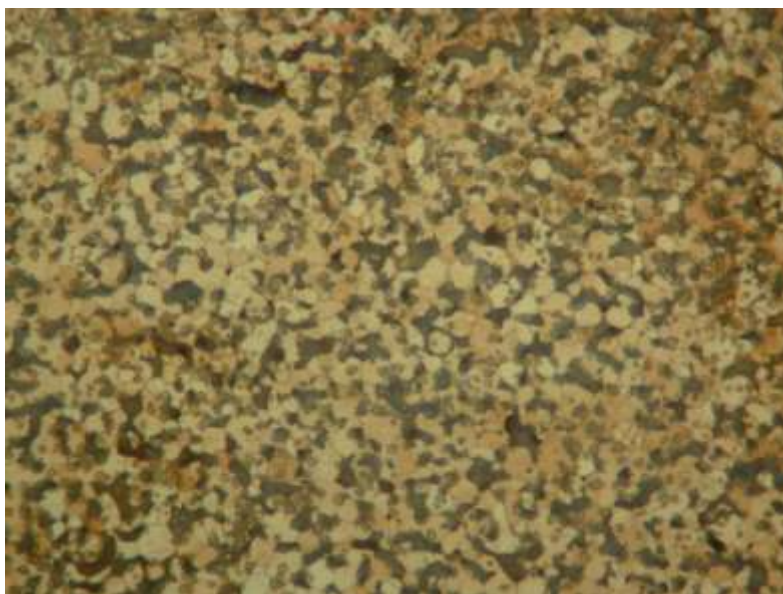


FIGURE 53 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE  
POUDRE CLASIFIEE FRITTEE AVEC UNE RAMPE DE 20°C/MIN

Pour en terminer avec l'étude de l'influence de la rampe de montée en frittage nous avons testé des pièces injectées. L'effet est alors plus marqué ; comme le montrent les figures 34 et 54, il y a une différence de taille des grains. Sur la figure 34, on observe un grossissement anormal de certains grains et une forte hétérogénéité de taille, alors que sur la figure 54, on constate que la taille des grains est homogène et fine.





**FIGURE 54 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE DANS LE FOUR ELNIK AVEC UNE RAMPE DE 20°C/MIN**

La modification de la rampe de frittage permet donc de modifier la microstructure finale ; plus la rampe est rapide et plus la taille des grains est fine. Le cycle de frittage est plus court du fait de la rampe plus rapide et les mécanismes de frittage sont donc activés moins longtemps ce qui évite un grossissement de la taille des grains. Pour autant, cet effet est à nuancer en fonction de la poudre utilisée. Nous reparlerons ultérieurement de ce problème.

### **IV.1.3 Influence de l'atmosphère**

Dans la majorité des résultats que nous venons de présenter, on observe que les pièces ou les pastilles présentent, en fin de cycle, deux populations de grains de tailles très différentes. Or, en ayant repéré soigneusement la disposition des pièces dans les fours de traitement, il apparaît que les grains les plus gros sont observés systématiquement sur la face posée contre le support en alumine frittée (dense) tandis que les grains fins se trouvent sur les faces balayées par le gaz protecteur.

Des observations au MEB ont confirmé l'existence d'une hétérogénéité au cours du frittage. Comme le montre la figure 55, la face contre le support commence à se densifier alors qu'au même moment, la face libre n'en est encore qu'à la formation des cous de frittage.

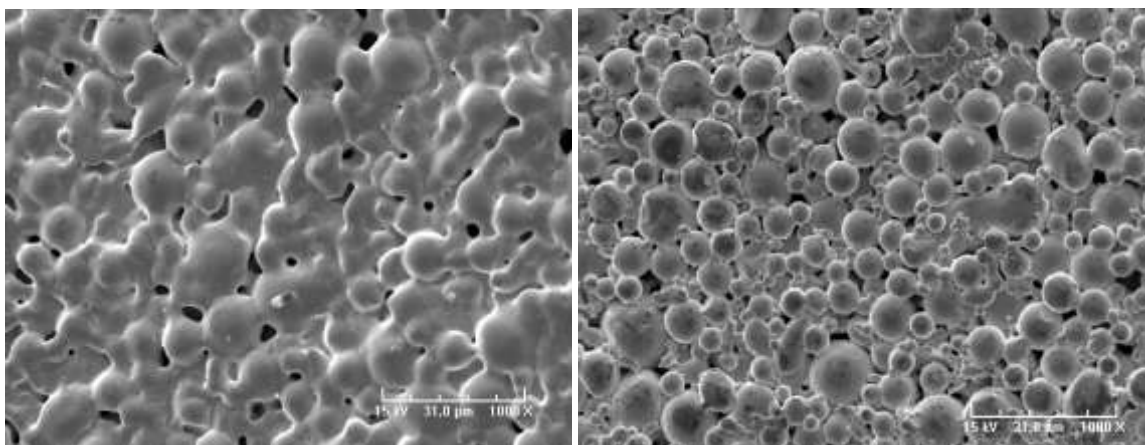


FIGURE 55 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE)

De fait, la présence de ces deux populations à ces endroits précis et les observations MEB réalisées au cours du cycle, traduisent une mauvaise homogénéité thermique des échantillons. Quelques calculs préliminaires ont alors été réalisés afin de montrer si l'échange thermique entre la pièce et l'atmosphère pouvait engendrer une telle hétérogénéité microstructurale.

#### ***IV.1.3.1 Première approche***

Dans un premier temps, on considère la pièce comme étant une *plaque* plane d'une épaisseur de 2 mm, posée sur un support en céramique qui permet d'éviter que la pièce ne se soude à la plaque métallique qui maintient la charge. Le calcul détaillé et les résultats obtenus sont en Annexe 6.

Les résultats semblent montrer que l'influence sur la thermique du flux de gaz protecteur est négligeable, ce qui est en contradiction avec nos observations. Si l'on en croit les calculs que nous avons menés, les deux faces des pièces sont sensiblement à même température ce qui n'est pas en accord avec les tailles de grains différentes que nous avons pu mettre en évidence.

Ces constatations conduisent naturellement à s'interroger sur la validité du modèle très simplifié proposé. On peut penser que soit le régime permanent n'est pas atteint, soit le coefficient de convection est minimisé du fait d'hypothèse de départ discutable qui simplifie trop le modèle et occulte peut-être un paramètre important ( $T_B \neq 850^\circ\text{C}$ , rayonnement non négligeable, ...). Une deuxième approche afin de modéliser via un logiciel de calcul par éléments finis, a été réalisée.

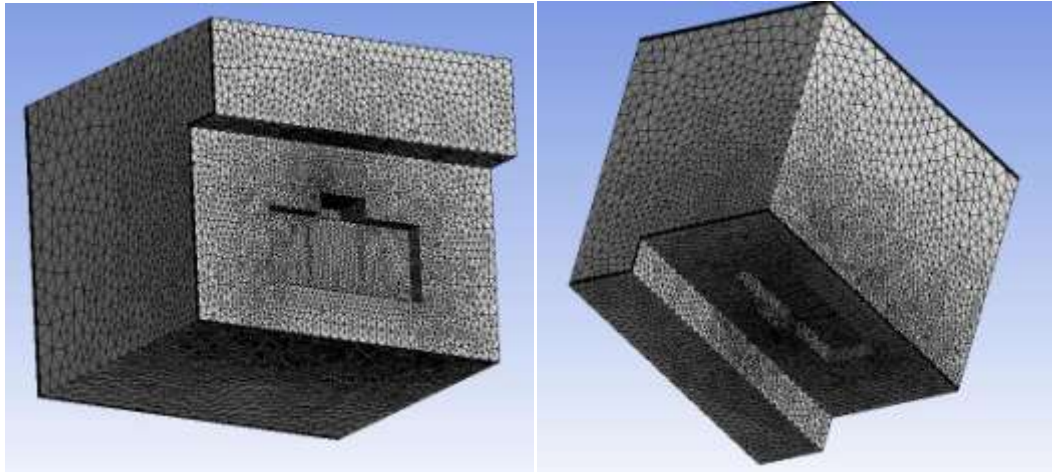


FIGURE 56 : MODELE REALISE POUR SIMULER L'ÉCOULEMENT DU FLUIDE AUTOUR DE LA  
PIECE ET DE SON SUPPORT

Un premier modèle en mécanique des fluides a été réalisé sous CFX (Ansys) de manière à pouvoir calculer le coefficient de convection et ce, avec une géométrie plus complexe qu'une simple plaque (figure 56). Cependant les différentes conditions aux limites qui caractérisent l'écoulement fluide, ainsi que les évolutions de température de celui-ci n'étaient pas parfaitement prises en compte. De fait, les coefficients de convection moyens trouvés, étaient pour la plupart surestimés ou erronés.

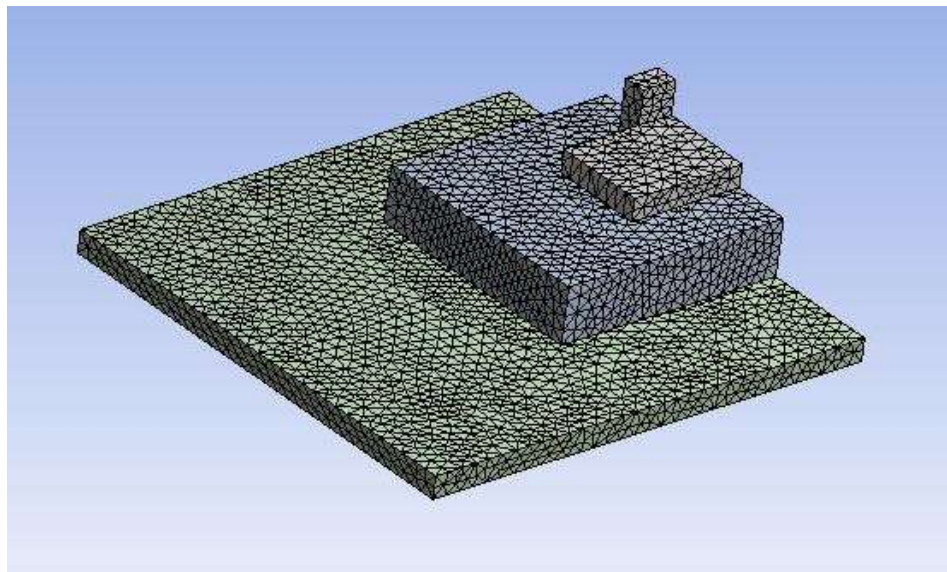


FIGURE 57 : MODELE REALISE POUR SIMULER LES ECHANGES THERMIQUES ENTRE LA PIECE,  
SON SUPPORT ET LA PLAQUE QUI SOUTIEN LA CHARGE.

Un second modèle, thermique cette fois ci, a été réalisé sous Workbench (Ansys) pour permettre de voir l'évolution de la température de la pièce lorsque celle-ci est balayée par un flux de gaz (figure 57). Là encore, même si le modèle fonctionnait sur le principe, l'absence d'une valeur proche de la réalité pour le coefficient de convection empêche de fournir des valeurs correctes en thermique.

L'amélioration du premier modèle de mécanique des fluides ainsi que son couplage en thermique devraient permettre de s'affranchir de certaines conditions limites qui pourraient alors être directement reprises par le logiciel. Il faudrait cependant se pencher beaucoup plus longuement sur l'écoulement fluide et sa caractérisation afin de pouvoir obtenir une meilleure approximation des coefficients d'échange thermique dus au fluide.

A défaut de pouvoir mettre en évidence par le calcul l'importance des échanges entre la pièce, d'une part, et l'atmosphère ou le support, d'autre part, nous avons alors choisi de le faire de manière expérimentale en modifiant volontairement les propriétés du gaz protecteur ou la nature du support. Pour ce faire, plusieurs essais ont été réalisés en modifiant la nature du gaz (ajout d'argon) et en faisant varier le débit du gaz (division du débit initial d'hydrogène).

La modification de la nature du gaz va changer ses propriétés thermiques et chimiques ce qui entraîne une variation du coefficient de convection.

La modification du débit de gaz influence la valeur du coefficient de convection autour de la pièce. En modifiant le coefficient de convection de l'atmosphère, l'équilibre thermique de la pièce est modifié et il est alors envisageable d'obtenir une seule population de grains.

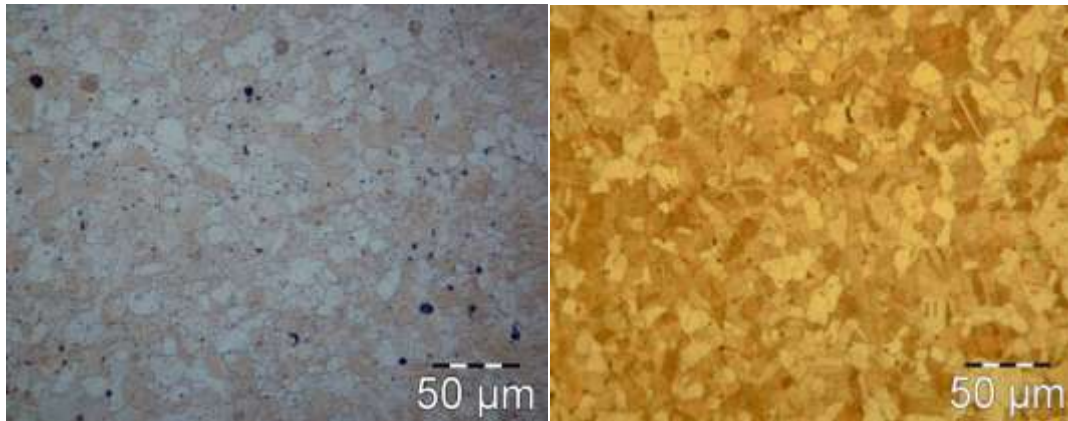
#### ***IV.1.3.2 Nature de l'atmosphère***

Afin de mettre en évidence l'effet de l'atmosphère, l'idée première a été de modifier la nature du gaz la composant. Le cycle utilisé comme référence fait intervenir une atmosphère d'hydrogène pur qui a une forte conductivité thermique ( $0,178 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) et peut localement refroidir la pièce.

Afin de diminuer la conductivité thermique de l'atmosphère, un mélange de gaz argon (85%)-hydrogène(15%) a été réalisé. L'atmosphère reste donc réductrice pour protéger les pièces d'une éventuelle oxydation, mais sa conductivité thermique se voit fortement diminuée ( $0,042 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ).

Deux pastilles de poudres tamisées ont été frittées dans le four de dilatométrie avec un cycle « type Hilderbrand ». Seule la nature de l'atmosphère a été modifiée entre les deux essais. Comme le montre la figure 58, la taille des grains reste homogène et fine quelle que soit l'atmosphère considérée. Aucune hétérogénéité n'a été relevée sur les deux pastilles quelle que soit la zone d'observation que l'on considère.



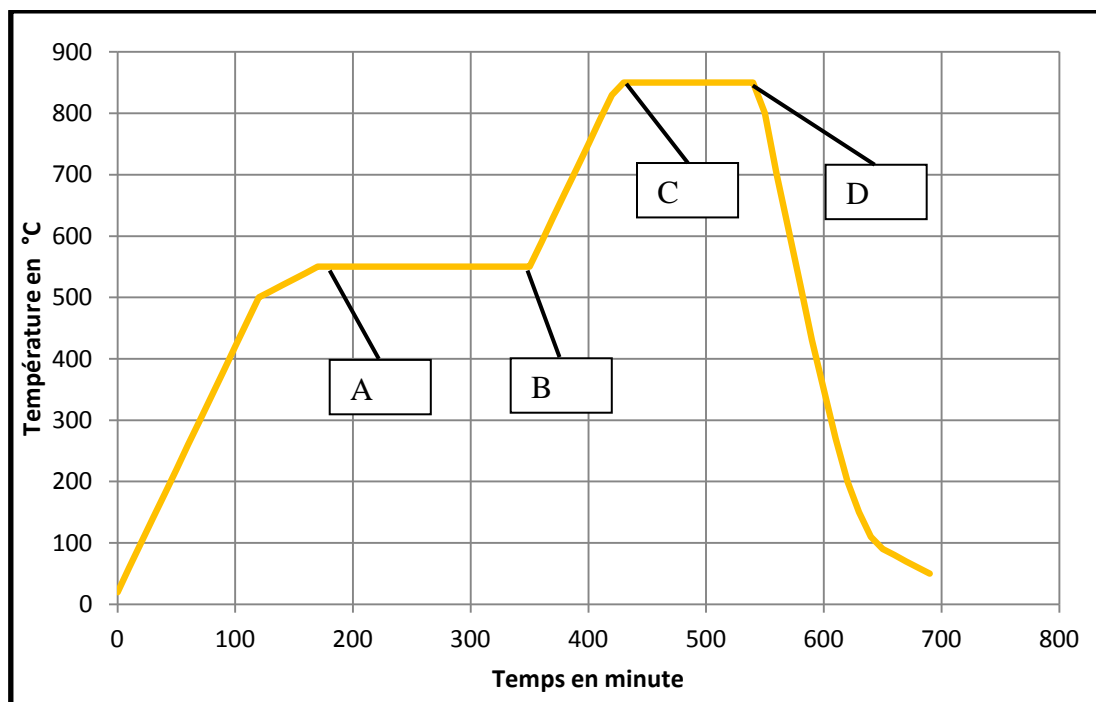


**FIGURE 58 : MICROGRAPHIES OBTENUES APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PASTILLES (POUDRE TAMISEE) FRITTEE SELON UN CYCLE « TYPE HILDERBRAND », L'UNE SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S D'HYDROGENE PUR (A GAUCHE) ET L'AUTRE SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S D'UN MELANGE HYDROGENE(15%) - ARGON(85%) (A DROITE)**

La nature de l'atmosphère n'a donc pas de rôle au niveau de la taille des grains ou du moins, elle n'a pas pu être mise en évidence.

#### **IV.1.3.3 Débit de gaz**

De même qu'ils changent avec la nature du gaz, les échanges thermiques peuvent être modifiés en fonction du débit. L'étude s'est tout d'abord portée sur une pièce qui subit le cycle de référence (voir partie III.3.3 Cycle de frittage). En effet, comme l'hétérogénéité de la taille de grain semble avoir une origine thermique, le cycle de référence a été arrêté au début et en fin de palier de frittage, repéré en C et D sur la figure 59.



**FIGURE 59 : ETAPES SUR LE CYCLE DE REFERENCE, NOTE A, B, C ET D**

Pour chacune de ces deux étapes, une pièce a été prélevée pour pouvoir réaliser une observation au MEB de celle-ci afin de constater s'il y a une hétérogénéité du frittage en lui-même entre la face voyant l'atmosphère et celle posée contre le support.

Au début du palier de frittage (en C), on observe une importante différence entre les deux faces de la pièce. Comme la figure 55 l'a montré précédemment, la face contre le support commence à se densifier ; les grains de poudre sont tous liés entre eux par des cous de frittage et commencent à se rapprocher entre eux. En revanche, la face libre n'en est encore qu'à la formation des cous de frittage, les grains de poudre sont facilement identifiables et faiblement liés entre eux.

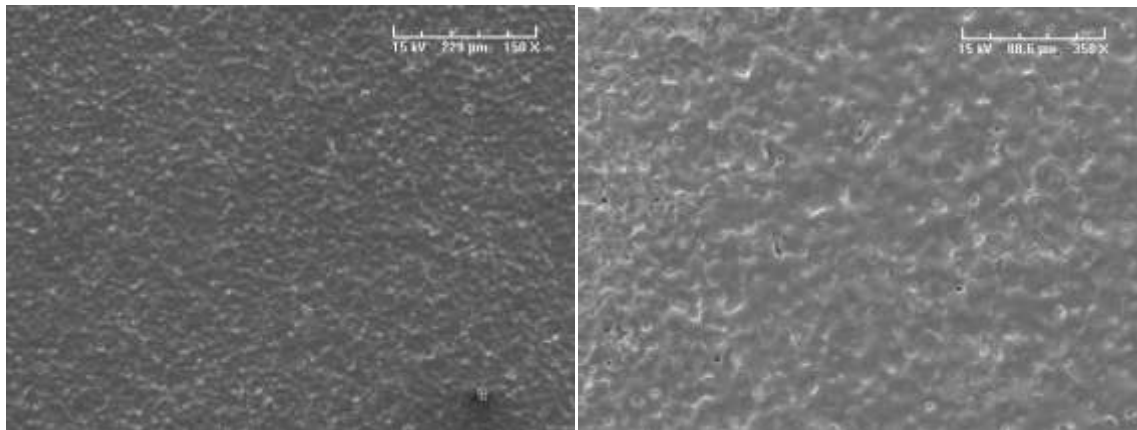


FIGURE 60 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE EN FIN DE PALIER DE FRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE)

A la fin du palier de frittage (en D), l'observation au MEB (voir figure 60) ne permet pas de déceler une quelconque hétérogénéité. En effet, quelle que soit la face de la pièce considérée, celle-ci ne présente que quelques fines porosités résiduelles ; l'ensemble des grains de poudres ne sont plus identifiables comme tels. Seule une coupe micrographique peut montrer, à ce stade, une éventuelle hétérogénéité de taille des grains comme celles réalisées précédemment.

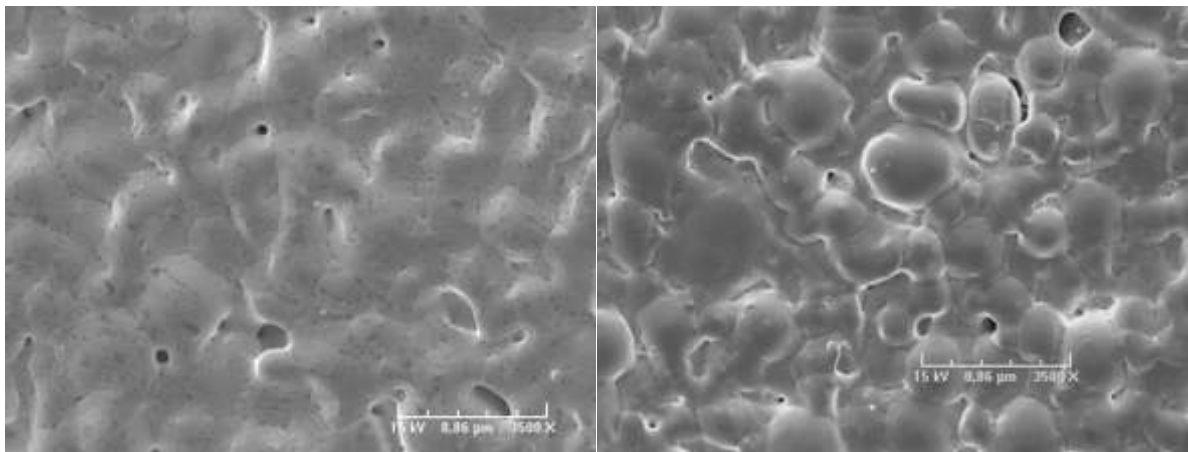
Au vu de ces résultats, il est clair qu'une hétérogénéité est introduite au moment de la rampe de montée en frittage ; cette hétérogénéité se traduit à la fin de cette rampe par un avancement différent dans le frittage entre la face balayée par le flux de gaz et la face reposant sur le support. Cet avancement différent implique que d'un côté les grains de poudre constituant la partie de la pièce en contact avec le support sont déjà au stade de densification. De fait, les grains métallurgiques proches du support pourront commencer à grossir avant les grains balayés par le flux de gaz.

Or, comme expliqué dans la partie 1, les forces locales placent la surface des gros grains en tension. Le gradient de pression transforme les petits grains en « source de matière » qui va diffuser vers les gros grains. Les grains de petite taille disparaissent donc au profit de ceux de plus grande taille.

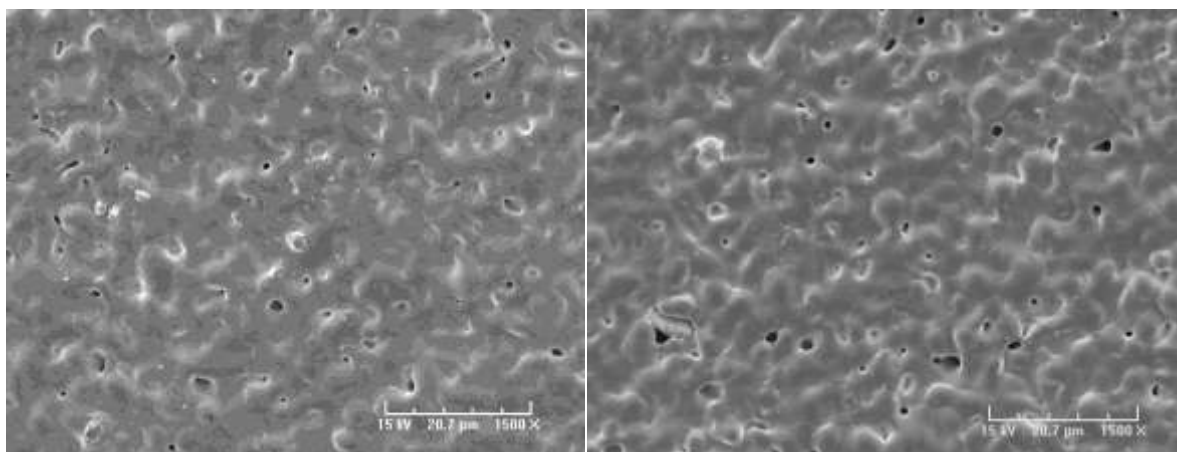
L'hétérogénéité de taille va donc s'amplifier, ils vont donc grossir de plus en plus au détriment des grains plus fins situés au centre et sur la face voyant le balayage de gaz. Cela explique la présence des deux populations de grains plus petits sur la surface de la pièce balayée par l'atmosphère que ceux présents sur la face contre le support.

A partir de ce résultat, il a été décidé de réaliser le même cycle de frittage mais en réduisant le débit de gaz, afin de voir si effectivement, le balayage de gaz est à l'origine de l'hétérogénéité relevée. Pour cela, deux autres débits de gaz ont été choisis ; le débit de gaz du cycle de référence étant de 83 ml/s ; ce débit a été réduit à 2,5 ml/s dans un premier temps ; c'est le débit minimum qu'il a été possible d'établir dans le four de dilatométrie à Cluny sans que le régulateur n'oscille. Un débit intermédiaire de 25 ml/s a également été testé.

Au début du palier de frittage, les pièces frittées sous un débit plus faible présentent toutes deux les mêmes faciès. Comme le montrent les figures 61 et 62, il n'y a plus d'hétérogénéité dans le frittage comme pour la pièce de référence en figure 54.



**FIGURE 61 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE) (FLUX D'HYDROGENE DE 2,5ML/S)**



**FIGURE 62 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE) (FLUX D'HYDROGENE DE 25ML/S)**



En effet pour les deux débits, les pièces voient leur surface entièrement frittée tant sur la face balayée par l'atmosphère que sur la face reposant sur le support. Comme l'observation au MEB en surface est insuffisante pour détecter une hétérogénéité de la taille des grains, il a donc été décidé de couper les pièces et de les observer après attaque pour savoir si, un tel phénomène subsistait.



FIGURE 63 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE ARRETE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE ET SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S D'HYDROGENE PUR



FIGURE 64 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE COMPLET MAIS SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S D'HYDROGENE PUR



FIGURE 65 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE ARRETE AU DEBUT DU PALIER DE FRITTAGE ET SOUS UN DEBIT DE 25ML/S D'HYDROGENE PUR

Comme le montrent les figures 63 et 65, au début du palier de frittage, les pièces sont déjà dans l'étape de densification et la taille des grains est homogène et fine (environ 20  $\mu\text{m}$ ) dans toute la pièce.

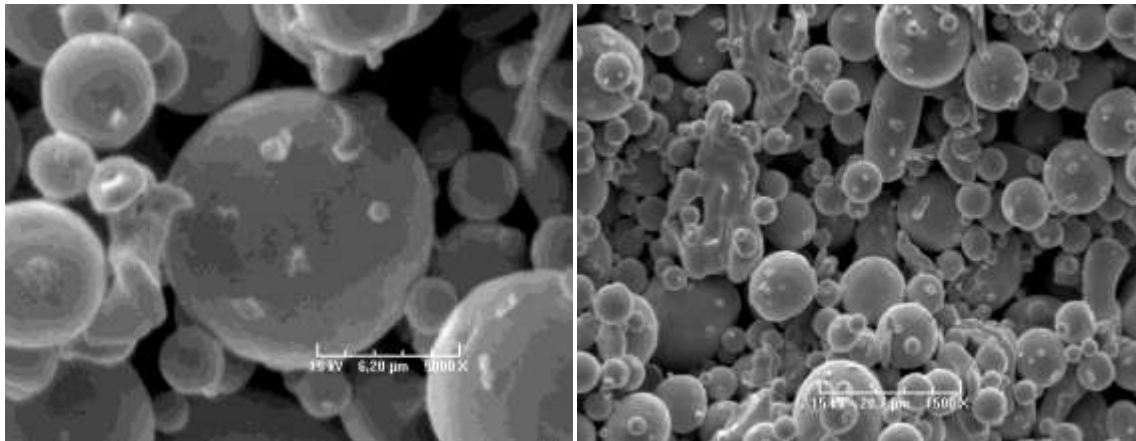
De même les figures 64 et 66 montrent qu'en fin de palier de frittage, les pièces conservent une taille de grains homogène même si celle-ci a augmenté. La taille de grains moyenne se situe aux alentours d'une centaine de micromètres pour la pièce frittée sous un flux de 25 ml/s d'hydrogène contre 200  $\mu\text{m}$  environ pour celle frittée sous le flux de 2,5 ml/s. On constate ici, qu'avec un débit plus faible les grains grossissent plus qu'avec un débit intermédiaire.



FIGURE 66 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE (POUDRE CLASSIFIEE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE COMPLET MAIS SOUS UN DEBIT DE 25ML/S D'HYDROGENE PUR

La réduction du débit de gaz permet donc d'homogénéiser la taille de grains. En effet, il semble qu'un débit trop important introduise une hétérogénéité entre la face balayée par l'atmosphère et celle en contact avec le support de la pièce. La face balayée par le flux de gaz est « refroidie » par l'hydrogène du fait de sa forte capacité thermique tandis que celle en contact avec le support est « protégée » de ce flux de gaz. Les transferts de matière qui s'opèrent sur les deux faces de la pièce sont « ralentis » par le flux de gaz ce qui introduit entre elles une différence d'avancement au niveau du frittage.

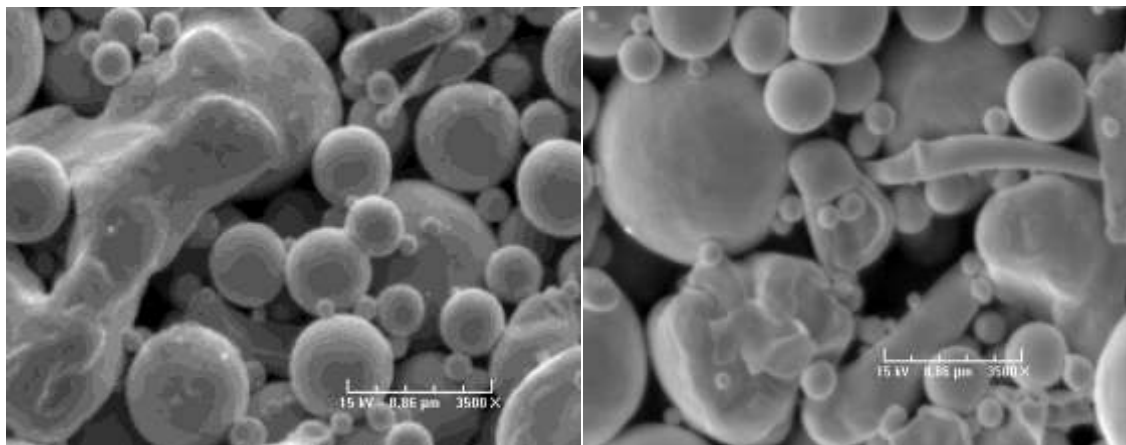
La modification des débits de gaz introduit cependant une modification sur l'ensemble du cycle de frittage et notamment sur l'étape de préfrittage. Pour rappel, le préfrittage a pour fonction de désoxyder complètement les pièces après leur déliantage. Des pièces ont donc été prélevées au début et en fin de palier de préfrittage (voir figure 59 étapes A et B) pour vérifier que les pièces sont bien totalement déliantées et désoxydées même après une modification du débit de gaz.



**FIGURE 67 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE AU DEBUT DU PALIER DE PREFRITTAGE**

Sur le cycle de référence nous avons pu observer qu’au début du palier de préfrittage (en A), les grains de poudre sont complètement désoxydés et le frittage est même amorcé. En effet on peut voir sur la figure 67, les tous premiers cous de frittage se former.

A la fin du palier de préfrittage (en B), il n’y a pas de trace d’oxyde ou de liant résiduel sur les pièces ; il y a formation de cous de frittage au niveau de la surface de la pièce voyant le support comme le montre la figure 68. Il en va de même pour la face de la pièce voyant l’atmosphère de frittage. Il n’y a pas encore de trace d’hétérogénéité importante en termes de frittage sur la pièce.



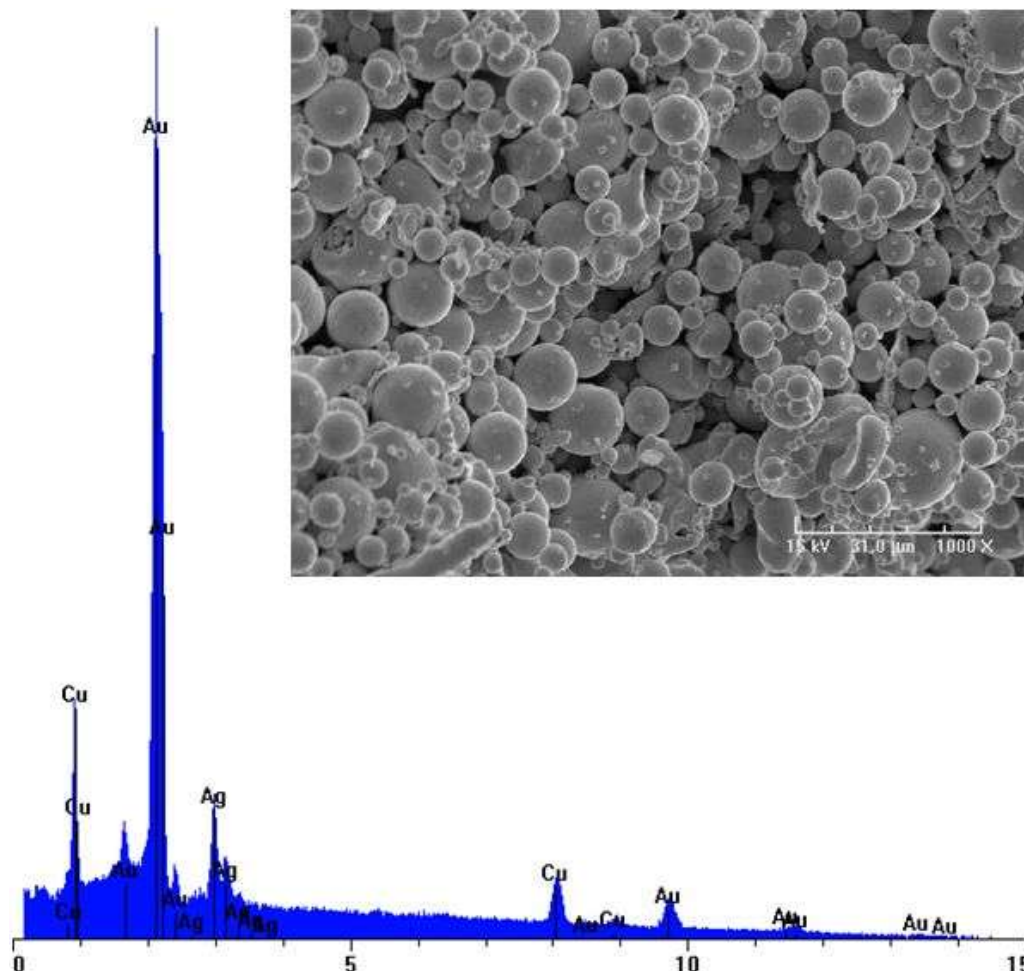
**FIGURE 68 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE PRELEVEE EN FIN DU PALIER DE PREFRITTAGE DU COTE FAISANT FACE AU SUPPORT (A GAUCHE) ET DU COTE FAISANT FACE A L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE (A DROITE)**

La diminution du flux d’hydrogène peut s’accompagner d’un éventuel risque de mauvaise désoxydation des pièces. C’est pourquoi dans un premier temps, il a fallu vérifier que les pièces étaient bien désoxydées à la fin du palier de préfrittage. L’Annexe 4 montre clairement la présence d’oxygène sur les grains de poudre après déliantage.

Pour vérifier que les pièces étaient bien désoxydées, une microanalyse X a été réalisée à cœur sur la pièce frittée avec le débit d’hydrogène le plus faible ; cette microanalyse a



montré que les pièces étaient bien désoxydées en fin de préfrittage et présentaient un faciès similaire à celles voyant un flux de gaz beaucoup plus important.



*FIGURE 69 : OBSERVATION REALISEE SUR UNE PIECE FRITTEE SOUS UN DEBIT DE 2,5ML/S PRELEVEE EN FIN DE PALIER DE DESOXYDATION ET MICROANALYSE X ASSOCIEE*

Comme le montre le spectre de microanalyse de la figure 69, même au centre de la pièce, il n'y a pas de trace d'oxyde qui empêcherait le bon déroulement du frittage et cela, même dans le cas où le débit d'hydrogène est le plus faible.

#### IV.1.4 Influence de la forme de la poudre

Afin de mettre en évidence l'influence de la forme de la poudre, nous avons décidé de réitérer les essais menés dans le paragraphe IV.1.2 sur l'influence de la rampe de montée en température. En reprenant exactement le même cycle de frittage, des pastilles de poudre tamisée (réalisées sous une pression de 53MPa) ont été frittées. Deux rampes ont été utilisées : 4°C/min et 10°C/min (vitesse maximale possible avec le four Adamel).

Comme on l'observe sur la figure 70, les deux pastilles frittées, chacune avec une rampe différente, présentent des microstructures similaires avec une seule population de grains très fins (environ 20µm). Ces essais ne montrent donc aucune influence de la rampe de montée en frittage sur la microstructure.

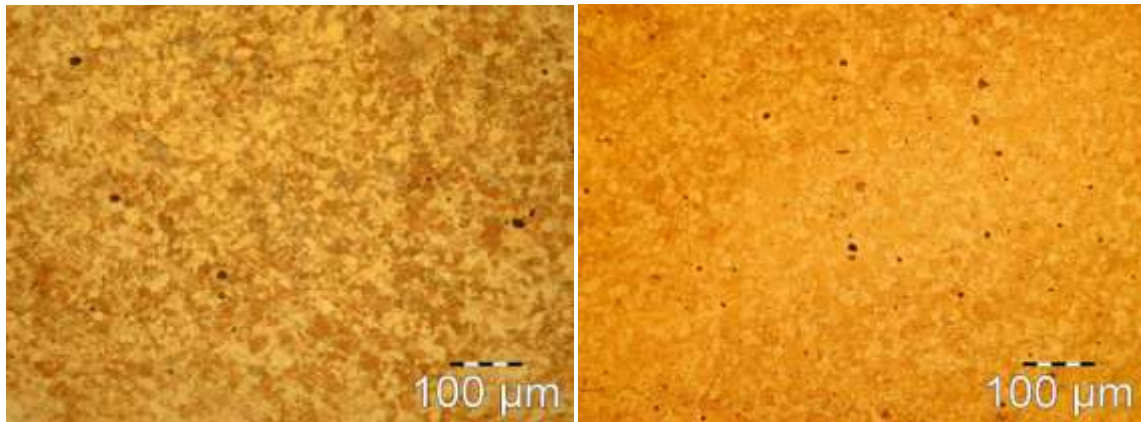


FIGURE 70 : MICROGRAPHIE OBTENUES APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PASTILLES DE POUDRE TAMISEE, L'UNE FRITTEE AVEC UNE RAMPE DE 4°C/MIN (A GAUCHE) ET L'AUTRE AVEC UNE RAMPE DE 10°C/MIN (A DROITE)

Sur les deux types de poudres qui ont été utilisées, seule la poudre classifiée a permis de mettre en évidence l'influence d'une modification de la rampe de frittage. Dans cette partie nous allons donc nous intéresser de manière plus approfondie à l'influence du tri préparatoire de la poudre. En effet, lorsque la poudre est tamisée à 20µm, les particules de 20µm et/ou supérieure sont toutes sphériques tandis que pour une poudre classifiée à 20µm, les particules de 20µm et/ou supérieur peuvent tout aussi bien présenter des formes de « bâtonnets »

Pour cela nous avons choisi de réaliser deux pastilles de poudre, l'une avec la poudre tamisée et l'autre avec la poudre classifiée, sous une pression de compaction identique (53MPa). Ces deux pastilles ont été frittées dans le four Adamel suivant le même cycle de frittage, à savoir le cycle de référence (voir partie III.3.3 Cycle de frittage).

Les micrographies de la figure 71 montrent que la pastille de poudre tamisée présente la microstructure la plus fine avec une taille de grains homogène (environ 20 µm) tandis que la pastille de poudre classifiée présente une microstructure hétérogène avec des grains beaucoup plus gros (de 300 µm à 1 mm pour les plus gros).

La seule différence entre les deux poudres vient du mode de tri de celles-ci ; en effet, la poudre tamisée passe au travers de tamis de plus en plus fins qui permettent de séparer la poudre à la fois par la forme et par la masse des particules, tandis que la poudre classifiée n'est triée que grâce à la masse des particules sans considération de forme particulière.

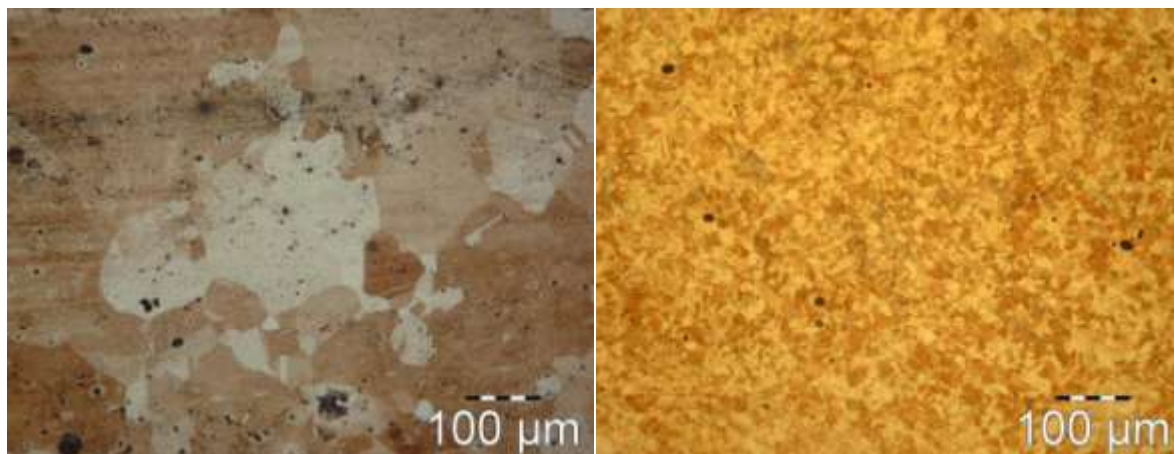


FIGURE 71 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE CLASSIFIEE (A GAUCHE) ET DE POUDRE TAMISEE (A DROITE) FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE

Afin de confirmer ces résultats, un nouvel essai a été réalisé avec les mêmes conditions opératoires. La poudre classifiée a été tamisée à 20  $\mu\text{m}$  ; la nouvelle poudre ainsi obtenue est donc une poudre classifiée dans laquelle les particules non sphériques de 20  $\mu\text{m}$  ou plus, ont été retirées. Une nouvelle pastille a été confectionnée dans les mêmes conditions que les pastilles précédentes (53MPa) et frittée selon le même cycle de référence. Le but ici est de voir si c'est bien seulement la forme de la poudre qui contribue à l'apparition du grossissement des grains observé sur la pastille de poudre classifiée.

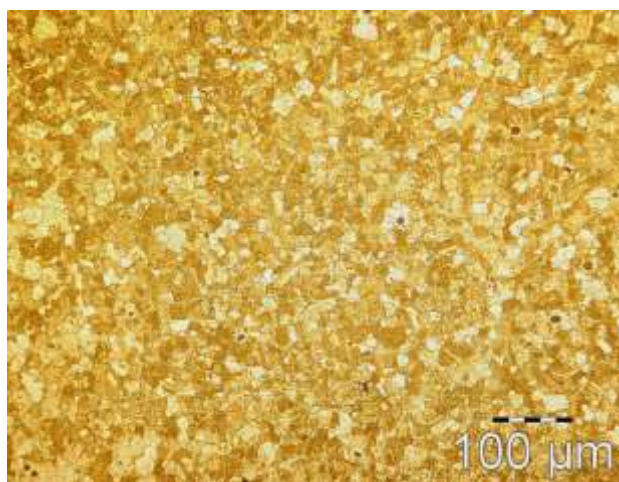


FIGURE 72 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE CLASSIFIEE PUIS TAMISEE ET FRITTEE SELON LE CYCLE DE REFERENCE

La figure 72 montre une microstructure en tout point semblable à celle observée précédemment pour la pastille de poudre tamisée. La taille des grains est homogène et d'environ 20  $\mu\text{m}$ .

Le mode de tri de la poudre influence de manière importante la capacité à obtenir une microstructure conforme aux exigences fixées. Les dispersions de forme au niveau des particules de poudre semblent bien à l'origine d'une croissance granulaire non maîtrisée. Le

tamissage apparaît donc comme une garantie pour obtenir une microstructure conforme aux attentes.

#### **IV.1.5 Influence de la nature et de la géométrie du support**

##### ***IV.1.5.1 Influence de la nature du support***

Lors du frittage, il est nécessaire de prendre garde à ce que la pièce ne se soude pas à la plaque qui supporte la charge. Un support, généralement en céramique, s'intercale donc entre la pièce et la plaque afin de permettre un découplage entre ces deux éléments. Sur les essais réalisés jusqu'à présent, un support en alumine frittée (dense) a été utilisé. Il est constitué d'une plaque comme le montre la figure 99 en annexe 6.

Or, de même que la modification de l'atmosphère peut exercer une influence sur les échanges thermiques, une modification du support peut avoir également un effet ; la conductivité thermique du support alumine est voisine de  $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$ . Le support a donc été modifié afin de connaître les changements éventuels introduits par une telle modification. Une plaque en graphite a donc été utilisée à la place de l'alumine afin de voir si le changement de support modifiait les microstructures obtenues ; sa conductivité thermique est voisine de  $6,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$ .

Une pastille de poudre classifiée a été frittée dans le four Adamel à Cluny avec un cycle « type Hilderbrand » mais avec ce support en graphite.

La microstructure obtenue en figure 73 montre des grains très fins qui sont présents dans toute la pastille tout comme sur la figure 72 ; le cycle « type Hilderbrand » permet d'obtenir des grains fins quel que soit le support utilisé. Il ne semble donc pas y avoir d'effet au niveau de la taille des grains en fonction de la nature du support avec ce cycle particulier.

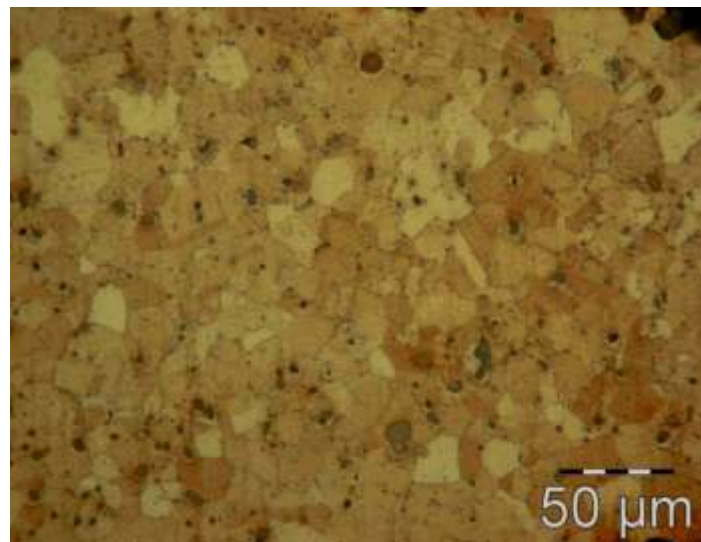


FIGURE 73 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE  
POUDRE CLASSIFIEE SUR UN SUPPORT GRAPHITE

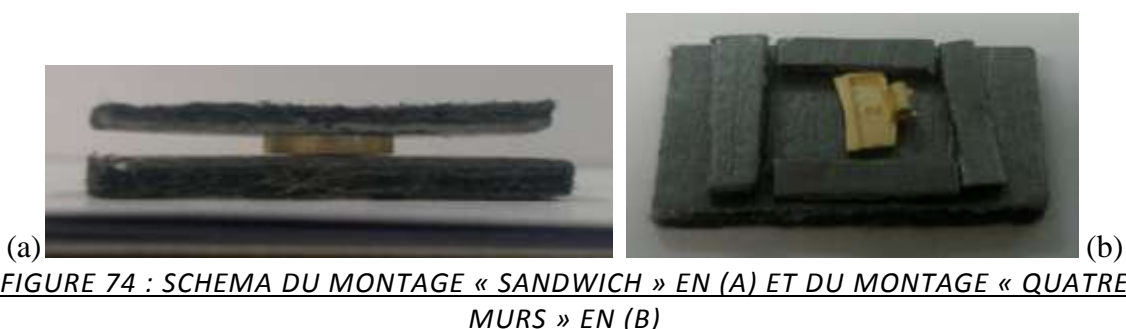


#### IV.1.5.2 Influence de la géométrie du support

Les échanges thermiques avec le gaz peuvent éventuellement être modifiés en adaptant la géométrie des supports employés. Afin d'essayer de mettre en évidence l'influence de ces modifications, deux montages différents ont été réalisés à savoir :

- Un montage « sandwich » où la pastille est placée entre deux plaques de graphite (figure 74 a)
- Un montage « quatre murs » où la pastille est placée sur une plaque de graphite au centre de quatre rebords en graphite. (figure 74 b)

Il est clair que les échanges avec le gaz seront différents avec ces deux montages. Nous ne nous intéresserons ici qu'à leur effet sur la taille des grains.



Les essais ont été réalisés avec des pastilles de poudre tamisée et un cycle « type Hilderbrand » mais avec une atmosphère argon (85%) / hydrogène (15%) et un débit de 2,5ml/s.



FIGURE 75 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE TAMISEE FRITTEE AVEC UN MONTAGE « SANDWICH »



FIGURE 76 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE TAMISEE FRITTEE AVEC UN MONTAGE « QUATRE MURS »

Sur les micrographies des figures 75 et 76, on remarque la présence d'une hétérogénéité dans la taille des grains qui suit le sens du flux de gaz (de la partie de la pastille

délaminée jusqu'à la partie la plus épaisse). La seule variation par rapport au précédent essai de ce type réalisé est l'agencement du support de l'échantillon. Les fissures présentes sur les micrographies sont induites au moment de la confection des pastilles et non durant le frittage.

Visiblement les plaques de graphite « en excès » ont maintenu plus longtemps la pièce en température et ont également « confiné » l'atmosphère qui circulait moins bien autour des pièces.

Deux autres essais ont été réalisés avec le même type de pastille et de montage avec cycle « type Hilderbrand » mais cette fois ci avec un flux d'hydrogène pur de 2,5 ml/s.

La micrographie de la figure 77 montre qu'il reste encore une hétérogénéité de taille de grains qui suit le sens du flux de gaz (de droite à gauche sur la micrographie). Le montage « sandwich » ne semble pas adapté pour permettre l'obtention d'une microstructure conforme.

Cette hétérogénéité ne se retrouve cependant pas sur la micrographie de la pastille frittée avec le montage « quatre murs » (figure 79). En effet la microstructure est conforme aux exigences et homogène dans toute la pastille. De même que précédemment, les fissures présentes sur les micrographies sont induites au moment de la confection des pastilles et non durant le frittage.

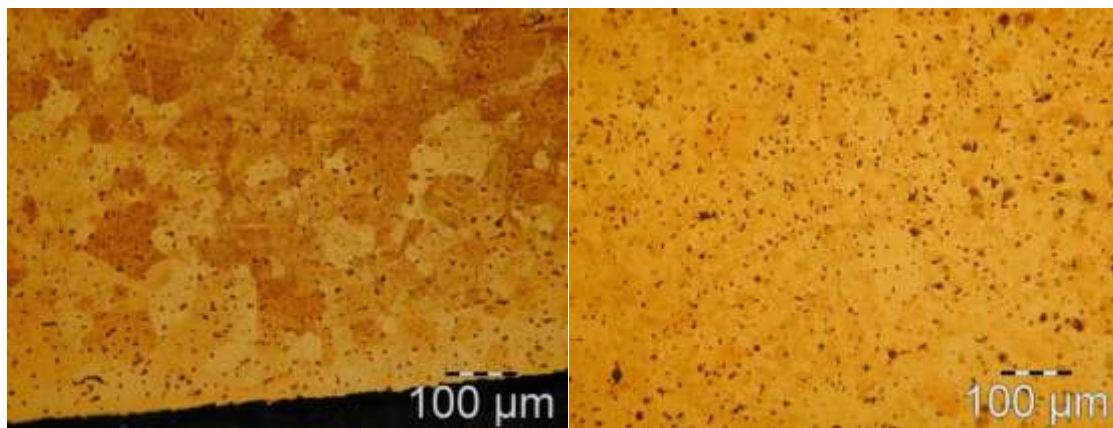


FIGURE 77 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE TAMISEE FRITTEE AVEC UN MONTAGE « SANDWICH »



FIGURE 78 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PASTILLE DE POUDRE TAMISEE FRITTEE AVEC UN MONTAGE « QUATRE MURS »

Afin de vérifier si l'influence du support se manifeste également en présence de liant, deux pièces injectées ont été frittées suivant le cycle « type Hilderbrand » avec une atmosphère mixte hydrogène (15%) / argon (85%). La première a été frittée sur un support alumine et la seconde sur un support graphite (montage « quatre murs »)



**FIGURE 79 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE D'UNE PIECE FRITTEE SUR UN SUPPORT ALUMINE (A GAUCHE) ET SUR UN SUPPORT GRAPHITE (A DROITE) (MONTAGE « QUATRE MURS »)**

Comme le montre la figure 79, la microstructure est un peu plus fine dans le cas du support graphite. (25 µm de taille de grain moyenne contre 50 µm pour le support alumine). La microstructure reste homogène dans les deux cas et conforme aux exigences requises.

Le montage graphite permet donc d'affiner légèrement la taille des grains à condition cependant de faire attention à la forme du montage utilisé car il est possible d'introduire des hétérogénéités si l'on confine trop la pièce.

#### **IV.1.6 Influence d'un post traitement HIP**

Comme nous le verrons ultérieurement, étant donné les microstructures obtenues sur les pièces réalisées lors du test du cycle de référence, il a été décidé d'utiliser un post traitement HIP (Hot Isostatic Pressing). Ce traitement permet de combiner l'effet de la déformation plastique avec l'effet de la température pour parachever la densification de la pièce et atteindre des densités proches des densités théoriques.

Le cycle HIP a été réalisé par la société « Cartier » ; la pièce est chauffée jusqu'à 800°C sous 1400 bars pendant 30 min. Le principal intérêt de ce cycle concerne la diminution de la porosité ; cependant du fait de la montée en température de la pièce, les mécanismes de transfert de matière vont se réactiver et peut-être entraîner une croissance granulaire non désirée.

Afin de connaître l'effet d'un tel cycle sur la taille des grains des échantillons réalisés, plusieurs essais ont été menés. Deux pièces ont été frittées avec le cycle de référence présenté en partie 2 dans le four Elnik. L'une de ces pièces, une fois frittée, a été conservée pour connaître la microstructure présente avant le post traitement HIP et la seconde a été envoyée pour subir le post traitement afin de comparer les microstructures obtenues avant et après le post traitement.

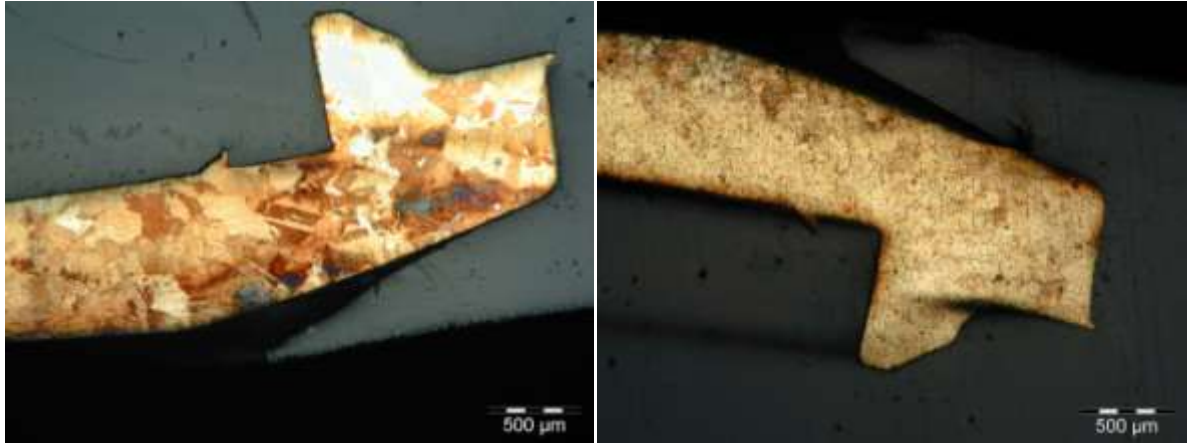


FIGURE 80 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PIECES L'UNE AVEC POST TRAITEMENT HIP (A GAUCHE) ET L'AUTRE SANS POST TRAITEMENT (A DROITE) ET FRITTEES AVEC LE CYCLE DE REFERENCE

La figure 80 montre, après attaque, un grossissement des grains sur la pièce avec post traitement (taille des grains d'environ 300 µm pour la pièce avec HIP contre 150µm en moyenne pour celle sans post traitement)

Deux essais en modifiant le cycle ont alors été menés pour confirmer cette tendance. Tout d'abord la rampe de montée en frittage a été modifiée et est passée de 4°C/min à 10°C/min (les autres paramètres restant constants).

Comme le montre la figure 81 les tailles de grains sont identiques sur les deux essais. Les porosités présentes dans la pièce n'ayant pas été refermées par le HIP, elles ont agi comme inhibiteur de croissance granulaire. La taille de grains est de l'ordre de 20 µm pour les deux pièces.

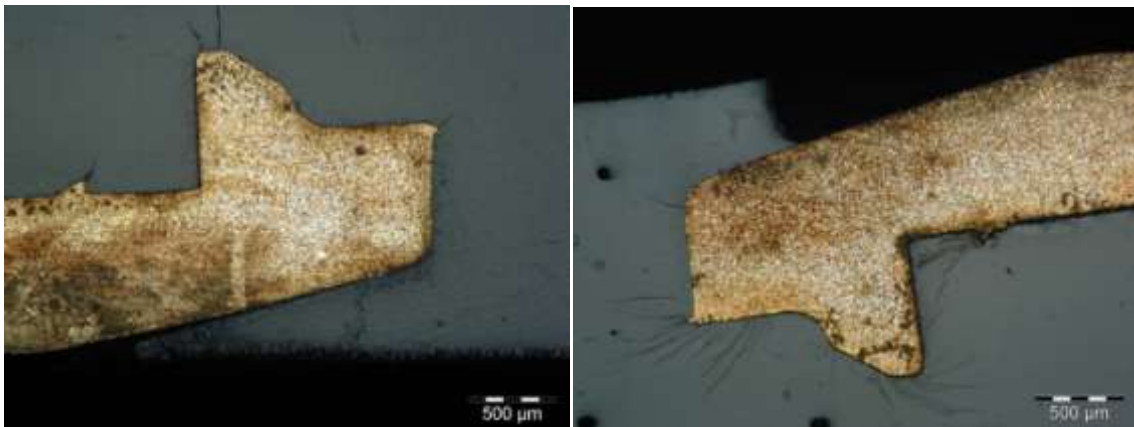
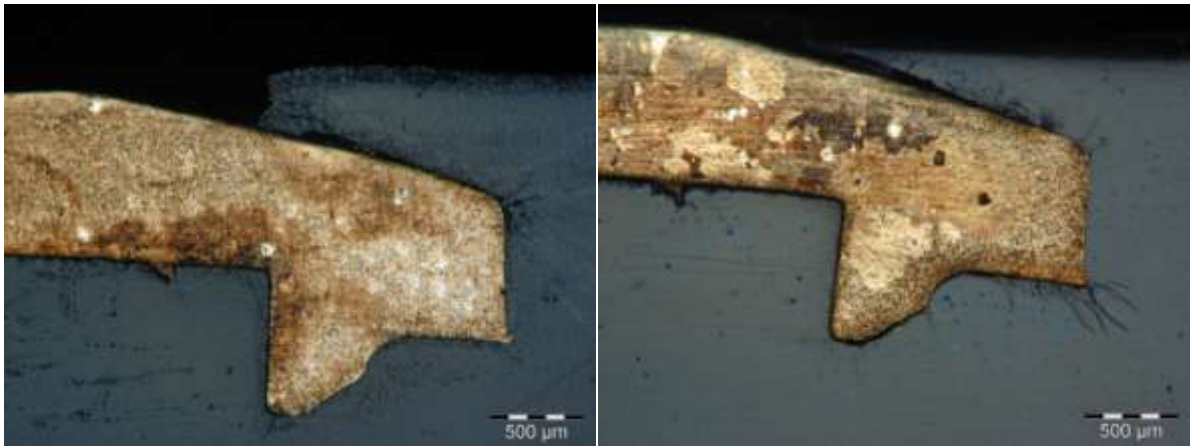


FIGURE 81 : MICROGRAPHIE OBTENUE APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PIECES L'UNE AVEC POST TRAITEMENT HIP (A GAUCHE) ET L'AUTRE SANS POST TRAITEMENT (A DROITE) ET FRITTEES AVEC LE CYCLE DE REFERENCE MODIFIE





**FIGURE 82 : MICROGRAPHIE OBTENUES APRES ATTAQUE A L'EAU REGALE DE DEUX PIECES, L'UNE AYANT RECU UN POST TRAITEMENT HIP (A GAUCHE) ET L'AUTRE SANS POST TRAITEMENT (A DROITE)**

La figure 82 montre un autre essai, pour lequel seule l'atmosphère de frittage a été modifiée par rapport au cycle de référence. Le frittage s'est déroulé sous un mélange d'hydrogène (15%) et d'argon (85%). Tout comme lorsqu'on a modifié la rampe de montée en frittage, de nombreuses porosités sont restées dans la pièce. Le HIP n'ayant pas pu refermer complètement ces porosités, celles-ci jouent un rôle d'inhibiteur de croissance et aucune constatation n'a été faite au niveau de la variation de la taille de grains.

#### **IV.1.7 Influence de l'ajout d'inhibiteur de croissance granulaire.**

Afin d'homogénéiser et réduire la taille des grains et donc atteindre les critères désirés, l'ajout de particules inhibant la croissance granulaire a également été testé. La littérature préconise l'ajout de particules de métaux nobles, comme l'iridium <sup>[115]</sup>; le cobalt est aussi utilisé dans le domaine de la métallurgie de l'or pour affiner le grain en fonderie notamment. <sup>[118,119]</sup> Mais le coût des essais serait vite devenu prohibitif. De manière plus générale, les oxydes ou les carbures sont également connus pour bloquer la croissance granulaire et sont très utilisés dans l'industrie. <sup>[108,110,111,120,121]</sup> Notre choix s'est donc porté sur de l'alumine relativement bon marché.

Une première pastille a donc été faite avec de la poudre d'or classifiée; elle a été compactée après un nettoyage rigoureux de l'outillage. Ensuite, l'outillage a volontairement été mis en contact avec de l'alumine nanométrique. Une deuxième pastille a alors été confectionnée avec l'outillage « pollué ». Les deux pastilles ont été frittées avec le même cycle de frittage (cycle de référence).

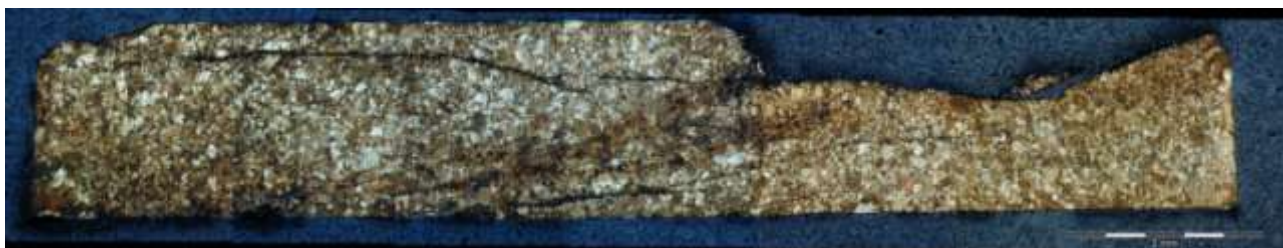


FIGURE 83 : MICROGRAPHIE DE LA PASTILLE OBTENUE AVEC AJOUT D'INHIBITEUR DE CROISSANCE ET FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE



FIGURE 84 : MICROGRAPHIE DE LA PASTILLE OBTENUE SANS AJOUT D'INHIBITEUR DE CROISSANCE GRANULAIRE ET FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE

Après attaque d'une coupe micrographique, la pastille avec inhibiteur ne présente que des grains fins sur son ensemble (30  $\mu\text{m}$  en moyenne) comme le montre la figure 83. En revanche sur la pastille sans inhibiteur (figure 84), des grains fins (20 à 100  $\mu\text{m}$ ) n'apparaissent que du côté faisant face à l'atmosphère. L'autre côté a vu se développer des grains beaucoup plus gros (1 mm).


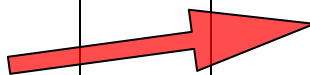
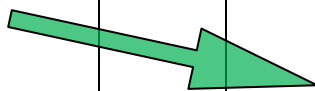

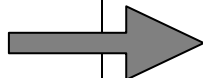
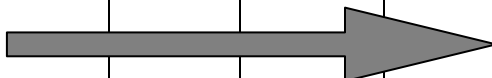
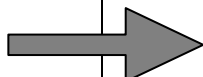


L'ajout d'inhibiteur de croissance granulaire (particules d'alumine) permet de maîtriser la taille des grains.

#### **IV.1.8 Synthèse de l'influence des paramètres étudiés**

Nous avons donc examiné, dans cette première partie, l'effet de divers paramètres sur la taille des grains obtenus (augmentation ou diminution). Le tableau 6 montre schématiquement les grandes tendances relevées pour chaque paramètre en donnant leur influence relative (bénéfique ou non) en terme d'homogénéité de la microstructure. Le paramètre en rouge indique le paramètre utilisé dans le cycle de référence.

Attention toutefois au niveau du débit de gaz ; la modification du débit de gaz permet une homogénéisation de la taille de grain. Pour des débits de 2,5 et 25 ml/s, on a pu observer une homogénéisation tandis que pour le débit du cycle de référence (83 ml/s) un

grossissement anormal apparaissait au sein des pièces. Si l'on augmente encore le débit jusqu'à 200 ml/s (four Borel) on constate que l'on obtient une taille de grain homogène. Concernant ce paramètre, il semble judicieux de choisir soit un débit très important soit un débit faible.

Paramètres	température de frittage (en °C)		temps de frittage (en min)			
	810	850	30	60	120	
Evolution de la taille des grains						
Paramètres	rampe de frittage (en °C/min)			type de poudre		
	4	10	20 ou +	classifiée	Tamisée	
Evolution de la taille des grains						
Paramètres	atmosphère de frittage		débit de gaz (ml/s)			
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +Ar	2,5	25	83	200
Evolution de la taille des grains						
Paramètres	support de charge		HIP		Eléments d'additions (Alumine)	
	graphite	alumine	Avec	Sans	Avec	Sans
Evolution de la taille des grains						

**TABEAU 6 : RESUME DES DIFFERENTES PARAMETRES ET DE LEURS INFLUENCES SUR LA TAILLE DES GRAINS**

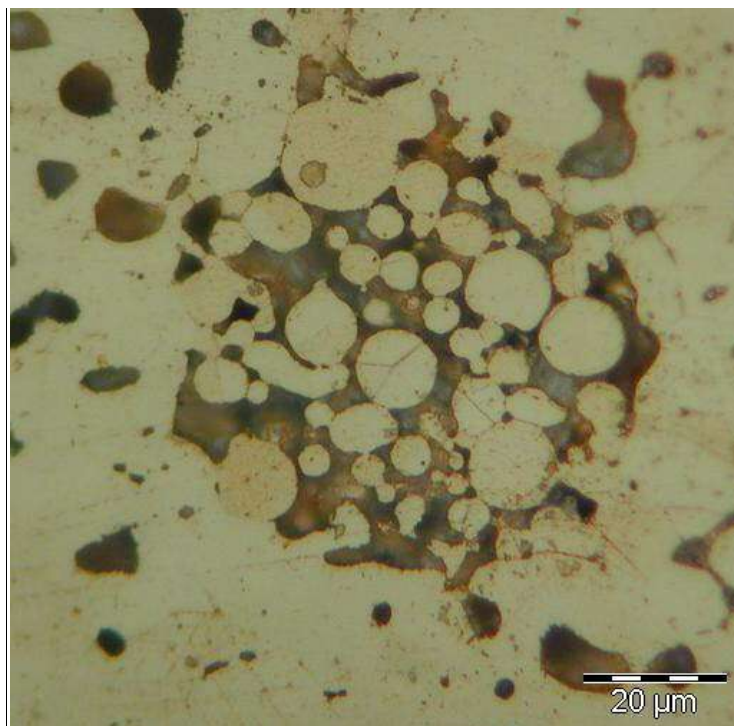
Cependant la taille des grains n'est pas la seule exigence en termes de qualité. Nous allons donc nous intéresser maintenant au problème de densification des pièces.



## IV.2 Porosités et Zones non frittées

Comme nous l'avons déjà mentionné, les exigences formulées pour les pièces en or élaborées par MIM ont mis en évidence deux problématiques. Après avoir étudié, dans la partie qui précède, l'influence de divers paramètres sur l'évolution de la taille des grains, l'évolution de la porosité et plus particulièrement le phénomène de zones non frittées (ZNFs) seront traités dans cette partie.

Une zone non frittée est une zone où il est possible d'identifier les grains de poudre ayant conservé leur géométrie initiale et non jointifs après frittage comme l'illustre la figure 85. Pour observer ces zones non frittées (et les compter), une attaque chimique à l'eau régale est effectuée car elle permet de les révéler en supprimant les problèmes liés au polissage (« beurrage » résultant de la malléabilité de l'or).



*FIGURE 85: EXEMPLE DE ZONE NON FRITTEE*

Comme lors de la réalisation des pièces, les deux phénomènes étudiés (grossissement des grains d'une part, formation de porosités et existence de zones non frittées d'autre part) sont concomitants. Il est évident que ce sont les mêmes paramètres que ceux exposés précédemment que nous allons étudier.

Un rappel du cycle utilisé pour réaliser les différentes pièces sera donné au préalable ; ensuite le paramètre variant sera explicité ainsi que le but visé par une telle modification. Les principaux résultats seront commentés et expliqués. L'ensemble des informations concernant les différents essais réalisés seront mises en annexe.

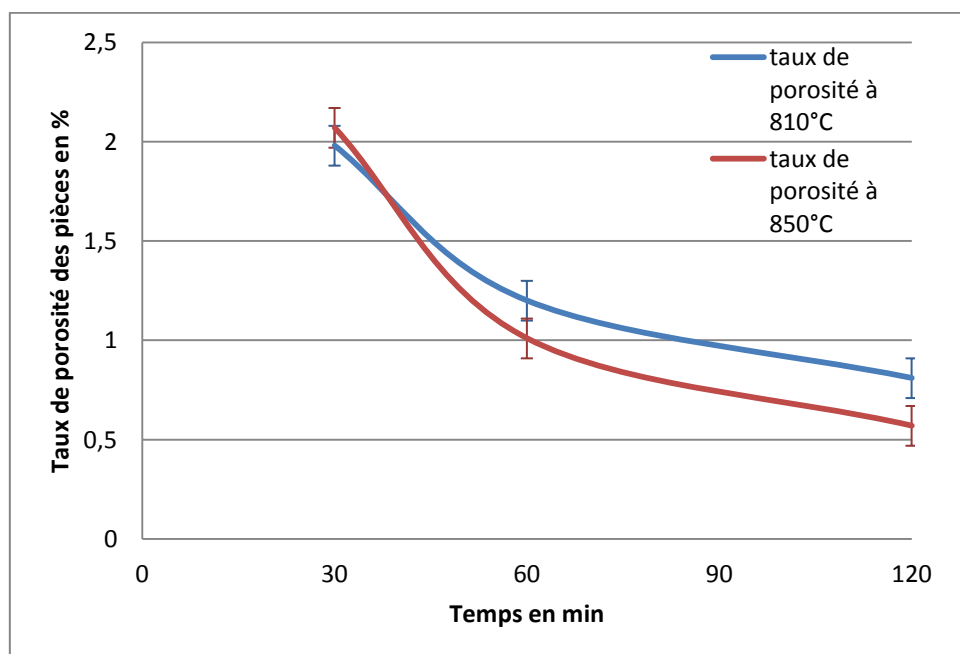
## IV.2.1 Influence de la température et du temps de maintien en frittage

La température de même que le temps de maintien sont connus pour être des paramètres importants lors du frittage. Il est nécessaire d'ajuster ces deux paramètres pour permettre une densification satisfaisante et ainsi limiter la porosité résiduelle.

Les cycles utilisés sont calqués sur le cycle de référence fourni par la société « Parmaco » (voir figure 46). Deux températures de frittage ont été retenues pour réaliser ces essais, à savoir 810°C et 850°C. Ces températures ont été choisies de manière à rester dans la fenêtre classique de frittage, soit 0,8 à 0,9 fois la température de fusion de l'alliage en K. Trois durées différentes ont été choisies pour le palier de frittage, à savoir 30 minutes, 60 minutes et 120 minutes. Tous les autres paramètres ont été maintenus constants. En particulier, toutes les pièces ont été élaborées à partir de poudre classifiée.

Pour chacun des six cycles décrits précédemment, une pièce a été frittée dans le four Adamel présenté auparavant. Le but visé ici est de pouvoir vérifier l'influence de ces deux paramètres sur la porosité et les zones non frittées. Les mesures de porosité ont été réalisées suivant la démarche exposée dans le paragraphe « III. 6.4 Observations des échantillons ».

Les résultats présentés sur la figure 86 (moyenne sur 3 coupes) montrent que la porosité est fonction de la température et du temps de frittage. Pour des temps courts, les taux de porosité sont identiques à 810 et 850°C avec un taux d'environ 2%. Si l'on augmente le temps de maintien, l'influence de la température se fait sentir (environ 0,5% à 850°C pour 0,7% à 810°C)

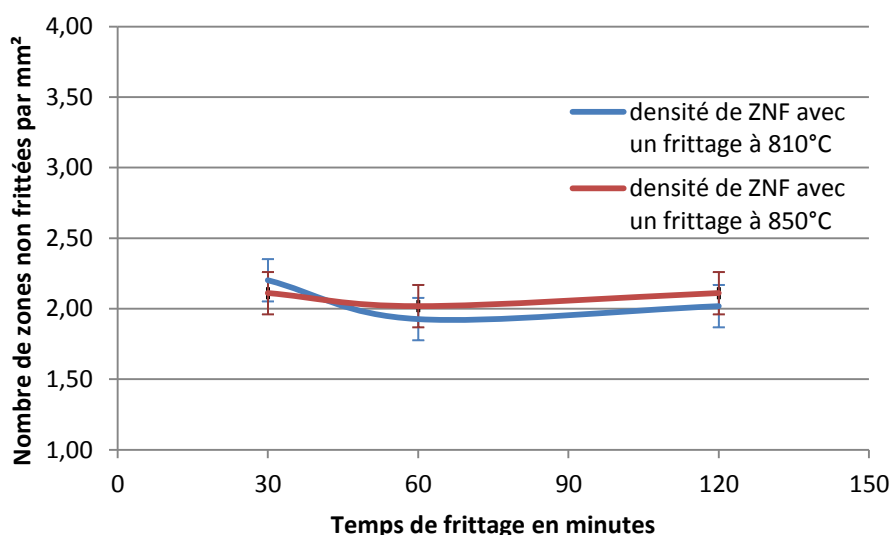


**FIGURE 86: EVOLUTION DE LA POROSITE EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE DES PIECES**

En termes de porosité les 0,5% obtenus au bout de 2 h de frittage à 850°C demeurent insuffisants pour être certain d'atteindre sur toute la pièce le critère de porosité qui est d'avoir une pièce ayant un taux de porosité strictement inférieur à 0,5%.

Il faudrait donc poursuivre le frittage plus longtemps pour espérer réduire encore le taux de porosité. Cependant, maintenir la pièce plus longtemps conduira aussi à un grossissement des grains (voir paragraphe IV.1.1). Comme il n'est pas possible après une mise en forme par MIM d'effectuer un traitement quelconque pour affiner le grain, il est judicieux de fritter en conservant une taille de grain fine et de réaliser un post-traitement (HIP) agissant sur la porosité uniquement. (voir paragraphe IV.2.6)

Les zones non frittées ont été comptées pour l'ensemble des pièces sur trois coupes. Il ne semble pas possible de dégager une quelconque tendance. La figure 87 montre bien cet état de fait. Visiblement le nombre de ZNFs est à peu près constant quels que soient le temps et la température de frittage.



**FIGURE 87: DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE DES PIECES**

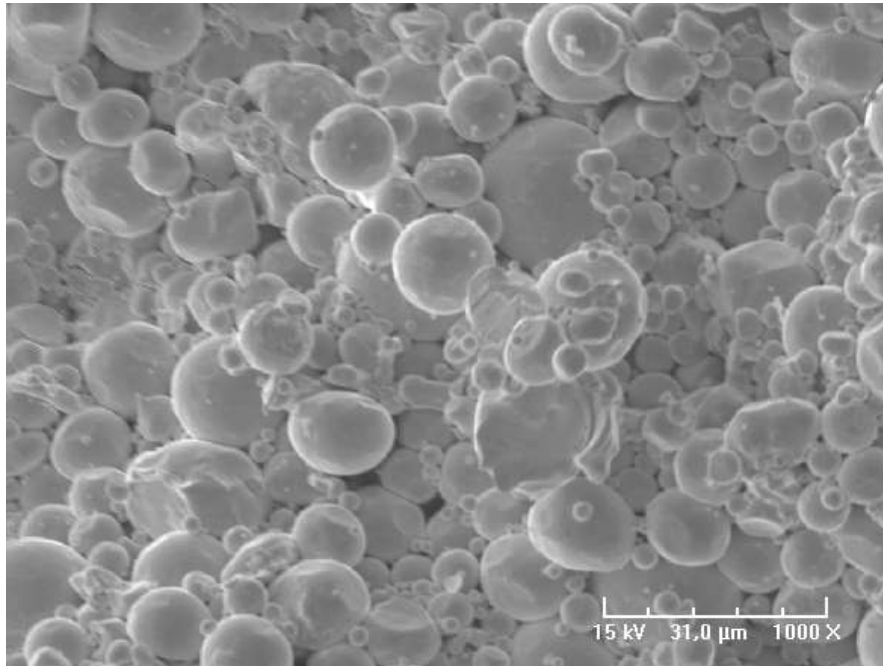
Augmenter le temps et la température de frittage permet de réduire fortement la porosité des pièces ; ceci se fera malheureusement au détriment de la taille des grains et se révèle sans influence sur la présence de ZNF.

#### IV.2.2 Influence de la pression de compaction des poudres

Les pastilles de poudre classifiées mentionnées au paragraphe IV.1.2 ont toutes été comprimées sous une charge de 53 MPa. Ces pastilles présentaient toutes une densité de ZNFs voisine de 2 ZNFs/mm² quelles que soient les conditions de frittage étudiées. Afin de vérifier que les ZNFs ne provenaient pas d'un problème de compaction de la poudre d'or, il a été décidé de faire varier la pression de compaction mise en jeu lors de leur réalisation.

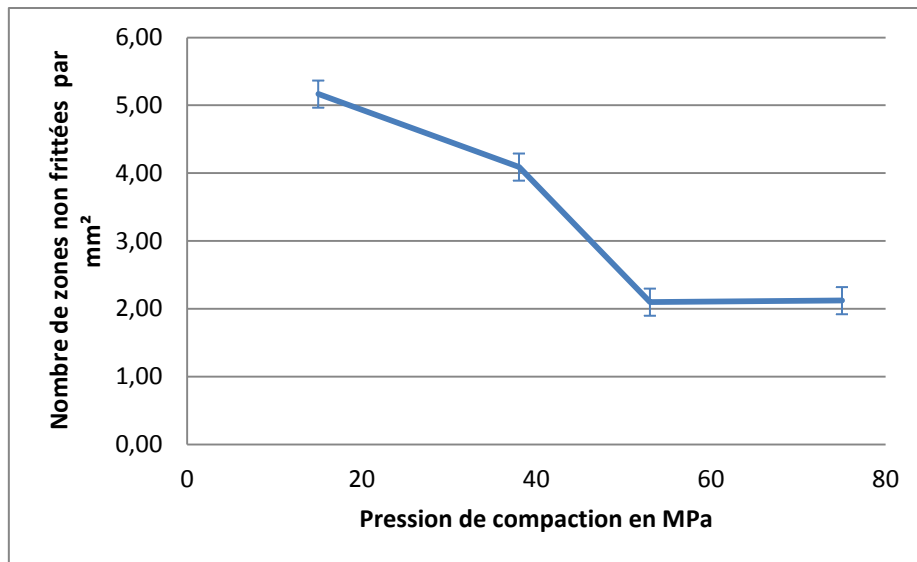
Les valeurs choisies ont été 15, 38, 53 et 75MPa, de manière à encadrer la valeur de référence. La pression de compaction minimale n'a pas pu être plus faible que 15 MPa, car les pastilles n'avaient pas une tenue mécanique suffisante et s'effondraient.

De même, afin de conserver des conditions d'empilement similaires à celles d'une pièce réalisée en MIM, il fallait que les particules de poudre ne se déforment pas ou peu. Il a donc été décidé de ne pas augmenter la pression au-delà de 75MPa, pression à partir de laquelle les particules de poudre commencent à se déformer. La figure 88 montre en effet des grains de poudre qui se sont écrasés et déformés contre leurs homologues ; ils présentent des bords complètement plats et non plus l'aspect sphérique initial qui les caractérisait.



*FIGURE 88: VUE A CŒUR D'UNE PASTILLE COMPACTÉE SOUS 75MPA*

Les pastilles ont été préparées avec de la poudre classifiée et ont toutes été frittées à 850°C pendant 30min. Elles ont ensuite été coupées et polies. Les valeurs présentées sur la figure 89 résultent d'une moyenne effectuée à partir de trois coupes différentes sur une même pièce en fonction de la pression de compaction.



**FIGURE 89: EVOLUTION DE LA DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DE LA PRESSION DE COMPACTION**

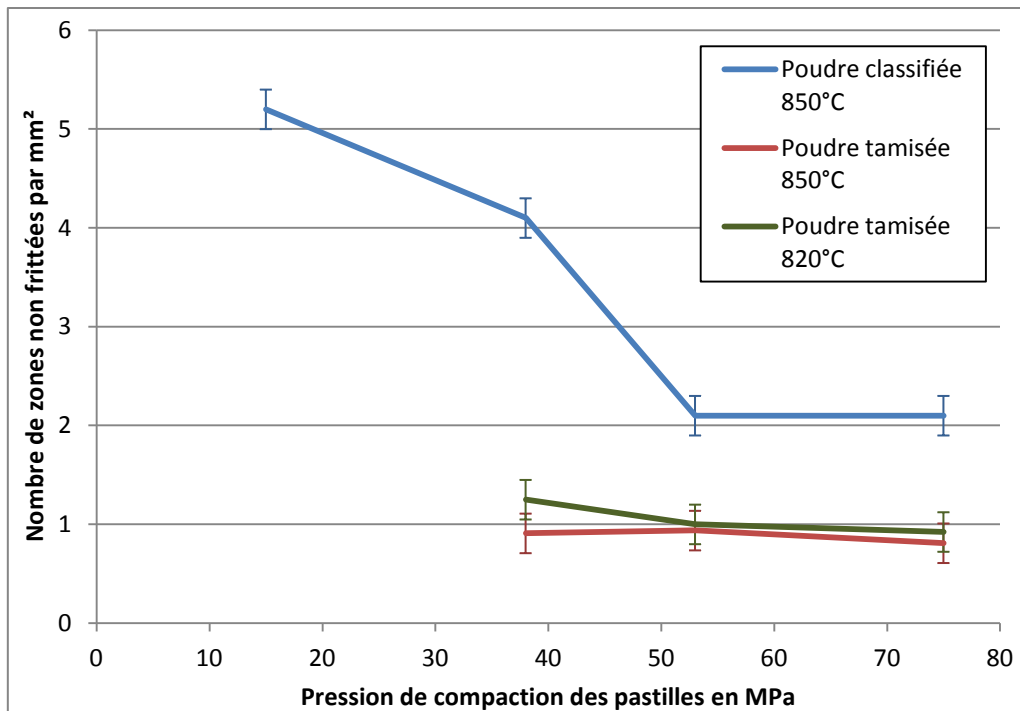
Un premier constat apparaît clairement, à savoir que plus la pression de compaction est importante lors de l'élaboration des pastilles, et plus le nombre de ZNFs diminue après frittage. Cependant, à partir de 53MPa, le nombre de ZNFs reste constant.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène ; tout d'abord les hétérogénéités de forme de la poudre classifiée peuvent être mises en cause. En effet, les particules de poudre qui ne sont pas sphériques peuvent introduire un défaut d'empilement des grains. Ces défauts d'empilement peuvent alors créer une distance trop importante entre les grains qui empêcherait la densification entre les grains ou la retarderait.

### IV.2.3 Influence de la forme de la poudre

Afin de vérifier cette hypothèse, la même expérience a été réalisée avec des pastilles de poudre tamisée (poudre triée via des critères de forme et de masse). Lors de la fabrication des ces pastilles, il a été noté un comportement différent de la poudre tamisée, par rapport à la poudre classifiée. Il n'a d'ailleurs pas été possible de réaliser une pastille compactée sous 18 MPa ; celle-ci s'effondrait systématiquement.

De même, pour confirmer que la température n'a pas d'influence sur les zones non frittées, les pastilles ont été doublées et frittées à deux températures différentes, 820°C pour les premières et 850°C pour les secondes sans modification de la durée du palier. Comme le montre la figure 90, la densité de zones non frittées est identique dans tous les cas, quelles que soient la température et/ou la pression de compaction utilisée.



**FIGURE 90: DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DE LA PRESSION DE COMPACTION DES PASTILLES ET DU TYPE DE POUDRE**

On confirme donc ce qui a été vu précédemment concernant la température, qui n’a pas de réelle influence sur les zones non frittées. De plus, on constate que la poudre tamisée n’est pas sensible à une modification de la pression de compaction.

Les résultats obtenus avec la poudre classifiée (figure 89) ont été reportés sur la figure 90 à titre comparatif. Il apparaît alors que la nature de la poudre est un paramètre influent sur le nombre de zones non frittées. En effet, on remarque que les pastilles de poudre tamisée, présentent toutes une densité de zones non frittées proche de 1 ZNF/mm² tandis que les pastilles de poudre classifiée ont quant à elles des densités de zones non frittées voisines de 2 ZNFs/mm² voire plus.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène ; tout d’abord les hétérogénéités de forme de la poudre classifiée qui peuvent introduire un défaut d’empilement des grains de poudre. Une autre hypothèse serait que le frittage de l’or seul puisse introduire ce type de défaut qui prendrait alors naissance au niveau métallurgique, du fait d’une agglomération d’impuretés modifiant localement les propriétés de l’alliage, ou bien d’une réactivité de la poudre différente.

Au vu des résultats, la figure 91 montre que la forme de la poudre n’est pas la seule responsable de l’existence de zones non frittées. En effet, même en utilisant de la poudre tamisée (qui est pourtant triée plus sévèrement) et une pression de compaction élevée, il n’est toujours pas possible d’éliminer totalement les zones non frittées.

Il est donc probable que les hétérogénéités de forme de la poudre ne représentent qu’une partie du problème et qu’un autre paramètre intervient. Ces essais ayant pour unique



but de caractériser les zones non frittées, nous n'avons donc pas étudié la porosité sur ces pastilles.

#### IV.2.4 Influence de la rampe de montée en température

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, une rampe de frittage plus rapide permet d'atteindre plus vite la température de frittage ce qui a pour effet d'amorcer plus rapidement les phénomènes de densification des pièces. Différentes rampes de montée en frittage ont été testées sur le cycle de référence, en maintenant les autres paramètres constants, à savoir une température de frittage de 850°C, une durée de palier de frittage de 120min (voir tableau 4). Le but est de voir l'évolution de la porosité du fait d'une rampe plus importante ainsi que l'influence sur le nombre de ZNFs du fait d'une densification amorcée plus rapidement.

Deux types de pastilles ont été confectionnées, les premières avec de la poudre tamisée et les secondes avec de la poudre classifiée. Le tableau 7 donne les densités de ZNFs trouvées suivant la rampe utilisée.

type de poudre	classifiée		tamisée	
rampe de frittage utilisée en °C/min	4	20	4	10
Nombre de ZNFs/mm <sup>2</sup> (+/- 0,1)	2,16	2	0,83	0,96

**TABEAU 7 : DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DES RAMPES ET DE LA POUDRE UTILISEE**

D'après les résultats obtenus, il ne semble pas que la rampe influence le nombre de zones non frittées. En effet, lorsque l'on compare uniquement des pastilles de poudre classifiée ou tamisée entre elles, on constate qu'il n'y a pas de variation sensible du nombre de zones non frittées (ou du moins, on reste dans le domaine d'erreur). Cependant on note toujours une différence lorsque les types de poudres sont différents.

type de poudre	classifiée		tamisée	
rampe de frittage utilisée en °C/min	4	20	4	10
Porosité de la pièce en % (+/-0,1)	0,42	0,34	0,32	0,15

**TABEAU 8 : POROSITE EN FONCTION DES RAMPES ET DE LA POUDRE UTILISEE**

Par ailleurs, comme le montre le tableau 8, la modification (augmentation) de la rampe apporte une très légère amélioration en termes de porosité résiduelle. En effet plus la rampe est importante et plus la porosité résiduelle est faible quelle que soit la poudre utilisée. Cela confirme la théorie expliquée en partie 1, où, du fait d'une rampe plus rapide, les phénomènes de transferts de matières favorisant la densification sont activés plus vite.

La rampe semble donc être un paramètre relativement peu influent concernant les zones non frittées. En revanche, on a vu qu'une rampe rapide a un effet plutôt bénéfique sur la porosité même s'il reste faible.

#### **IV.2.5 Influence de l'atmosphère**

Comme il a été dit précédemment, le but premier des essais concernant une modification de l'atmosphère était de connaître l'influence de celle-ci sur la taille des grains. Cependant sur ces mêmes essais nous avons également observé le comportement des échantillons du point de vue de la porosité et des zones non frittées. Nous avons vu dans la partie 1 que l'atmosphère de frittage peut jouer un rôle en favorisant ou en ralentissant le frittage de certains matériaux ; il est donc important de connaître ici l'influence de ce paramètre.

##### ***IV.2.5.1 Nature de l'atmosphère***

Afin de mettre en évidence l'effet de l'atmosphère, nous avons modifié la nature du gaz la composant. Le cycle utilisé comme référence fait intervenir une atmosphère d'hydrogène pur. La conductivité thermique de l'hydrogène étant très grande, il avait été décidé de la diminuer en réalisant un mélange de gaz argon (85%) – hydrogène (15%). L'atmosphère reste donc réductrice pour protéger les pièces d'une éventuelle oxydation, mais sa conductivité thermique se voit fortement diminuée.

Des pièces ont été frittées selon le cycle de référence d'abord avec une atmosphère d'hydrogène pur et ensuite selon le même cycle mais avec le mélange argon (85%) – hydrogène (15%).

Le tableau 9 montre que les pièces frittées sous une atmosphère d'hydrogène pur présentent une densité de zones non frittées plus importante que celles frittées sous un mélange argon (85%) – hydrogène (15%) dans le four Elnik de la société « Alliance ».

La même expérience a été réalisée avec des pastilles de poudre classifiée ; les premières ont été frittées sous hydrogène pur et les secondes avec le mélange argon (85%) – hydrogène (15%) toujours dans le four Elnik de la société « Alliance ». Là encore, les résultats obtenus montrent que sous une atmosphère argon (85%) – hydrogène (15%) les pastilles présentent moins de zones non frittées que lorsqu'elles sont frittées sous hydrogène pur.

Densité de ZNFs/mm <sup>2</sup> (+/-0,2)	Pastilles de poudre classifiée	pièce injectée
Cycle référence sous hydrogène pur	1,7	1,5
Cycle référence sous argon-hydrogène	1,2	0,4

**TABLEAU 9 : DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE UTILISEE**

Sur la poudre classifiée on peut donc conclure qu'une atmosphère mixte argon (85%) – hydrogène (15%) semble plus bénéfique qu'une atmosphère d'hydrogène pur.

Une diminution de la proportion d'hydrogène dans le gaz (et donc du pouvoir réducteur de l'atmosphère) semble permettre, dans le cas d'une poudre classifiée, de diminuer légèrement la quantité de zones non frittées. La diminution de la proportion d'hydrogène dans l'atmosphère de frittage diminue la capacité de l'atmosphère à dégrader le support de frittage en alumine et donc diminue la part de pollution présente dans les zones non frittées. Le chapitre « IV.2.6 Analyses des zones non frittées » et le chapitre « IV.2.7 Influence de l'environnement » permettent de mieux comprendre ce phénomène.

#### **IV.2.5.2 Débit de gaz**

Afin de caractériser l'influence du débit de gaz, il avait été choisi de fritter des pièces sous des débits de gaz différents du cycle de référence et de contrôler leur état à chaque étape du cycle. L'examen micrographique des pièces prélevées à la fin de la rampe de préfrittage et à la fin du palier de préfrittage, n'a pas été possible. En effet, les pièces n'étant pas frittées, la forte porosité n'a pas permis de réaliser un polissage correct et encore moins une attaque homogène. Seules les pièces prélevées au début et à la fin du palier de frittage ont donc pu être observées.

En termes de porosité tout d'abord, le tableau 10 montre l'évolution de la porosité en fonction du débit de gaz. Les autres paramètres sont ceux du cycle de référence.

débit d'hydrogène pendant le frittage	2,5 ml/s	25 ml/s
Porosité de la pièce prélevée au début du palier de frittage en % (+/-0,2)	10,3	4,1
Porosité de la pièce prélevée à la fin du palier de frittage en % (+/-0,2)	0,7	3,3

**TABLEAU 10 : POROSITE DES PIECES EN FONCTION DU FLUX DE GAZ PENDANT LE FRITTAGE (CYCLE DE REFERENCE)**

Dans un premier temps on remarque que la pièce frittée sous un flux de 2,5 ml/s d'hydrogène atteint une bien meilleure densité en fin de frittage que la pièce frittée sous un flux 10 fois plus important et cela même si elle apparaît beaucoup plus poreuse au début du palier de frittage. D'un autre côté, la pièce frittée sous un flux de 25 ml/s d'hydrogène ne perd que très peu de porosité durant le palier de frittage. En effet, seul un quart de sa porosité disparaît contre plus de 90% dans le cas de la pièce frittée sous un flux de 2,5 ml/s.

Il est donc possible qu'un flux de gaz trop important perturbe le frittage des pièces et allonge la durée nécessaire pour obtenir des pièces proches de la densité théorique. Cependant cet allongement du temps de frittage n'est pas possible du fait des contraintes sur la taille des grains.

Afin de voir si une modification du gaz entraînait une différence, deux essais ont été réalisés en utilisant un mélange argon (85%) – hydrogène (15%). Un essai a été réalisé dans le four Adamel sous 2,5 ml/s avec un cycle « type Hilderbrand » et un autre réalisé dans le four Borel avec un débit de 200 ml/s, tous deux sur une pièce.

Débit de gaz	2,5 ml/s	200 ml/s
Porosité de la pièce à la fin du palier de frittage en % (+/-0,2)	0,3	14,4

**TABLEAU 11 : POROSITE DES PIECES EN FONCTION DU FLUX DE GAZ APRES FRITTAGE (CYCLE « HILDERBRAND »)**

Le tableau 11 nous donne les valeurs des porosités des pièces réalisées dans les deux cas. L'écart étant encore plus important que précédemment, on peut en tirer les mêmes conclusion.

On peut donc conclure que plus le débit de gaz est élevé, et plus la pièce présente des porosités résiduelles après frittage. Un débit de gaz important ralentirait donc la densification des pièces. Il est donc judicieux de choisir un débit de gaz faible pour fritter les pièces afin d'éviter que celles-ci ne présentent une porosité trop importante.

Au niveau des zones non frittées les résultats relevés montrent une légère tendance en fonction du débit. En effet, le tableau 12 montre que la densité de zones non frittées augmente légèrement lorsque le débit augmente. De plus, comme déjà observé dans le paragraphe précédent (paragraphe IV.2.4.1 Nature de l'atmosphère) à débit identique, on observe une diminution du nombre de zones non frittées lorsque l'hydrogène de l'atmosphère est dilué avec de l'argon.

Nature de l'atmosphère	hydrogène pur	hydrogène pur	argon(85%)-hydrogène(15%)	argon(85%)-hydrogène(15%)
Débit de gaz	2,5 ml/s	25 ml/s	2,5 ml/s	200 ml/s
Densité de ZNF/mm <sup>2</sup> (+/-0,2)	1,9	2,4	1,6	2,1

**TABLEAU 12 : DENSITES DES ZONES NON FRITTEES RELEVES EN FONCTION DU FLUX DE GAZ PENDANT LE FRITTAGE**

Le débit de gaz durant le frittage a donc une influence importante sur la porosité résiduelle après frittage. Plus le débit est faible et plus la porosité résiduelle sera faible. En revanche, le débit de gaz a une influence faible sur les zones non frittées qui ne diminuent que très légèrement lorsque le débit de gaz diminue lui aussi.

#### IV.2.6 Analyse des zones non frittées

L'emploi de la poudre tamisée ne peut pas résoudre à lui seul le problème des zones non frittées même si cela apporte un gain important. Il a donc été réalisé des analyses MEB au cœur de ces zones non frittées. Après une microanalyse X, nous avons pu détecter la présence d'aluminium et d'oxygène au sein de ces zones. Or ces éléments sont présents sur les dispositifs de coupe utilisé lors de la préparation des échantillons.

Pour confirmer le fait qu'il y a effectivement pollution, des fractographies ont été réalisées d'abord sur des pièces puis sur des pastilles ce qui évite toute modification d'une éventuelle pollution au sein des zones non frittées.

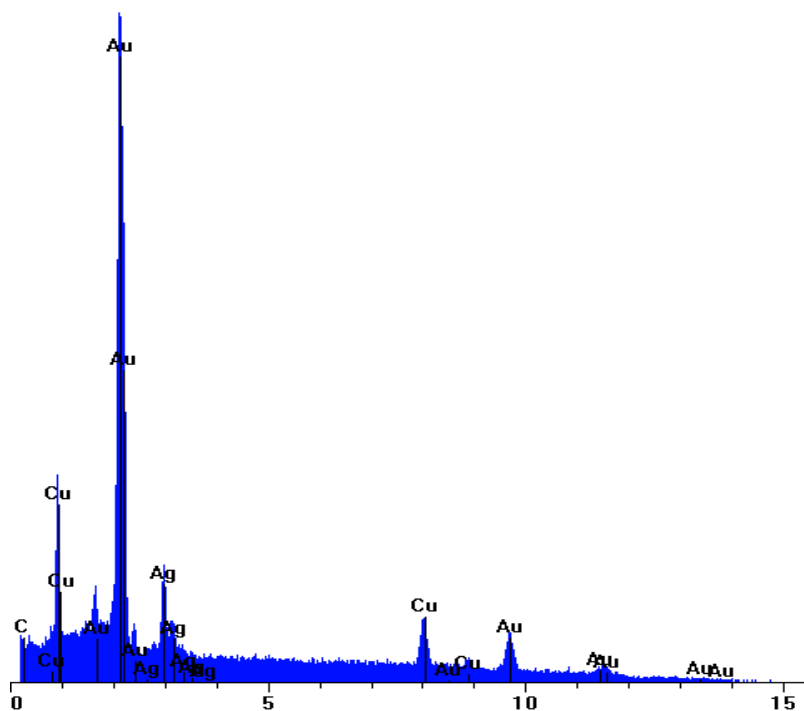


FIGURE 91: MICROANALYSE X D'UNE ZONE « DE REFERENCE » SANS ZONE NON FRITTEE

En premier lieu, un spectre en microanalyse X a été réalisé en plein centre d'une pièce et très loin d'une zone non frittée (figure 91). On ne détecte aucune pollution particulière, tout comme au voisinage plus immédiat des zones non frittées.

Les résultats reportés sur la figure 92 (et comme ceux recueillis pour les 31 autres zones non frittées étudiées - voir Annexe 7), montrent clairement que les zones non frittées recèlent une pollution qui semble être constituée principalement d'aluminium. L'oxygène

peut également faire partie intégrante de cette pollution mais au vu des résultats, il est difficile de l'affirmer.

Théoriquement, pour réaliser une microanalyse dans de bonnes conditions, il faut un échantillon plan pour que rien ne masque ou perturbe le signal envoyé au détecteur. Or les fractographies créent, de facto, un certain relief sur les échantillons observés. Cela peut expliquer en partie la perte d'information sur certains spectres réalisés notamment sur des éléments légers comme l'oxygène.

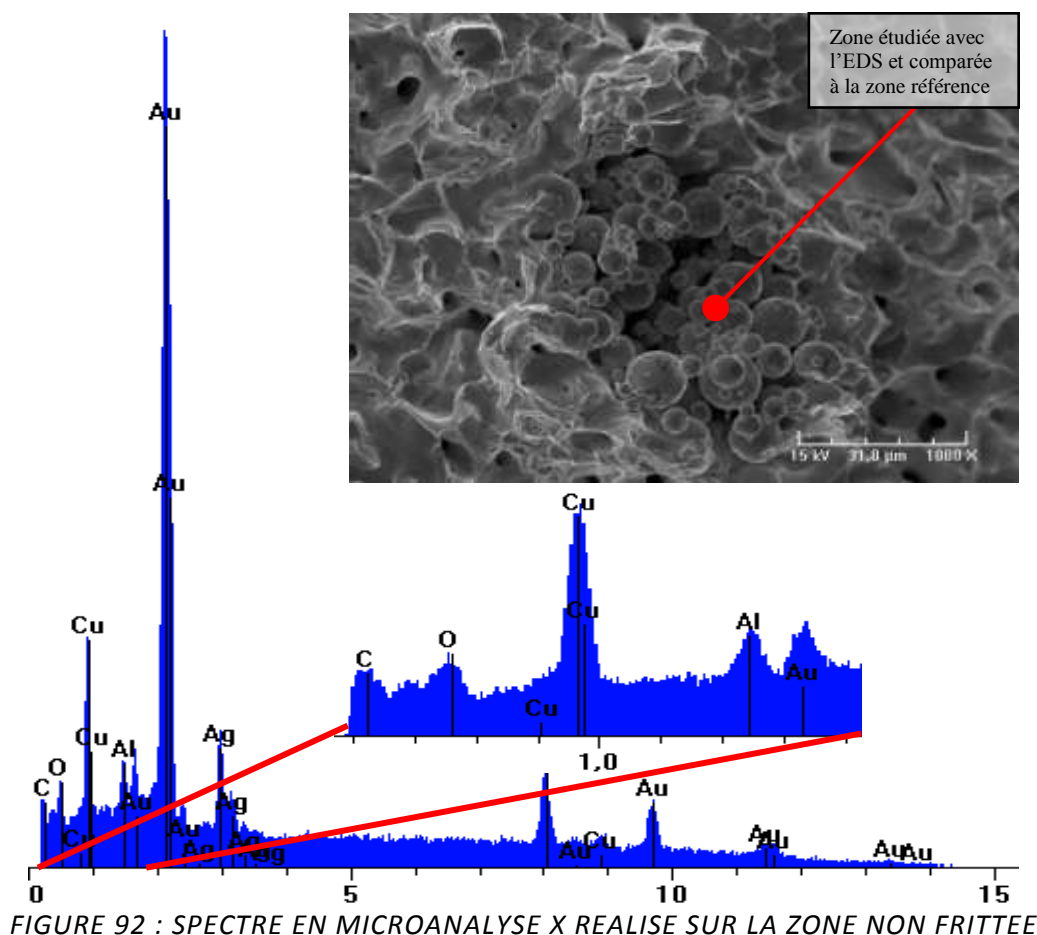


FIGURE 92 : SPECTRE EN MICROANALYSE X REALISE SUR LA ZONE NON FRITTEE

Une analyse réalisée sur les zones non frittées d'une pastille a conduit exactement aux mêmes résultats (voir Annexe 7). Dans toutes les zones non frittées, la microanalyse X effectuée a mis en évidence la présence d'une pollution constituée d'aluminium et d'oxygène.

On peut donc associer les zones non frittées à une présence d'aluminium (vraisemblablement sous forme oxydé).

Deux analyses ICP ont été effectuées par le laboratoire Pourquery à Lyon. Ces analyses ont pour but de vérifier la pureté des poudres employées dans nos essais et de mettre en évidence si la pollution observée précédemment peut-être inhérente aux poudres ou bien au procédé qui a permis de les mettre en forme (contact avec l'eau lors de l'atomisation par exemple).



Les résultats sont présentés dans le tableau 13. Concernant les éventuelles pollutions, seule la présence de carbone a pu être mise en évidence en quantité sensiblement équivalentes dans les deux poudres. Ce n'est donc pas la poudre qui peut être incriminée vis-à-vis des difficultés à diminuer la porosité et le nombre de zones non frittées lors du frittage.

éléments dosés	% de masse	
	classifiée	tamisée
Carbone	0,016	0,021
Sodium	traces	traces
Aluminium	<0,01	<0,01
Silicium	<0,01	<0,01
Potassium	<0,01	<0,01
Calcium	traces	traces
Manganèse	<0,01	<0,01
Fer	<0,01	<0,01
Nickel	<0,01	<0,01
Zinc	<0,01	<0,01
Etain	<0,01	<0,01

**TABLEAU 13 : RESULTATS OBTENUS EN ANALYSE ICP SUR CHACUNES DES POUDRES UTILISEES**

Les analyses chimiques ne montrent pas de présence d'aluminium dans les poudres de base (voir tableau 13). De plus la méthode de préparation (fractographie) nous permet d'éviter d'introduire ou de modifier la nature de la pollution observée. Enfin, cette pollution ne vient pas du liant puisqu'elle est observée aussi bien sur les pièces que sur les pastilles. Il semblerait donc qu'au cours du frittage, il y ait une introduction involontaire d'aluminium.

Pour résumer, il semble donc qu'une partie des zones non frittées observées avec la poudre classifiée ait pour origine la géométrie des grains de poudre. Cette dernière introduit des défauts d'empilement des grains qui amplifient le phénomène de zones non frittées. Un tamisage de la poudre semble pouvoir corriger ce défaut.

Cependant, malgré un tamisage des poudres, il demeure toujours des zones non frittées qui trouvent certainement leur origine dans une pollution introduite lors du frittage des pièces. Cette pollution serait composé d'aluminium vraisemblablement sous forme oxydé.

#### **IV.2.7 Influence de l'environnement**

Comme indiqué précédemment (paragraphe IV.1.5), il est nécessaire de faire attention à ce que la pièce ne se soude pas à la plaque qui supporte la charge pendant le frittage. Un support, généralement en céramique, s'intercale donc entre la pièce et la plaque afin de permettre un découplage entre ces deux éléments. Sur les essais réalisés jusqu'à présent, un support en alumine frittée a été utilisé. Il est constitué d'une plaque comme le montre la figure 99 en annexe 6.

Cependant, les observations précédentes ont montré qu'il existait une pollution composée d'aluminium au niveau des zones non frittées, vraisemblablement sous forme oxydée. Cette pollution est introduite au cours du frittage et se retrouve partout dans les pièces.

Après les nombreux essais réalisés, l'alumine constituant le four Adamel est passée d'une couleur blanche à une couleur plutôt gris clair. Ce phénomène a déjà été observé au cours des essais précédents mais sans qu'une attention particulière n'y soit portée. D'autres chercheurs ont également rencontré ce phénomène durant des essais de réduction de l'alumine en aluminium par de l'hydrogène. Ils ont pu observer un échantillon d'alumine qui voyait sa coloration changer d'un blanc pur au gris. Les échantillons présentaient parfois des petits points noirs.<sup>[122]</sup>

Les conditions d'une telle réduction étaient cependant très différentes. L'hydrogène était dissous dans de l'aluminium liquide et la réduction de l'alumine se fait grâce à cet hydrogène dissous et sous forme atomique et non gazeuse.

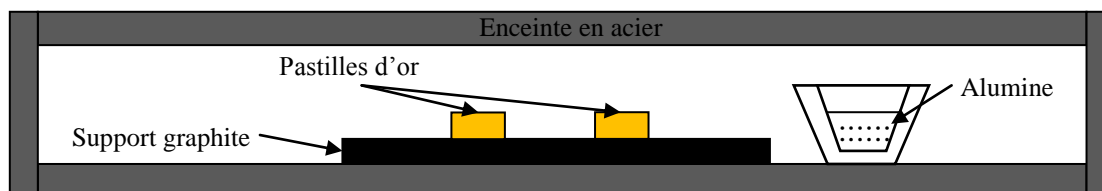
Dans notre cas, l'hydrogène introduit est sous forme gazeuse (dihydrogène) et l'alumine est plongée dans cette atmosphère et non dans un bain d'aluminium liquide. Cependant la présence d'or peut agir comme un possible catalyseur. Il est en effet courant de voir l'utilisation de l'or comme catalyseur pour certaines réactions chimiques faisant intervenir différents gaz dont l'hydrogène et cela même à basse température.<sup>[122]</sup>

Or, l'hydrogène se décompose à température ambiante en hydrogène atomique au contact de particule d'or.<sup>[123]</sup> Il se décomposera et sera d'autant plus réactif à haute température. On peut supposer que le noircissement progressif de l'alumine est dû à l'adsorption de l'hydrogène sur la surface et à la création d'un hydroxyde d'aluminium. Il est également possible de voir que du fait que cette réaction se produise, une partie de l'aluminium se vaporise et se condense au sein de l'échantillon en or. Celui-ci n'étant pas encore fritté, le réseau de porosités est interconnecté et la « pollution » peut ainsi se déposer aléatoirement dans la pièce. Il est admis dans la littérature que des sous-oxydes d'aluminium sont volatiles notamment AlO. C'est sous cette forme que l'alumine  $Al_2O_3$  se dégrade<sup>[124]</sup> et qu'elle viendrait polluer les échantillons d'or.

Afin de confirmer cette théorie, deux nouveaux essais ont été réalisés dans le four Borel de la société Hilderbrand. L'avantage de ce four réside dans le fait que les échantillons sont placés dans une enceinte en acier, ce qui permet de les isoler de toute pollution pouvant provenir des parois du four ; de plus, un support en graphite (et non en alumine) a été utilisé. Le cycle employé est identique à celui décrit dans le paragraphe III.6.5 (voir figure 42), et les paramètres sont les suivants :

- température du four = 850°C
- temps de frittage = 30min
- débit de gaz = 200ml/s
- nature du gaz : mélange argon (85%)- hydrogène (15%)
- support en graphite

Quatre pastilles ont été confectionnées sous 75 MPa, deux avec de la poudre classifiée et deux autres avec de la poudre tamisée. De manière à mettre en évidence l'influence de l'alumine, un premier essai de frittage a été fait uniquement avec le support graphite. Deux pastilles (l'une tamisée et la seconde classifiée) ont été frittées. Lors du deuxième essai, un petit creuset en alumine contenant de la poudre d'alumine a été rajouté mais sans être mis directement en contact avec les pastilles comme le montre la figure 93.



**FIGURE 93: SCHEMA DES ESSAIS REALISES DANS LE FOUR BOREL ; LE PREMIER SANS LE CREUSET CONTENANT L'ALUMINE, LE SECOND AVEC LE CREUSET CONTENANT L'ALUMINE**

Au niveau des résultats obtenus sur ces essais et reportés dans le tableau 14, deux faits sont mis en évidence. Tout d'abord, on constate l'absence de zones non frittées dans les pastilles de poudre tamisée, même lorsque qu'un creuset plein d'alumine est introduit ; par contre, on observe toujours la présence de quelques zones non frittées sur les pastilles de poudre classifiée, même en l'absence de source d'aluminium.

présence d'alumine	non	oui	non	oui
type de poudre	classifiée	classifiée	tamisée	tamisée
Nombre de ZNF par mm <sup>2</sup> (+/-0,2)	0,9	1	0	0

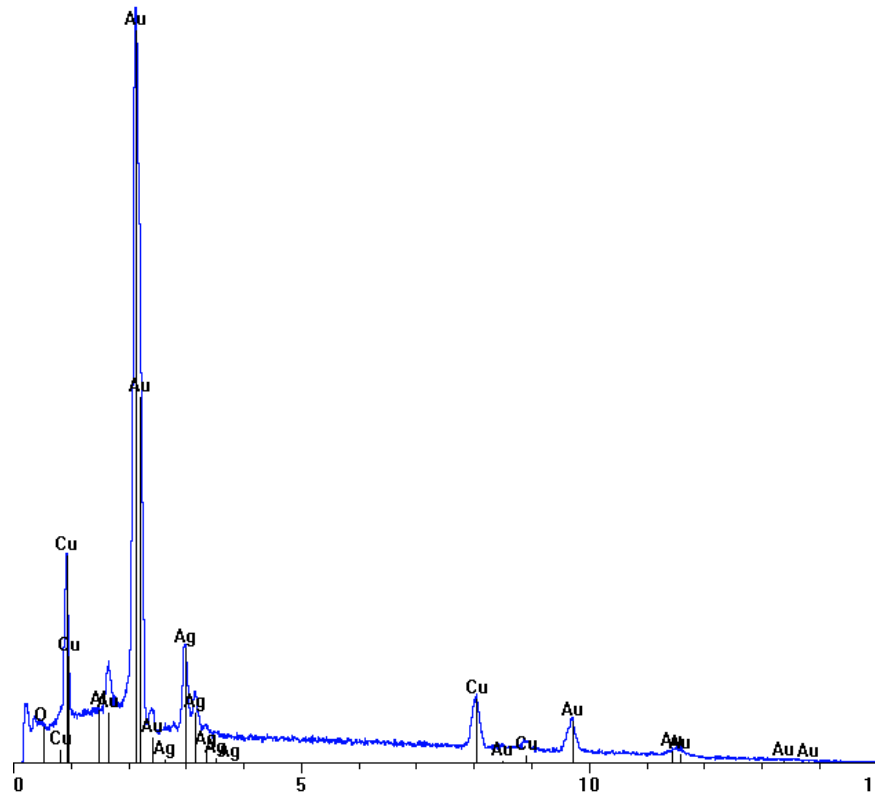
**TABLEAU 14 : NOMBRE DE ZONES NON FRITTEES RELEVÉ SUR LES DIFFÉRENTES PASTILLES DE POUFRE FRITTEE DANS LE FOUR BOREL**

Sur les pastilles de poudre classifiée, on remarque que les densité de zones non frittées sont présentes dans des proportions déjà évoquées dans le paragraphe IV.2.3 Influence de la forme de la poudre.

Une étude similaire à celle précédemment menée, a été réalisée sur les zones non frittées des pastilles de poudre classifiées. Des microanalyses X réalisées au cœur de celles-ci (figure 94), ont montrées qu'il n'y a présence d'aucun oxyde, ni d'aluminium.

Au vu des résultats, on peut donc ici affirmer que ces zones non frittées ne viennent ni d'une pollution, ni du liant, mais qu'elles ont donc pour origine les défauts inhérents à la forme de la poudre.

Le support de frittage a une importance cruciale car il peut générer des zones non frittées au sein des échantillons. Cependant, il n'est pas le seul responsable de l'apparition de ce type de défauts.



**FIGURE 94 : MICROANALYSE X REALISEE AU CŒUR D'UNE ZONE NON FRITTEE (PASTILLE CLASSIFIEE FRITTEE AVEC LE CREUSET D'ALUMINE)**

#### IV.2.8 Influence d'un post traitement HIP

Compte tenu des microstructures obtenues sur les pièces réalisées lors du test du cycle de référence, il a été décidé d'utiliser un post traitement HIP (Hot Isostatic Pressing). Ce traitement permet de combiner l'effet de la déformation plastique avec l'effet de la température pour parachever éventuellement la densification de pièce.

Le cycle HIP a été réalisé par la société « Cartier » ; la pièce est chauffée jusqu'à 800°C sous 1400 bars pendant 30 min. Le principal intérêt de ce cycle concerne la diminution de la porosité afin d'atteindre les critères recherchés à ce niveau (inférieur à 0,5%).

Afin de connaître l'effet d'un tel cycle, des pastilles de poudre classifiée, confectionnées sous 53MPa, ont été frittées avec le cycle de référence (voir partie III.3.3 Cycle de frittage). Ces pastilles, une fois frittées ont toutes été découpées en deux parties ; la première a été conservée pour l'étude avant le post traitement HIP et la seconde a été envoyée pour subir le post traitement et être étudiée ensuite afin de comparer l'effet de ce cycle.

Type de pièce et post- traitement	pastille brute	pastille brute +HIP	pièce injectée	pièce injectée +HIP
Porosité en% (+/-0,2)	0,52	0,44	7,04	0,63

**TABEAU 15 : POROSITE DES PIECES ET DES PASTILLES FRITTEES AYANT SUBI LE CYCLE DE REFERENCE SUIVI OU NON D'UN POST-TRAITEMENT HIP**

Comme le montre le tableau 13, les porosités résiduelles des différentes pastilles n'étaient que très faibles ; par ailleurs la porosité relevée était majoritairement issue des zones non frittées présentes. Comme le montre la figure 95, les porosités résiduelles sont à l'origine, très fines, ce qui explique la faible influence du post traitement (figure 96).



**FIGURE 95: PASTILLE FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE SANS POST TRAITEMENT**



**FIGURE 96: PASTILLE FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE AVEC POST TRAITEMENT**

Le cas des pièces injectées est différent ; le tableau 15 montre cette fois ci un net écart entre celles ayant subi un post traitement HIP et celles qui ne l'ont pas subi. La pièce sans post traitement présente à la fois des zones non frittées et de la porosité résiduelle (figure 97) tandis que la pièce ayant subi le post traitement ne présente que des zones non frittées. La quasi-totalité de la porosité résiduelle a été supprimée par le post traitement.

Les résultats que nous venons de présenter montrent que le post traitement HIP permet donc un gain important en terme de porosité mais ne permet pas de traiter le problème des zones non frittées. Visiblement la pollution mise en évidence précédemment bloque les phénomènes de frittage.

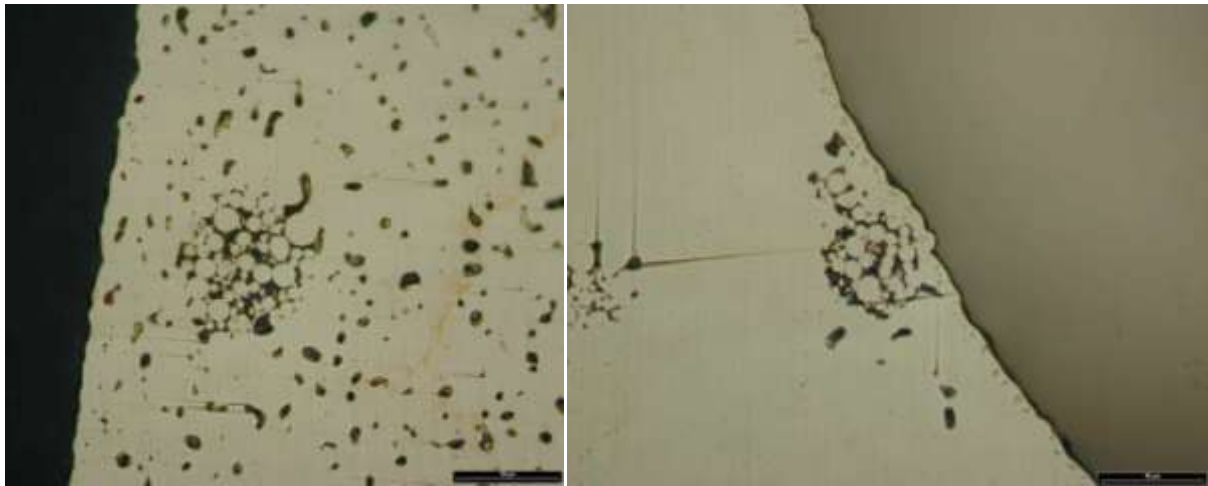


FIGURE 97: PIECE FRITTEE AVEC LE CYCLE DE REFERENCE SANS POST TRAITEMENT (A GAUCHE) ET AVEC POST TRAITEMENT (A DROITE)

Comme nous l'avons déjà mentionné, les oxydes sont connus pour leur capacité à bloquer les phénomènes de frittage. Ainsi, même en combinant l'action de la haute température et d'une forte pression, il n'est pas possible de réaliser le frittage des grains de poudres ainsi recouverts d'oxydes.

Le HIP ne permet donc que de résoudre le problème de porosités résiduelles. Il n'est pas apte à corriger les défauts de types zones non frittées.

#### **IV.2.9 Influence de l'ajout d'inhibiteur de croissance granulaire.**

Afin d'homogénéiser et empêcher l'augmentation de la taille des grains, l'ajout de particules inhibant la croissance granulaire a été testé précédemment (voir paragraphe IV.1.7). La littérature préconisait l'ajout de particules de métaux nobles, comme l'iridium<sup>[115]</sup> ; le cobalt est aussi utilisé dans le domaine de la métallurgie de l'or pour affiner le grain en fonderie notamment<sup>[118-120]</sup>. De manière plus générale, les oxydes ou les carbures sont également connus pour bloquer la croissance granulaire et sont très utilisés dans l'industrie.<sup>[108,110,111,121]</sup>

Comme dans le procédé MIM il n'y a pas de fusion de l'alliage, il ne pouvait pas être choisi d'élément d'addition qui permet d'augmenter le nombre de site de germination lors du refroidissement de l'alliage après sa mise en forme. En parallèle, les traces d'alumine relevées au niveau des zones non frittées (voir paragraphe IV.2.6) ont orienté le choix de l'inhibiteur vers l'alumine ; cela a permis d'une part de constater que l'ajout d'alumine à la poudre d'or permettait de bloquer la croissance granulaire (voir paragraphe IV.1.7) et d'autre part, si celle-ci amplifiait le nombre de zones non frittées présentes après frittage, tout en étant relativement peu onéreuse.

Les conditions de préparations sont celles décrites dans le paragraphe IV.1.7.



Pastille	Nombre de ZNF relevées par mm <sup>2</sup> (+/-0,2)	Porosité des pastilles en % (+/-0,2)
« polluée »	2,9	0,61
propre	2,4	0,47

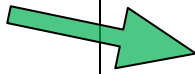

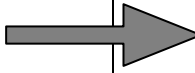
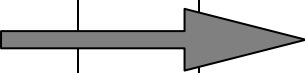
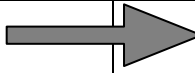

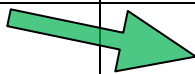
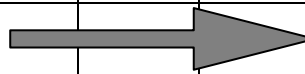
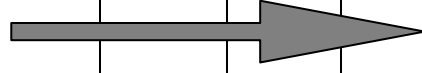

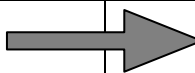
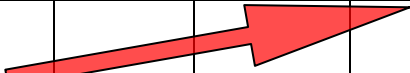
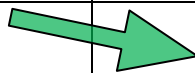
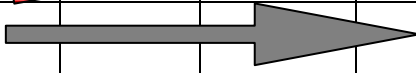
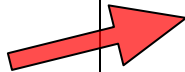

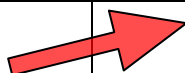
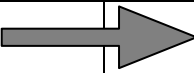
**TABLEAU 16 : NOMBRE DE ZONES NON FRITTEES DES PASTILLES AYANT ETE OU NON POLLUEE PAR DE L'ALUMINE NANOMETRIQUE APRES AVOIR ETE FRITTEE SELON UN CYCLE DE REFERENCE**

Comme le montre le tableau 16, la pastille « polluée » par les particules d'alumine présente une densité de zones non frittées légèrement plus élevée que la pastille propre. Cependant il n'y a pas, comme on pouvait le craindre, une « explosion » du nombre de zones non frittées. De même pour la porosité, la faible augmentation relevée sur la pastille polluée peut être attribuée à la légère augmentation de zones non frittées.

L'alumine ajoutée agit conformément à ce que donne la littérature. Elle bloque et/ou ralentit les phénomènes de frittage ce qui entraîne une légère augmentation de zones non frittées. Il y a donc une influence faible sur la porosité et les zones non frittées lorsqu'on ajoute un inhibiteur de croissance granulaire, ici de l'alumine.

#### **IV.2.10 Synthèse de l'influence des paramètres étudiés**

Les différents essais réalisés ont pu mettre en exergue l'influence de certains paramètres du cycle de frittage sur la porosité et sur les zones non frittées présentes sur les pièces après frittage. Le tableau 17 montre schématiquement quel paramètre a une influence bénéfique et permet de réduire la porosité résiduelle et/ou les zones non frittées. Le paramètre en rouge indique le paramètre utilisé dans le cycle de référence.

Paramètres	température de frittage (en °C)		temps de frittage (en min)			
	810	850	30	60	120	
Porosité						
Densité de ZNFs						
Paramètres	type de poudre		rampe de frittage (en °C/min)			
	classifiée	tamisée	4	10	20 ou +	
Porosité						
Densité de ZNFs						
Paramètres	Pression de compaction (en MPa)					
	15	38	53	75		
Porosité						
Densité de ZNFs						
Paramètres	atmosphère de frittage		Débit de gaz (en ml/s)			
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +Ar	2,5	25	83	200
Porosité						
Densité de ZNFs						
Paramètres	support de charge		HIP			
	graphite	alumine	Avec	Sans		
Porosité						
Densité de ZNFs						

**TABEAU 17 : RESUME DES DIFFERENTES PARAMETRES ET DE LEURS INFLUENCES EN TERMES DE POROSITE**



## V. Synthèse et Conclusion

Dans cette dernière partie, nous allons commencer par rappeler la démarche qui a guidé les expériences réalisées au cours de cette thèse. Ensuite, nous exploiterons l'ensemble des résultats obtenus, afin de pouvoir les utiliser pour réaliser un échantillon, qui devrait répondre à toutes les attentes en matière de taille de grains (inférieure à 100  $\mu\text{m}$ ) ainsi que de porosité et de zones non frittées (densité supérieure à 99,5%). Nous détaillerons donc l'élaboration de l'échantillon. Puis nous construirons, pas à pas, le cycle de frittage tout en essayant d'optimiser au mieux les différents paramètres. Pour cela, nous nous appuierons sur des tableaux récapitulant les résultats caractérisant l'influence de chaque paramètre puis nous justifierons les choix effectués.

Au début de ce travail, nous avons d'abord cherché à caractériser les différents défauts présents sur les pièces (hétérogénéité de taille de grain et zones non frittées). Le but était de pouvoir remonter jusqu'à leur source, afin de comprendre leur apparition, pour pouvoir ensuite les corriger efficacement en modifiant les paramètres influents.

Les premiers essais ont permis de montrer l'existence de deux problèmes principaux : une taille de grains hétérogène et la présence de zones non frittées que nous avons choisi de traiter de manière indépendante. Dès lors, il a fallu identifier les paramètres influençant chacun des deux problèmes.

Tout d'abord, en termes de taille de grains, nous avons pu vérifier les paramètres cités dans la littérature, le temps et la température étant les plus significatifs. Nous avons également expérimenté d'autres paramètres influençant la thermique à l'intérieur du four ce qui a permis tout d'abord d'homogénéiser la taille de grains (atmosphère de frittage) et ensuite d'établir les paramètres les plus judicieux pour conserver une taille de grains la plus fine possible (rampe, temps, température, forme de la poudre, etc...)

En termes de porosité et de zones non frittées, il a été plus difficile d'identifier et comprendre les phénomènes. Si plusieurs moyens ont pu rapidement être identifiés comme solution possible pour réduire la porosité résiduelle (notamment le post traitement HIP), la difficulté s'est située au niveau des zones non frittées. Afin d'identifier leur source, nous avons commencé par travailler sur des pastilles de poudre pure, pour nous affranchir d'éventuelles hétérogénéités trouvant leur origine dans le liant. De plus, nous avons cherché à identifier si l'une des étapes du procédé pouvait introduire ces défauts. Le procédé a été mis hors de cause dans sa partie déliantage.

Nous avons alors réalisé des analyses au cœur de ces défauts ce qui a permis de mettre en évidence une pollution à base d'aluminium sous forme oxydée. Ces analyses ont été répétées sur des fractographies afin d'être certain que la préparation des échantillons ne modifiait pas les éléments présents au sein de ces zones non frittées. La pollution à base d'aluminium sous forme oxydée a alors été confirmée comme l'une des origine des zones non frittées ; la pollution bloque localement les phénomènes de transfert de matière ce qui engendre les défauts observés. Nous avons alors analysé les poudres elles mêmes, afin de savoir si elles ne contenaient pas d'origine la pollution identifiée, mais le résultat s'est révélé négatif. Nous avons donc pu identifier l'étape de frittage comme celle au cours de laquelle les échantillons se retrouvaient mis en contact avec la pollution.

A ce stade, nous avons cherché à supprimer toutes les sources possibles d'aluminium durant le frittage, notamment en utilisant un support graphite. L'emploi de ce dernier a permis de montrer que la morphologie de la poudre pouvait être également à l'origine de zones non frittées. Les disparités de forme de poudre entraînent localement des défauts d'empilement qui malgré le frittage ne peuvent pas être comblés. De fait, les grains de poudre ne peuvent créer de cous de frittage entre eux du fait d'un éloignement trop important ce qui se traduit par la suite par une zone non frittée.

En considérant les informations issues des résultats précédents, nous avons alors cherché à réaliser un échantillon respectant le mieux possible le cahier des charges initial. Tout d'abord, nous nous sommes demandé quel type de poudre utiliser pour confectionner l'échantillon que nous fritterons par la suite. Nous avons vu que la morphologie de la poudre influence de manière importante la capacité à obtenir une microstructure conforme aux exigences fixées.

La poudre tamisée est apparue comme une garantie pour obtenir une microstructure conforme aux attentes puisqu'il était très aisé d'obtenir une taille de grains très fine. A l'inverse, la poudre classifiée nécessite un contrôle beaucoup plus rigoureux pour obtenir une taille de grains similaire.

De plus, les fractographies réalisées ont mis en évidence que la poudre classifiée introduisait des défauts de type zones non frittées du fait des hétérogénéités de forme des particules de poudre. D'ailleurs, ce phénomène s'amplifie si l'on fritte la pièce dans de mauvaises conditions (sur un support alumine). Là encore, la poudre tamisée a été la seule qui a permis d'obtenir une microstructure sans aucune zone non frittée.

	type de poudre	Taille de grains moyenne (en $\mu\text{m}$ )	Densité de ZNFs par $\text{mm}^2$
plus mauvais essai	tamisée	500	1
meilleur essai	tamisée	20	0
plus mauvais essai	classifiée	1000 et +	5
meilleur essai	classifiée	20	0,2

**TABEAU 18 : EVOLUTION DE LA TAILLE DE GRAINS ET DE LA POROSITE EN FONCTION DU TYPE DE POUFRE UTILISE**

Le tableau 18 rappelle les essais ayant donné les meilleurs résultats ainsi que les plus mauvais pour chaque type de poudre. A la vue de ce tableau, notre choix s'est donc porté sur l'élaboration d'une pastille de poudre tamisée, du fait qu'elle soit la seule capable d'obtenir aucune zone non frittée.

Concernant le taux de compaction de la pastille le choix a été arbitraire ; la poudre tamisée n'étant pas sensible à ce paramètre nous avons décidé de la compacter sous 75MPa afin d'être sûrs d'obtenir le meilleur taux de compacité, une meilleure tenue mécanique de la pastille avant frittage et faciliter ce dernier en maximisant les contacts entre les particules de poudre. Pour rappel, une pastille de poudre tamisée présentait 2 à 5 fois moins de zones non frittées qu'une pastille de poudre classifiée compactée et frittée dans des conditions, certes défavorables mais identiques pour chacune d'elles (voir tableau 19).



	type de poudre	pression de compaction (en MPa)	Nombre de ZNFs par mm <sup>2</sup>
plus mauvais essai	classifiée	15	5,2
meilleur essai	classifiée	75	2,1
-	tamisée	15 / 75	1

**TABEAU 19 : EVOLUTION DE LA DENSITE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DE LA PRESSION DE COMPACTION**

L'ajout d'inhibiteur de croissance granulaire a permis de maîtriser la taille des grains malgré des conditions de frittage défavorables. Cependant cette addition est défavorable pour les zones non frittées et la seule optimisation des paramètres de frittage a également permis d'obtenir des microstructures qui répondaient au critère de taille de grains. Le tableau 20 rappelle les effet de l'ajout d'inhibiteur de croissance granulaire sur la taille de grains obtenue après frittage ainsi que sur le nombre de zones non frittées.

ajout d'inhibiteur	Taille de grains moyenne (en µm)	Densité de ZNFs par mm <sup>2</sup>
Oui	20	5
Non	1000 et +	2

**TABEAU 20 : EVOLUTION DE LA TAILLE DE GRAINS ET DU NOMBRE DE ZONES NON FRITTEES SUIVANT L'AJOUT OU NON D'INHIBITEUR DE CROISSANCE GRANULAIRE**

Notre choix a donc été de ne pas ajouter d'inhibiteur vu que celui-ci augmente très fortement le nombre de zones non frittées dans l'échantillon, même s'il garantit une taille de grain très fine. Seul un choix judicieux des paramètres de frittage, que nous allons maintenant détailler, devrait nous permettre d'obtenir la microstructure désirée.

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans leur ensemble afin de mettre au point le cycle de frittage. Tout d'abord le temps et la température de frittage ont une influence importante. Nous avons montré que plus le temps de frittage était long et que la température était haute, moins il restait de porosité à l'intérieur de l'échantillon. En revanche, on observait dans le même temps un grossissement important des grains. Aucun effet de ces deux paramètres n'a pu être relevé sur les zones non frittées.

Temps de frittage (en min)	Température (en °C)	Taille de grains moyenne (µm)	Porosité obtenue (en %)	Densité de ZNFs par mm <sup>2</sup>
30	810	30	2	2
30	850	50	2	2
60	810	40	1,2	2
60	850	200	1	2
120	810	50	0,8	2
120	850	350	0,6	2

**TABEAU 21 : EVOLUTION DE LA TAILLE DE GRAINS ET DE LA POROSITE EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE**

Le tableau 21 récapitule les différents résultats observés ; il est clair qu'optimiser ces deux paramètres revient à trouver un compromis acceptable en termes de porosité et de taille de grains. Pour conserver une taille de grain fine nous avons choisi de fritter l'échantillon durant 30min à 850°C ; cela correspond au temps où les grains ne grossissaient que très faiblement. Cependant malgré la température élevée, la porosité restera importante ; il faudra donc utiliser d'autres paramètres pour réduire celle-ci.

Rampe de montée en frittage (en °C/min)	Taille de grains moyenne (µm)	Porosité obtenue (en %)	Densité de ZNFs par mm <sup>2</sup>
4	200	0,42	2
20	20	0,34	2

**TABLEAU 22 : EVOLUTION DE LA TAILLE DE GRAINS, DE LA POROSITE ET DU NOMBRE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DE LA RAMPE DE MONTEE EN FRITTAGE**

Il est nécessaire ensuite de choisir la rampe de montée en frittage. Comme le rappelle le tableau 22, une rampe importante (20°C/min) a un impact bénéfique en diminuant légèrement la porosité par rapport à une rampe plus faible (4°C/min). De plus, plus la rampe est grande et plus la taille de grains est fine après frittage. Afin de combiner ces deux influences, nous avons décidé de fritter la pastille dans le four Borel de la société Hilderbrand, car il permet d'obtenir la rampe la plus élevée.

Concernant le choix de l'atmosphère de frittage, deux paramètres sont à définir : le débit et la nature de l'atmosphère.

Lorsque nous avons modifié la nature de l'atmosphère, aucun impact n'a été relevé au niveau de la taille de grains. En revanche, l'utilisation d'une atmosphère mixte argon (85%) - hydrogène (15%) a permis de diminuer légèrement le nombre de zones non frittées sur les pastilles de poudre classifiée par rapport à une atmosphère d'hydrogène pur (voir tableau 7). Compte-tenu de ce résultat, nous avons choisi de conserver cette atmosphère mixte pour le frittage de la pastille de poudre tamisée.

En matière de débit de gaz, nous avons observé qu'une diminution de celui-ci conduisait à une homogénéisation de la taille de grains dans l'échantillon considéré. Pour autant, et du fait de l'utilisation du four Borel, il n'est pas possible de descendre en dessous d'un débit de 200 ml/s. Même si ce débit est relativement important, plusieurs essais ont montré que la microstructure restait homogène (voir figure 44).

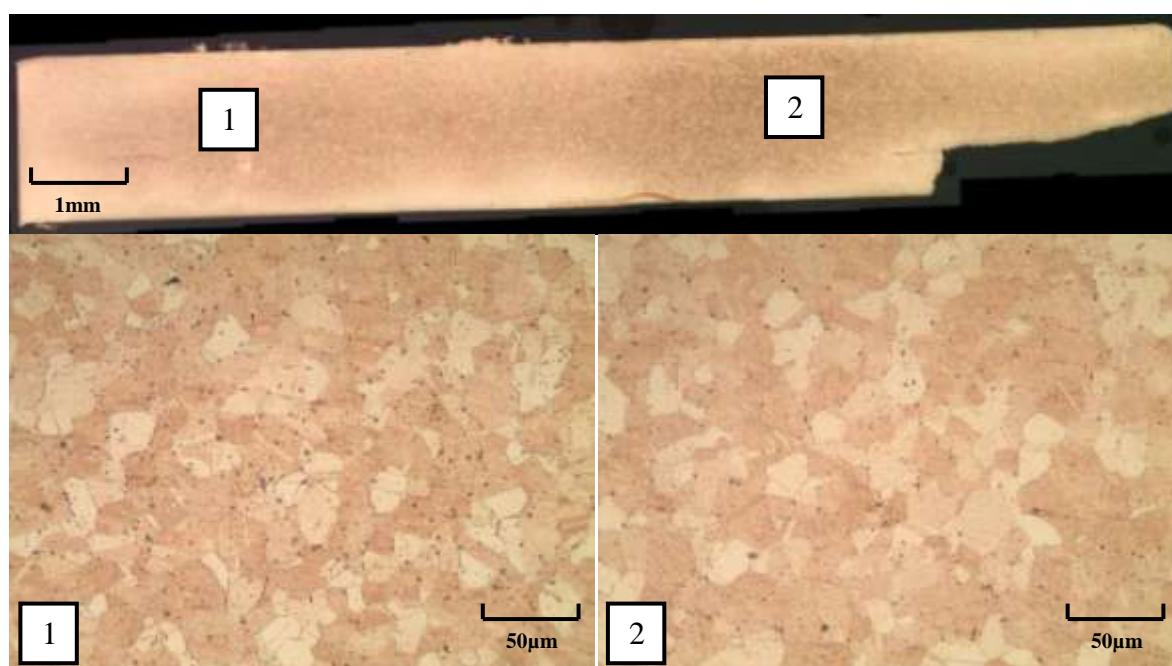
Enfin, le choix du support de frittage a principalement été conditionné par son effet sur les zones non frittées. En effet, comme le rappelle le tableau 23, le support a une importance cruciale car il peut générer ou non des zones non frittées au sein de l'échantillon, suivant sa nature. Il a été montré qu'un support alumine introduisait des zones non frittées du fait de sa dégradation alors qu'un support graphite restait inerte au cours du frittage. Aucun montage particulier n'a été retenu, si ce n'est une simple plaque de graphite qui se retrouve intercalée entre la pastille à fritter et l'enceinte du four.

	support de frittage	Densité de ZNFs par mm <sup>2</sup>
plus mauvais essai	alumine	5
meilleur essai	alumine	1
plus mauvais essai	graphite	1
meilleur essai	graphite	0

**TABLEAU 23 : EVOLUTION DU NOMBRE DE ZONES NON FRITTEES EN FONCTION DE LA NATURE DU SUPPORT DE FRITTAGE**

Malgré ces précautions prises, il reste le problème de la porosité résiduelle à résoudre. Pour cela notre choix a été de réaliser un cycle de HIP après frittage des pièces car il permet de supprimer la quasi-totalité de la porosité résiduelle sans modifier la taille de grains (voir tableau 15).

Maintenant que tous les paramètres ont été choisis nous nous attendons à n'avoir aucune zone non frittée dans la pastille et une microstructure présentant une taille de grains homogène inférieure à 100 µm, avec un taux de porosité inférieur à 0,5%.



**FIGURE 98: PASTILLE FRITTEE AVEC LE CYCLE RETENU**

Après avoir confectionné et fritté la pastille de poudre en respectant les paramètres choisis précédemment, nous avons réalisé une coupe micrographique. Les résultats attendus correspondent effectivement avec ceux relevés après observation. La figure 98 montre que la taille de grain est bien homogène dans toute la pastille et inférieure à 100 µm (moyenne aux alentours de 20 µm) ; De plus, aucune zone non frittée n'a été relevée. Il ne demeure que quelques porosités résiduelle débouchantes sur le pourtour de la pastille (0,1% de porosité relevé). Le HIP n'a donc pas pu refermer celles-ci, puisqu'il n'agit que sur la porosité fermée.

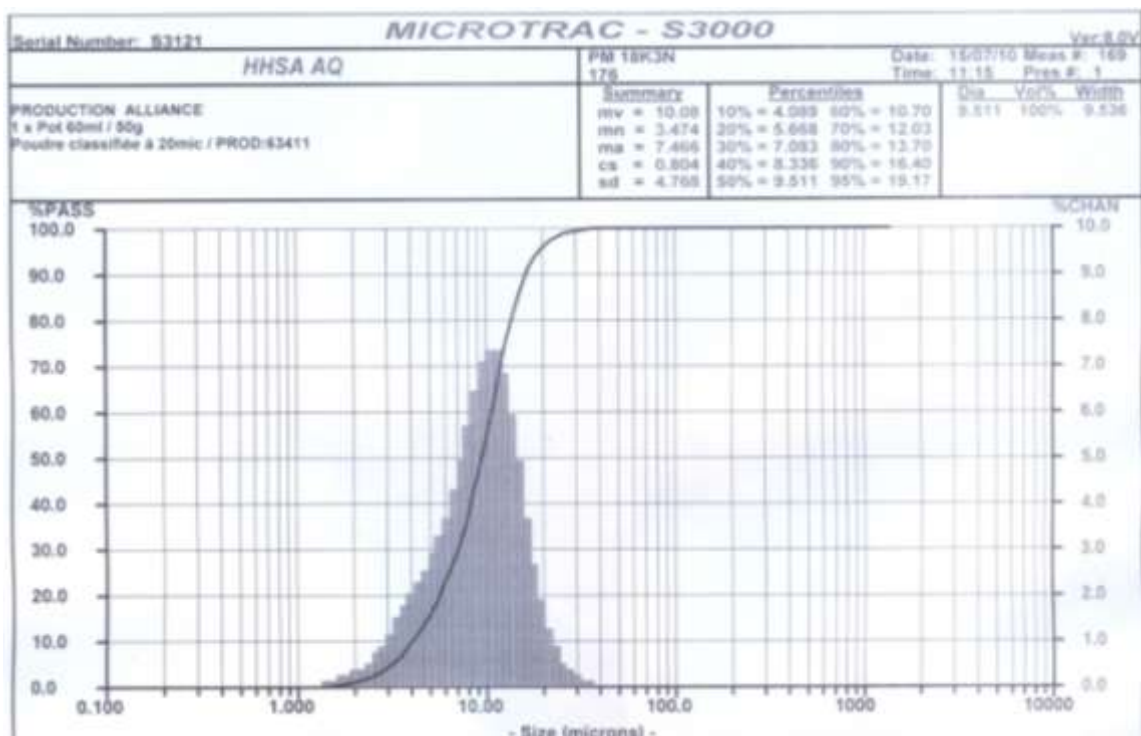
Il a donc été possible de réaliser un cycle de frittage qui permet de répondre au cahier des charges fixé, moyennant l'utilisation d'une poudre triée plus sévèrement.

Il reste maintenant à vérifier que ce cycle permet d'obtenir des résultats identiques sur des pièces injectées réalisées avec un feedstock de poudre tamisée. De plus, nous avons pu voir que la formation des zones non frittées était inhérente à la morphologie de la poudre utilisée et à l'utilisation d'un support en alumine, inadapté dans les conditions de frittage rencontrées ici. Il serait donc intéressant de pouvoir vérifier que ce phénomène de zones non frittées n'apparaît pas sur d'autres alliages.

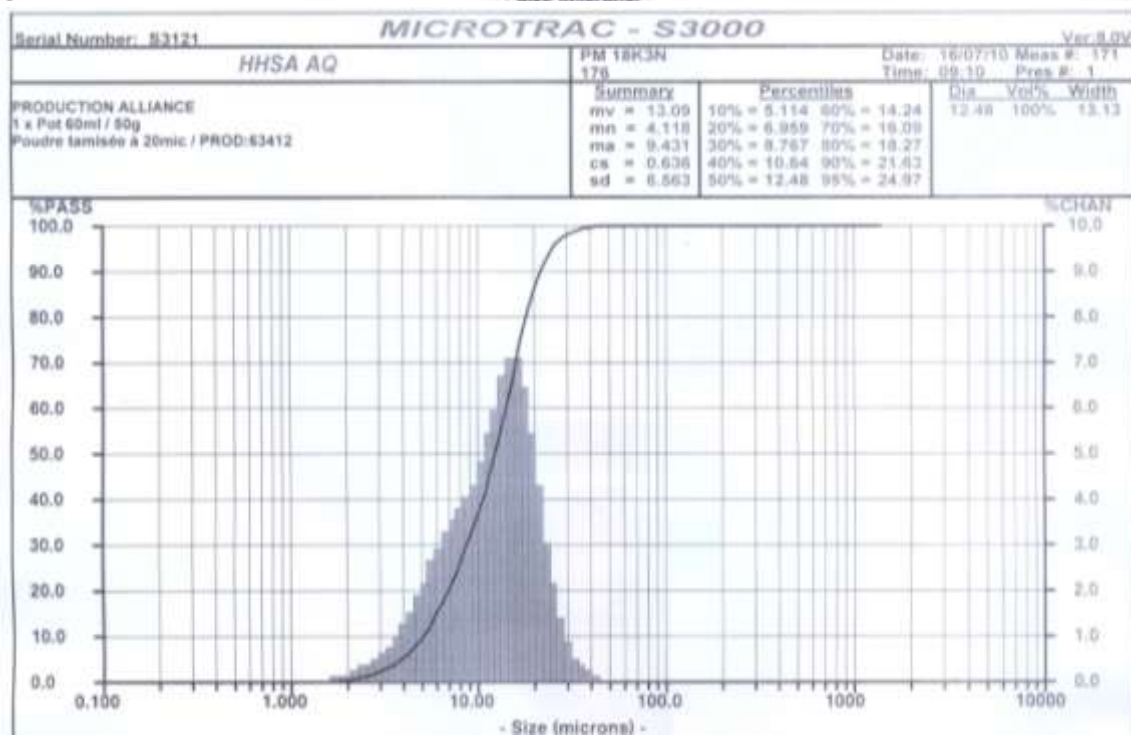


## **VI. Annexes**



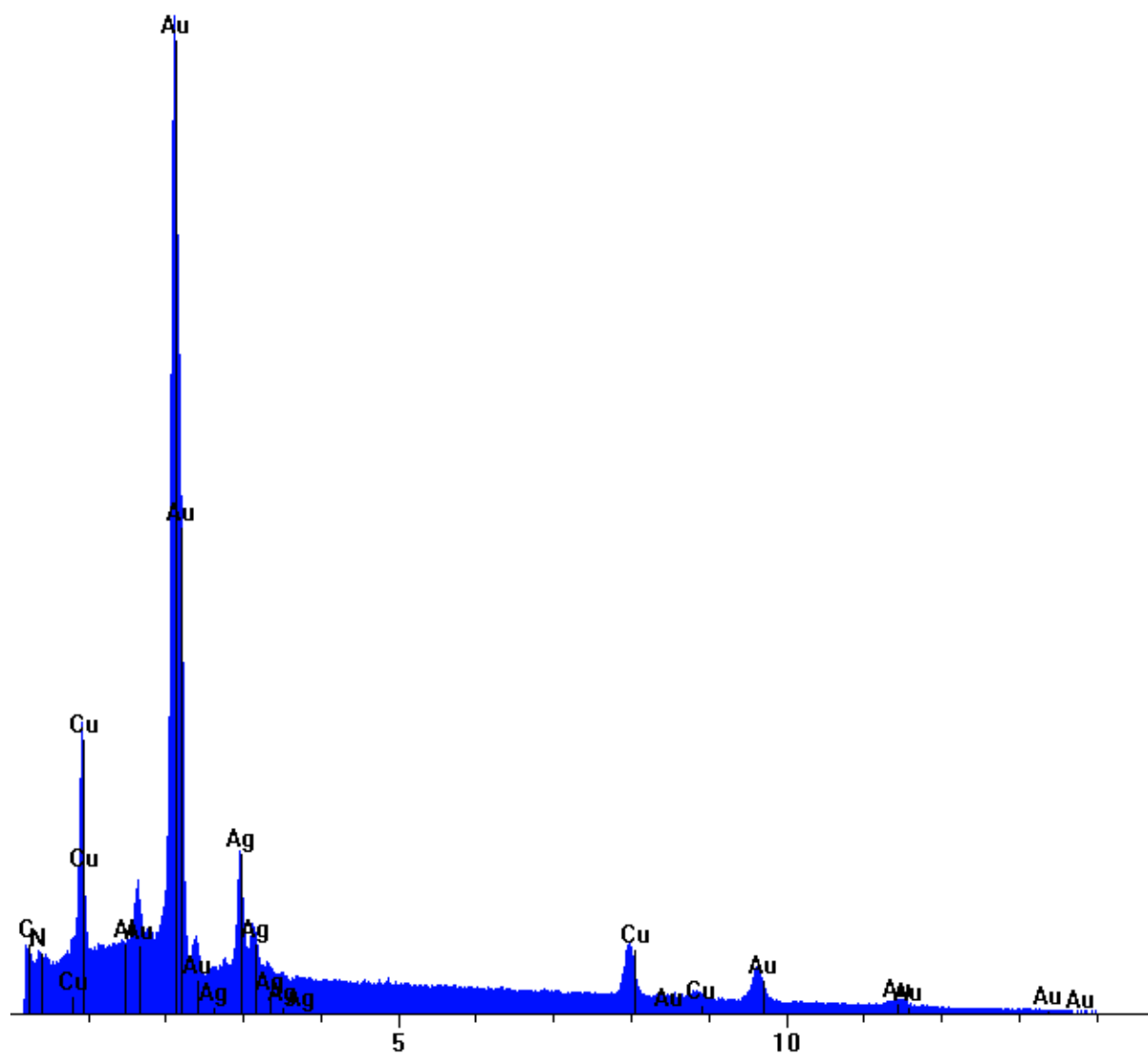


(A)

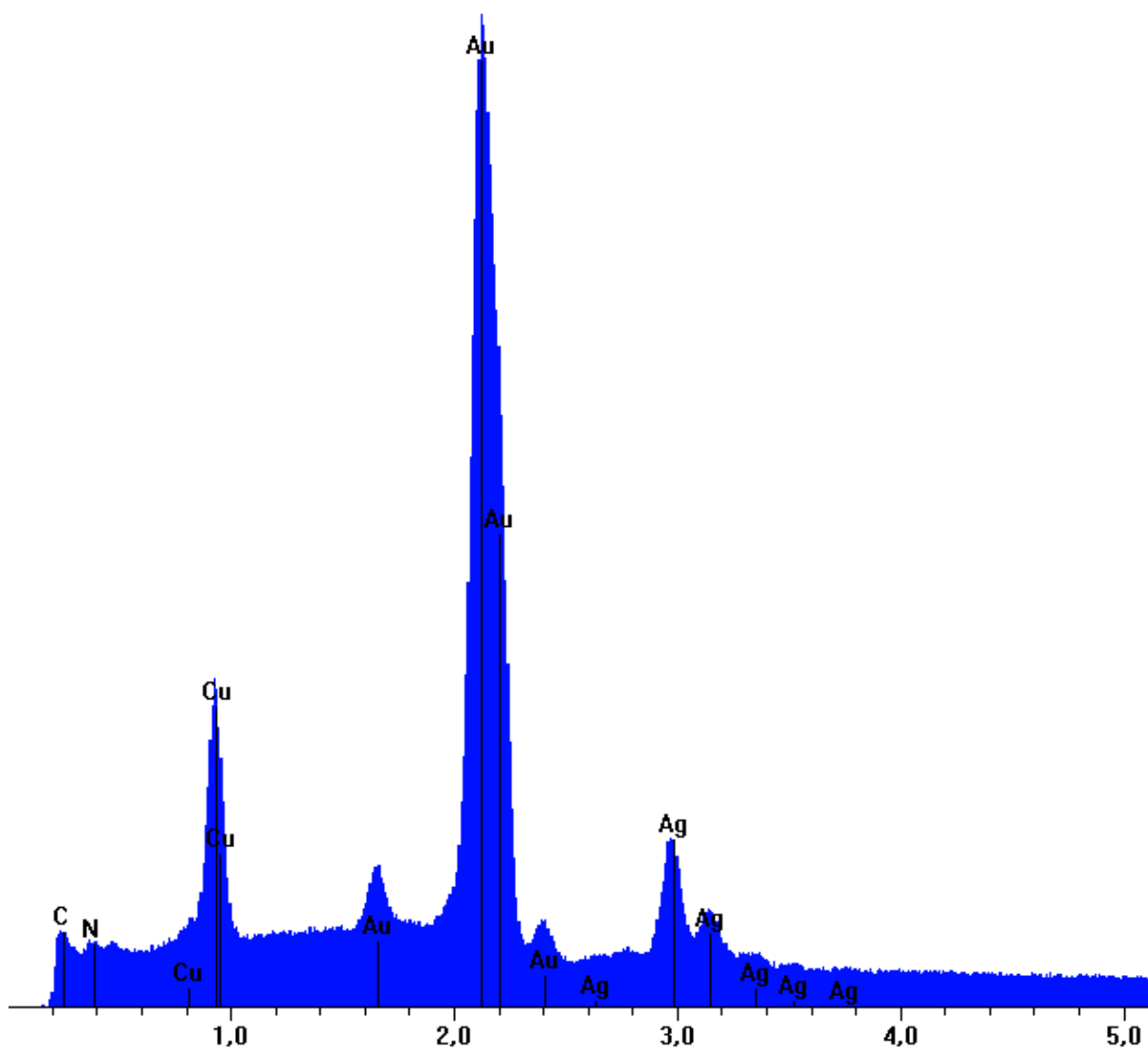


(B)

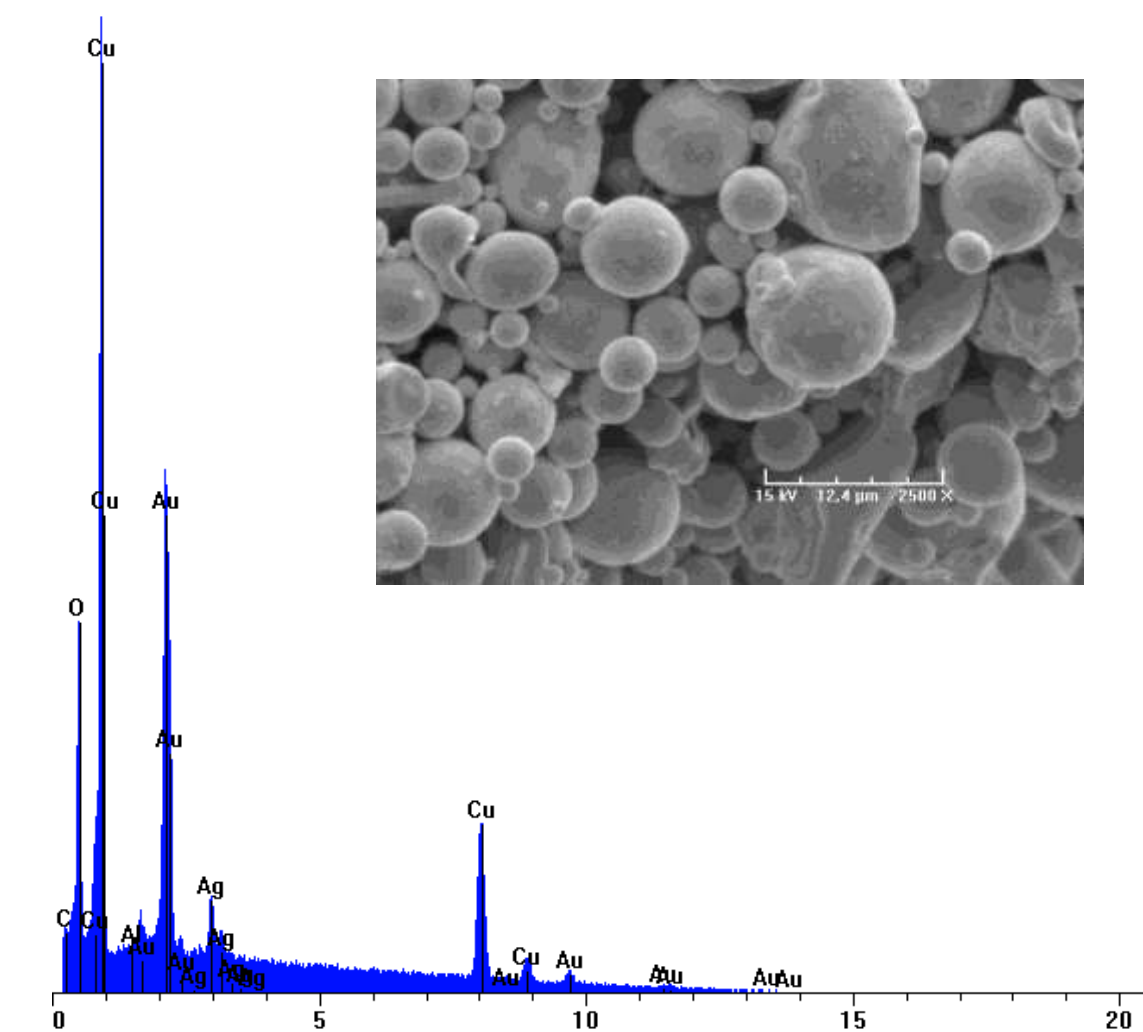
ANNEXE 1 : GRANULOMETRIES DE LA POUDRE CLASSIFIEE (A) ET DE LA POUDRE TAMISEE (B)



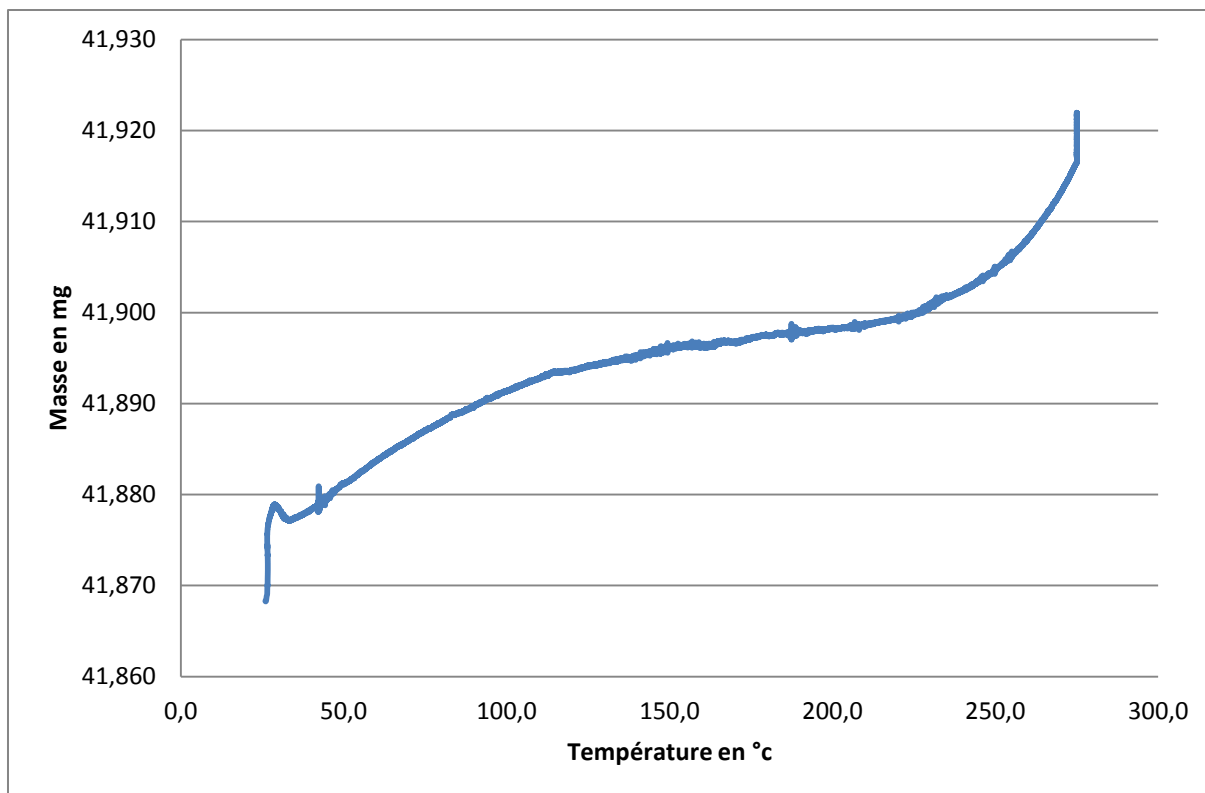
ANNEXE 2 : MICROANALYSE REALISE SUR UNE POUDRE CLASSIFIEE AVANT TOUT TRAITEMENT OU MISE EN FORME



*ANNEXE 3 : MICROANALYSE REALISEE SUR UNE POUDRE TAMISEE AVANT TOUT TRAITEMENT  
OU MISE EN FORME*



ANNEXE 4 : MICROANALYSE X REALISEE EN SURFACE D'UNE PIECE APRES L'ENSEMBLE DU CYCLE DE DELIANTAGE (CHIMIQUE ET THERMIQUE)



ANNEXE 5 : ATG REALISEE SUR UN PIECE DELIANTEE COMPLETEMENT (1°C/MIN SOUS UN FLUX D'AZOTE DE 150 ML/S)

## ANNEXE 6 : CALCUL PRELIMINAIRE SUR L'INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE

Un courant d'hydrogène balaye la pièce avec un débit fixe. Les propriétés de l'hydrogène sous une pression de 1bar et à 300K sont  $\rho = 0,08078 \text{ kg/m}^3$ ,  $\mu = 8.10^{-6} \text{ kg/m.s}$ ,  $k_{H_2} = 0,183 \text{ W/m.K}$  et  $C_p = 14310 \text{ J/kg.K}$

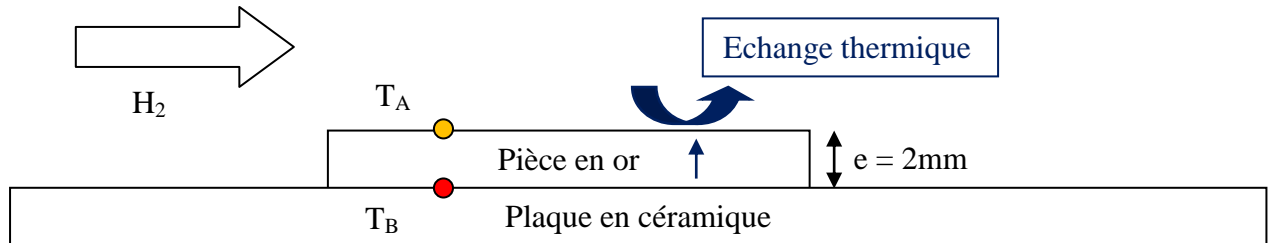


FIGURE 99 : SCHEMA DU MODELE CONSIDERE REPRESENTANT UNE PIECE DURANT L'ETAPE DE FRITTAGE

On suppose que  $T_B$  est constante et égale à  $850^\circ\text{C}$  (1123K). On appelle  $T_\infty$  la température de l'écoulement d'hydrogène et on admet que  $T_\infty = 20^\circ\text{C}$  (293K).

Le problème ainsi posé consiste à déterminer la température  $T_A$  de surface de la pièce. Ce problème fait intervenir de la convection et de la conduction. Tout d'abord, il est nécessaire de connaître le régime du fluide. Pour cela il faut calculer le nombre de Reynolds pour cet écoulement. En effet, la valeur du nombre de Reynolds permet de qualifier le type d'écoulement, à savoir un écoulement laminaire ou turbulent. Il est défini par :

$$Re = \frac{\rho V L}{\mu}$$

avec  $\rho$  la masse volumique du fluide en  $\text{kg/m}^3$ ,  $V$  la vitesse du fluide en  $\text{m/s}$ ,  $L$  la longueur caractéristique et  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide en  $\text{kg/m.s}$ .

Trois débits d'hydrogène ont été testés :

$$Q_{1H_2} = 83\text{ml/s (qui est le débit du cycle de référence)}$$

$$Q_{2H_2} = 2,5\text{ml/s}$$

$$Q_{3H_2} = 25\text{ml/s}$$

Tout d'abord, il faut remonter à la vitesse du fluide, pour cela on se sert de la relation liant le débit à la vitesse :

$$Q = VS$$

ou  $Q$  est le débit en  $\text{m}^3/\text{s}$ ,  $S$  la section de passage du fluide en  $\text{m}^2$  et  $V$  la vitesse en  $\text{m/s}$

On connaît le diamètre du tube cylindrique à Cluny ( $D = 3,8 \text{ cm}$ ) donc on en déduit la section de passage  $S_{\text{cluny}} = 11,34 \text{ cm}^2$



Chez Alliance, le gaz est injecté via des buses entre les différents étages de la charge, placées sur les cotés de la charge. Une charge se compose de 10 étages et l'injection se fait des deux cotés du four. Le gaz est ensuite aspiré par une pompe au centre de la charge vers le bas du four.

On va donc estimer que la section de passage du gaz qui refroidira la pièce ne sera que d'un étage de la charge.

Longueur de l'étage  $L_{\text{Charge}} = 180 \text{ cm}$

Hauteur d'un étage  $h_{\text{étage}} = 10 \text{ cm}$

D'où  $S_{\text{alliance}} = 1800 \text{ cm}^2$

Désormais on peut en déduire les vitesses correspondantes aux trois débits :

$$V_1 = \frac{Q_{3H_2}}{2 \times S_{\text{Alliance}}}$$

$$V_2 = \frac{Q_{1H_2}}{S_{\text{Cluny}}}$$

$$V_3 = \frac{Q_{2H_2}}{S_{\text{Cluny}}}$$

Ce qui donne :

$$V_1 = 0,23 \text{ mm/s}$$

$$V_2 = 2,2 \text{ mm/s}$$

$$V_3 = 22 \text{ mm/s}$$

Connaissant maintenant les vitesses d'écoulement des fluides, on peut calculer les nombres de Reynolds caractérisant les écoulements :

$$Re_1 = \frac{\rho V_1 L}{\mu} = \frac{0,08078 \times 0,23 \cdot 10^{-3} \times L}{8 \cdot 10^{-6}}$$

$$Re_2 = \frac{\rho V_2 L}{\mu}$$

$$Re_3 = \frac{\rho V_3 L}{\mu}$$

Comme on cherche à représenter un écoulement sur une plaque plane, on prend généralement comme longueur caractéristique la hauteur de la plaque (ici de la pièce) soit :

$L = 2 \text{ mm}$ .

On obtient alors les trois nombres de Reynolds :

$$Re_1 = 0,0042$$

$$Re_2 = 0,0397$$

$$Re_3 = 0,3974$$

Compte tenu des valeurs des nombres de Reynolds obtenus, il est clair que l'écoulement est laminaire pour les trois cas.

Maintenant que l'on connaît le régime du fluide il faut calculer le nombre de Nusselt. En effet, celui ci peut s'exprimer de deux manières différentes, l'une en fonction du nombre Prandtl et du nombre de Reynolds et l'autre en fonction du coefficient de convection que l'on cherche. La littérature donne de nombreuses formules pour le coefficient de Nusselt que nous ne listerons pas ici. En égalisant les deux formulations du nombre de Nusselt, il est possible de remonter au coefficient de convection recherché.

Les nombres de Reynolds étant déjà calculés, il reste à déterminer les nombres de Prandtl ; Le nombre de Prandtl est donné par la littérature ou peut être retrouvé par la formule suivante :

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k}$$

Avec  $C_p$  la capacité thermique massique en  $J/kg.K^{-1}$ ,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide en  $kg/m.s$  et  $k$  la conductivité thermique du gaz en  $W/m.K$ .

La littérature nous donne les valeurs des propriétés précédentes pour l'hydrogène, ce qui donne après calcul un nombre de Prandtl égal à 0,701. Ce nombre est commun au trois cas étant donné que le gaz est toujours le même.

Comme nous l'avons dit précédemment, plusieurs formulations du nombre de Nusselt sont données dans la littérature et notamment dans le cas d'une plaque plane avec un écoulement laminaire et un nombre de Prandtl supérieur ou égal à 0,6 :

Le nombre de Nusselt (local) à une abscisse  $x$  s'écrit <sup>[125]</sup> :

$$Nu_x = 0,332 \times Re^{\frac{1}{2}} \times Pr^{\frac{1}{3}}$$

Nous nous intéresserons plutôt à un nombre de Nusselt moyen sur toute la face supérieure de la pièce, qui est donné par la formulation suivante :

$$\overline{Nu} = 0,664 \times Re^{\frac{1}{2}} \times Pr^{\frac{1}{3}}$$

On peut alors appliquer cette formule dans notre cas ce qui donne :

$$\overline{Nu}_1 = 0,0380$$

$$\overline{Nu}_2 = 0,1175$$

$$\overline{Nu}_3 = 0,3718$$

Le nombre de Nusselt peut être relié au coefficient de convection  $h$  par la formule suivante :

$$Nu = \frac{h L}{k_{H_2}}$$

Ce qui permet d'en déduire les coefficients de convection de chaque cas :

$$h_1 = 1,1598 \text{ W/m}^2.\text{K}$$

$$h_2 = 3,586 \text{ W/m}^2.\text{K}$$

$$h_3 = 11,340 \text{ W/m}^2.\text{K}$$

Maintenant que l'on connaît le coefficient de convection dans chacun des cas supposés, il est possible de calculer la valeur de  $T_A$ .

Tout d'abord on se place en régime permanent et on suppose qu'il n'y a pas de pertes sur les bords de la pièce. On travaillera en densité de flux échangé et on supposera que seules la convection et la conduction interviennent dans ce problème.

On obtient l'égalité entre les flux de chaleur du fait du régime permanent, c'est-à-dire :

$$\phi_{convection} = \phi_{conduction}$$

Les flux s'expriment respectivement sous la forme suivante :

$$\phi_{convection} = h (T_A - T_\infty)$$

$$\phi_{conduction} = \frac{k_{or}}{e} (T_B - T_A)$$

On a donc :

$$\frac{k_{or}}{e} (T_B - T_A) = h (T_A - T_\infty)$$

On isole alors  $T_A$

$$T_A = \frac{hT_\infty + \frac{k_{or}}{e} T_B}{h + \frac{k_{or}}{e}}$$

Sachant que la conductivité thermique de l'or 18 carats est :  
 $k_{or} = 341,5 \text{ W/m.K}$

cela donne pour chacun des cas :

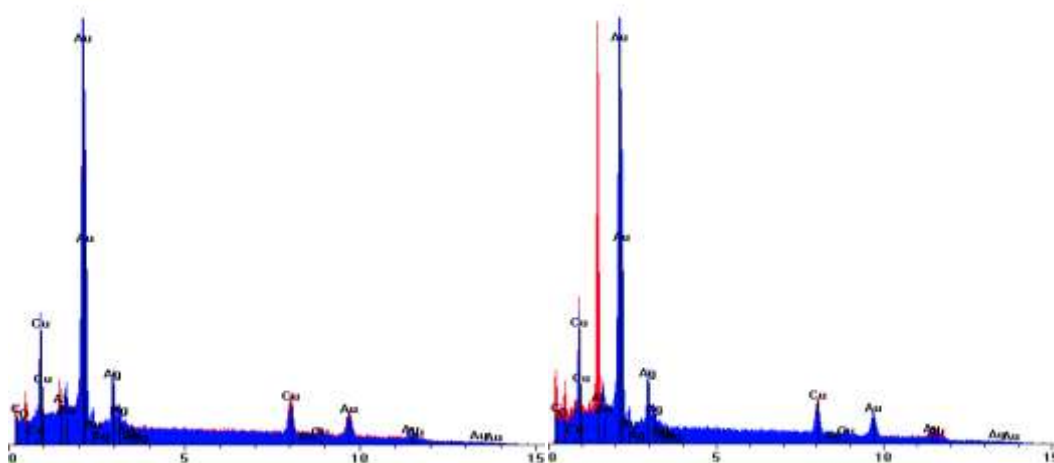
$$T_{A1} = 849,994^\circ\text{C}$$

$$T_{A2} = 849,983^\circ\text{C}$$

$$T_{A3} = 849,944^\circ\text{C}$$

fractographie2\_5001.ppt  
fractographie2\_3\_5001 [référence].ppt

fractographie2\_41\_5001.ppt  
fractographie2\_3\_5001 [référence].ppt



type d'échantillon étudié	Pièce	Pastille
Nombre de ZNFs étudiées	32	6
Nombre de ZNFs présentant de l'aluminium	32	6
Nombre de ZNFs présentant de l'aluminium et de l'oxygène	29	6
Nombre de ZNFs présentant des traces importantes	6	5

#### ANNEXE 7 : BILAN DES FRACTOGRAPHIES REALISEES

ANNEXE 8 : EXEMPLE DE FICHE RECAPITULATIVE D'UN ESSAI REALISE

Fiche essai de synthèse

Type d'essai : frittage  
Type d'échantillon : Pastille de poudre  
Type de poudre : Tamisée  
Taux de compaction : 75 MPa  
Lieu : Hildebrand (Genève)  
Matériel utilisé : Four Borel  
Post traitement HIP : oui

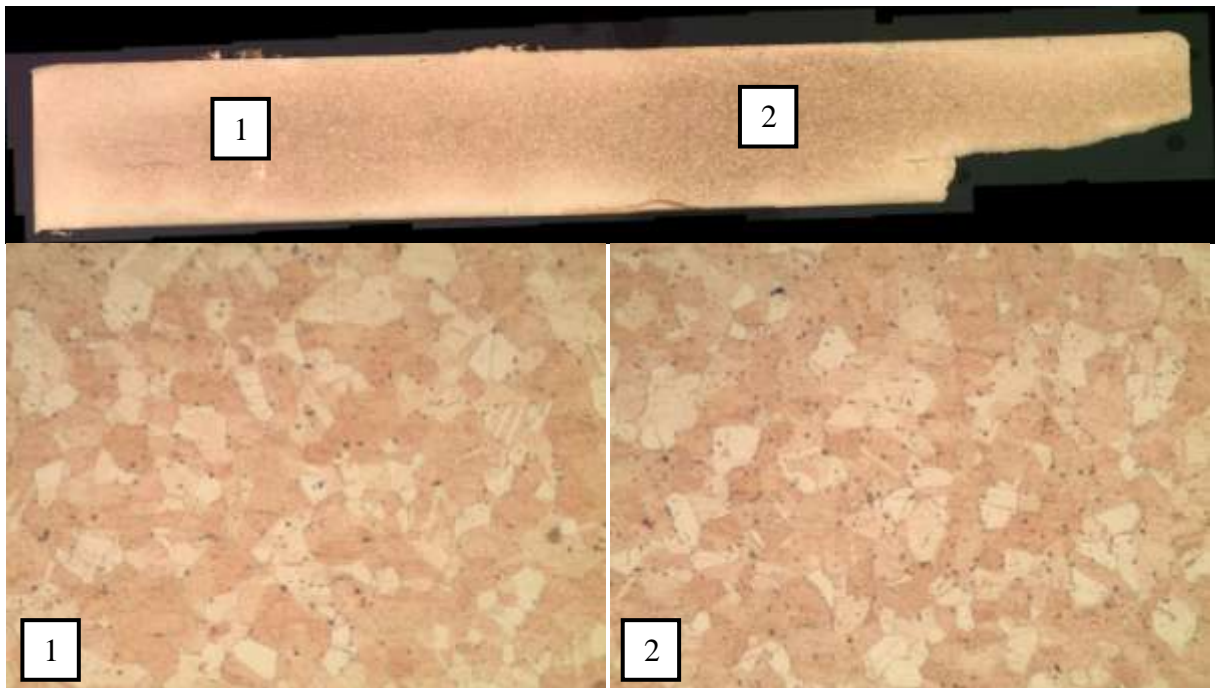
Conditions :

Température de frittage : 850°C  
Temps de palier de frittage : 30min  
Rampe de montée en température de frittage : infinie (en théorie)  
Atmosphère : mélange argon (85%) + hydrogène (15%)  
Débit total : 12,5L/min  
Support : graphite

Résultats :

Taille moyenne des grains : 20µm  
Diamètre moyen des zones non frittées : ---  
Nombre de zones non frittées : 0  
Aire de la pastille : 12mm<sup>2</sup>  
Densité de zones non frittées : 0 ZNF/mm<sup>2</sup>

Micrographie :



Commentaires :

Suite aux derniers essais réalisés chez Hildebrand, seules les pastilles classifiées avaient des zones non frittées. Les pastilles tamisés n'en présentaient aucune. Une analyse MEB a montré sur les pastilles de poudre classifiée qu'il n'y avait pas de contamination par l'alumine même quand celle-ci est présente dans l'enceinte du four.

Il semble donc que la poudre classifiée introduise des Zones non frittées ayant pour origine la forme de la poudre.

De fait afin d'obtenir une pastille n'ayant sans défaut, nous avons repris une pastille avec de la poudre tamisée (sous 75MPa), le support en graphite, l'atmosphère mixte argon hydrogène (85%-15%) ainsi que le cycle « Hildebrand » avec une température de 850°C.

Après avoir réalisé le frittage, la pastille a été envoyée pour réaliser un post traitement HIP.

Comme nous l'attendions, la pastille ne présente aucune zone non frittée. La coupe micrographique réalisée, montre également que des grains fins d'une vingtaine de micron sont présent dans toute la pièce. Il est à noter que seul quelques porosité sont situées en surface de la pastille. Mis à part cela, la pastille n'a aucun défaut.





## VII. Bibliographie

- [1] F. Habashi, Gold - An historical introduction (chap 4 and 4.1), Laval University, Québec City, Canada, 2005
- [2] M.F. Grimwade, Basic Metallurgy for goldsmiths : Working and Annealing, Aurum 4, 1980
- [3] D. Ott and C.J. Raub, W.S. Rapson, Investment casting of gold jewellery Porosity in castings : its causes and prevention, Gold Bulletin, 1985, vol. 18, n°3, p.98-108
- [4] P. Bagnoud, S. Nicoud, P. Ramoni, Nickel Allergy : the European Directive and its consequences on gold coatings and white gold alloys, Gold Techn., 1996, vol 8 , p. 11.
- [5] D. Ott, Effect of small additions and impurities on properties of carat golds, Gold Technology, 1997, vol. 22, p. 31-38
- [6] R.M. German and A. Bose, Injection Molding of Metals and Ceramics, Princeton, New Jersey, USA, 1997
- [7] J.T. Strauss, "Metal Injection Moulding (MIM) for Gold Jewellery Production", Gold Technology, November 1996, vol. 20, p.17
- [8] K. Schwartzwalder : Refractory body and Method of making same, US-Patent 2,122,960
- [9] R.M. German, Status of PIM Research and Development, P.I.M. 2007, Int. Conference on Injection Moulding of Metals and Ceramics, Ed. by M.P.I.F, 2007
- [10] R.M. German, Research productivity and the value to the P.I.M. market, P.I.M. 2000, Int. Conference on Injection Moulding of Metals and Ceramics, Ed. by R.M. German, Penn States University Press, 2000
- [11] D. Whittaker, Powder Injection Moulding looks to automotive applications for growth and stability, PIM International, 2007, vol. 1, p.14-22
- [12] V.M. Kryachek, Injection Molding, Powder Metall. Met. Ceram, 2004, vol. 43, p.336-348
- [13] J.E. Japka, Iron powder for metal injection moulding, The International. Journal of Powder Metallurgy. 1991, vol. 27; n° 2. p. 107-114
- [14] J.J. Valencia, J. Spirko, and R.M. Schmees, Sintering effect on the microstructure and mechanical properties of Alloy 718 processed by powder injection moulding. TMS 4th International Symposium on superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, Edited by EA Loria, The Minerals, Metals and Materials Society, 1997, p. 753-762
- [15] R.M. Schmees and J.J. Valencia, Mechanical properties of powder injection moulded Inconel 718. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials Part 5, 1998, p 107- 118
- [16] A. Bose, J.J. Valencia, J. Spirko and R.M. Schmees, Powder injection moulding of Inconel 718 aerospace components. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Part 18, 1997, p 99-112
- [17] R.M. German, PIM breaks the \$1bn barrier, Metal Powder Report, March 2008, vol. 63, n°3, p. 8-10
- [18] I. Cremer, A review of PM industry in Europe, PM 2010 World congress & exhibition, Florence, Italie, 10 au 14 octobre 2010
- [19] D. Moinard et C. Rigollet, Procédés de frittage PIM, Techniques de l'ingénieur, ref M3320, 2011
- [20] B. Williams, Powder Metallurgy-A global market review, International powder Metallurgy directory, 12th edition, 2006-2007, p. 5-16
- [21] V. Piötter, T. Benzler, T. Hanemann, Proceedings of the first international Euspen Conference, Bremen, 1999, p. 494-497
- [22] C.G. Kukla, Micro injection Molding. Int. J. of Forming Processes, 2001, vol. 4, n°3-4, p. 253-269
- [23] L. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, Y. Murakoshi, R. Maeda, T. Shimizu, Micropowder injection moulding, J. Mater. Process. Technol., 2002, Vol. 127, p. 165-168

- [24] F. Petzold, Powder Inject Moulding Int. 2 (2008) p.37-42
- [25] V. Piotter, T. Benzler, T. Gietzelt, R. Ruprecht, J. Hausselt, Micro powder injection moulding, Adv. Eng. Mater., 2002, vol.2, n°10, p. 639-642
- [26] T. Gietzelt, O. Jacobi, V. Piotter, R. Ruprecht, J. Hausselt, Development of a micro annular gear pump by micro powder injection molding, J. Mater. Sci., 2004, vol.39, p. 2113-2119
- [27] G. Fu, N.H. Loh, S.B. Tor, Y. Murakoshi, R. Maeda, Replication of metal micro-structures by micro powder injection molding, Mater. Des., 2004, vol.25, p.729-733
- [28] D. Bouvard. Métallurgie des Poudres. Hermès Science Publications, 2002
- [29] R.M. German Sintering Theory and practice, Ed. by Wiley J. & Sons, 1996
- [30] H. K. D. H. Bhadeshia, Practical ODS Alloys, Materials Science and Engineering A, 1997, vol. 223, p.64-77
- [31] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science, 2001, vol. 46, n°1-2, p. 1-184
- [32] C. L. De Castro et B.S. Mitchell, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, M.-I. Baraton , 2002, chap. 1, p.1-14
- [33] M.-N. Avettand-Fènoël, R. Taillard, J. Dhers, J. Foct, Effect of ball milling parameters on the microstructure of W–Y powders and sintered samples, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2003, vol. 21, p. 205-213
- [34] E.B. Herbold, J.L. Jordan, N.N. Thadhani, Effects of processing and powder size on microstructure and reactivity in arrested reactive milled Al + Ni, Acta Materialia, 2011, vol. 59, p. 6717-6728
- [35] H. Hermann, Th. Schubert, W. Gruner, and N. Mattern, Structure and chemical reactivity of ball-milled graphite, Nano StruduredMaterials, 1997, vol. 8, n°2, p. 215-229.
- [36] S. Guillemet-Fritsch et al., C. R.Chimie 8, 2005.
- [37] S. Lagutkin et al., Atomization process for metal powder, Materials Science and Engineering A, 2004, vol.383, p. 1-6
- [38] J.J. Dunkley, Atomization, Metal Powder Production and Characterization, Vol 7, Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998, p 35-52.
- [39] <http://lermps.utbm.fr/index.php?pge=117>
- [40] J.J. Dunkley, An Assessment of Atomization with Hydrocarbons, Met. Powder Rep., 1992, p. 20-23
- [41] P. Thomas-Vielma, A. Cervera, B. Levenfeld, A. Várez, Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene, Journal of the European Ceramic Society, 2008, vol. 28, n°4, , p.763-771
- [42] C.Quinard, T. Barrière, J.C. Gelin « développement of Metal/polymer Mixtures for Micro Powder injection moulding, April 17-20 edited by E.cueto and F.Chinesta 10th ESAFORM Conference on Matériel Forming Zaragoza, Spain, 2007
- [43] M. Bloemacher and D. Weinand, Catamold© : A new direction for powder injection molding, J. of Materials Processing, 1997, vol. 63, p. 918-922
- [44] K.M. Kulkarni, factors affecting dimentional precision of MIM Parts under production conditions, Advances Powder Metallurgy and Particulate Materials, 1996, vol. 19, p. 157-170
- [45] K.M. Kulkarni, Quality control of MIM feedstock using pycnometer density, P/M Science & Technology Briefs, 1999, vol. 1, n°1, p.23-26
- [46] K.M. Kulkarni, Ten years of MIM feedstock production for high volume applications, Powder Injection Molding Symposium, State College, PA, 1999
- [47] M.W. Fu, The application of surface demoldability and moldability to side-core design in die and mold CAD, J. of computer-Aided Design, 2000, vol. 18, p.93-101
- [48] R.M. German, Design and applications, published by Innovation Material Solution, 2000

- [49] H. Zang, R.M. German and A. Bose, Wick debinding distortion of injection molded powder compacts, *Int. J. Powder Metallurgy*, 1990, vol. 26, n°3, p.217-230
- [50] H.H. Angermann and O.O. Van der Biest, Low temperature debinding Kinetics of two-component model systems, *Intern. J. Powder Metal.*, 1993, vol. 29, n°3, p.293-250
- [51] D.F. Haeney, T. J. Mueller and PA Davies, Mechanical properties of metal injection moulding 316L stainless steel using both prealloy and master alloy techniques, 2004
- [52] T. Barrière, Expérimentations, Modélisation et simulation numérique du Moulage par Injection de poudres Métalliques, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2000
- [53] H.K. Lin and K.S. Kang, In situ dimensional changes of powder injection molded compacts during solvent debinding, *Acta. Mate*, 1998, vol. 46, p. 4303-4309
- [54] J.R. Merhar, "Overview of Metal Injection Molding", *Metal Powder Report*, May 1990, p.339-342
- [55] F. Larche, *Thermodynamique des surfaces et des interfaces*, Thermodic Bordeaux, 1991
- [56] D. Bernache-Assolant, Les mécanismes de densification en phase solide, *Chimie physique du frittage*, 1993, Hermès Paris, p.165-222
- [57] D. Gendron, Étude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain. Thèse, Université Bordeaux I. 2001
- [58] A.Malinge, « étude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres. », thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2011
- [59] J.M. Chaix, Le frittage en phase liquide, *Chimie physique du frittage*, 1993, Hermès Paris, p.251-283
- [60] R.M. German, G.L. Messing, and R.G. Cornwall, *Sintering technology*, 1996, New York : Marcel Dekker, INC.
- [61] N.J. Shaw, Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics : a review of models II Grain growth, *Powder Metallurgy Int.*, 1989, vol. 21, n°5, p 31-33
- [62] N.J. Shaw, Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics : a review of models I Densification, *Powder Metallurgy Int.*, 1989, vol. 21, n°3, p 17-21
- [63] N.J. Shaw, Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics : a review of models III Coarsening, *Powder Metallurgy Int.*, 1989, vol. 21, n°6, p 25-29
- [64] N.J. Shaw and R.J. Brook, Structure of grain coarsening during the sintering of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, vol. 69, n°2, p 107-110
- [65] J. Frenkel, Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension, *J. Appl. Phys.*, 1945, vol.9, n°5, p. 385-391
- [66] G.C. Kuckzinsky, Self diffusion in sintering of metallic particles, *Trans A.I.M.E.*, 1949, vol.185, p.169-178
- [67] W.D. Kingery and M. Berg, Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion, *J. Appl. Phys.*, 1955, vol.26, n°10, p.1205-1212
- [68] R.L. Coble, Sintering crystalline solids. I Intermediate and final diffusion models, *J. Appl. Phys.*, 1961, vol.32, n°5, p.787-792
- [69] R.L. Coble, Sintering crystalline solids. II Experimental test of diffusion models in powder compacts, *J. Appl. Phys.*, 1961, vol 32, n°5, p.793-799
- [70] Y. Adda, J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, P.U.F, Paris, 1966
- [71] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, les éditions de physique, Les Ulis, 1985
- [72] C. Herring, effect of change of scale on sintering phenomena, *J. Appl. Phys.*, 1950, vol.21, n°4, p.301-303
- [73] R.J. Brook, Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties, *proc. Brit. Ceram. Soc.*, 1982, vol.32, p.7-14

- [74] D.L. Johnson, Ultra rapid sintering. In: G.C. Kuczynski, A.E. Miller and G.A. Sargent, Editors, Sintering and heterogeneous catalysis, Plenum Publ. Corp., New York, 1984, p. 243-252
- [75] M.F. Ashby, a first report on sintering diagrams, *Acta met.*, 1974, vol. 22, p. 275-289
- [76] D. Garg, K. R. Berger, J. G. Marsden and G. Plicht, "N<sub>2</sub> based atmospheres for sintering carbon steel components", *Met. Powder Rep.*, 1999, vol. 54, p. 20
- [77] T. Quadir, D.W. Readey, "microstructure development of zinc oxide in hydrogen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, vol. 72, n°2, p. 297-302
- [78] D.W. Readey, J. Lee, T. Quadir, Vapor transport in sintering of ceramics in sintering and heterogeneous catalysis, *Mat. Sci. monogr.*, vol. 16, p.115-136, ed., G.C. Kuczynski, A.E. Miller and G.A. Sargent, Plenum Press, New York, 1984
- [79] O.J. Jr. Whittemore, J.A. Varela, Initial sintering of MgO in several water vapor Pressures, *advances in ceramics*, 10, structures and properties of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, American ceramic society, Columbus, OH, 1984, p.63-79
- [80] J. Hebrard, P. Nortier, M. Pijolat, M. Soustelle, initial sintering of submicrometer titania anatase powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, vol. 73, n°1, p. 79-84
- [81] D. Beruto, L. Barco, A.W. Searcy, CO<sub>2</sub> – catalysed surface area and porosity changes in high surface area CaO Aggregates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, vol. 67, n°2, p. 74-81
- [82] M. Hillert, On the theory of normal and abnormal grain growth, *acta met.*, 1965, vol 13, p.227-238
- [83] M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, marcel dekker inc., New York, 1995
- [84] G. Greskovitch, K.W. Lay, Grain growth in very porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compacts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, vol.55, n°3, p.142-146
- [85] B.J. Kellet, F.F. Lange, Thermodynamics of densification : I Sintering of simple particle arrays, equilibrium configurations, pore stability and shrinkage, *J. AM; Ceram. Soc.*, 1989, vol.72, n°5, p.725-734
- [86] F.F. Lange, B.J. Kellet, Thermodynamics of densification : II Grain growth in porous compacts and relation to densification, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, vol.72, n°5, p.735-741
- [87] C. Eluère, "Secrets of ancient gold", Editions Trio-Guin, Güdlingen, Schweiz, 1989
- [88] Recherche sur la base de données Landolt Börnstein, Springer 2009, DOI : 10.1007/978-3-540-70609-0\_XXXX (XXXX allant de 2673 à 2789)
- [89] J. Emsley, *Les éléments chimiques* », Polytechnica, 1993, p.134-135
- [90] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, vol 3 , Masson, 1956
- [91] C. Corti, R. Holliday, *Gold : science and applications*, CRC Press, 2009
- [92] G. Petzow et V. Carle, *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*, Gebrüder Borntraeger Berlin. Stuttgart, 2006
- [93] <http://www.fondecireperdue.com>
- [94] <http://www.dauvet.fr/index2.php>
- [95] M. Katoa, K. Sendaa, Y. Mushab, J. Sasanoc, Y. Okinakad and T. Osaka, Electrodeposition of amorphous gold alloy films, *Electrochimica Acta*, 2007, vol.53, n°1, p.11-15
- [96] A.S. McDonald and G.H. Sistare, *The Metallurgy of Some Carat Gold Jewellery Alloys* (part 1 – Coloured gold alloys), Handy & Harman, Fairfield, Connecticut, USA, 1978
- [97] P. Bagnoud, S. Nicoud, P. Ramoni, Nickel Allergy : the European Directive and its consequences on gold coatings and white gold alloys, *Gold Technology*. 1996, vol.8, p. 11
- [98] XJ.Zhang, K.K.Tong, R.Chan and M.Tan, "Gold Jewellery Casting: Technology Design and Defects Elimination", *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, vol.48, p.603-609



- [99] J T Strauss, Metal Injection Moulding (MIM) for Gold Jewellery Production, in Gold Technology, 1996
- [100] D. Ott, Effect of small additions and impurities on properties of carat golds, Gold Technol 1997, vol. 22, p. 31-38
- [101] M. F. Grimwade, basic metallurgy for goldsmiths, working and annealing, Gold Technology, 1990, vol.2, p.17-22
- [102] K. Wiesner, Metal Injection Moulding (MIM) Technology with 18ct gold - a feasibility study, Proc. 17th Santa Fe Symposium, 2003, ed. By E. Bell, Met-Chem Research, Albuquerque, NM, 2003, p. 443-462
- [103] J.T. Strauss, P/M (Powder Metallurgy) in Jewelry Manufacturing: Current Status, New Developments, and Future Projections, The Santa Fe symposium, May 2003
- [104] H. Mulin, P. Jacquet, M. Lambertin, D. Moinard-Checot, J-C. Bihr, Contribution to the development of 18 carat gold alloy shaped by MIM, PIM International, Juin 2011, vol.5, n°2, p 66-70.
- [105] J.T. Strauss, "Applications for precious metal powders", Int. J. Powder Metallurgy, 2009, vol.45, n°5, p.21-28
- [106] A.L. Hancox et J.A. McDaniel, « Additive Manufacturing of Precious Metal Dental Restorations », Int. J. Powder Metallurgy, 2009, vol.45, n°5, p.43-52
- [107] H. Okamoto, T.B. Massalski, in: .Binary Alloy Phase Diagrams., T.B. Massalski (ed.), Vol. 1, Metals Park, Ohio: Am. Soc. Met. 1986
- [108] N.G. Hashe, S. Norgren, H.-O. Andrén, J.H. Neethling, P.R. Berndt, "Reduction of carbide grain growth in WC-VC-Co by sintering in a nitrogen atmosphere", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, vol. 27, n°1, p. 20-25
- [109] L. Wang, Y. Min Kim, J. Lee, B. Sun You, "Effect of hafnium carbide on the grain refinement of Mg-3 wt.% Al alloy", Journal of Alloys and Compounds, In Press, Corrected Proof, Available online 2 April 2010
- [110] Y. Birol, "Production of Al-Ti-B grain refining master alloys from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>" Journal of Alloys and Compounds, 2007, vol. 443, n°1-2, p. 94-98
- [111] Y. Birol, "Production of Al-Ti-B grain refining master alloys from Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>" Journal of Alloys and Compounds, 2008, vol. 458, n°1-2, p. 271-276
- [112] ASM Handbook, Vol. 9, Metallography and microstructures, Metallography and microstructures of Precious Metals and Precious Metals Alloy, Microstructures of Gold and Gold Alloy, 18 karat yellow gold, 2005
- [113] R.M. Handy, M. Harman, Fine grained gold alloy, British Patent 1,197,778, (1970)
- [114] H.G.E. Wahlbeck, Alloying material for jewellery gold, Swedish Patent 347020, (1972)
- [115] J. Fischer, "Effect of small additions of Ir on properties of a binary Au-Ti alloy", Dental Materials, 2002, vol. 18, n°4, p.331-335
- [116] N. Bonnet, Contribution à l'étude expérimentale et numérique du comportement des tôles d'épaisseur submillimétrique. Doctorat Mécanique, Paristech 2007
- [117] D. Ott, Handbook on casting and other defects in gold jewellery manufacturing, World Gold council, 1997
- [118] D. Ott, C. J.Raub, "Grain size of Gold and Gold alloys ", Gold Bull., 1981, p. 73-74
- [119] R.M. Handy, M. Harman, Fine grained gold alloy, British Patent 1,197,778 (1970)
- [120] L. Wang, Y. M. Kim, J. Lee, B. S. You, "Effect of hafnium carbide on the grain refinement of Mg-3 wt.% Al alloy", Journal of Alloys and Compounds, In Press, Corrected Proof, Available online 2 April 2010
- [121] O. Braaten, A. Kjekshus and H. Kvande, The possible reduction of alumina to aluminum using hydrogen, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, vol.52, n°2, p.47-53, DOI: 10.1007/s11837-000-0047-7

- [122] E. Quinet, L. Piccolo, F. Morfin, P. Avenier, F. Diehl, V. Caps, J.L. Rousset, On the mechanism of hydrogen-promoted gold-catalyzed CO oxidation, *Journal of Catalysis* 268, 2009, p.384-389
- [123] M. Manzoli, et al., Hydrogen interaction with gold nanoparticles and clusters supported on different oxides: A FTIR study. *Catal. Today* (2011), doi:10.1016/j.cattod.2011.07.029
- [124] Paul Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome6, Paris, Masson, 1956
- [125] F. P. Incopera, D. P. Dewitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*, John Wiley & Sons, 1996