

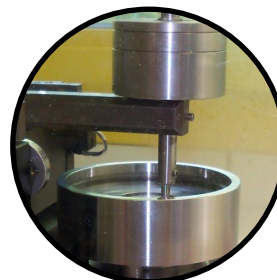
Présentation des déliantages et des frittages

Mme Delphine Auzène

Le CRITT-MDTS : Qui sommes nous?

Nous mettons à disposition des entreprises:

- Expertise des matériaux métalliques, dépôts et traitements de surface
- Moyens complets d'analyse et d'essais (Métallographie, Caractérisation des surfaces et revêtements, Essais mécaniques, Analyse chimique)
- Des plates formes semi-industrielles pour des projets de R&D



Les domaines d'excellence:

- Etude et caractérisation des dispositifs médicaux implantables
- Powder Injection Moulding (PIM)
- La Fabrication additive (PIM like)
- Tribologie, usure
- Traitements et revêtements par plasma froid

Agenda

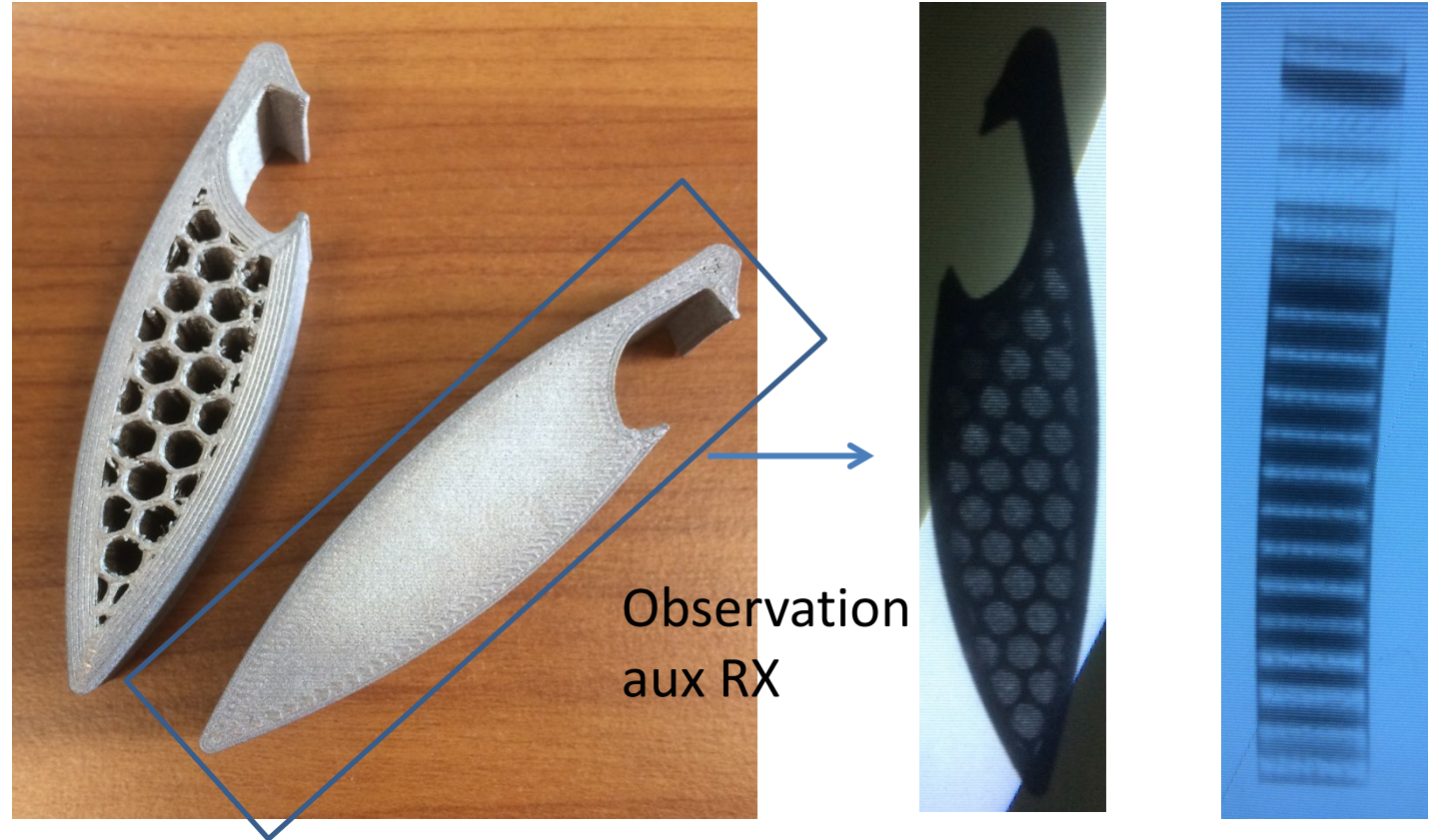
I. Traitements de déliantage

1. Principe
2. Validation du procédé
3. Risques/défauts sur les pièces
4. Les différents procédés
 - a) Thermique
 - b) Catalytique
 - c) Au solvant

II. Traitements de frittage

1. Second déliantage
2. Principe
3. Diffusion thermique
4. Mécanismes
5. Paramètres
6. Supports
7. Conditions de frittage
8. Défauts
9. retraits

III. Conclusion

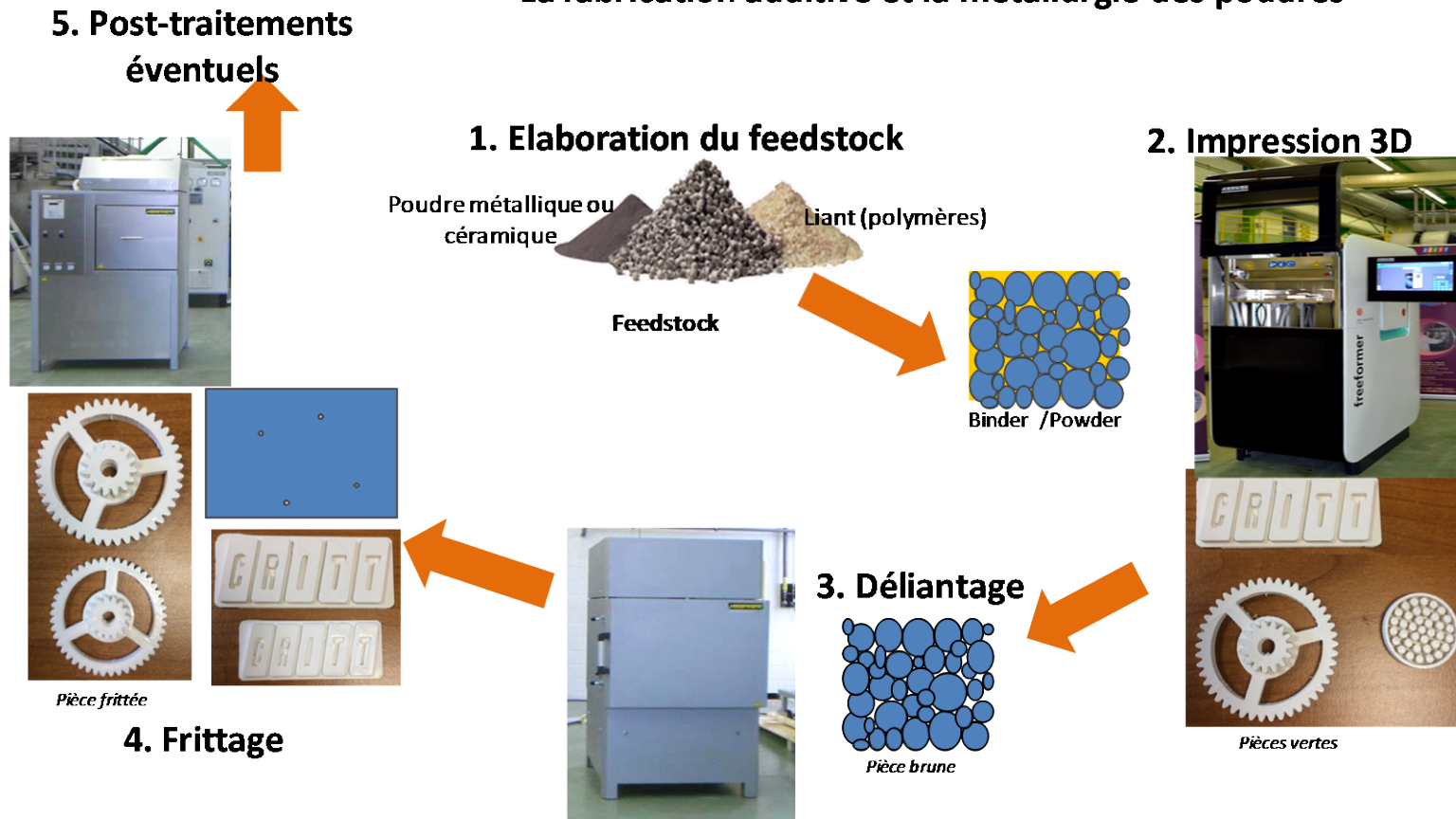


Pièces imprimées avec du fil en 316L avec une structure scaffold interne pour les deux pièces conservées après frittage et déliantage

Procédé PIM Like

= similaire au procédé PIM

La synergie de 2 techniques :
La fabrication additive et la métallurgie des poudres



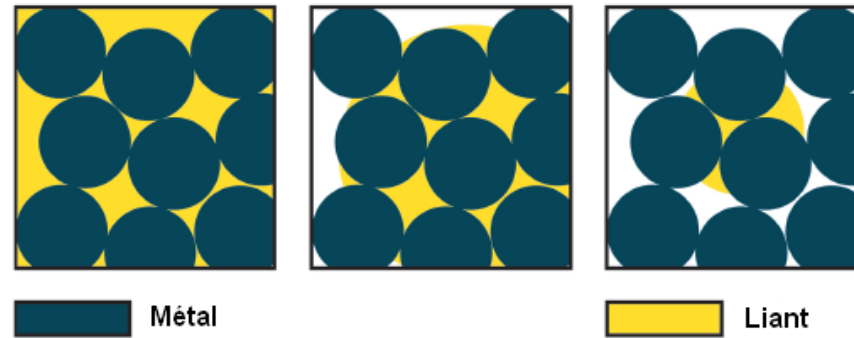
Les procédés « PIM-like » sont les procédés où l'étape de mise en forme par injection est remplacée par une étape de fabrication additive

I. Traitements de déliantage

I.1. Définition - Principe

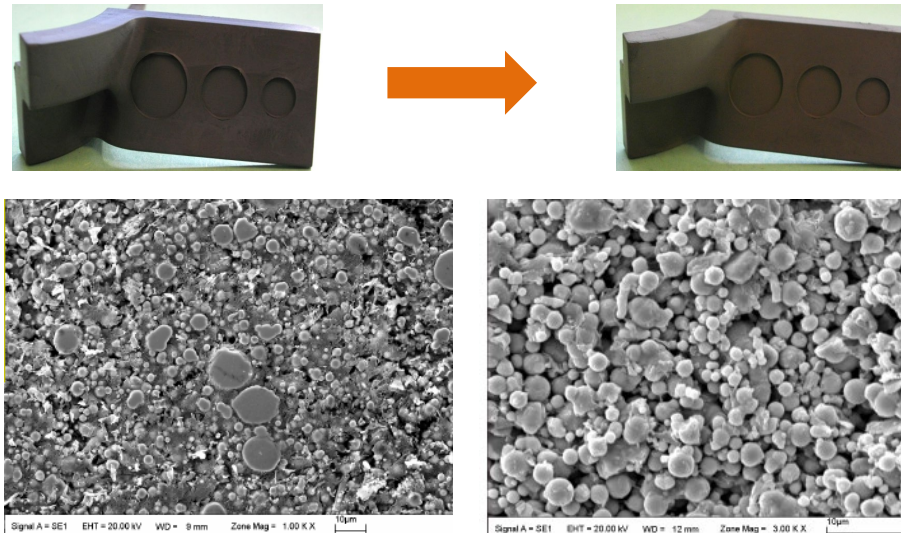
Déliantage : opération qui consiste à éliminer le liant principal de la pièce, tout en conservant la forme de la pièce.

Élimination progressive du liant



Pièce manipulable dense, composite

Pièce verte imprimée



Pièce manipulable poreuse très fragile avec peu de polymère

Pièce brune déliantée



I. Traitements de déliantage

Perte de masse_{calculée} ≥ Perte de masse_{fiche technique feedstock}

I.2. Validation du traitement de déliantage

La perte de masse avant et après déliantage permet de valider le traitement de déliantage qui est en fonction du temps du traitement quelque soit le procédé

Technical Leaflet

Catamold® Ti

CONFIDENTIAL

2003-05-28

page 1 of 2

© = Reg. Trademark of BASF Aktiengesellschaft

Product

Catamold® Ti

Product Description

Ready to mold granules for the production of sintered components in Titanium using the BASF-system. Catamold® Ti is a mixture of finely devided Titanium

Debinding

im proved to reach to safe processing, the gas throughput rate can reach may not be increased to more than 38 ml/h.
The debinding process is finished when a minimal debinding loss of **12,1 %** is reached.



POLYMER-CHEMIE

Preliminary Data Sheet – polyMIM® 316L Version 01 / 01.2008

Product

polyMIM® 316L D 150 E

Product description

Feedstock for Metal Injection Moulding

Debinding process

Solvent

Werk 8

Am Gefach

55566 Bad Sobernheim

Telefon: +49 6751 84-444

Telefax: +49 6751 84-5444

Additive

Water (or distilled water)

corrosion inhibitor: Inhibitor 4000

((Zschimmer & Schwarz; quantity added 2 Vol%))

Debinding temperature

40– 60°C

Debinding time

Depending on part thickness,
(e.g. 4 mm part, approx. 10h at 60 °C)

6

Weight loss

>3,8 weight-%

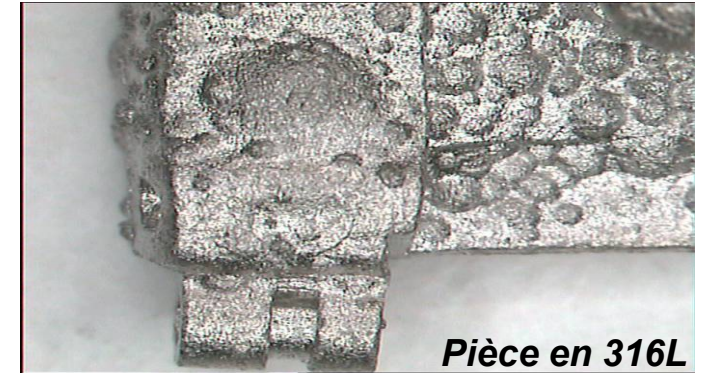


I. Traitements de déliantage

I.3. Risques

Étape délicate dans le procédé PIM qui nécessite un contrôle minutieux car la qualité du process est fondamentale pour ne pas provoquer à la pièce :

- de **dégâts physiques** : fissurations, cloques, boursouflures



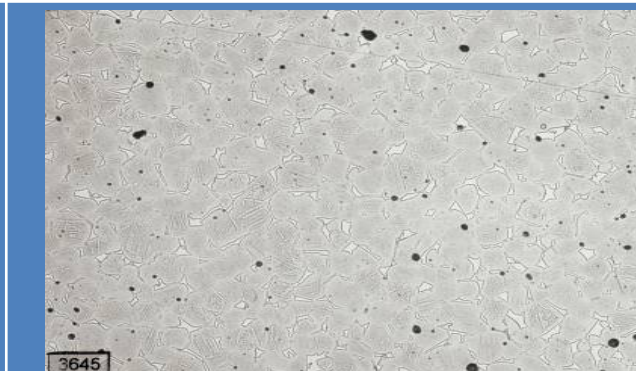
Exemples de pièces mal ou insuffisamment déliantées.

- de **dégâts chimiques** : carburation

Microstructures d'un acier 17-4PH



Très faible taux de carbone :
< 0,01%



Taux de carbone conforme : 0,05%

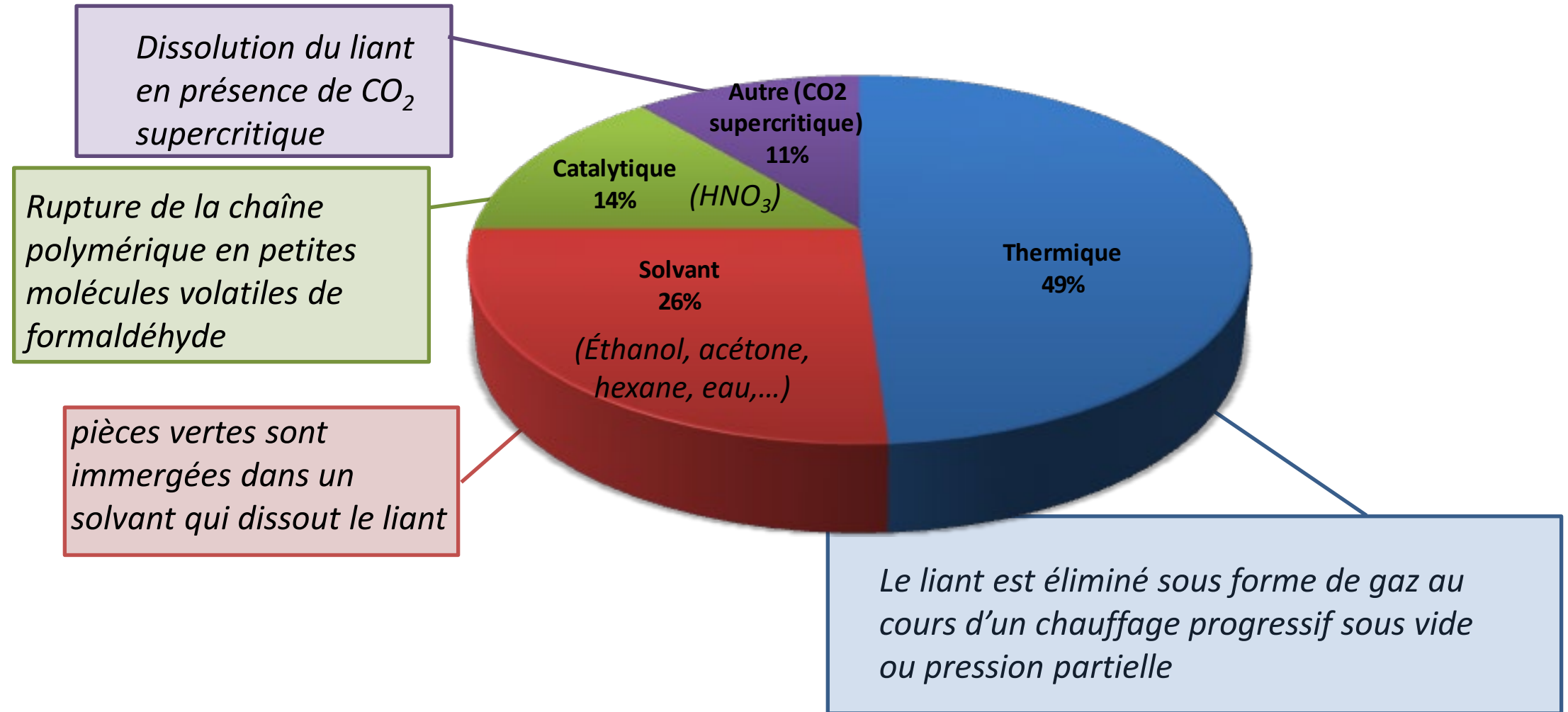


Taux de carbone important :
> 0,1%

I. Traitements de déliantage

I.4. Description des différents procédés de déliantage

Le procédé de déliantage appliqué est imposé par la nature du liant présent dans le feedstock



I.4.a) Délantage thermique

Principe

Elimination progressive des différents composés du liant sous l'effet de la chaleur.

Procédé adapté à une large gamme de liants

Principaux paramètres intervenant dans le traitement de délantage thermique :

- 
- **Montée en T°C très progressive (0,1°C à 3°C/min)** pour :
 - éliminer successivement les différents composés du liant
 - éviter les défauts comme fissures, distorsions,...
 - **Atmosphère contrôlée (H₂, N₂) ou sous vide** pour :
 - limiter la formation de carbures
 - limiter l'oxydation des poudres métalliques

Durée du traitement très long, jusqu'à plusieurs jours !!!

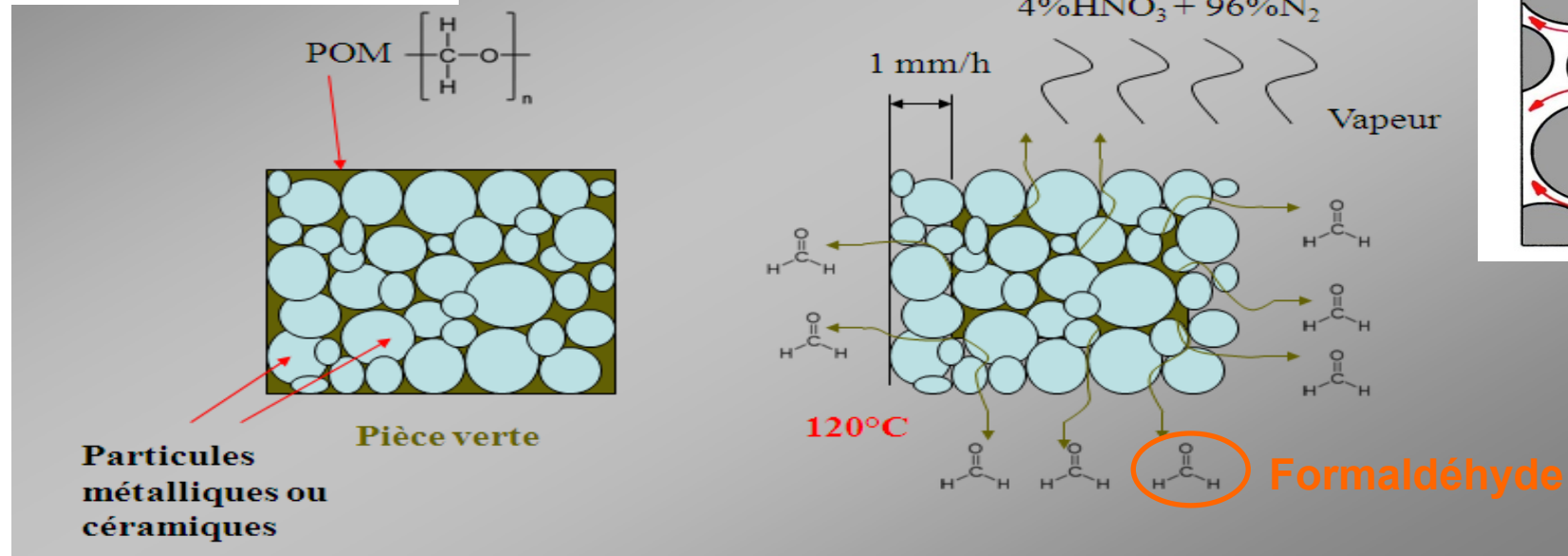
Quelques exemples d'équipements – Installation industrielle



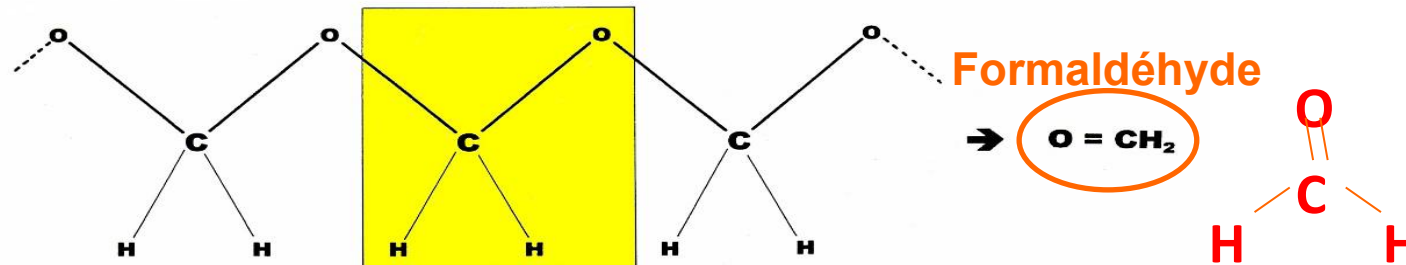
I.4.b) Délantage catalytique

Principe

Procédé Catamold®

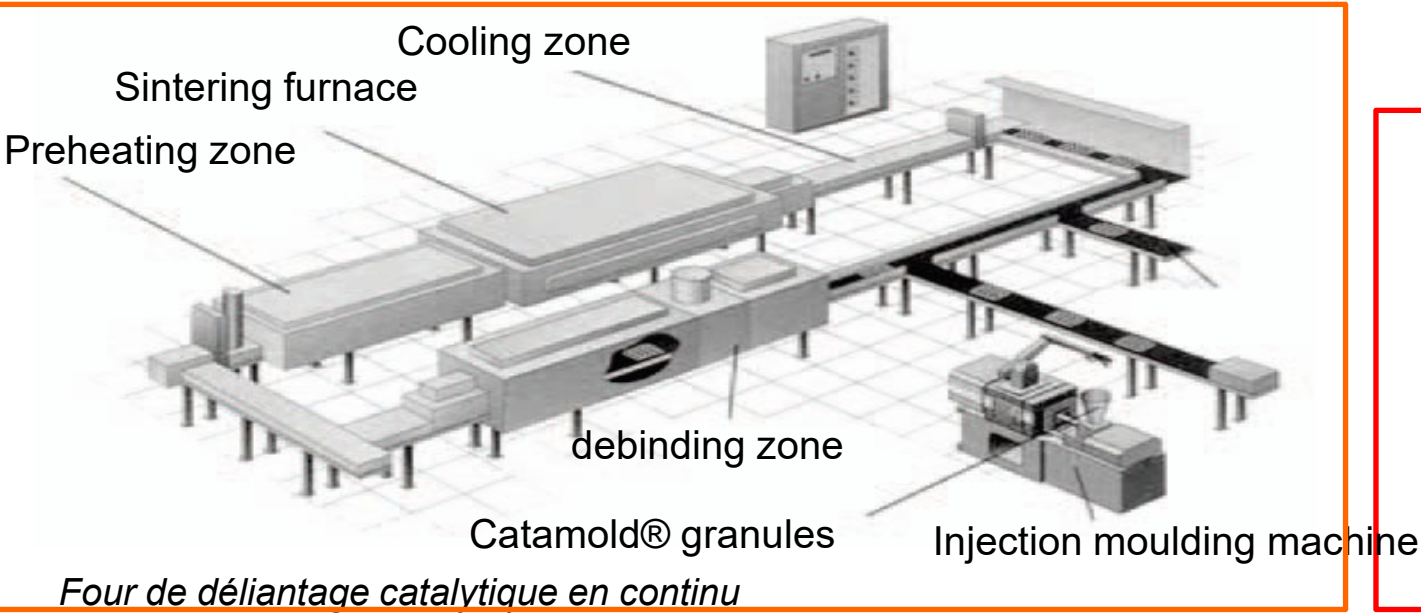
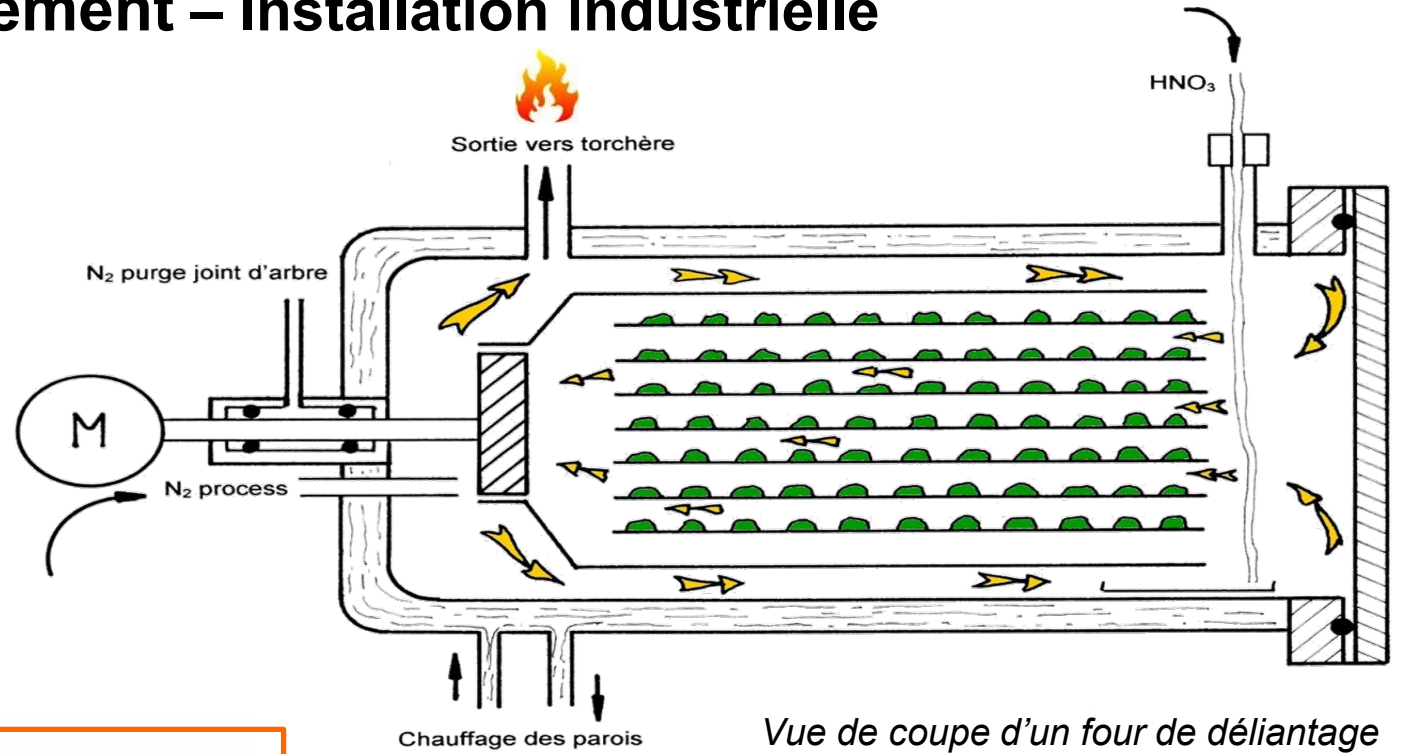


Réaction de dépolymérisation du POM (polyacétal) sous catalyse acide.



Le rectangle jaune rappelle le motif élémentaire.

Equipement – Installation industrielle



HNO₃ pur à 99%
Acide nitrique fumant



I.4.c) Délantage par solvant

Principe

Elimination du liant principal par dissolution

Solvants utilisés : • organiques : éthanol, acétone, hexane...



• eau

• CO₂



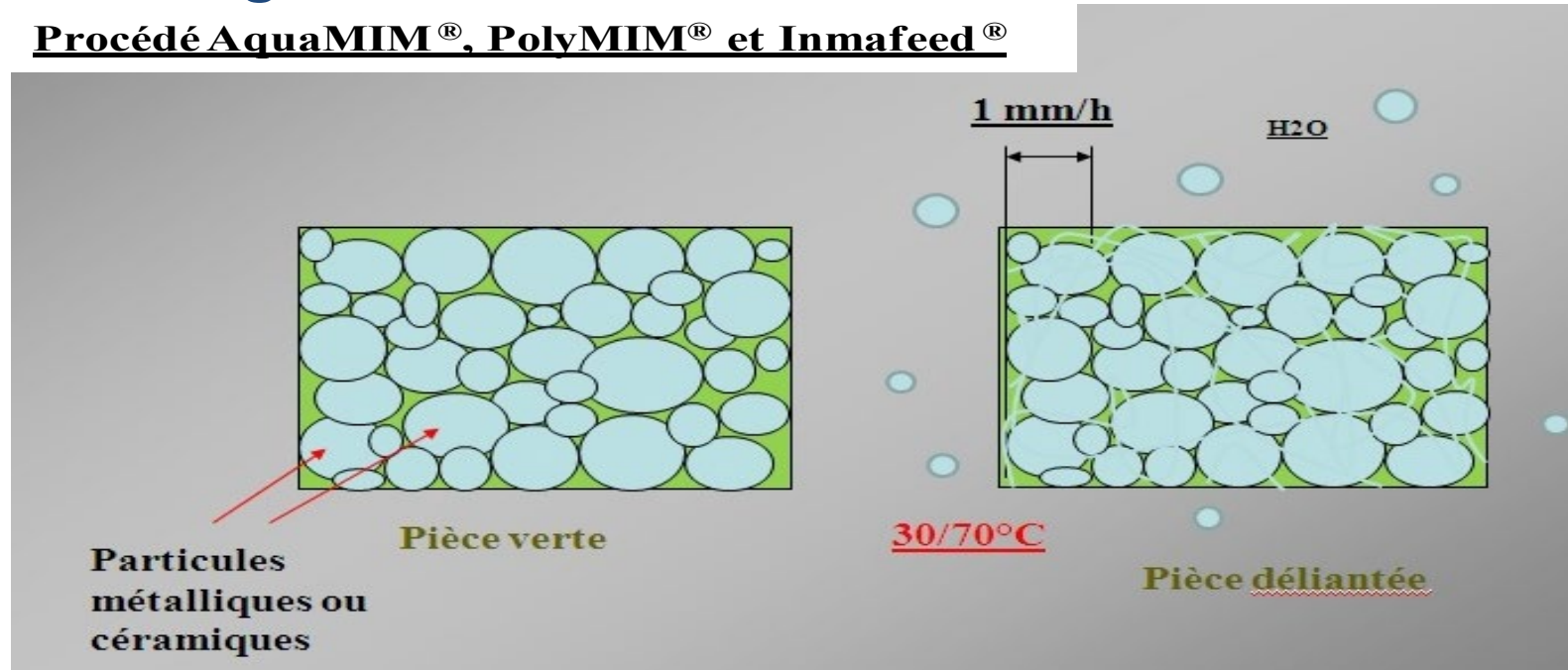
L'ajout de température accélère le processus:
50-60°C

Exemples de polymères solubles dans un solvant :

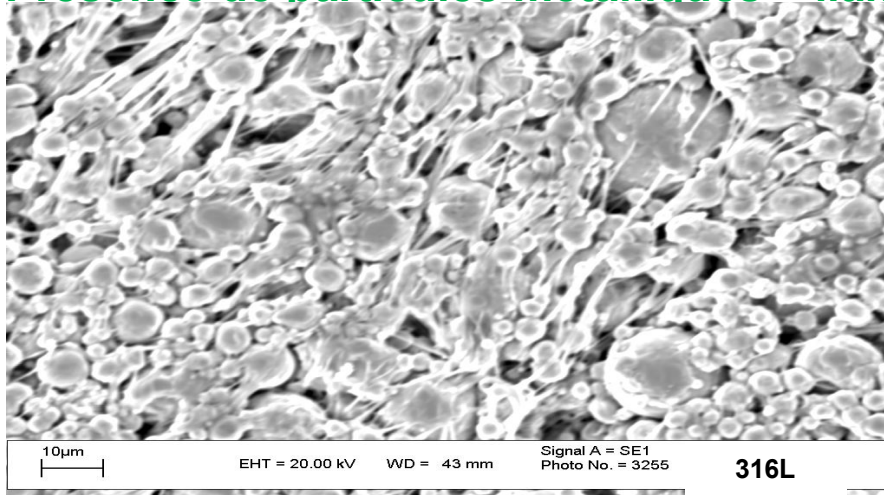
Polymères - Liants	Solvants
Cires (paraffine) ou oligomères de polyéthylène ou de polypropylène	Heptane ou hexane
Polyéthylène glycol, alcool de polyvinyl,.. Polysaccharides naturels (agar, xanthane, gomme arabique,...)	Eau

Exemple 1 : Déliantage à l'eau

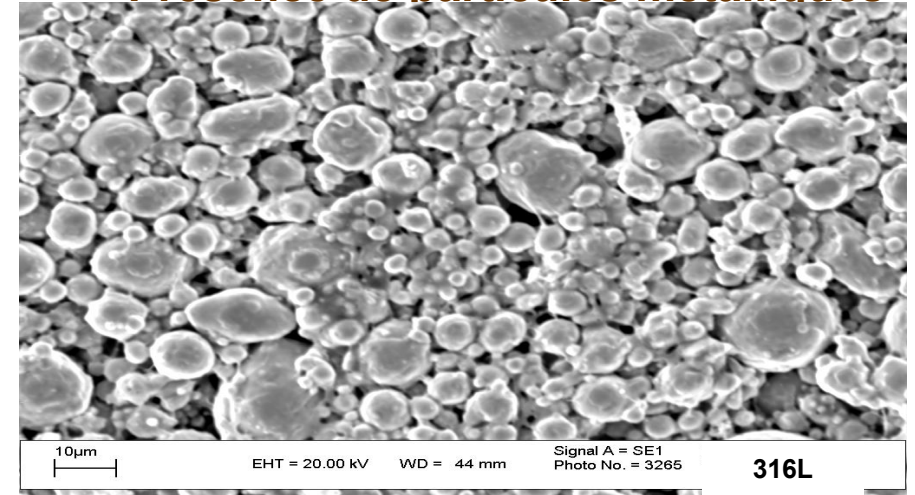
Procédé AquaMIM[®], PolyMIM[®] et Inmafeed[®]



Après 1 h de déliantage :
Présence de particules métalliques + liant

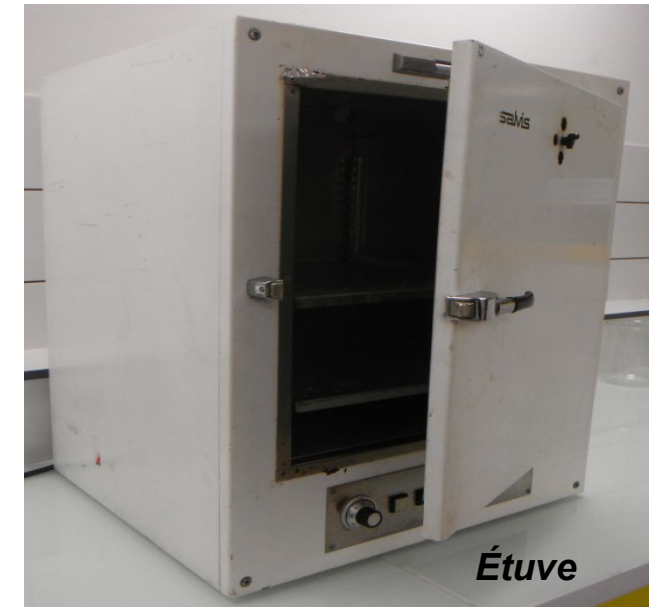
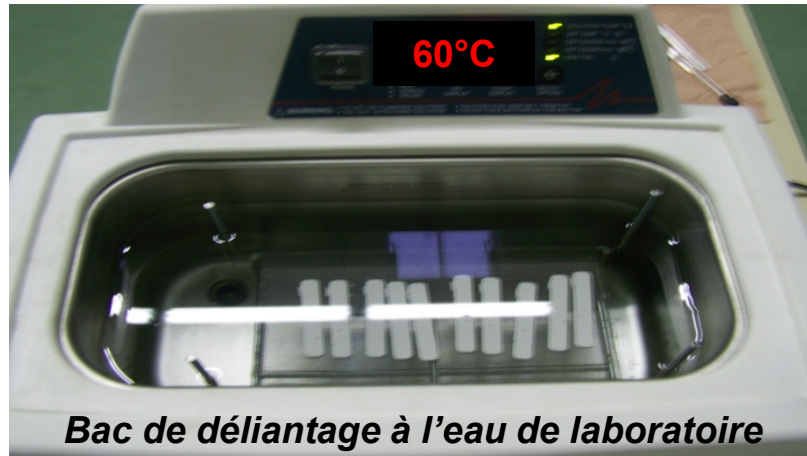


Après 9 h de déliantage :
Présence de particules métalliques

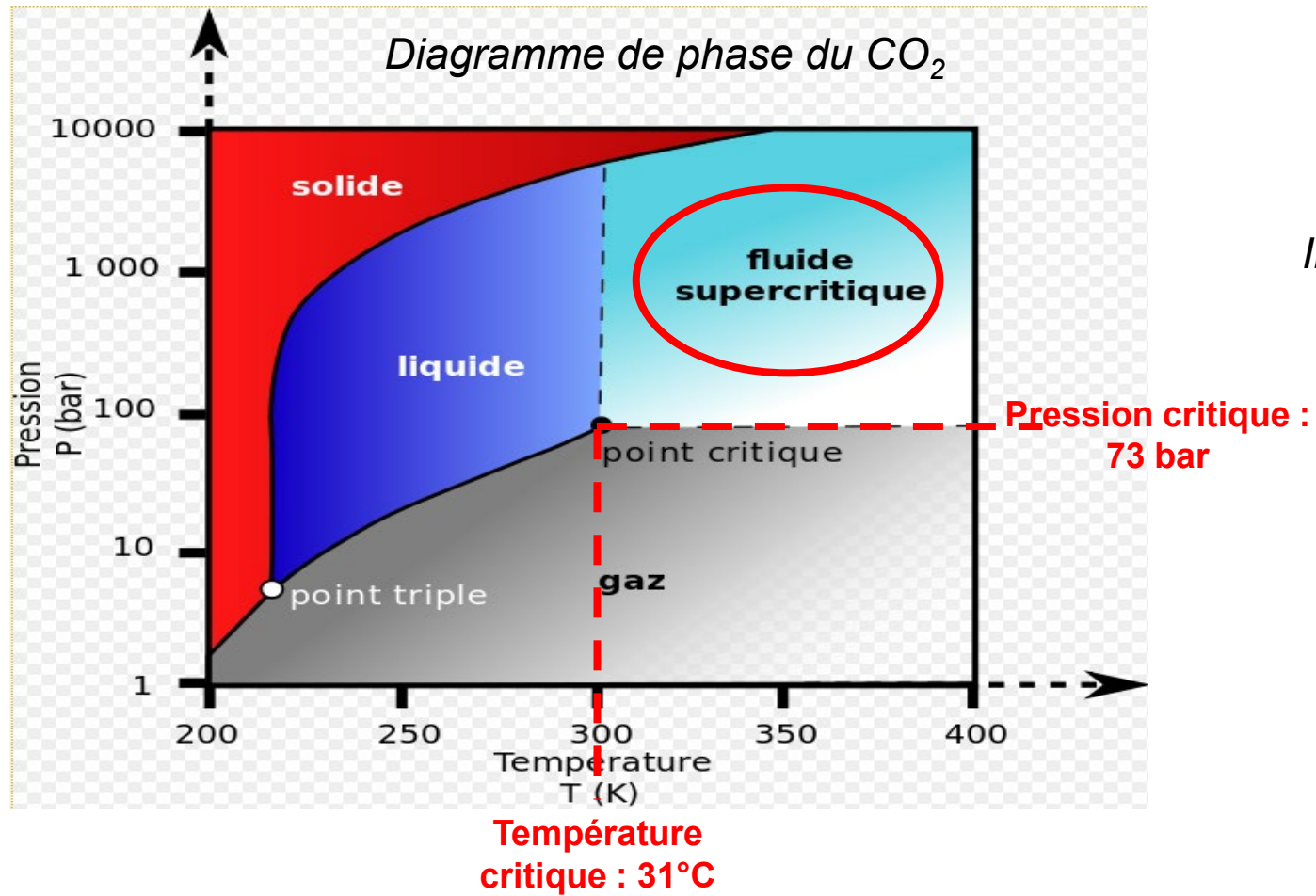




Equipements – Installation industrielle



Exemple 2 : Déliantage au CO₂ supercritique



Installation pour le délantage au CO₂ supercritique





II. Traitements de frittage

II.1. Déliantage par voie thermique – Pré-frittage

Elimination des derniers résidus de liant

Déliantage totale d'une pièce PIM :

-Déliantage thermique :

élimination progressive des différents composés du liant sous l'effet de la chaleur

OU

- Combinaison de 2 traitements :

élimination du liant par **voie chimique** (déliantage catalytique, par solvant) +
élimination du liant résiduel par **voie thermique** (étape de pré-frittage)

Pendant le cycle de frittage, 1 ou 2 paliers de température :

- Basse T°C
- Quelques heures

RISQUES : Si élimination incomplète de liant

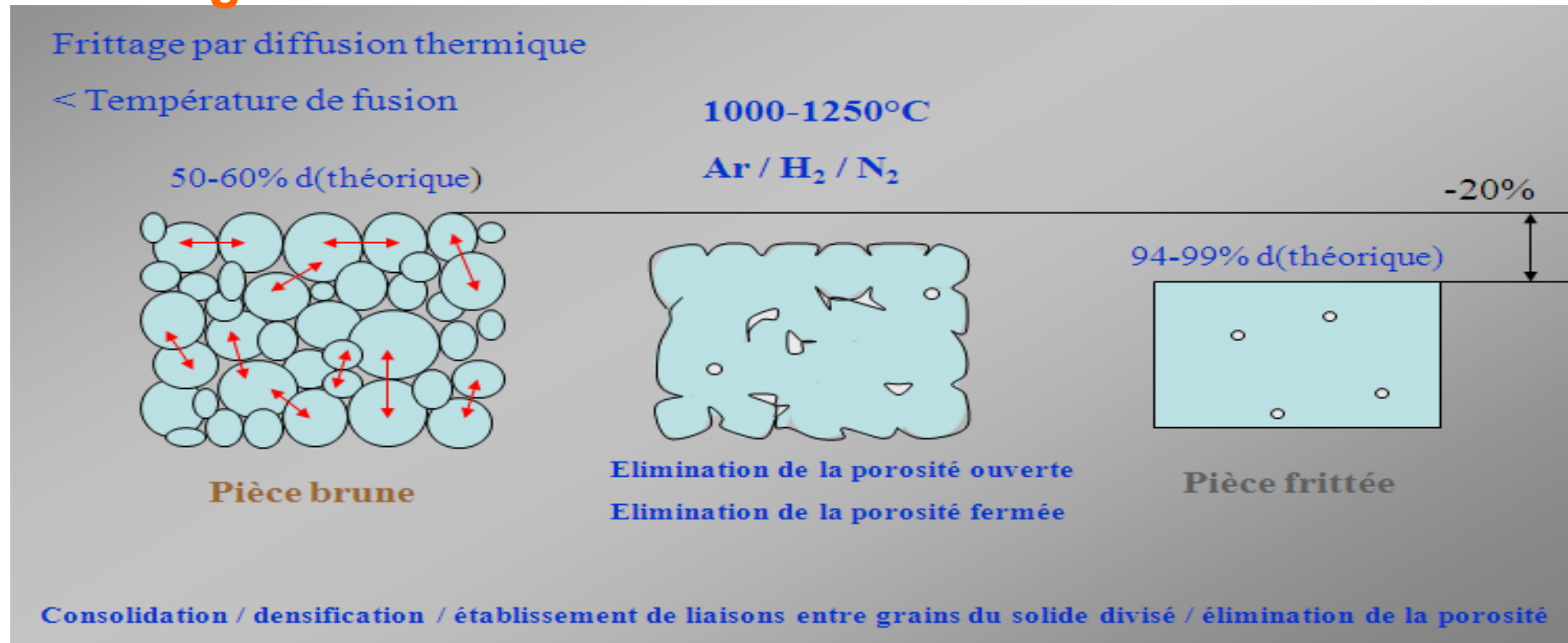
→ Dégâts physiques (fissures, cloques,..)

→ Dégâts chimiques (carburation,..)



II. Traitements de frittage

II.2. Principe du frittage



← Pièces brunes, déliantées

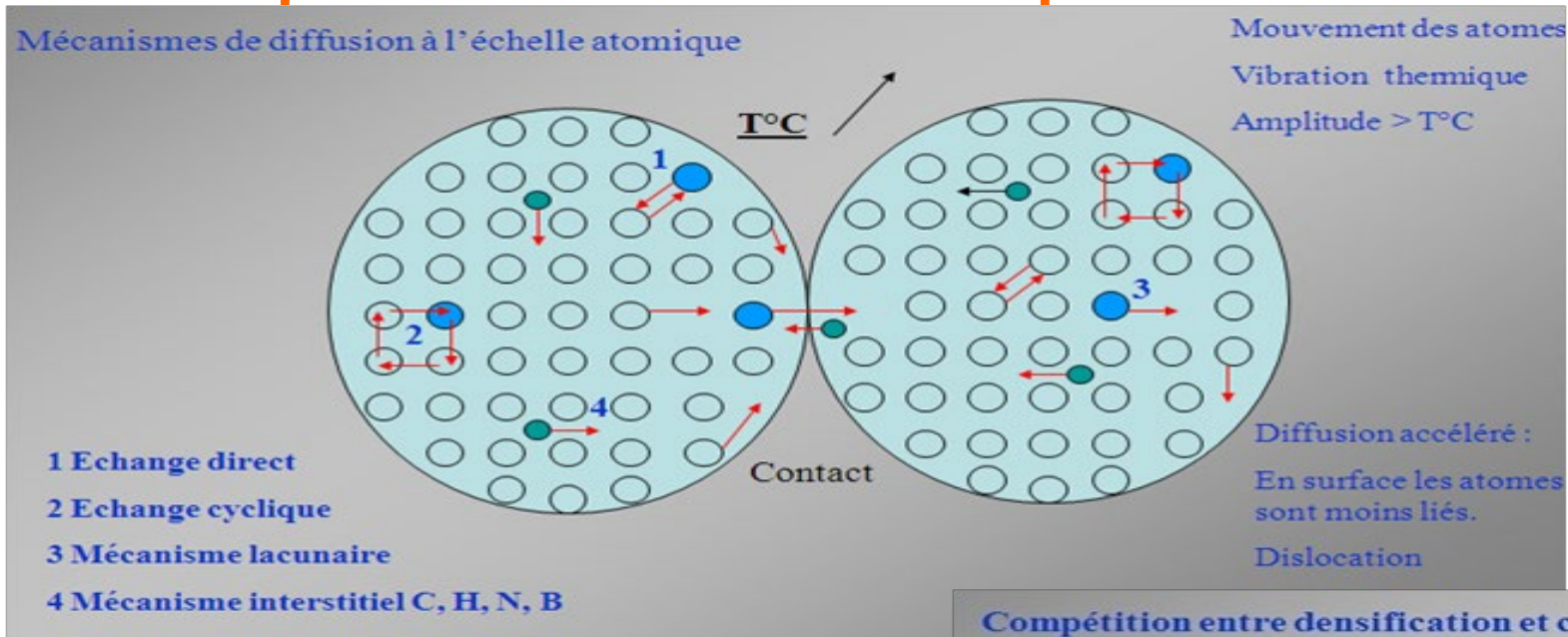
← Pièces frittées

**RETRAIT d'environ
20%**



II. Traitements de frittage

II.3. Principe de la diffusion thermique



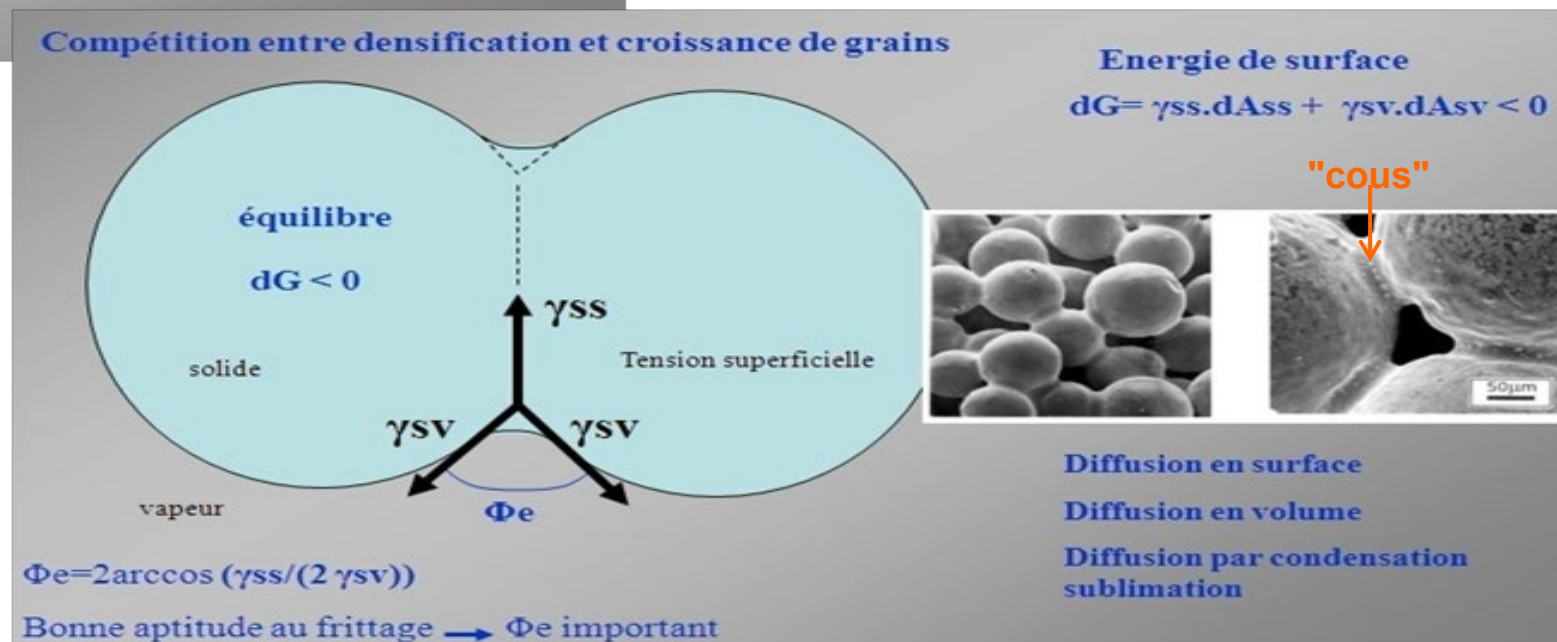
Loi de Fick :

$$J = -D \times \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)$$

Flux de matière Coeff. de diffusion (cm²/s) Le gradient de concentration

Au début du frittage, l'énergie interfaciale chute par **formation de joints de grains** (remplacement des interfaces solide/gaz par des interfaces solide/solide)

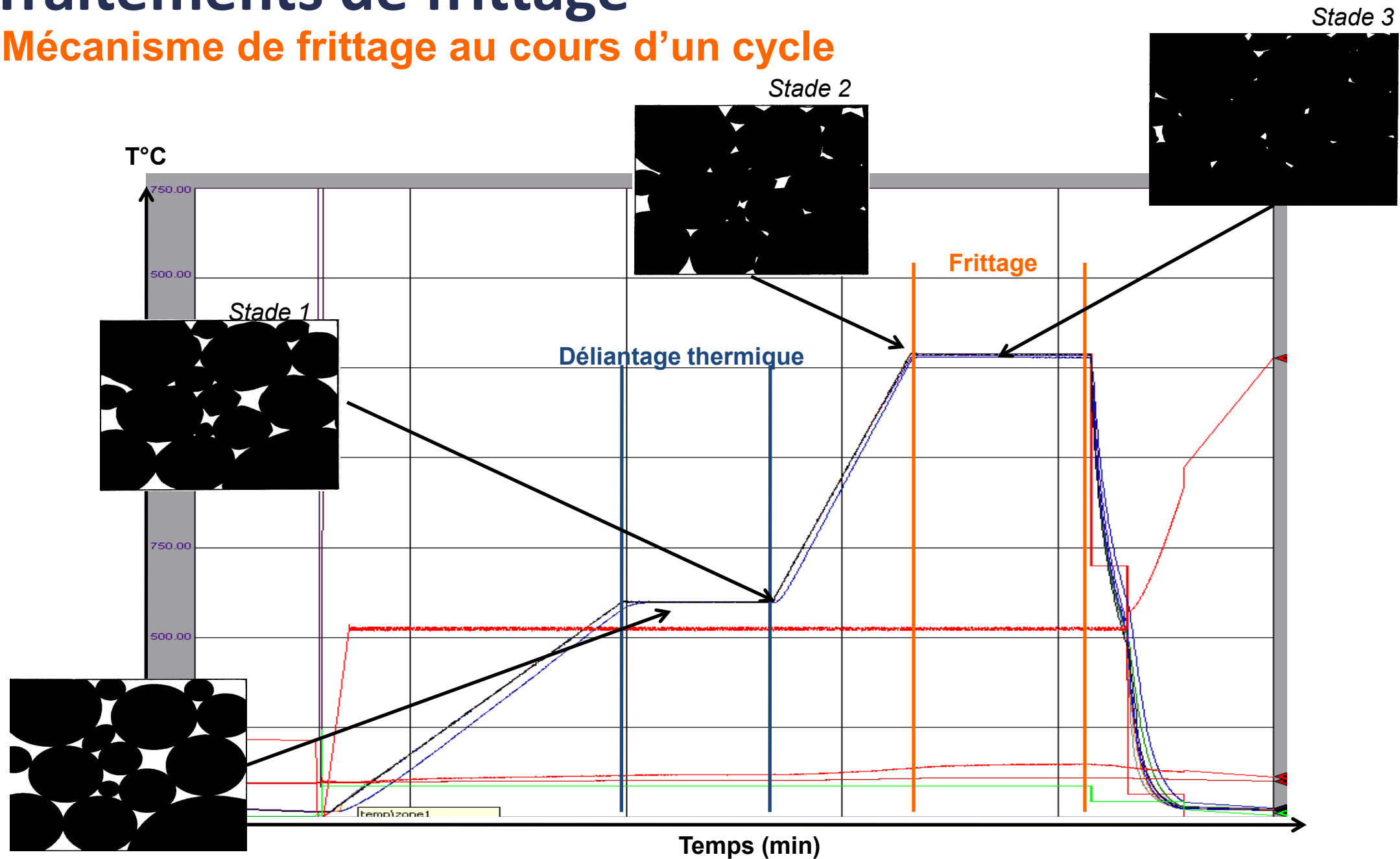
La **croissance des joints de grains** s'accompagne
- d'une **réduction de la porosité**
- et donc d'un **retrait**





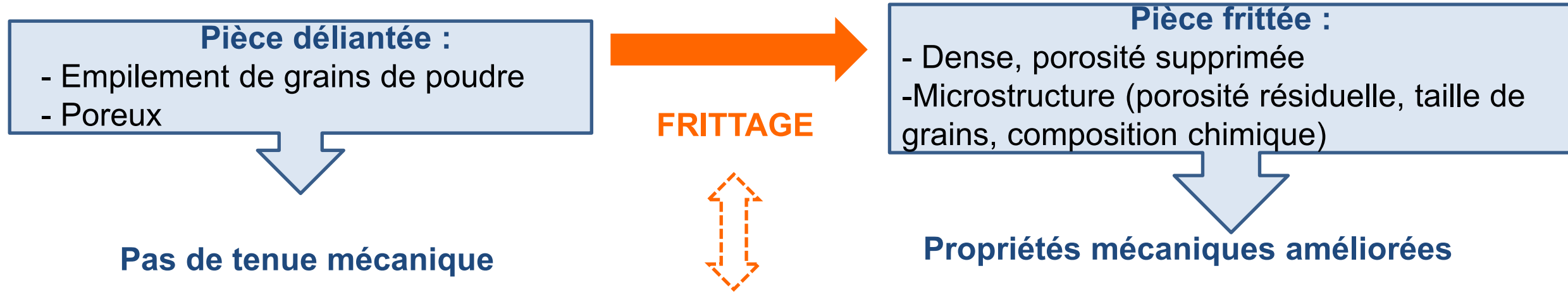
II. Traitements de frittage

II.4. Mécanisme de frittage au cours d'un cycle



II. Traitements de frittage

II.5. Paramètres de frittage



❑ Température / durée

+ T°C/durée ↗, + densité ↗

mais attention au fluage, à la fusion, à la croissance des grains qui peuvent compromettre la qualité de la pièce finale frittée (déformation, propriétés mécaniques moindres)

❑ Granulométrie de la poudre

Qualité de la densification, homogénéité du retrait

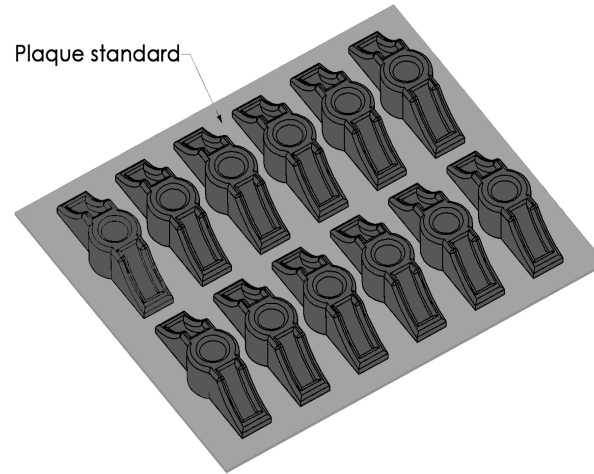
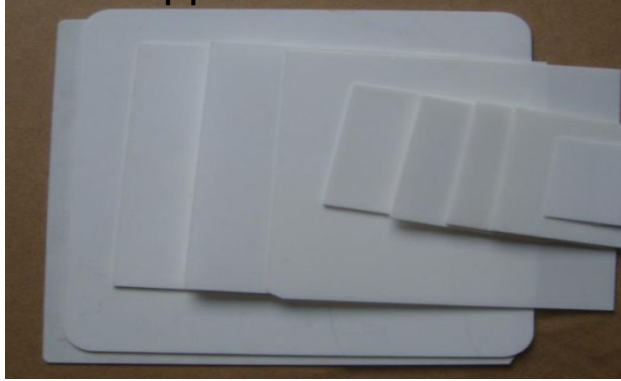
❑ Atmosphère de frittage

Croissance granulaire, composition chimique

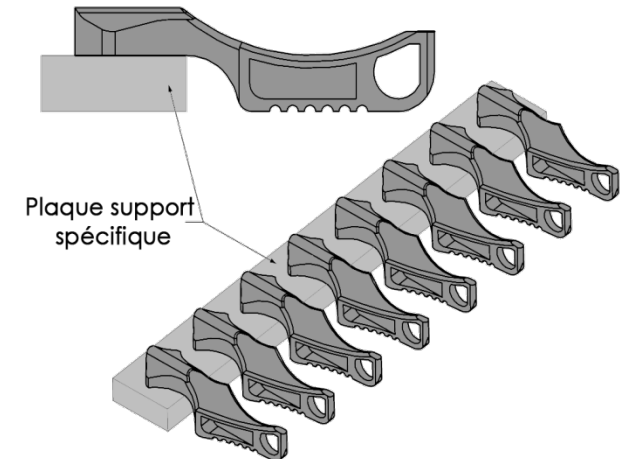
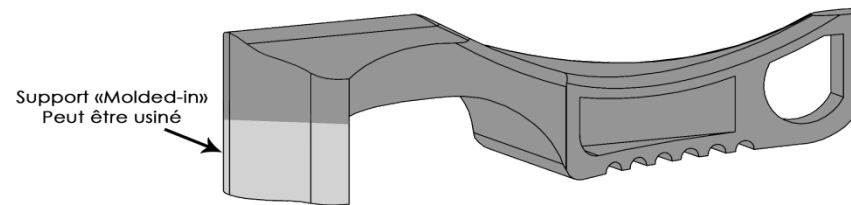
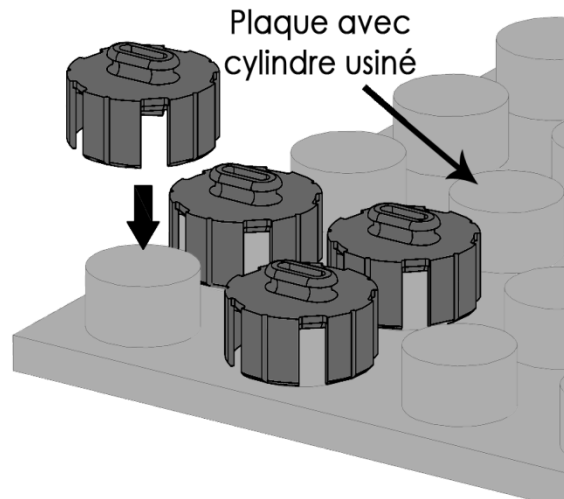
II. Traitements de frittage

II.6. Supports

Support en alumine



Rq1 : Supports en oxyde de zirconium utilisés essentiellement pour les pièces en titane



Rq2: On peut utiliser des poudres d'alumine ou de titane pour supporter des formes complexes



II. Traitements de frittage

II.7. Exemples de condition de frittage

Exemples de conditions de frittage en fonction des matériaux

	Matériau	T°C de frittage	Atmosphère	Durée de palier de frittage
Céramique	Alumine	1600-1700 °C	Air ou H ₂	1 à 4 h
	Zircone	1100-1500 °C	Air ou H ₂	1 à 2 h
Métallique	Acier	950-1250°C	N ₂ , mélange H ₂ /N ₂ (5/95%) ou H ₂ /Ar	1 à 2 h
	Acier inoxydable	1250-1400°C	H ₂ ou vide	1-4h
	Titane et alliages de titane	1100-1450°C	Vide ou Ar	1-4h



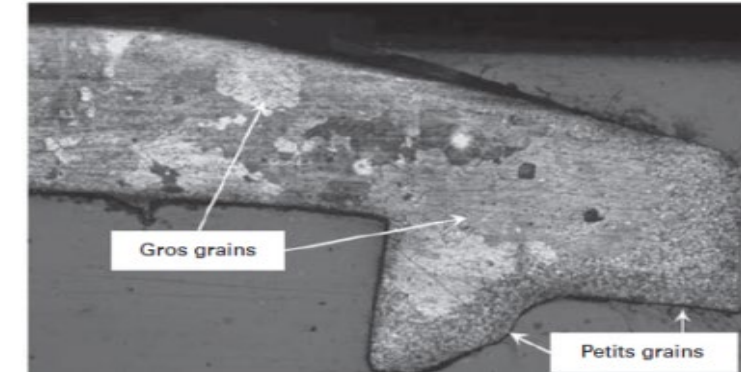
II. Traitements de frittage

II.8. Quelques défauts après frittage

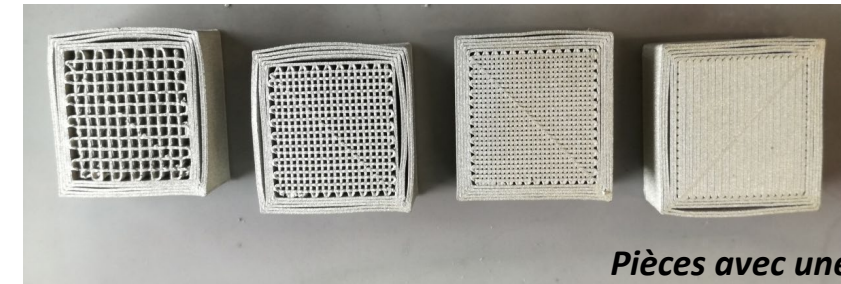
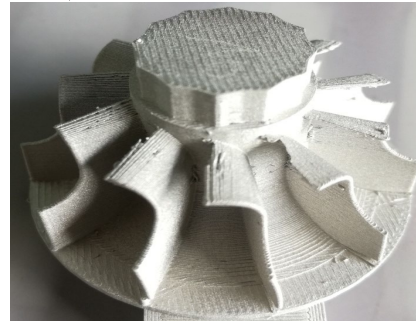
❑ Présence de pores, hétérogénéité de la taille de grains

Gradient de température dans le four

Exemple d'hétérogénéité au niveau de la taille de grain suite à un problème d'homogénéité de température



❑ Distorsions Pièce non soutenue, absence de face de référence



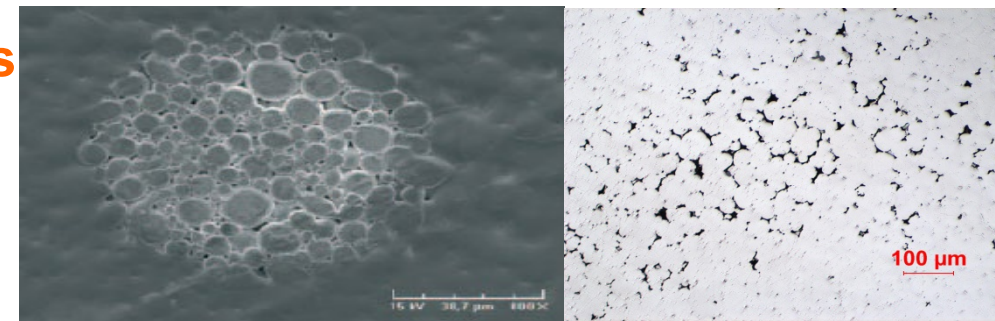
Pièces avec une mauvaise cohésion du contour lors de l'impression qui est révélée après le frittage

❑ Densification incomplète, déformations, pièces cloquées, détruites

Porosité fermée remplie de gaz sous pression

❑ Retrait anisotrope, fissures, zones non frittées

*Exemple de zone non frittée
Les grains de poudres initiaux sont visibles sur la photo (MEB) et la microscopie en coupe*

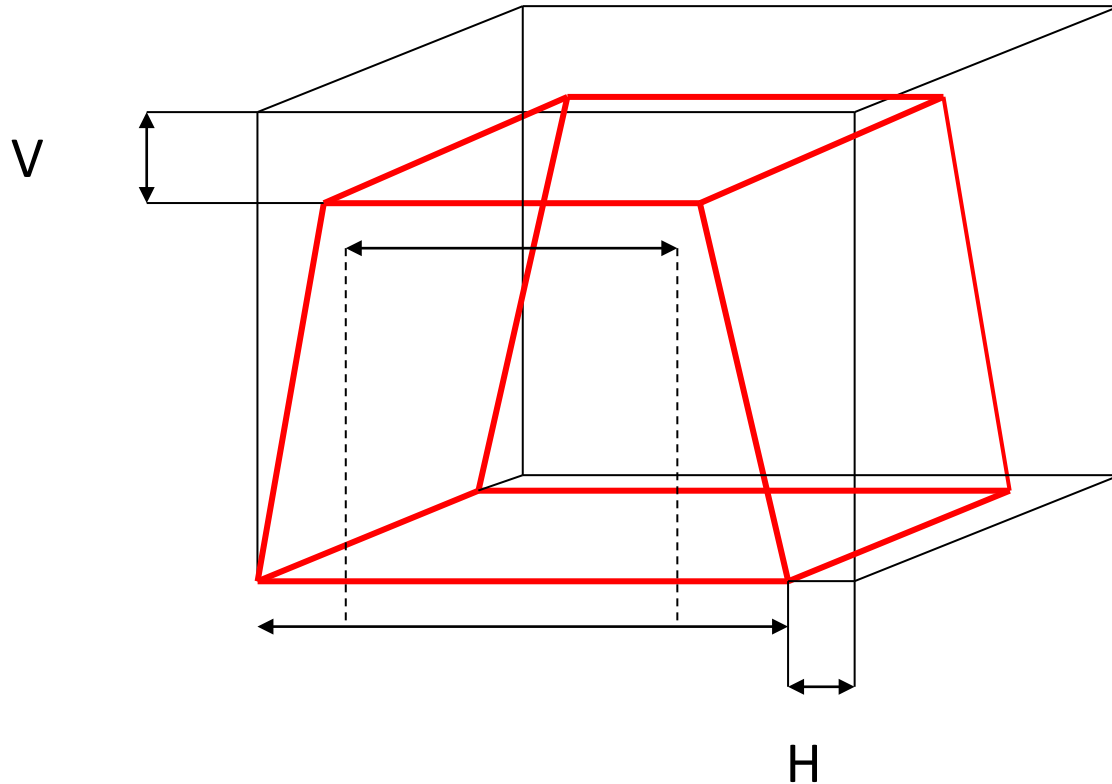




II. Traitements de frittage

II.9. retrait et anisotropie possible

Evolution du retrait en 3D



Retrait quasi isotrope
Matériaux isotrope



Photo avant et après frittage – Mise en évidence du retrait

Evolution des tolérances

Dimension nominale (mm)	Tolérance dimensionnelle ($\pm$ mm)
<3	$\pm 0,05$
3-6	$\pm 0,06$
6-15	$\pm 0,075$
15-30	$\pm 0,15$
30-60	$\pm 0,25$
>60	$\pm 0,5\%$ de la côte nominale

III Conclusion

Les techniques et procédés de déliantage et de frittage sont multiples et sont industrialisées depuis plusieurs décennies grâce à la métallurgie des poudres:

En fonction des matériaux polymères, les procédés de déliantage diffèrent. Une priorisation est donnée pour choisir le procédé le plus « éco-friendly ». Néanmoins en Europe le déliantage catalytique est le plus utilisé.

Le déliantage à l'eau semble plus intéressant mais il pollue l'eau douce, ressource naturelle qu'il faudra consommer avec sagesse pour les générations futures.

L'adaptation future des formulations de feedstock pour le PIM like permettra de faire évoluer les techniques de déliantage vers des solutions moins polluantes.

En fonction des poudres utilisées, les conditions de frittage diffèrent également. Les supports sont très importants pour les procédés PIM et PIM like afin d'accompagner le retrait des pièces sans générer des contraintes. Le retrait est fonction de la teneur en liant et de la forme des poudres situé entre 15 et 20% environ.

Delphine AUZENE

<https://www.peps-interreg.eu/>

Présentation sur les déliantages et
frittages

Merci de votre attention

Des questions ?

Delphine AUZENE
d.auzene@critt-mdts.com

