

Développement des mélanges poudre-liant faible viscosité  
pour la fabrication de pièces métalliques de formes complexes  
par moulage par injection des poudres à basse pression

par

Raphaël CÔTÉ

MÉMOIRE PAR ARTICLES PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE  
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE  
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE MÉCANIQUE  
M.Sc.A.

MONTRÉAL, LE 20 AOÛT 2020

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Raphaël Côté, 2020



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

**PRÉSENTATION DU JURY**

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Vincent Demers, directeur de mémoire  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Philippe Bocher, président du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Nicole R. Demarquette, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 19 AOÛT 2020

PAR VIDÉOCONFÉRENCE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEUR



## **REMERCIEMENTS**

Au terme de la réalisation de ce projet, je souhaite remercier sincèrement mon directeur de mémoire, monsieur Vincent Demers, pour son soutien continu et ses recommandations. Je souhaite également remercier monsieur Oussema Ghanmi pour l'apprentissage et le soutien technique qu'il m'a fournis au cours des dernières années. Je tiens aussi à remercier madame Nicole R. Demarquette et monsieur Philippe Bocher pour avoir accepté d'être membre de mon jury et pour leurs conseils pertinents. J'adresse également mes remerciements à tous ceux et celles qui ont participé et contribué de près ou de loin à mon projet de recherche. Finalement, une pensée particulière pour ma conjointe, ma famille et mes amis pour tout leur soutien et les encouragements qu'ils ont pu m'offrir.



# **Développement des mélanges poudre-liant faible viscosité pour la fabrication de pièces métalliques de formes complexes par moulage par injection des poudres à basse pression**

Raphaël CÔTÉ

## **RÉSUMÉ**

La fabrication de pièces métalliques de formes complexes produites de manière rentable en faible volume de production est l'un des principaux objectifs de l'industrie manufacturière de pointe. Le moulage par injection à basse pression des poudres métalliques (LPIM) est considéré comme l'une des technologies de pointe les plus prometteuses. Ce procédé est particulièrement adapté aux matériaux qui sont difficile à mettre en forme par des procédés traditionnels (ex. : forgeage ou usinage), tel que le titane qui présente un fort potentiel industriel. Toutefois, l'utilisation du titane en LPIM reste limitée en raison des connaissances scientifiques restreintes sur la moulabilité des mélanges ainsi que sur les modèles rhéologiques simulant le remplissage d'un moule. Ainsi, les objectifs principaux de ce projet étaient de quantifier l'impact du modèle rhéologique sur les résultats de simulations numériques et de caractériser l'impact de la proportion des différents constituants sur la moulabilité des mélanges à base de titane utilisés pour le procédé LPIM.

Dans la première partie de ce travail, deux (2) mélanges LPIM ont été caractérisés puis simulés en utilisant trois (3) modèles rhéologiques distincts (Cross-WLF, 2e ordre et matriciel). Les résultats expérimentaux ont permis de confirmer que le modèle rhéologique doit être choisi en fonction du caractère rhéofluidifiant du mélange à simuler, où le comportement des mélanges LPIM à base de titane étaient mieux décrit par un modèle de 2e ordre. Dans la deuxième partie de ce travail, trente-cinq (35) mélanges ayant un chargement solide variant de 60 à 72 vol. % et des proportions variées de cire de paraffine (PW), d'acide stéarique (SA), d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et de cire de carnauba (CW) ont été préparés. L'analyse rhéologique de ces mélanges à trois (3) températures a permis de calculer un indice de moulabilité pour chaque mélange avec le modèle de Weir, dont l'analyse a été validée expérimentalement à travers des injections dans un moule en spirale donnant la longueur injectée. Ces résultats ont permis de conclure qu'un mélange contenant 64 vol. % de poudre, 1 vol. % de SA, 1 vol. % d'EVA, 3 vol. % de CW et la balance en PW permet d'obtenir le meilleur compromis entre la moulabilité, le démoulage et la ségrégation. Ensuite, l'injection de deux mélanges présentant une moulabilité faible et élevée (60 et 64 vol. %, respectivement) a été simulée numériquement dans un moule aux géométries complexes. Les résultats de ces simulations en termes de prédiction du front de solidification sont en bon accord avec la validation expérimentale, confirmant la possibilité de simuler l'injection d'une pièce de formes complexes avec un mélange à base de titane pour le procédé LPIM. Notons que les conclusions de cette deuxième partie ont été résumées dans un deuxième article scientifique.

**Mots-clés :** Moulage par injection à basse pression, Titane, Liants, Simulations numériques, Modèles rhéologiques, Moldflow





# **Development of low viscosity powder-binder feedstocks for the fabrication of complex shapes metal parts by low pressure powder injection molding**

Raphaël CÔTÉ

## **ABSTRACT**

The cost-effective production of complex shaped metal parts produced in low production volumes is one of the main objectives of the advanced manufacturing industry. Low pressure injection molding of metallic powders (LPIM) is considered to be one of the most promising advanced technologies that simultaneously cover all these technical requirements and directly respond to this scientific problem. This process is particularly suitable for materials that are difficult to shape using traditional processes (e.g. forging or machining), such as titanium, which has strong industrial potential. However, the use of titanium in LPIM being still relatively new, its development remains limited due to limited scientific knowledge on the moldability of feedstocks as well as on rheological models simulating the filling of an LPIM mold. Thus, the main objectives of this project were to quantify the impact of the rheological model on the results of numerical simulations and to characterize the impact of the proportion of the different constituents on the moldability of the titanium-based feedstocks.

In the first part of this work, two (2) LPIM feedstock were characterized and then simulated using three (3) distinct rheological models (Cross-WLF, 2nd order and matrix). The experimental results made it possible to confirm that the rheological model must be chosen according to the shear-thinning behaviour of the feedstock to be simulated, where the one of the LPIM titanium-based mixtures was better described by a second-order model. Note that the conclusions of this first part were summarized in a first scientific article. In the second part of this work, thirty-five (35) mixtures with a solid loading varying from 60 to 72% vol. and varying proportions of paraffin wax (PW), stearic acid (SA), ethylene vinyl acetate (EVA) and carnauba wax (CW) have been prepared. The rheological analysis of these mixtures at three (3) temperatures (80, 90 and 100 ° C) made it possible to calculate a moldability index for each feedstock with the Weir model, whose analysis has been validated experimentally through injections into a spiral mold giving the length injected. These results led to the conclusion that a polymeric binder containing 1% vol. of SA, 1% vol. of EVA, 3% vol. of CW and the PW balance provides the best compromise between moldability, demolding and segregation. Preliminary injection tests into the cavity of a complex mold have shown that a volume fraction of powder of 64% is the maximum to ensure complete filling of the part and to limit surface defects. Then, the injection of two feedstocks with low and high moldability (60 and 64% vol., respectively) were simulated numerically in a mold with complex geometries. The results of these simulations in terms of prediction of the solidification front are in good agreement with the experimental validation, confirming the possibility of simulating the injection of a part of complex shapes with a mixture based on titanium for the LPIM process. Note that the conclusions of this second part were summarized in a second scientific article.

**Keywords:** Low pressure injection molding, Titanium, Binders, Numerical simulations, Rheological models, Moldflow



## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	3
1.1 Intérêt du titane pour la fabrication des pièces à haute valeur ajoutée .....	3
1.2 Le moulage par injection des poudres métalliques .....	4
1.2.1 Particularités du moulage par injection à haute pression (HPIM) .....	6
1.2.2 Particularités du moulage par injection à basse pression (LPIM).....	8
1.3 Fabrication des poudres de titane et types d'alliage de titane répandus en moulage par injection des poudres métalliques .....	9
1.4 Description du procédé de moulage par injection des poudres métalliques .....	12
1.4.1 Préparation du mélange.....	13
1.4.2 Injection du mélange.....	19
1.4.3 Déliantage .....	21
1.4.4 Frittage .....	22
1.5 Simulations numériques de l'injection.....	24
1.5.1 Simulation numérique du moulage par injection à haute pression (HPIM) .....	25
1.5.2 Simulation numérique du moulage par injection à basse pression (LPIM) .....	28
CHAPITRE 2 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS .....	31
2.1 Problématique .....	31
2.2 Objectifs.....	32
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE .....	33
3.1 Caractérisation des constituants des mélanges .....	33
3.1.1 Caractérisation de la poudre sèche.....	33
3.1.2 Choix et caractérisation des liants.....	35
3.2 Caractérisation des mélanges.....	36
3.2.1 Propriétés rhéologiques des mélanges .....	36
3.2.2 Propriétés thermiques des mélanges .....	37
3.2.3 Détermination du chargement solide critique .....	38
3.2.4 Indice de moulabilité.....	39
3.2.5 Validation de l'indice de moulabilité.....	40
3.3 Simulation numérique et validation expérimentale .....	41
3.3.1 Implémentation des lois de matériaux et des équations constitutives de viscosité dans le modèle numérique .....	42
3.3.2 Validation des résultats de simulations numériques .....	43
3.4 Avant-propos des deux articles scientifiques présentés aux chapitres 4 et 5.....	46

CHAPITRE 4	ARTICLE #1: IMPACT OF RHEOLOGICAL MODEL ON NUMERICAL SIMULATION OF LOW-PRESSURE POWDER INJECTION MOLDING .....	47
4.1	Abstract.....	47
4.2	Introduction.....	48
4.3	Methodology.....	49
4.3.1	Material, feedstock formulation, and characterization .....	49
4.3.2	Numerical simulation and experimental validation .....	52
4.4	Results.....	54
4.4.1	Feedstock properties and rheological models.....	54
4.4.2	Impact of rheological models on injected length and pressure.....	57
4.4.2.1	Injected length.....	57
4.4.2.2	Injection pressure and shear rate.....	59
4.5	Conclusion .....	62
4.6	Acknowledgements.....	63
CHAPITRE 5	ARTICLE #2: IMPACT OF BINDER CONSTITUENTS ON THE MOLDABILITY OF TITANIUM-BASED FEEDSTOCKS USED IN LOW-PRESSURE POWDER INJECTION MOLDING .....	65
5.1	Abstract.....	65
5.2	Introduction.....	66
5.3	Methodology.....	68
5.3.1	Feedstock formulation .....	68
5.3.2	Feedstock characterization.....	71
5.3.3	Numerical simulation and constitutive equations.....	72
5.3.4	Real-scale injections .....	75
5.4	Results.....	76
5.4.1	Development and selection of binder formulations.....	76
5.4.1.1	Influence of the surfactant agents on viscosity .....	76
5.4.1.2	Influence of the thickening agents on viscosity.....	80
5.4.1.3	Influence of the shrinking agents on viscosity.....	83
5.4.2	Quantification of the maximum solid loading .....	86
5.4.3	Numerical prediction of mold filling and experimental validation .....	87
5.5	Conclusion .....	90
5.6	Acknowledgements.....	91
CONCLUSION.....		93
RECOMMANDATIONS ET CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES .....		95
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		97

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1-1	Comparaisons des procédés MIM (Lamarre, 2016) .....6
Tableau 1-2	Principaux constituants possibles du liant polymérique .....15
Tableau 1-3	Comparaison des logiciels de simulation en PIM (adapté de (Raymond, 2012)).....25
Tableau 3-1	Diamètres spécifiques des poudres utilisées .....34
Tableau 4-1	Melting points and density of feedstock constituents .....51
Tableau 4-2	Volume fractions of powder and polymers used for feedstock formulations .....51
Tableau 4-3	Injection parameters (numerical simulations and real-scale injections) ....53
Tableau 4-4	Rheological model input data and physical properties of feedstocks .....57
Tableau 5-1	Volume fractions of the powder and polymers used for feedstock formulations .....71
Tableau 5-2	Melting points and density of feedstock constituents .....72
Tableau 5-3	Process parameters used for numerical simulations and real-scale injections .....73
Tableau 5-4	Second-order data-fitted coefficients and physical properties of feedstocks.....74



## LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Coût d'une pièce en fonction de sa complexité selon le procédé de fabrication (adaptée de (Benson & Chikwanda, 2009)).....	5
Figure 1.2	Presse à injection à haute pression (adaptée de (Schlieper, 2012)) .....	7
Figure 1.3	Pièces produites par LPIM: (a) implants intervertébraux et (b) composants orthodontiques (adaptée de (Demers, 2019)).....	8
Figure 1.4	Procédé d'hydruration (adaptée de (Goso & Kale, 2011)) .....	9
Figure 1.5	Principaux procédés d'atomisation pour le titane: (a) au gaz, (b) à électrode rotative et (c) au plasma (adaptée de (G. Chen et al., 2018)).....	10
Figure 1.6	Morphologie de poudres de titane produites par : (a) HDH, (b) HDH sphérodisé, (c) atomisation au gaz et (d) atomisation au plasma (adaptée de (Park et al., 2009) et (G. Chen et al., 2018)) .....	11
Figure 1.7	Graphique typique de distribution de la taille des particules (adaptée de (Heaney, 2019)).....	12
Figure 1.8	Étapes du procédé MIM (adaptée de (Metal Powder Industries Federation, 2019)).....	13
Figure 1.9	Observation MEB de mélange à base de titane formulés pour différents chargements solides: (a) 63%, (b) 65%, (c) 67% et (d) 69% (adaptée de (Nor Hafiez et al., 2011)).....	16
Figure 1.10	Essais rhéologiques pour différents mélanges (adaptée de (Demers, 2019)) .....	17
Figure 1.11	Impact de la morphologie des poudres fabriquées par atomisation au gaz (GA), par hydrure-déshydrure sphérodisé (S-HSH) et par hydrure-déshydrure (HDH) sur la viscosité (adaptée de (Park et al., 2009)).....	18
Figure 1.12	Principaux principes d'injection LPIM : a) par pression d'air (Peltsman & Peltsman, 1983) et b) par pompe foulante (Nishio & Kawashima, 1989) .....	20
Figure 1.13	Fonctionnement de la presse développée par Lamarre: (a) remplissage et (b) injection (adaptée de (S.G. Lamarre et al., 2017)) .....	20

Figure 1.14	Schéma d'une vue de coupe du procédé de déliantage montrant l'aspiration du liant par effet capillaire: (a) sur support solide poreux et (b) enrobée de granulat (adaptée de (Gorjan, 2012)).....	22
Figure 1.15	Exemple d'un rétrécissement typique obtenu pendant le frittage (Obasi et al., 2010) .....	23
Figure 1.16	Microstructure d'une pièce de Ti-6Al-4V post-frittage (Dehghan-Manshadi et al., 2017).....	24
Figure 1.17	Simulation numérique du remplissage (a-b) rapide et incomplet proche du point d'injection et (c-d) retardé et complet loin du point d'injection(adapté de (Yin et al., 2011)).....	26
Figure 1.18	Simulation du taux de cisaillement : (a) au point d'injection et (b) dans la pièce (adapté de (Bilovol et al., 2006)).....	27
Figure 1.19	Comparaison du front lors de l'injection: (a) injections réelle et (b) simulés dans Autodesk Moldflow Insight (adaptée de (Lin et al., 2018)) .....	28
Figure 1.20	Comparaison de l'aspect d'une pièce simulée et injectée à différents temps de remplissage : (a-d) écoulement horizontal et (e) écoulement vertical (adapté de (Ghanmi, 2019)) .....	29
Figure 3.1	Équipements de caractérisation des poudres sèches: (a) analyseur de taille de particules et (b) microscope électronique à balayage. ....	34
Figure 3.2	Observations au MEB des poudres utilisées : (a) Ti-6Al-4V de PyroGenesis, (b) Ti-6Al-4V de AP&C et (c) SS 17-4PH de Epson Atmix .....	34
Figure 3.3	Constituants polymériques utilisés: (a) acide stéarique (SA), (b) cire de carnauba (CW), (c) éthylène-acétate de vinyle (EVA) et (d) cire de paraffine (PW) .....	35
Figure 3.4	(a) DSC Perkin Elmer Pyris 1 et (b) exemple d'un résultat pour la détermination du point de fusion de l'acide stéarique .....	36
Figure 3.5	(a) Rhéomètre MRC 302 et (b) schématisation du système de mesure .....	37
Figure 3.6	Équipements de caractérisation thermique : (a) Système de mesure de propriétés physiques et (b) configuration de transferts thermiques .....	38
Figure 3.7	Pycnomètre AccuPyc II 1340 .....	38



Figure 3.8	Extraction des paramètres de l'indice de Weir : (a) viscosité de référence ( $\eta_0$ ) et indice de sensibilité au taux et cisaillement ( $n$ ) et (b) sensibilité à la température ( $E$ ) .....39
Figure 3.9	(a) Presse à injection utilisé (adaptée de (G.-Lamarre et al., 2017)) et (b) moule à spirale d'Archimède .....41
Figure 3.10	(a) vue explosée du moule de la géométrie simple, (b) emplacements des mesures de température sur le moule simple, (c) vue explosée du moule de la géométrie complexe, (d) emplacements des mesures de température sur le moule complexe, (e) vue intérieure du moule de géométrie simple et (f) vue intérieure du moule de géométrie complexe..45
Figure 4.1	SEM micrographs of (a) 17-4PH powder, (b) Ti-6Al-4V powder, and (c) particle size distribution (frequency and cumulative) .....50
Figure 4.2	(a) Exploded view of the rectangular mold showing the location of the pressure sensor at the top of the gate, (b) rectangular green part with the superimposed tetrahedral finite element mesh, and (c) zoom-in of the part illustrating the mesh.....53
Figure 4.3	Thermal and rheological properties of feedstocks: (a) specific heat, (b) thermal conductivity, and (c-d) viscosity profiles with superimposed rheological models .....55
Figure 4.4	Comparison of the shape aspect of the simulated and injected parts at different filling stages for the (a-c) 17-4PH feedstock, and (d) Ti-6Al-4V feedstock .....59
Figure 4.5	Injection pressure and shear rate during injections (a-b) typical simulation results for shear and pressure at 75% filled, and comparison of experimental and simulated pressures profiles at different filling stages for (c) 17-4PH feedstock, and (d) Ti-6Al-4V feedstock .....62
Figure 5.1	Ti-6Al-4V powder (a) SEM micrograph, and (b) particle size distribution showing D10, D50, and D90 at 10, 18, and 24 $\mu\text{m}$ , respectively .....69
Figure 5.2	(a-d) Top, right-side, left-side, and cross-section views of the part (dimensions in mm), (e) 3D view of the part and the gate location with the superimposed finite elements meshing, and (f) zoom-in of the part illustrating the mesh.....73
Figure 5.3	(a) Archimedean spiral mold cavity used to measure the spiral flow distance, and (b) complex shape mold cavity used to validate

	numerical simulations (all injections performed with a mold at 45°C and feedstock at 90°C).....	76
Figure 5.4	Influence of stearic acid proportion on rheological properties: (a) typical viscosity profiles, (b) reference viscosity $\eta_0$ , (c) shear rate sensitivity index $n$ , (d) activation energy for viscous flow $E$ , and (e) moldability index vs. experimental validations .....	79
Figure 5.5	Influence of the ethylene-vinyl acetate proportion on rheological properties: (a) typical viscosity profiles, (b) reference viscosity $\eta_0$ , (c) shear rate sensitivity index $n$ , (d) activation energy for viscous flow $E$ , and (e) moldability index vs. experimental validations .....	81
Figure 5.6	Evolution of feedstock viscosity measured at a constant shear rate of $10 \text{ s}^{-1}$ over time for different EVA proportions and solid loadings (SL) ...	83
Figure 5.7	Influence of the carnauba wax proportion on rheological properties: (a) typical viscosity profiles, (b) reference viscosity $\eta_0$ , (c) shear rate sensitivity index $n$ , (d) activation energy for viscous flow $E$ , and (e) moldability index vs. experimental validations .....	85
Figure 5.8	Determination of critical solid loadings using the feedstock PW-1SA-1EVA-3CW.....	86
Figure 5.9	Influence of solid loading on molding defects for PW-1SA-1EVA-3CW feedstocks containing (a) 66, (b) 65, (c) 64, and (d) 60 vol. % of powder.....	87
Figure 5.10	Flow patterns for different injection times (1.2, 2, 3, and 4 seconds) and solid loadings (60 and 64 vol. %) .....	89

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

MIM	Moulage par injection des poudres métallique ( <i>Metal Injection Molding</i> )
LPIM	Moulage à basse pression des poudres métalliques ( <i>Low-Pressure Metal Injection Molding</i> )
HPIM	Moulage à haute pression des poudres métalliques ( <i>High-Pressure Metal Injection Molding</i> )
HDH	Hydrure-déshydrure ( <i>Hydride-deshydride</i> )
FDM	Méthode des différences finies ( <i>Finite Difference Method</i> )
FEM	Méthode des éléments finis ( <i>Finite Element Method</i> )
FVM	Méthode des volumes finis ( <i>Finite Volume Method</i> )
PW	Cire de paraffine ( <i>Paraffine Wax</i> )
SA	Acide stéarique ( <i>Stearic Acide</i> )
EVA	Éthylène-acétate de vinyle ( <i>Ethylene-vinyl acetate</i> )
CW	Cire de carnauba ( <i>Carnauba Wax</i> )
SL	Chargement solide ( <i>Solid Loading</i> )
vol. %	Pourcentage volumique
PPMS	Système de mesure de propriétés physiques
TTO	Option de transport thermique ( <i>Thermal Transport Option</i> )
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
TGA	Analyse Thermogravimétrique ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
MEB/SEM	Microscopie électronique à balayage ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )



## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

$\alpha_{stv}$	Indice de moulabilité
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement ( $s^{-1}$ )
$\eta$	Viscosité de référence ( $Pa \cdot s$ )
$\rho$	Densité des particules ( $g/cm$ )
$T$	Température ( $^{\circ}C$ )
$k$	conductivité thermique ( $W/m \cdot K$ )
$n$	Indice de sensibilité au taux de cisaillement
$R$	Constante des gaz parfait ( $J/kg \cdot K$ )
$E$	Énergie d'activation ( $J/mol$ )
$t$	Temps (s)
$C_p$	Chaleur spécifique ( $J/g \cdot ^{\circ}C$ )
$P$	Pression (MPa)
$\eta_0$	Viscosité de référence ( $Pa \cdot s$ )



## INTRODUCTION

Ce mémoire de maîtrise présente le projet de recherche réalisé au cours des deux dernières années au Laboratoire d'optimisation des procédés de fabrication avancée (LOPFA) à l'École de technologie supérieure (ÉTS) en partenariat avec l'entreprise PyroGenesis Canada inc. Ce projet porte sur le développement des mélanges de poudre de titane et de liants polymériques utilisés en moulage par injection à basse pression. Ce procédé de fabrication est capable de mettre en forme des pièces de formes complexes, tout en étant rentable en faible volume de production. Le moulage par injection à basse pression de pièces de titane est utilisé principalement dans l'industrie aéronautique, biomédicale et automobile.

Une séquence de fabrication en quatre étapes est nécessaire pour la l'obtention d'une pièce réalisée en moulage par injection à basse pression des poudres métalliques. D'abord, la poudre métallique doit être mélangée à un liant polymérique à l'état liquide. Une fois le mélange homogène, on procède à la deuxième étape, soit l'injection dans la cavité d'un moule pour obtenir la forme désirée. On obtient alors une pièce ayant la géométrie désirée, mais qui contient toujours une certaine proportion de liant. La troisième étape, le déliantage, permet de retirer le liant de la pièce par procédés thermochimiques. Finalement, le frittage de la pièce permet de densifier le squelette de poudres jusqu'à l'obtention d'une pièce métallique dense s'approchant de la densité théorique du matériau. Ce projet se concentre sur les deux premières étapes du procédé, soit la réalisation du mélange poudre-liant et son injection. L'objectif est de développer la composition des mélanges à base de poudre de titane pour permettant d'augmenter la moulabilité du procédé et de produire des pièces complexes à haute valeur ajoutée. La caractérisation expérimentale physique et rhéologique des mélanges a permis d'obtenir les lois de matériaux qui ont été ensuite implémentées dans le logiciel Autodesk Molflow Synergy 2019 afin de simuler l'étape d'injection. Les résultats obtenus tels que la longueur injectée, le front de remplissage ou la pression d'injection ont été validés expérimentalement.

Le premier chapitre de ce document sera consacré à la revue de la littérature du moulage par injection des poudres avec une attention particulière sur l'utilisation et les développements des mélanges à base de titane. Cette étape permettra de formuler la problématique et les objectifs de ce projet tel que décrits au second chapitre de ce mémoire. L'ensemble des équipements utilisés ainsi que les manipulations nécessaires aux expérimentations ayant conduits aux résultats seront détaillés dans la méthodologie présentée au troisième chapitre. Le quatrième chapitre présente un premier article de journal (soumis dans le journal *Powder Metallurgy*) traitant de l'impact du modèle rhéologique utilisé pour les simulations numériques sur la précision des résultats obtenus par simulation numérique. Enfin, une conclusion ainsi que quelques recommandations de recherche termineront ce document. Le cinquième chapitre présente un deuxième article de journal scientifique (soumis dans le journal *Powder Technology*) traitant de l'impact des constituants du liant polymérique et de la fraction volumique de poudres sur la moulabilité des mélanges à base de poudre de titane.



## CHAPITRE 1

### REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce premier chapitre présente une revue de la littérature du moulage par injection des poudres métalliques avec une attention spécifique sur les particularités de l'utilisation du titane dans ce procédé de fabrication.

#### 1.1 Intérêt du titane pour la fabrication des pièces à haute valeur ajoutée

En raison de leur excellente résistance mécanique spécifique, de leur biocompatibilité et de leur bonne résistance à la corrosion et à la fatigue, les alliages de titane sont largement utilisés dans les industries aérospatiales, maritimes et biomécaniques (Veiga, Davim, & Loureiro, 2012; S. Zhang, Zeng, Zhao, Ge, & Zhang, 2017). Les alliages de titane sont toutefois des matériaux dispendieux en raison du coût élevé lié à l'extraction du minerai et de son procédé de transformation. Cependant, leurs remarquables propriétés physiques et mécaniques rendent leur utilisation rentable dans de nombreux systèmes mécaniques de pointe. Depuis 2017, la demande mondiale de titane augmente de plus de 5% annuellement (Pell, 2018) et l'industrie doit adapter ses procédés de fabrication à cette demande grandissante.

Le titane pur présente deux formes allotropiques distinctes. À une température inférieure à 883°C, le titane est de type  $\alpha$  et présente une structure hexagonale compacte (HCP). À une température supérieure à 883°C, la structure devient cubique centrée (CC) et on parle alors de titane de type  $\beta$ . En raison du nombre de plans de glissement plus limité de la structure HCP, le titane pur doit généralement être mis en forme à haute température. En ajoutant des éléments d'alliage, il est possible de stabiliser les phases allotropiques à différentes températures. À titre d'exemple, le molybdène, le vanadium ou le niobium permettent de stabiliser la phase  $\beta$  à température ambiante (Kaur & Singh, 2019). Cependant, même pour les alliages de titane dits quasi  $\beta$  (i.e., plus de 95% de phase  $\beta$  métastable à température ambiante), la mise en forme par un procédé traditionnel tel que le forgeage ou l'usinage reste difficile et dispendieux. De plus, en raison du coût de ce matériau, l'utilisation d'un procédé de mise en forme soustractif comme

l'usinage est problématique puisqu'une grande partie de la matière devra être disposée (Kafkas & Ebel, 2014). Il est donc préférable de mettre en forme les alliages de titane par un procédé additif ou formatif. Parmi les différents procédés possibles, le moulage par injection des poudres métalliques (ou en anglais *Metal injection molding*, MIM) présente un fort potentiel industriel.

## 1.2 Le moulage par injection des poudres métalliques

Le moulage par injection des poudres métalliques permet de produire des pièces métalliques avec une forme complexe quasi finale (Sun et al., 2017). Bien que ce procédé permette de mettre en forme une grande diversité de métaux, certains problèmes (ex. : taux de porosité élevé ou contamination du matériau (Hwang, 2012)) peuvent être occasionnés selon le type de matériau utilisé. Pour le titane, la principale limitation est la contamination à l'oxygène puisque que ce métal réagit fortement à certains de ses atomes interstitiels (i.e., carbone, oxygène, hydrogène, azote), et ce, même à basse température (Benson & Chikwanda, 2009). En raison de la plus grande surface des poudres, le risque de contamination à l'oxygène est élevé et la formation d'oxyde de titane fragilise la pièce et rend le frittage très difficile. En contrôlant la composition des alliages de titane, il est possible de limiter cet inconvénient. Par exemple, l'ajout de certains éléments, tels que le gadolinium, permet de diminuer la contamination à l'oxygène en plus de réduire la taille des grains de la pièce frittée (Holm, Ebel, & Dahms, 2013). En sélectionnant une bonne combinaison d'alliage de titane et de liant, il est possible de mettre en forme des pièces complexes à plus faible coût que le moulage conventionnel ou l'usinage, tel que le démontre la Figure 1.1.

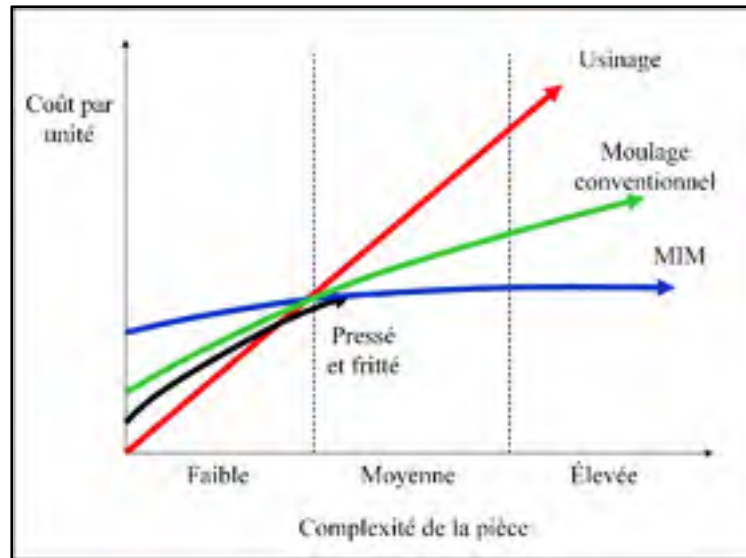


Figure 1.1 Coût d'une pièce en fonction de sa complexité selon le procédé de fabrication (adaptée de (Benson & Chikwanda, 2009))

Le MIM a été popularisé dans les années 1970 principalement pour la fabrication d'attaches orthodontiques, de boîtiers de montre et d'armes à feu (R. M. German, 2012). Ce procédé permet de produire à moindre coût des pièces en moyen ou grand volume de production (Liu, Loh, Tor, & Khor, 2002). Les dernières avancées dans le domaine permettent maintenant une utilisation de ce procédé dans de nombreuses pièces à haute valeur ajoutée de titane puisque qu'il permet de jumeler les avantages du moulage par injection des plastiques de fabriquer rapidement des pièces complexes à la grande variété d'alliages et le faible coût de la métallurgie des poudres (Dehghan-Manshadi, Bermingham, Dargusch, StJohn, & Qian, 2017; R.M. German, 2013; Subai, Safarian, & Karata, 2019).

Afin de fabriquer une pièce de titane par injection des poudres métalliques, une séquence de quatre étapes est nécessaire (Nor Hafiez, Norhamidi, Khairur Rijal, Sufizar, & Mohd Halim Irwan, 2011): la préparation du mélange de poudres métallique et de liant, l'injection dans la cavité d'un moule, le déliantage et le frittage. Chacune de ces étapes sera traitée en détail à la section 1.4. Le MIM est divisé en deux types de procédé selon la pression utilisée lors de l'injection du mélange. À faible pression d'injection, le procédé est appelé moulage par

injection à basse pression des poudres métalliques (*Low-pressure injection molding*, **LPIM**). Pour des pressions d'injection élevées, on parle plutôt de moulage par injection à haute pression des poudres métalliques (*High-pressure injection molding*, **HPIM**). Le Tableau 1-1 présente les principales caractéristiques des deux procédés. Les particularités de chacun de ces procédés seront présentées aux sections 1.2.1 et 1.2.2.

Tableau 1-1 Comparaisons des procédés MIM (Lamarre, 2016)

	<b>HPIM</b>	<b>LPIM</b>
Pression d'injection (MPa)	< 200	< 1
Coût de l'outillage	Élevé	Faible
Volume de production	Élevé seulement	Faible et élevé
Viscosité des mélange (Pa·s)	< 1000	< 20
Ségrégation	Non	Oui

Bien que le MIM permette une grande versatilité quant à la géométrie possible des pièces, certains éléments sont importants à considérer afin de déterminer si le procédé est adapté à la pièce à produire. D'abord, il est préférable de limiter les pièces volumineuses et l'épaisseur typique des pièces se situe entre 2 mm et 50 mm (Kryachek, 2004). De plus, les sections constantes sont avantageuses puisqu'elles favorisent un rétrécissement uniforme lors de l'étape de frittage et la pièce devrait offrir au minimum une surface plane afin de pouvoir poser la pièce pour les étapes subséquentes au démoulage (D. F. Heaney, 2012). Les tolérances typiques atteignables en MIM sont de l'ordre de  $\pm 0.3\%$  de la dimension mesurée (Vervoort, Vetter, & Duszczuk, 1996).

### 1.2.1 Particularités du moulage par injection à haute pression (HPIM)

Le moulage par injection à haute pression est particulièrement adapté pour les grandes séries de production. En effet, ce procédé est d'une grande efficacité, mais nécessite une presse à injection ainsi que des moules résistants pour subir les pressions d'injection élevées sans être endommagé (Kupecki et al., 2018). Le coût élevé de la presse et des moules rend alors le

procédé rentable uniquement en l'amortissant sur un grand nombre de pièces. La grande pression utilisée lors de l'injection permet de mettre en forme des mélanges très visqueux. Le HPIM est largement utilisé en industrie, autant pour la production de pièces en céramique qu'en métal. À titre d'exemple, les outils de coupe, les turbines de turbocompresseurs et les dissipateurs de chaleur font partie des pièces pouvant être produites par HPIM (Lee, Park, & German, 2011). Le fonctionnement des presses à injection à haute pression est très similaire à celui des presses à injection de plastique, tel qu'illustré à la Figure 1.2. En effet, le mélange de poudre et de liant est injecté dans la cavité du moule à l'aide d'une vis sans fin. Les vitesses d'injection élevées produites par ce système peuvent toutefois engendrer une séparation de la poudre et du liant lors de l'injection provoquant une anisotropie dans la pièce moulée (D. F. Heaney, 2012). Il est donc important de contrôler adéquatement les vitesses d'injection en fonction du mélange et du moule utilisé.

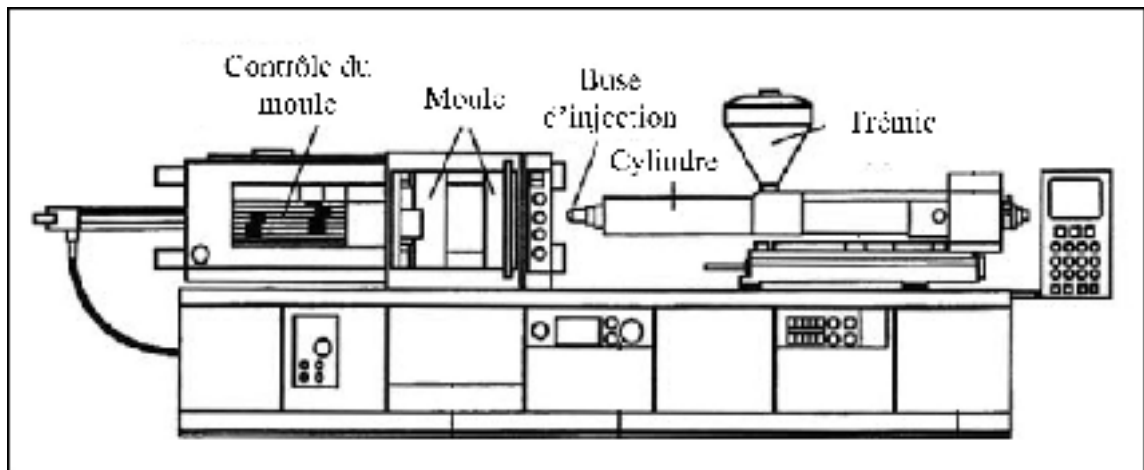


Figure 1.2 Presse à injection à haute pression (adaptée de (Schlieper, 2012))

Malgré la grande versatilité géométrique qu'offre le moulage par injection à haute pression, certains éléments sont difficiles à produire, comme des épaisseurs de murs très minces, des extrusions fines ou encore des trous de très petits diamètres (i.e., inférieurs à 0,05 mm). La haute viscosité des mélanges ne permet pas un écoulement efficace dans les petites cavités alors que la forte pression utilisée pourrait endommager certaines composantes du moule,

comme de petits inserts. Pour ce type de géométrie, l'utilisation d'une basse pression d'injection est alors plus appropriée.

### 1.2.2 Particularités du moulage par injection à basse pression (LPIM)

La principale caractéristique du moulage par injection basse pression est, comme son nom l'indique, l'utilisation d'une très faible pression lors de l'injection du mélange. Les pressions utilisées sont généralement inférieures à 1 MPa (Demers, Turenne, & Scalzo, 2015). En raison des faibles forces en jeu, les dimensions de la presse et du moule sont considérablement réduites puisque le tonnage requis est proportionnel à la pression d'injection. Principalement utilisé pour mettre en forme des pièces de céramique à ses débuts, ce procédé est de plus en plus utilisé pour la fabrication de pièces métalliques (G.-Lamarre, Demers, & Chatelain, 2017). Le procédé LPIM permet de répondre à plusieurs requis de l'industrie manufacturière de pointe. Le bon contrôle dimensionnel et géométrique, la fabrication de pièce complexes à forme quasi finale ainsi qu'une rentabilité en volume de production faible ou élevé sont en effet des caractéristiques recherchées que peu de procédés de fabrication de pointe sont en mesure d'offrir simultanément (Arifin, Sulong, Muhamad, Syarif, & Ramli, 2015; G.-Lamarre et al., 2017). La Figure 1.3 montre des exemples de pièces produites par LPIM.



Figure 1.3 Pièces produites par LPIM: (a) implants intervertébraux et (b) composants orthodontiques (adaptée de (Demers, 2019))

### 1.3 Fabrication des poudres de titane et types d'alliage de titane répandus en moulage par injection des poudres métalliques

La poudre utilisée dans le moulage par injection peut être fabriquée par divers procédés mécaniques, chimiques ou physiques. Pour les alliages de titane utilisés en MIM, les principaux procédés de fabrication sont l'hydrure-déshydrure (*Hydride-deshydride*, **HDH**), l'hydrure-déshydrure sphéroïdisé, l'atomisation au gaz (Park et al., 2009) et l'atomisation au plasma (G. Chen et al., 2018). Le procédé HDH repose sur la nature fragile des hydrures métalliques correspondants. Les hydrures sont formés en plaçant le titane dans une fournaise avec un débit continu d'hydrogène, tel que montré à la Figure 1.4. Ces hydrures métalliques sont ensuite broyés et tamisés pour produire des poudres fines. Lorsque la poudre est dimensionnée, l'hydrogène interstitiel est éliminé à l'aide de vide et de chaleur dans une autre fournaise pour produire des poudres métalliques. La morphologie de ces poudres est irrégulière et anguleuse (Figure 1.6a).

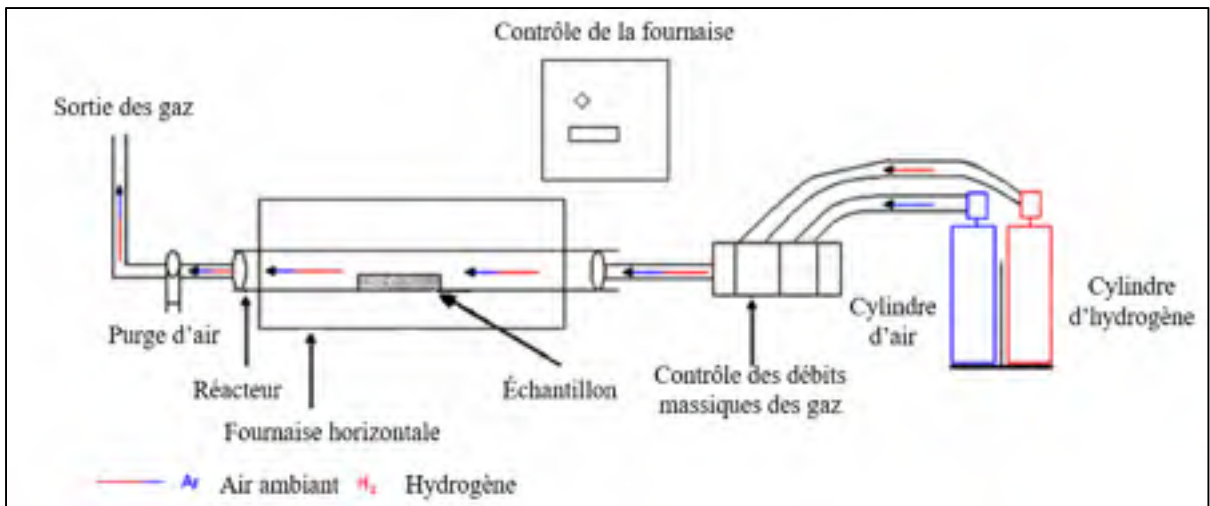


Figure 1.4 Procédé d'hydruration (adaptée de (Goso & Kale, 2011))

Pour la fabrication des poudres par atomisation au gaz, un filet de métal en fusion est pulvérisé par un jet de gaz sous haute pression. Le filet de métal fondu se solidifie alors en fines gouttelettes, tel qu'illustré à la Figure 1.5a. On utilise généralement l'argon comme gaz pour son caractère inerte. En contrôlant adéquatement le débit du métal en fusion et celui du gaz, il

est possible d'avoir un excellent contrôle de la morphologie des poudres et d'obtenir une grande sphéricité des particules. On peut également réaliser l'atomisation par électrode rotative au plasma où le métal à atomiser est sous forme d'électrode et entraîné en rotation comme le montre la Figure 1.5b. Une extrémité de l'électrode est chauffée par plasma, ce qui liquéfie le métal au bout de l'électrode. Le métal liquide est éjecté par force centrifuge sous la forme de fines gouttelettes qui se solidifient, produisant une poudre très sphérique et uniforme. Une autre méthode consiste à produire le métal à atomiser sous forme de fil qui, lors de son entrée dans la machine, sera liquéfié en fines gouttelettes par des torches au plasma, comme l'illustre la Figure 1.5c. La poudre ainsi produite est également très sphérique et peu texturée.

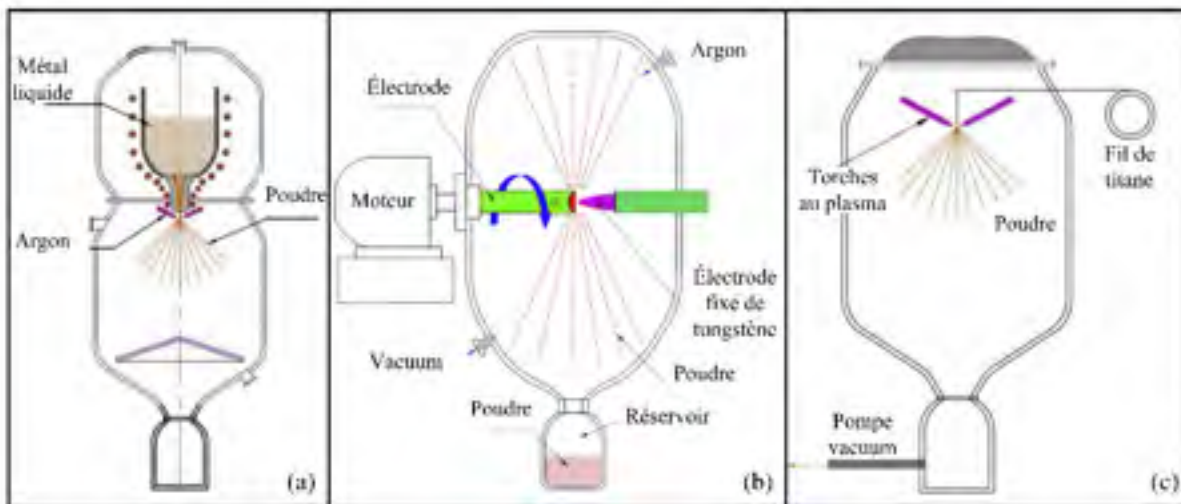


Figure 1.5 Principaux procédés d'atomisation pour le titane: (a) au gaz, (b) à électrode rotative et (c) au plasma (adaptée de (G. Chen et al., 2018))

La Figure 1.6 présente la morphologie de poudres de titane produite par ces différents procédés. On remarque que celles produites par HDH sont très irrégulières et anguleuses (Figure 1.6a), tandis que le traitement de sphéroïdisation permet de réduire considérablement le caractère anguleux des poudres, comme illustré sur la Figure 1.6b. Enfin, la Figure 1.6c montre la capacité du procédé d'atomisation au gaz à produire de la poudre sphérique. L'impact de la morphologie des poudres sur la rhéologie du mélange sera présenté à la section 1.4.1.



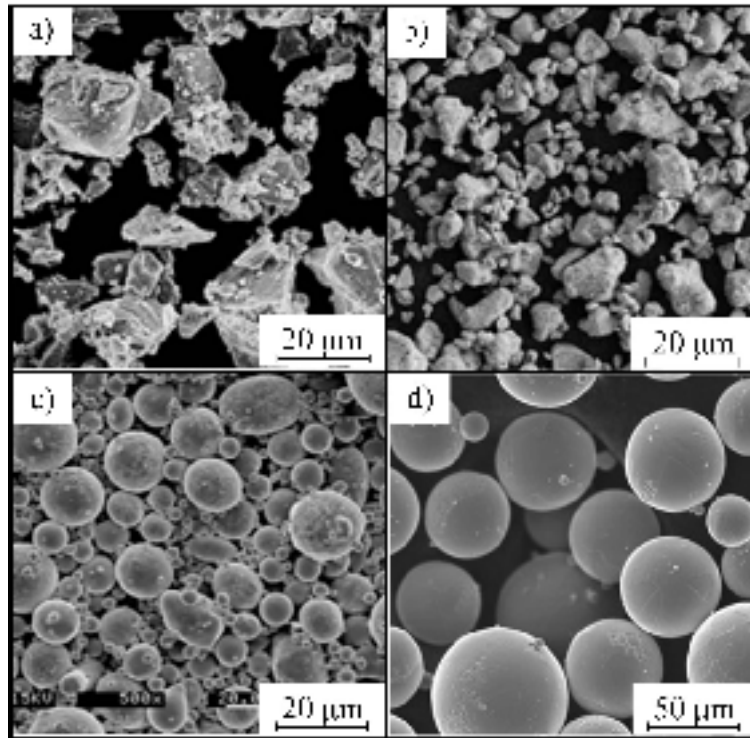


Figure 1.6 Morphologie de poudres de titane produites par : (a) HDH, (b) HDH sphérodisé, (c) atomisation au gaz et (d) atomisation au plasma (adaptée de (Park et al., 2009) et (G. Chen et al., 2018))

Suite à la fabrication de la poudre, un tamisage est nécessaire afin de contrôler la distribution de la taille des poudres (i.e., granulométrie) qui est généralement caractérisée par deux types de courbe : une courbe de fréquence et une courbe cumulative tel qu'illustrée à la Figure 1.7. La courbe de fréquence permet d'observer la dispersion des tailles de la distribution d'un échantillon de poudre. La courbe cumulative permet quant à elle d'obtenir le pourcentage des poudres ayant une certaine taille. On extrait généralement de cette courbe les paramètres  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$ , où par exemple à la Figure 1.7, un  $D_{50}$  de 5 micromètres signifie que 50% des poudres ont une taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . Pour le procédé MIM les valeurs de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  varient généralement autour de 5, 11, et 28  $\mu\text{m}$  respectivement pour maximiser les propriétés d'injection et de frittage (Heaney, 2019)

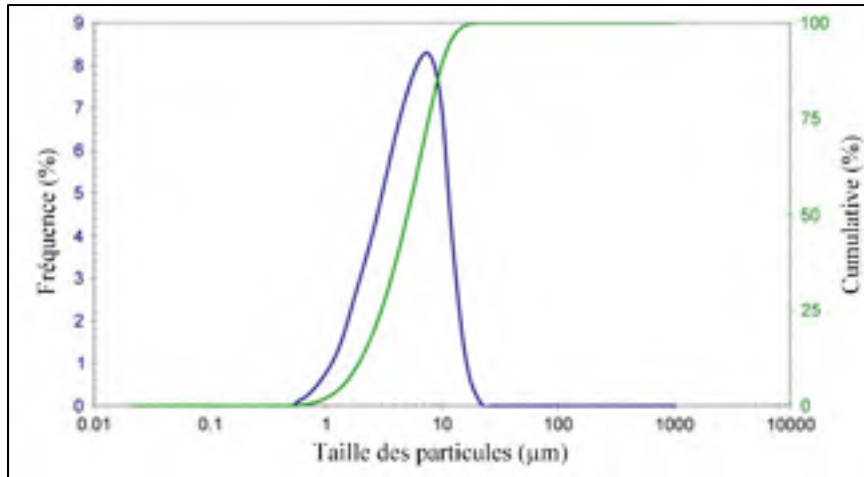


Figure 1.7 Graphique typique de distribution de la taille des particules (adaptée de (Heaney, 2019))

Dans les procédés MIM, le titane est rarement utilisé sous sa forme pure (CP-Ti). Il est préalablement allié à différents éléments afin de modifier ses propriétés mécaniques et chimiques. Sans contredit, l'un des alliages le plus utilisé en MIM et aussi le plus répandu en industrie est le Ti-6Al-4V (Ferri, Ebel, & Bormann, 2010; Lin et al., 2017; Obasi, Ferri, Ebel, & Bormann, 2010). Cet alliage est de type alpha-beta puisque l'aluminium stabilise la phase alpha alors que le vanadium stabilise la phase beta à température ambiante. Il possède une excellente résistance mécanique spécifique et présente des propriétés anticorrosion intéressantes. D'autres alliages sont également utilisés dans la littérature, comme le Ti-6Al-4V-4Mo qui permet d'améliorer la résistance à la traction et diminuer la contamination à l'oxygène (Itoh, Uematsu, Sato, Miura, & Niinomi, 2006), le Ti-3Al-2.5V permet de diminuer les porosités résiduelles dans la pièce finale (Bolzoni, Ruiz-Navas, & Gordo, 2013) et le Ti-6Al-7Nb possède d'excellentes propriétés mécaniques, mais présente une grande sensibilité à la contamination par oxygène (Itoh, Miura, Sato, & Niinomi, 2007).

#### 1.4 Description du procédé de moulage par injection des poudres métalliques

Tel que mentionné plus haut, une séquence de quatre étapes successives est nécessaire afin de produire une pièce par le procédé MIM : la préparation du mélange, l'injection, le déliantage et le frittage. Cette section s'attardera principalement aux particularités du procédé LPIM, mais

certaines différences notables avec le HPIM seront relevées. La Figure 1.8 schématise les étapes requises.

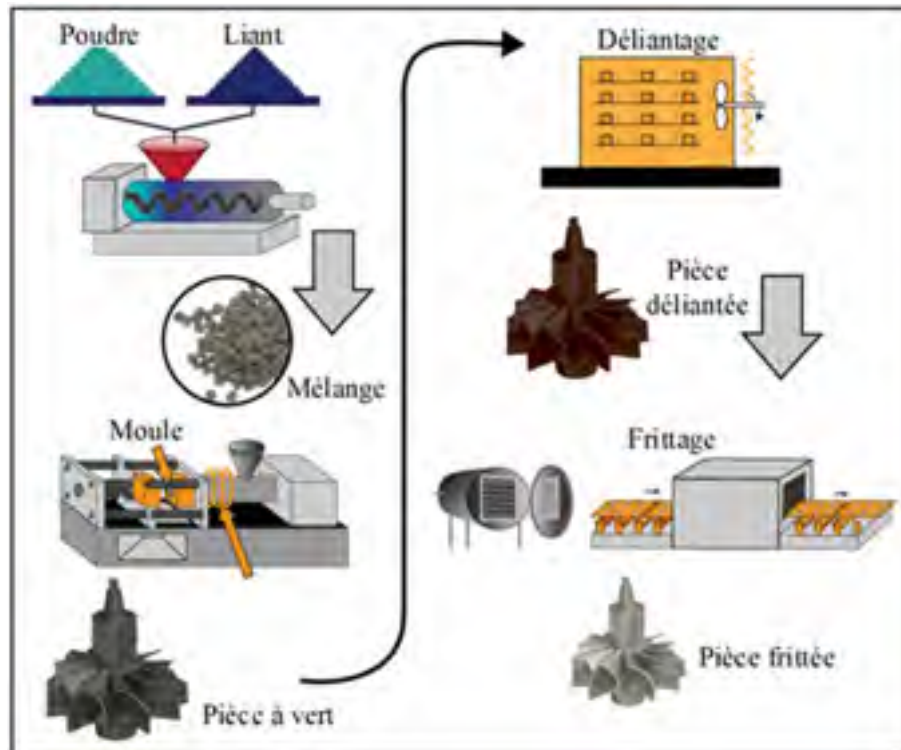


Figure 1.8 Étapes du procédé MIM (adaptée de (Metal Powder Industries Federation, 2019))

#### 1.4.1 Préparation du mélange

La première étape est la préparation du mélange de poudre métallique et de son liant qui servira de média de transport lors de l'injection. Le MIM est avantageux pour fabriquer des pièces à partir de matériaux difficiles à mettre en forme par des procédés conventionnels comme l'usinage et le forgeage. À titre d'exemple, des aciers inoxydables (316L et 17-4PH), des superalliages (Inconel) ou encore des alliages de titane (Ti-6Al-4V) sont parmi les poudres métalliques les plus utilisées (D. F. Heaney, 2012).

La poudre choisie doit ensuite être mélangée à un liant à l'état liquide à haute température pour former un mélange poudre-liant. Ce mélange doit avoir un point de fusion relativement bas

(ex. : 80-150°C) afin de se solidifier rapidement, être rigides à température ambiante, stables chimiquement, offrir une bonne adhésion aux particules de poudres et limiter la contamination (Scott Weil, Nyberg, & Simmons, 2006). En moulage par injection des poudres de titane, différents types de système de liants peuvent être utilisés (Guian Wen, Cao, Gabbitas, Zhang, & Edmonds, 2013). D'abord, les liants à base de polyoxyméthylène (POM) ont l'avantage de proposer une bonne rigidité à la pièce après l'étape d'injection et de pouvoir se décomposer par hydrolyse, limitant ainsi le déliantage thermique. Toutefois, ces mélanges à base de thermoplastiques présentent des viscosités élevées. Un autre type de système de liant est celui à base de composés aromatiques, tels que le naphthalène ou l'anthracène. Ces composés se subliment à basse température, facilitant le déliantage thermique, mais peu d'études sont disponibles sur l'interaction entre les différentes molécules de ces composés où la toxicité de ces éléments demeure est également une problématique pour la manipulation. Un système à base de liants solubles à l'eau est également reporté dans la littérature afin de limiter l'impact environnemental de l'utilisation de solvants organiques, mais reste très peu documenté. Le système de liant le plus utilisé pour le moulage à basse pression des poudres de titane est celui à base de cire composé d'une ou plusieurs cires naturelles ou synthétiques (Jamaludin, Mohamad Nor, Abu Kasim, Saedon, & Muhamad, 2014). La cire de paraffine est la plus utilisée pour ses propriétés rhéologiques stables, sa faible viscosité et son faible coût (Lin et al., 2017). L'ajout d'un agent surfactant au mélange, tel que l'acide stéarique, permet de créer un lien chimique entre la poudre métallique et le mélange de cire utilisé par adsorption chimique (Hu, Liu, & Xie, 2016). Ainsi, la viscosité du mélange diminue de manière importante et il est plus facile d'homogénéiser adéquatement le mélange. Un agent épaississant peut être ajouté pour augmenter artificiellement la viscosité du mélange afin de limiter la séparation du liant et de la poudre dans le mélange (Seokyoung Ahn, Park, Lee, Atre, & German, 2009). En raison de la très faible viscosité des mélanges LPIM (1 Pa·s en LPIM vs 100 Pa·s en HPIM), les particules en suspension dans le liant peuvent se déposer au fond du contenant sous l'effet de la gravité si le mélange n'est pas agité (ségrégation du mélange). Ce phénomène risque d'entraîner des défauts dans les pièces, tels que de la porosité, des gauchissements et des fissures puisque le rétrécissement de la pièce lors du frittage ne sera pas isotrope (Gonzalez-Gutierrez, Stringari, & Emri, 2012). La cire de carnauba est parfois utilisée

pour augmenter la résistance des pièces post-moulage et pour ses propriétés démoulantes (Rei, Milke, Gomes, Schaeffer, & Souza, 2002). Contrairement au mélange de titane utilisé en HPIM, les mélanges LPIM ne contiennent pas ou très peu de polymère de renfort (ex. : PE, PP ou PMMA présent jusqu'à 20 vol.% dans le mélange) visant à apporter de la rigidité à la pièce jusqu'au frittage (G. Wen & Cao, 2012). La viscosité des mélanges LPIM est ainsi beaucoup plus faible. Le Tableau 1-2 présente les principaux constituants pouvant être utilisés dans la composition d'un liant polymérique pour le procédé LPIM (Cao & Hayat, 2016; Demers et al., 2015; Ghanbari, Alizadeh, Ghasemi, Yazdani Rad, & Ghaffari, 2014; Hausnerova, Marcanikova, Filip, & Saha, 2011; Kryachek, 2004; You, Choi, Yoon, & Lee, 2012).

Tableau 1-2 Principaux constituants possibles du liant polymérique

<b>Cires</b>	<b>Surfactant</b>	<b>Épaississant</b>
de paraffine	acide stéarique	éthylène-acétate de vinyle
d'abeille	acide oléique	polyéthylène
de carnauba	stéarine de palme	polypropylène
microcristalline	huile d'arachide	polystyrène
de candelilla	huile de castor	

En plus de la sélection du liant, la fraction volumique de poudres métalliques dans le mélange est déterminante pour la moulabilité et la qualité de la pièce produite. Plus la fraction volumique est élevée, plus la viscosité du mélange est élevée et la capacité du mélange à être injecté sera alors compromise. Toutefois, un chargement solide élevé facilite les étapes subséquentes à l'injection et offrira une pièce avec de meilleures propriétés mécaniques (R.M. German, 2013). On cherche donc la fraction volumique la plus élevée, mais qui conserve une bonne injectabilité du mélange. Le chargement solide optimal pour les mélanges à base de titane est de 2 à 5% sous la fraction volumique critique qui représente le chargement solide pour lequel les poudres sont directement en contact entre elles (Ibrahim, Muhamad, & Bakar, 2009). La Figure 1.9 présente une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) de mélanges produits selon différents chargements solides de titane. On remarque la présence beaucoup plus marquée du liant à faible chargement solide, diminuant le frottement inter

particulière. À chargement solide élevé (67 et 69 vol. %), le liant peut avoir de la difficulté à s'insérer entre certaines poudres, causant ainsi des espaces vides dans le mélange.

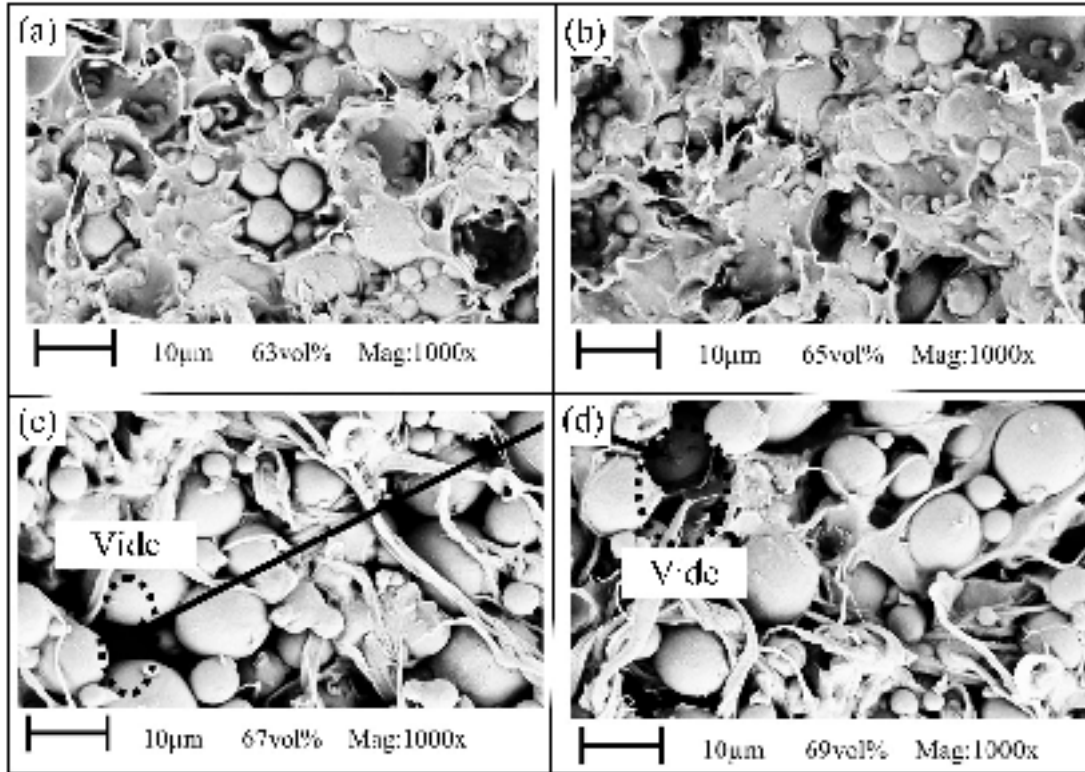


Figure 1.9 Observation MEB de mélange à base de titane formulés pour différents chargements solides: (a) 63%, (b) 65%, (c) 67% et (d) 69% (adaptée de (Nor Hafiez et al., 2011))

Les objectifs d'un mélange sont de maximiser l'injectabilité, de minimiser la ségrégation, de maximiser la résistance de la pièce moulée, de maximiser la fraction volumique de poudres afin d'obtenir des dimensions stables et répétables (R. M. German, 1994). Il est possible de prédire le comportement d'un mélange à différentes phases de l'injection à l'aide de simples essais rhéologiques (Figure 1.10) sans procéder à des tests d'injection réels qui sont généralement long et coûteux.

Afin de simuler le comportement du mélange lors de la variation du taux de cisaillement au cours de l'injection (i.e., généralement entre 10 et 1000 Pa·s), un rhéomètre rotationnel est utilisé afin de déterminer la viscosité des mélanges en fonction du taux de cisaillement. En

raison du relâchement de l’emmêlement entre les longues chaînes de polymère du liant lors de l’augmentation du taux de cisaillement, les mélanges LPIM sont rhéofluidifiants. Ce comportement est favorable au procédé, car lors de l’injection, le taux de cisaillement augmente et le mélange devient alors moins visqueux et épouse plus facilement la cavité du moule. La température, la morphologie des poudres et la composition chimique du liant sont également des paramètres affectant la viscosité (D. F. Heaney, 2012).

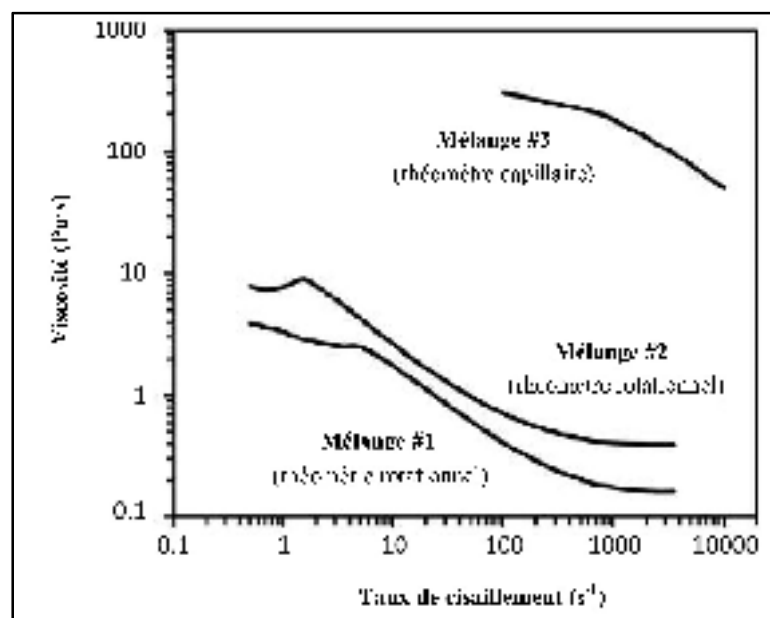


Figure 1.10 Essais rhéologiques pour différents mélanges (adaptée de (Demers, 2019))

À partir des données rhéologiques obtenues, il est possible de calculer un indice de moulabilité ( $\alpha_{STV}$ ) selon le modèle initialement proposé par Weir pour l’injection plastique (Weir, 1963). Cet indice met en relation trois paramètres extraits des courbes rhéologiques, soit la viscosité de référence ( $\eta_0$ ), l’indice de sensibilité au taux de cisaillement ( $n$ ) et l’énergie d’activation pour l’écoulement ( $E$ ) présentés à l’équation (1.1). La méthode d’extraction de chacun des paramètres est présentée à la section 3.2.4 de la méthodologie. Plus l’indice d’injectabilité est élevé, plus le mélange est susceptible d’épouser facilement la cavité du moule et la production de pièces complexes est alors envisageable.

$$\alpha_{STV} = \frac{1}{\eta_0} \cdot \frac{|n-1|}{(E/R)} \quad (1.1)$$

La morphologie des poudres a un impact considérable sur le profil rhéologique des mélanges. Les résultats de la Figure 1.11 présentent la viscosité de mélanges préparés à partir de différents types de poudre : hydrure-déshydrure (HDH), l'hydrure-déshydrure sphérodisé (S-HDH) et l'atomisation au gaz (GA). Ces poudres ont été mélangées avec de la cire de paraffine, de l'acide stéarique, du polypropylène ainsi que de polyéthylène. On remarque que moins la poudre est sphérique, plus la viscosité est élevée. La morphologie irrégulière des poudres produites par HDH augmente la friction interparticulaire, qui se traduit par une augmentation de la viscosité.

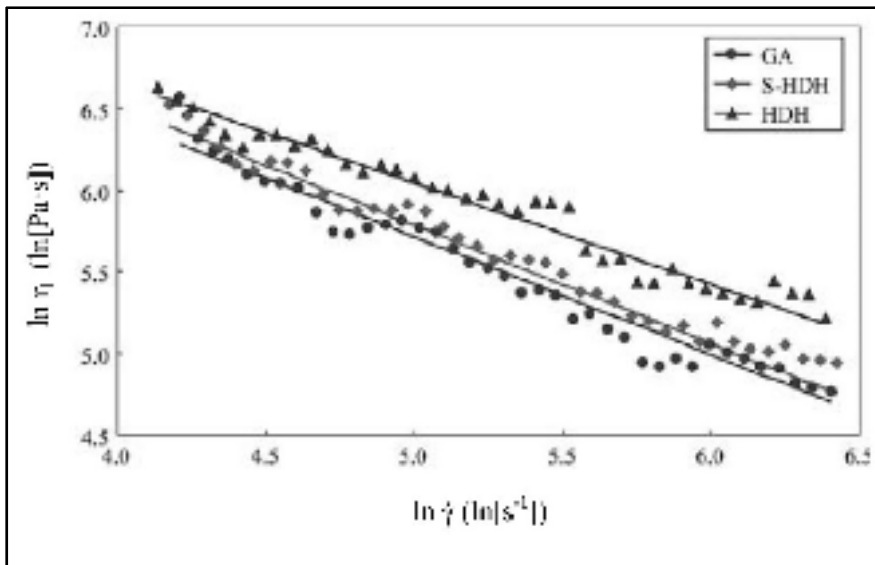


Figure 1.11 Impact de la morphologie des poudres fabriquées par atomisation au gaz (GA), par hydrure-déshydrure sphérodisé (S-HSH) et par hydrure-déshydrure (HDH) sur la viscosité (adaptée de (Park et al., 2009))

Bien que quelques études se soit attardées sur le comportement rhéologique de différents mélanges à base de titane pour le moulage à haute pression (Lin, Chung, Kwon, & Park, 2016; Lin et al., 2017; Park et al., 2009; Scott Weil et al., 2006), aucune étude ne s'attarde à l'impact



de la proportion des constituants du liant sur le potentiel de moulabilité du mélange dans la littérature.

#### **1.4.2 Injection du mélange**

À la suite de la formulation du mélange, ce dernier est injecté dans la cavité d'un moule. Pendant cette étape, plusieurs paramètres dont la température du mélange et du moule doivent être contrôlés. Une température trop élevée risque de vaporiser le liant polymérique et une température trop faible augmente la viscosité du mélange rendant l'injection difficile et risquant de produire des défauts dans la pièce moulée (Schlieper, 2012).

Pour le procédé LPIM, deux types de presses à injection sont actuellement disponibles sur le marché. La première utilise un système à pression d'air afin de transférer le mélange de poudre et de liant du réservoir vers le moule via un canal d'injection. Ce type de système, breveté par la compagnie Peltsman Corporation (Minneapolis, États-Unis), est illustré à la Figure 1.12a. Cette approche permet de contrôler la pression d'injection mais pas le débit volumique. La deuxième méthode, illustrée à la Figure 1.12b, utilise plutôt une pompe foulante pour déplacer le mélange vers le moule. Cette méthode est avantageuse puisqu'elle permet de conserver le vacuum dans le réservoir où se trouve le mélange fondu, limitant ainsi la présence de bulles d'air pouvant causer des porosités dans la pièce moulée. Dans les deux cas, ces méthodes d'injection présentent une problématique majeure où le mélange présent dans le canal d'injection est stagnant entre deux séquences d'injection et donc sujet à la ségrégation. Lors de la prochaine injection, on risque alors d'injecter dans le moule un mélange ségrégué comportant un gradient de densité qui risque de produire un gauchissement de la pièce lors du frittage.

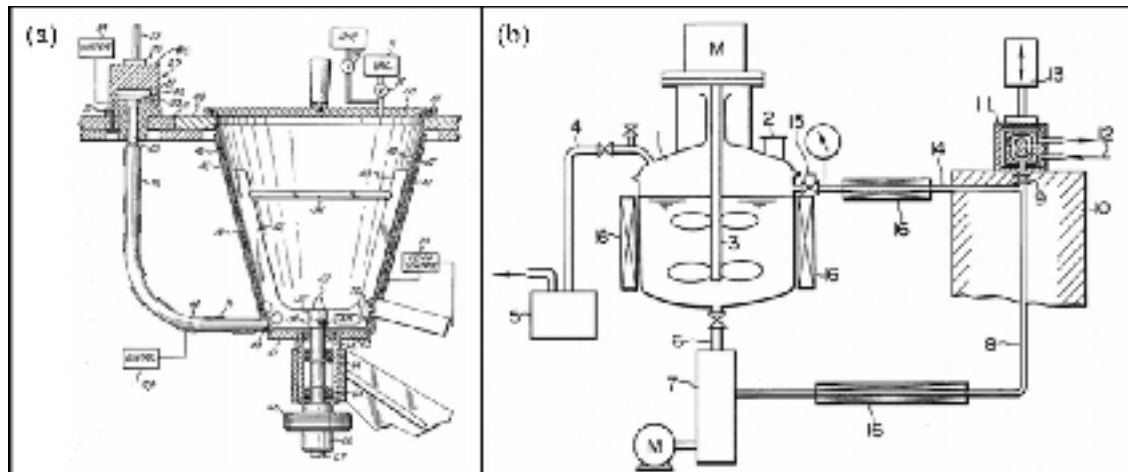


Figure 1.12 Principaux principes d'injection LPIM : a) par pression d'air (Peltsman & Peltsman, 1983) et b) par pompe foulante (Nishio & Kawashima, 1989)

Un concept novateur de presse à injection a été développé à l'École de technologie supérieure en 2016 dans le but d'éliminer le phénomène de ségrégation dans la conduite d'injection (S.G. Lamarre, V. Demers, & J.-F. Chatelain, 2017). Pour ce faire, Lamarre propose un concept de table glissante où il n'y a pas de conduite d'injection. Ce système permet de facilement retourner le mélange non injecté dans le réservoir pour ainsi éviter que celui-ci stagne et qu'il soit susceptible à la ségrégation. Lamarre a conçu et fabriqué une machine LPIM qui est actuellement utilisée par l'ÉTS en se basant sur ce concept illustré à la Figure 1.13a montrant le remplissage du cylindre d'injection et la Figure 1.13b illustrant la position d'injection de la pièce. Ce concept permet d'utiliser des mélanges de très faible viscosité (jusqu'à 0,1 Pa·s) et de les injecter sans ségrégation.

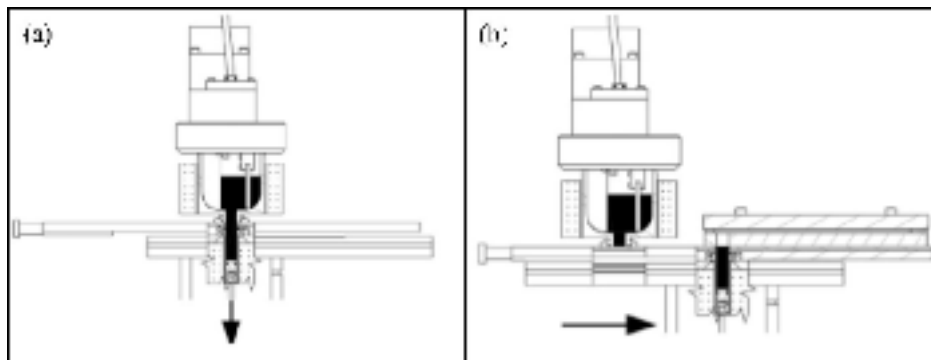


Figure 1.13 Fonctionnement de la presse développée par Lamarre: (a) remplissage et (b) injection (adaptée de (S.G. Lamarre et al., 2017))

Bien que l'avantage principal du moulage par injection à basse pression soit la fabrication de pièces aux formes complexes, la majorité des études réalisées concernant l'injection de pièces métalliques trouvées dans la littérature concernent la production de pièces aux géométries simples, telle que des barres d'essais de traction ou des cylindres. Un seul projet de recherche, à la connaissance cet auteur, a été réalisé sur l'injection d'une pièce à la géométrie complexe (Ghanmi, 2019).

### 1.4.3 Déliantage

À la suite de l'injection, la pièce refroidie et est ensuite démoulée puis amenée jusqu'à l'étape de déliantage afin de retirer complètement le liant polymérique. Cette étape peut se faire de différentes méthodes tel que par solvant, par réaction catalytique (réaction chimique avec des vapeurs d'acide) ou traitement thermique (Gorjan, Dakskobler, & Kosmač, 2010). Ce dernier est traité en détail plus bas puisque cette approche est largement utilisée pour le procédé LPIM.

Pour le procédé LPIM, on utilise principalement le déliantage thermique car tout le liant doit être retiré pendant la même opération. Puisque la majorité des liants utilisés sont de type organique, il est possible de les décomposer et de les vaporiser à des températures relativement faibles généralement inférieures à 600°C (Gorjan, Kosmač, & Dakskobler, 2014). Toutefois, le risque de grande déformation à ces températures est très élevé en raison de l'importante fluidité du liant polymérique. Le déliantage est souvent considéré comme l'étape la plus difficile à maîtriser dans le procédé puisqu'il faut éviter la formation de fissures ou la déformation des pièces (Zorzi, Perottoni, & da Jornada, 2003). Le déliantage thermique consiste simplement à placer la pièce injectée dans un four et à augmenter la température de façon contrôlée jusqu'à la dégradation du liant polymérique. Le four utilisé doit permettre de faire le vide ou d'offrir une atmosphère protectrice ou réactive afin de limiter l'oxydation des poudres et faciliter l'évacuation des vapeurs de dégradation. Afin d'augmenter la performance du procédé, la pièce peut être placée ou enveloppée dans un matériau inerte et poreux, tel que l'alumine ou le graphite, afin que le liant soit aspiré de la pièce par effet capillaire. En HPIM, comme la pièce contient un polymère de renfort, il est possible de délianter la pièce en la posant

sur un support poreux, tel qu'illustré à la Figure 1.14a. Comme les mélanges LPIM ne contiennent pas de polymère de renfort, la pièce risquerait de s'affaisser sous son propre poids. Il est donc préférable d'ensevelir la pièce dans un granulat pour assurer son maintien comme montré à la Figure 1.14b.

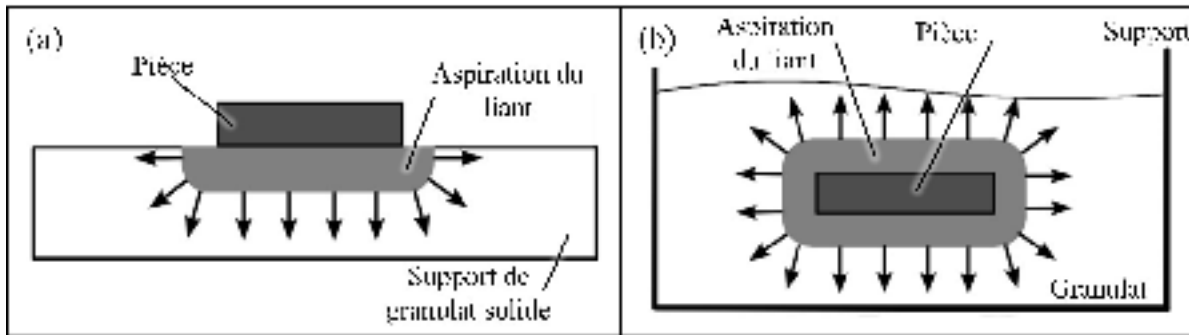


Figure 1.14 Schéma d'une vue de coupe du procédé de déliantage montrant l'aspiration du liant par effet capillaire: (a) sur support solide poreux et (b) enrobée de granulat (adaptée de (Gorjan, 2012))

#### 1.4.4 Frittage

Suite au déliantage, on obtient une pièce sans liant, très poreuse et très fragile. Les liens obtenus pendant le déliantage (aussi appelé opération de pré-frittage) sont minimaux pour permettre la manipulation de la pièce de la fournaise de déliantage à la fournaise de frittage. Le frittage consiste à chauffer la pièce sous vacuum, sous atmosphère protectrice ou sous atmosphère réactive afin d'activer les mécanismes de diffusion à l'état solide et consolider les poudres tout en limitant l'oxydation et ainsi permettre la densification de la pièce. Parmi ces mécanismes, notons principalement la diffusion aux joints de particules, la diffusion de surface et la diffusion de volume. À haute température, la densification de la pièce permet de réduire l'énergie interfaciale des poudres (Kang, 2005), ce qui diminue l'énergie globale du système. La température sélectionnée pour le frittage est située autour de 70 à 90% de la température de fusion du matériau (Gonzalez-Gutierrez et al., 2012). Pour les mélanges de titane, la température de frittage se situe donc autour de 1100-1200°C (Bin Suleiman Ahmad et al., 2013) pour produire une densité de plus de 95% de la densité théorique du matériau (Dehghan-Manshadi et al., 2017). Il est primordial de bien contrôler le chauffage et le temps de frittage

afin d'obtenir un rétrécissement uniforme de la pièce, qui peut aller jusqu'à plus de 20% comparativement à la taille de la pièce injectée. La Figure 1.15 montre une pièce déliantée ainsi qu'à son état fritté où on remarque une diminution de 11% de la longueur.

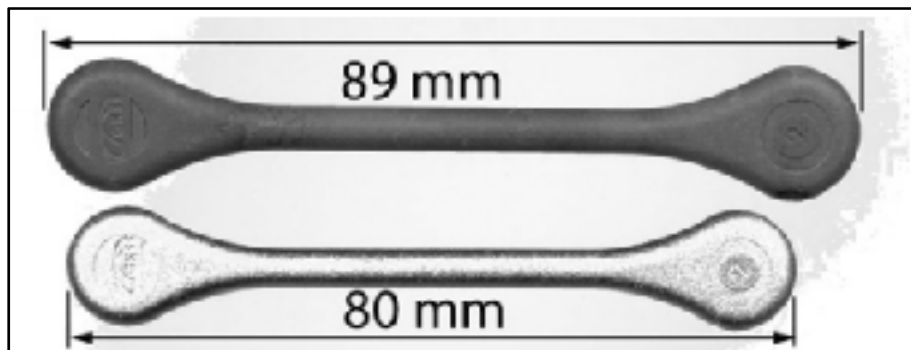


Figure 1.15 Exemple d'un rétrécissement typique obtenu pendant le frittage (Obasi et al., 2010)

Une microstructure uniforme possédant une taille de grains réduite sous forme de lamelles plutôt fines est souhaitable afin d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques pour un alliage de titane alpha-beta. Puisque le frittage nécessite des hautes températures, il est difficile de limiter la croissance des grains pour les pièces fabriquées par MIM. L'ajout d'éléments tels que le bore ou le carbure de titane permettrait de réduire le grossissement des grains lors du frittage de façon efficace (Dehghan-Manshadi et al., 2017). Des traitements thermiques réalisés après le frittage sont également une solution afin de modifier la taille des grains et la distribution des différentes phases au sein de la pièce et ainsi tailler sur mesure la résistance mécanique et la ductilité selon les besoins du produit. La Figure 1.16 montre une microstructure obtenue pour une pièce d'alliage de Ti-6Al-4V produite par MIM ayant une densité de 96,4% montrant une microstructure au grains grossiers contenant de fines lamelles et la présence de porosités.

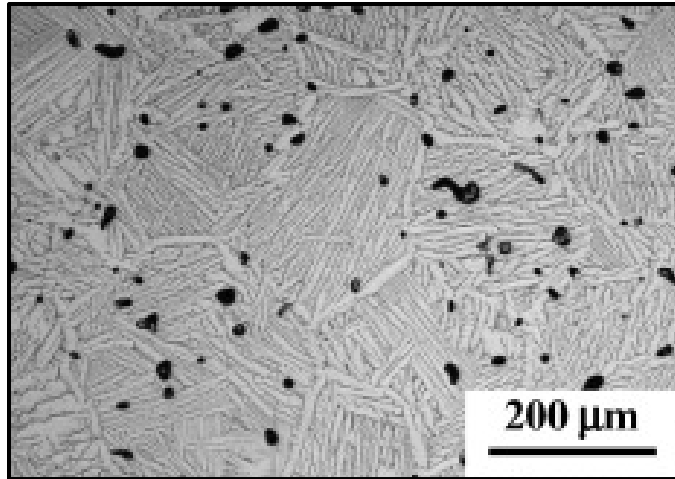


Figure 1.16 Microstructure d'une pièce de Ti-6Al-4V post-frittage (Dehghan-Manshadi et al., 2017)

## 1.5 Simulations numériques de l'injection

De nombreux logiciels de simulations numériques permettent de simuler le procédé MIM. La principale variation entre ces logiciels vient des méthodes de résolution numériques utilisées. Une étude de Raymond (Raymond, 2012) recense les différents logiciels utilisés ainsi que leurs particularités. Selon l'auteur, la méthode des différences finies (en anglais *finite difference method* **FDM**), la méthode des éléments finis (en anglais *finite element method* **FEM**) et la méthode des volumes finis (en anglais *finite volume method* **FVM**) sont les plus courantes dans la simulation en MIM. Le Tableau 1-3 présente différents logiciels pouvant être utilisés pour la simulation MIM ainsi que quelques-unes de leurs particularités.

Tableau 1-3 Comparaison des logiciels de simulation en PIM (adapté de (Raymond, 2012))

Logiciel	Méthode de résolution	Pays de développement	Commercialisé	Étude de la ségrégation
ANSYS (Fluent, CFX)	FVM/FEM	Canada	Oui	Non
Moldex3D	FVM	États-Unis	Oui	Non
Autodesk Molflow Insight	FEM	Canada	Oui	Oui
PIMSolver	FEM/FDM	Corée du sud	Oui	Non
Plasview3D	FEM	Canada	Non	Oui
Pohang University	FEM	Corée du sud	Non	Non
ProCast	FEM	États-Unis	Oui	Non
FEAPIM	FEM	France	Non	Oui

### 1.5.1 Simulation numérique du moulage par injection à haute pression (HPIM)

La majorité des études pouvant être retrouvées dans la littérature en simulation numérique du MIM concernent le procédé HPIM. D’abord, l’étude de Raymond souligne la performance du logiciel ProCAST pour la prédiction de l’emplacement des lignes de soudure lors de l’injection et sa capacité à simuler adéquatement le remplissage. Cependant, ce logiciel semble limité quant à sa précision sur les températures et les pressions simulées. Aussi, la simulation dans une cavité à plusieurs empreintes d’un mélange à base de fer a été réalisé par Yin et al. (Yin, Wang, Qu, Jia, & Johnson, 2011) avec le logiciel ANSYS CFX (Figure 1.17). Les résultats de ces simulations, validés par des injections réelles, ont montrés que la distance entre le point d’injection et l’empreinte affecte directement la qualité du remplissage. À cet effet, la Figure 1.17a-b montre un remplissage rapide et incomplet de plusieurs dents de l’empreinte alors que la Figure 1.17c-d montre qu’une empreinte plus éloignée se remplit plus facilement.

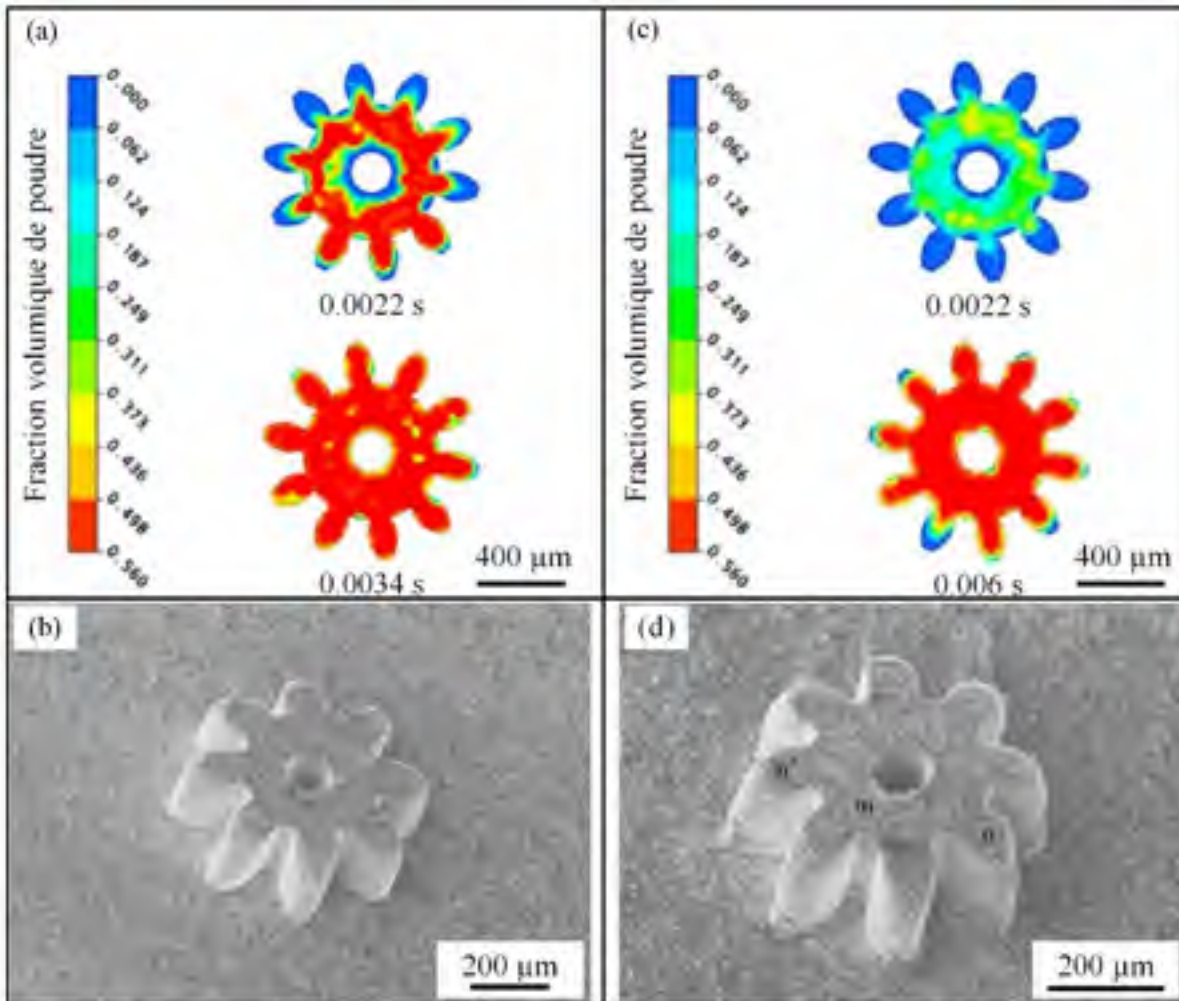


Figure 1.17 Simulation numérique du remplissage (a-b) rapide et incomplet proche du point d'injection et (c-d) retardé et complet loin du point d'injection(adapté de (Yin et al., 2011))

Une autre étude, réalisée par Bilovol et al. (Bilovol, Kowalski, Duszczuk, & Katgerman, 2006), démontre l'impact de la variation de la viscosité d'un mélange sur la précision des résultats de simulations effectués avec le logiciel ProCast. Afin de valider les simulations, les pressions déterminées numériquement ont été comparées aux pressions mesurées au point d'injection. L'étude permet de conclure que la ségrégation peut être causée par la variation drastique du taux de cisaillement dans le canal d'alimentation. On voit en effet sur la Figure 1.18a une augmentation importante du taux de cisaillement en raison de la diminution du canal d'alimentation à l'entrée du moule. La Figure 1.18b) montre en effet que le taux de cisaillement à l'entrée est largement supérieur à celui dans le reste de la pièce. Il est donc nécessaire de



limiter les changements de section brusque à l'entrée des moules pour éviter un gradient important de taux de cisaillement lors de l'injection.

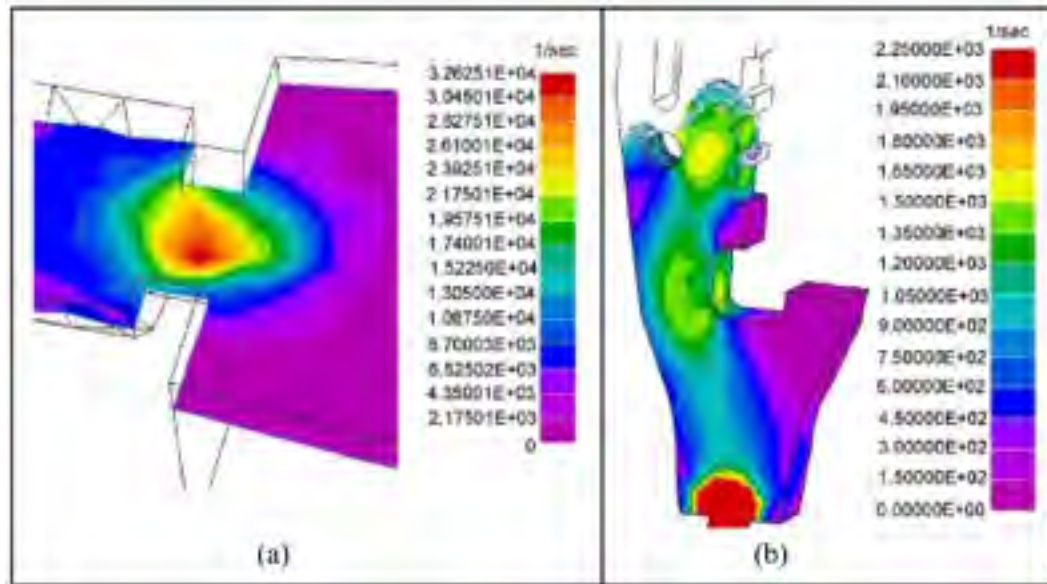


Figure 1.18 Simulation du taux de cisaillement : (a) au point d'injection et (b) dans la pièce (adapté de (Bilovol et al., 2006))

La première utilisation dans la littérature du logiciel Autodesk Moldflow Insight en HPIM date de 1997 dans une étude de Petzoldt et al. (Petzoldt et al., 1997) où la simulation du gradient de température et des contraintes de cisaillement à travers le mélange a été réalisée. Depuis, ce logiciel a été utilisé dans plusieurs articles scientifiques tels que celui de Bilovol et al. (Bilovol, Kowalski, Duszczak, & Katgerman, 2003) où les résultats des simulations numériques des températures et pression d'injection ont été validés avec les résultats expérimentaux obtenus avec un moule instrumenté. En 2005, Binet et al. (Binet, Heaney, Spina, & Tricarico, 2005) ont simulé et validé expérimentalement la capacité du logiciel à simuler l'injection d'une pièce avec un mélange chargé à 65 vol. % de poudre d'acier inoxydable 316L. Pour les mélanges à base de titane en HPIM, seule une étude récente réalisée par Lin et al. (Lin et al., 2018) a été trouvée dans la littérature. Les auteurs ont utilisé Autodesk Moldflow Insight pour optimiser la position du point d'injection pour limiter l'apparition de défauts dans la zone de test d'un échantillon d'essai de traction. Afin de valider les simulations, les fronts de remplissage à

différents moments de l'injection ont été comparés avec les résultats des simulations qui montrent une très grande similitude (Figure 1.19).

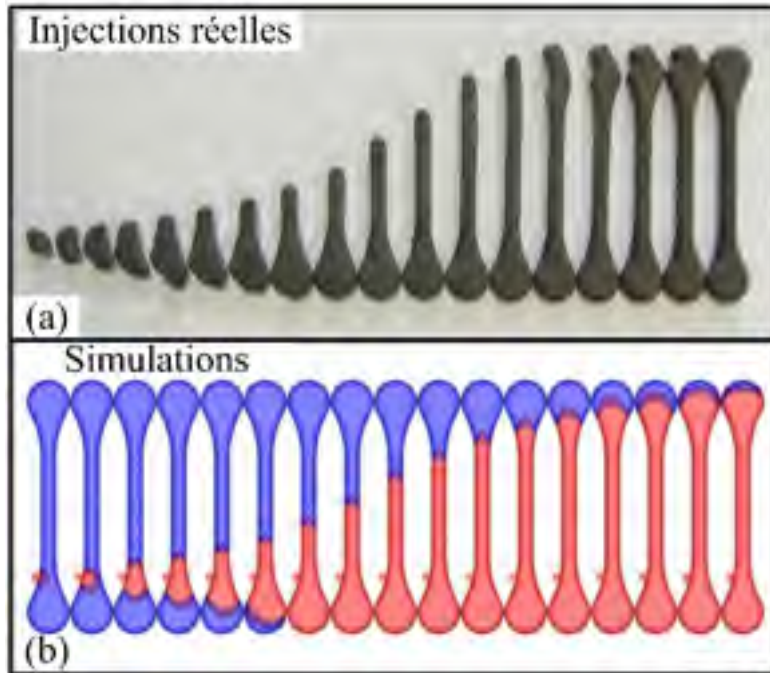


Figure 1.19 Comparaison du front lors de l'injection: (a) injections réelle et (b) simulés dans Autodesk Moldflow Insight (adaptée de (Lin et al., 2018))

### 1.5.2 Simulation numérique du moulage par injection à basse pression (LPIM)

Au meilleur des connaissances de l'auteur, la simulation des mélanges de titane en LPIM a fait l'objet d'un seul travail où Ghanmi (Ghanmi, 2019) a démontré l'aptitude d'Autodesk Moldflow Insight à simuler correctement le remplissage dans une pièce complexe tel que le montre les différents stades de remplissage de la Figure 1.20. Cette étude a également permis de confirmer l'aptitude du logiciel à prédire les zones assujetties à la ségrégation en plus de constater l'effet de la gravité lors de l'injection sur les défauts de remplissage. Par contre, l'influence des constituants sur la moulabilité n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail.

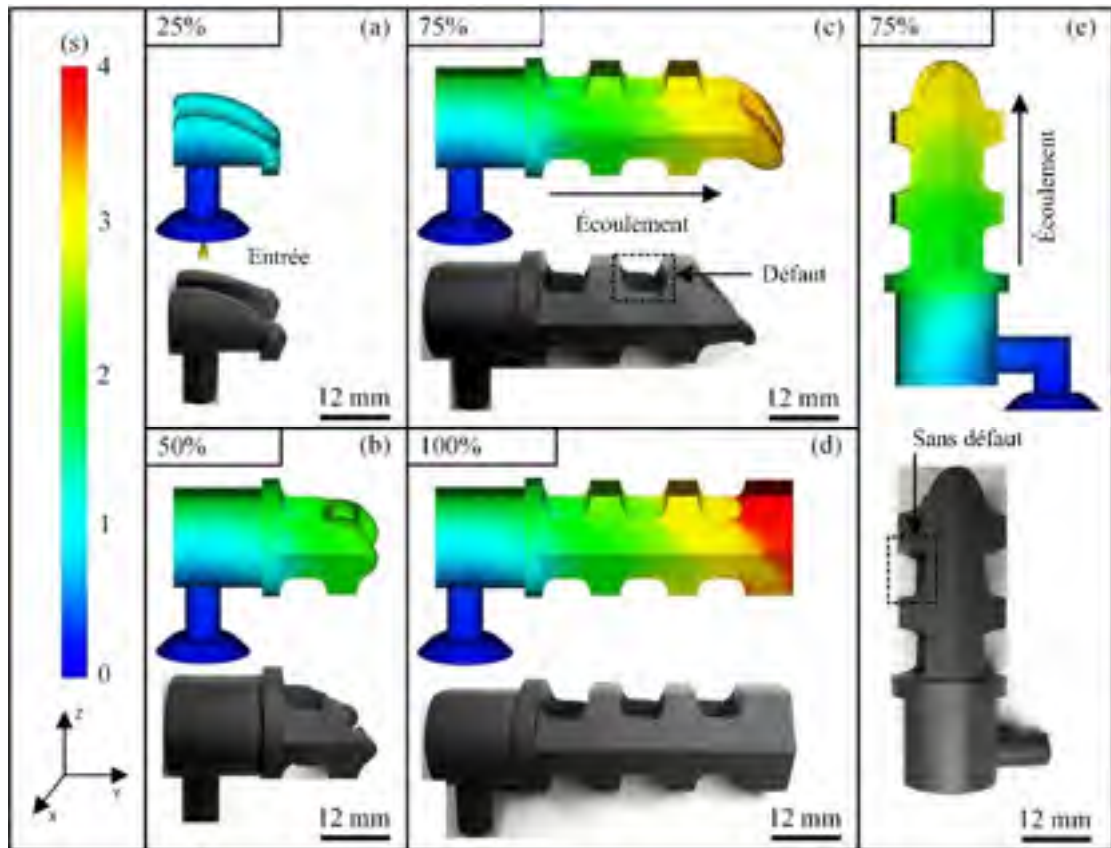


Figure 1.20 Comparaison de l'aspect d'une pièce simulée et injectée à différents temps de remplissage : (a-d) écoulement horizontal et (e) écoulement vertical (adapté de (Ghanmi, 2019))

Pour d'autres mélanges utilisés en LPIM, quelques autres études ont été réalisées telles que celle de Ben Trad et al. (Ben Trad, Demers, Côté, Sardarian, & Dufresne, 2020) où la simulation d'un mélange à base d'acier inoxydable 17-4PH avec Autodesk Moldflow Insight a été validée expérimentalement sur une pièce de géométrie simple. Dans cette étude, les résultats concernant la longueur injectée, la vitesse du front d'injection, le temps de remplissage et la ségrégation étaient en accord avec la simulation. Au meilleur des connaissances de l'auteur, une seule autre équipe de recherche a démontré les possibilités de simulation numérique de l'injection LPIM avec un mélange à base de céramiques. En ce sens, ils ont conclu qu'Autodesk Moldflow Insight permettait de simuler adéquatement des géométries simples pour des mélanges à basse viscosité (Sardarian, Mirzaee, & Habibolahzadeh, 2017a) et (Sardarian, Mirzaee, & Habibolahzadeh, 2017b). Bien que ce logiciel ait été créé à la base pour l'injection de plastique, il est un des seuls qui comporte un

module dédié spécifiquement pour le MIM où l'on peut paramétrer les conditions d'injection ainsi que les propriétés physiques du mélange (ex.: conductivité thermique, chaleur spécifique et viscosité). Les différents modèles de viscosité pris en charge par Autodesk Moldflow Insight sont détaillés à la section 3.3.1.

## CHAPITRE 2

### PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

#### 2.1 Problématique

La revue de la littérature a révélé le fort potentiel industriel des alliages de titane dans divers secteurs en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et physiques. Néanmoins, le coût élevé de ces matériaux et la difficulté à les mettre en formes par des moyens conventionnels, comme l'usinage ou le forgeage, limite leurs usages étendus en industrie. Le moulage par injection des poudres métalliques (MIM) peut s'avérer un procédé avantageux pour la mise en forme de ces matériaux puisqu'il réduit les pertes de matière et permet de réaliser des pièces aux géométries complexes. Cependant, la majorité des recherches sur la production de pièces MIM en titane ont été réalisées à partir des mélanges à haute viscosité qui nécessitent alors une pression d'injection élevée. Ce procédé de moulage par injection à haute pression (HPIM) requiert un investissement coûteux en équipement en raison des grandes pressions en jeux, diminuant la rentabilité de ce procédé pour de plus petit volume de production. Un nombre très restreint d'études se sont intéressés au moulage à basse pression (LPIM) qui, en raison des faibles pressions requises, nécessite un investissement d'équipement moindre et permet de réaliser des formes plus complexes et rentable en petite série. Bien que quelques travaux se soit intéressés aux différents mélanges de poudres et de liant à faible viscosité utilisés par le procédé LPIM, aucune ne s'est intéressée spécifiquement à l'impact de la proportion des constituants du mélange sur la moulabilité. La revue de littérature a également démontré que l'efficacité de la simulation numérique a été presque qu'exclusivement démontrée pour le procédé HPIM alors que la simulation du procédé LPIM a reçu que très peu d'attention dans deux études, dont une pour des mélanges à base de céramique. L'état de l'art révèle donc un manque de connaissances au niveau de la phase de préparation et d'injection des mélanges à base de poudres de titane utilisés en LPIM, tant au niveau de leurs conception que de leurs simulations lors de l'injection.

## 2.2 Objectifs

L'objectif principal de ce projet de recherche est de développer des mélanges poudre-liant à base de titane pour la production de pièces de formes complexes à l'aide du moulage par injection à basse pression des poudres. Spécifiquement, l'influence de chaque constituant polymérique ainsi que de la fraction volumique de poudre sur la viscosité sera étudiée afin de définir les conditions maximisant la moulabilité et la démoulabilité, tout en minimisant le phénomène de ségrégation. L'objectif secondaire de ce projet est de quantifier l'impact du modèle rhéologique utilisé dans la simulation numérique de l'injection du procédé de moulage par injection à basse pression des poudres.

## **CHAPITRE 3**

### **MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE**

Ce chapitre présente la méthodologie utilisée pour atteindre les objectifs de ce projet de recherche. D'abord, les différents équipements utilisés sont présentés. Ensuite, le détail des manipulations nécessaires à la préparation et la caractérisation des mélanges sont exposés. Finalement les étapes nécessaires à la simulation numérique et la validation expérimentale du modèle seront traitées.

#### **3.1 Caractérisation des constituants des mélanges**

Deux articles scientifiques ont été produits pendant les travaux de ce mémoire. Dans l'article #1 présenté au chapitre 4 deux poudres différentes et quatre constituants polymériques ont été utilisées afin de formuler finalement deux (2) mélanges. Dans l'article #2 présenté au chapitre 5, une seule poudre et quatre constituants polymériques ont été utilisées afin de formuler finalement trente-trois (33) mélanges. Les détails concernant la caractérisation de ces différents constituants sont présentés plus bas.

##### **3.1.1 Caractérisation de la poudre sèche**

Pour ce travail, la première poudre utilisée est de l'acier inoxydable 17-4PH atomisée à l'eau et produite par Epson Atmix Corporation (Japon). La seconde poudre est le Ti-6Al-4V atomisée au plasma et produite par l'entreprise AP&C (Boisbriand, Canada). La troisième poudre est aussi le Ti-6Al-4V atomisée au plasma et produite cette fois par l'entreprise PyroGenesis Canada inc. (Montréal, Canada). La distribution de la taille des particules a été effectuée par la technique de diffraction laser (Beckman Coulter LS 13-320) avec un système de poudres sèches et un module optique de Fraunhofer illustré à la Figure 3.1a. La morphologie des poudres a été mesurée qualitativement à l'aide d'un microscope électronique à balayage avec une configuration de détection d'électrons secondaires (MEB Hitachi S-3600N) tel que montré à la Figure 3.1b.

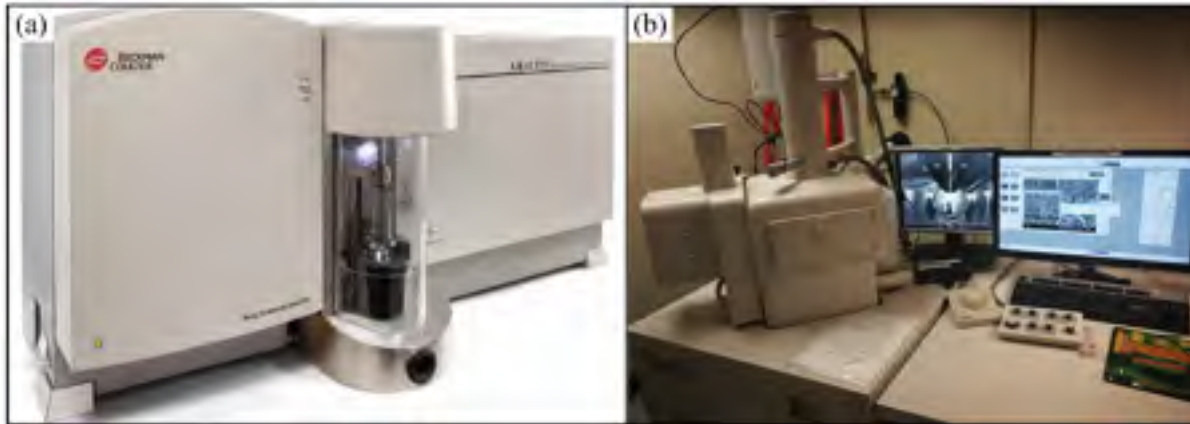


Figure 3.1 Équipements de caractérisation des poudres sèches: (a) analyseur de taille de particules et (b) microscope électronique à balayage.

La distribution granulométrique des trois types de poudre utilisés dans ce projet sont présentées au Tableau 3-1. Les résultats de l'analyse au microscope électronique à balayage ont permis d'attester de la grande sphéricité des poudres atomisées au plasma (Figure 3.2a&b), alors que celles atomisées à l'eau (Figure 3.2c) possède une sphéricité inférieure et présente davantage de d'irrégularités.

Tableau 3-1 Diamètres spécifiques des poudres utilisées

Matériau	Fournisseur	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)
Ti-6Al-4V	PyroGenesis inc.	10	18	24
Ti-6Al-4V	AP&C	6	15	24
SS 17-4PH	Epson Atmix Corp.	3	12	31

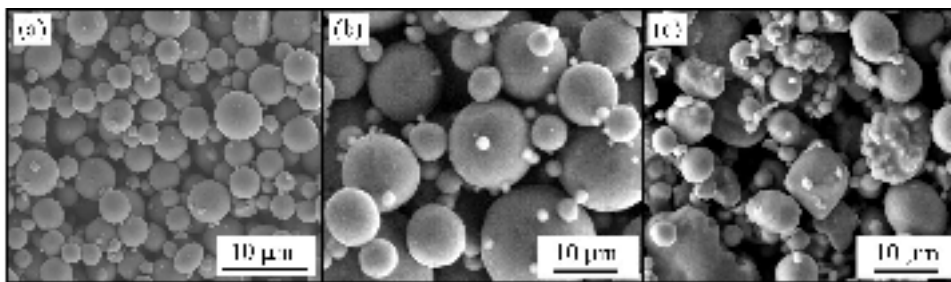


Figure 3.2 Observations au MEB des poudres utilisées : (a) Ti-6Al-4V de PyroGenesis, (b) Ti-6Al-4V de AP&C et (c) SS 17-4PH de Epson Atmix



### 3.1.2 Choix et caractérisation des liants

Le liant polymérique agit à titre de média de transport pour la poudre lors de l'injection dans la cavité d'un moule. La sélection des composants du liant doit permettre au mélange d'obtenir une faible viscosité tout en limitant la ségrégation de la poudre (i.e., phénomène de séparation de la poudre et du liant sous la gravité ou un taux de déformation) pouvant survenir avant ou pendant l'injection. En raison de sa faible viscosité, de ses propriétés rhéologiques constantes et de son faible prix, la cire de paraffine a été utilisée comme constituant majoritaire de tous les liants de ce projet (Lin et al., 2017; Guian Wen et al., 2013). Comme agent surfactant, l'acide stéarique a été sélectionné en raison de son usage très répandu en LPIM (Hu et al., 2016). Afin de contrôler les propriétés rhéologiques des mélanges poudre-liant, l'éthylène-acétate de vinyle a été ajoutée pour ajuster la viscosité et diminuer la ségrégation (Tom Standring, Stuart Blackburn, & Paul Wilson, 2016). Enfin, la cire de carnauba a été ajoutée à certains mélanges pour augmenter la tenue des pièces post-injection et pour faciliter le démoulage de la pièce (Rei et al., 2002). Ces différents constituants du liant polymérique sont présentés à la Figure 3.3.

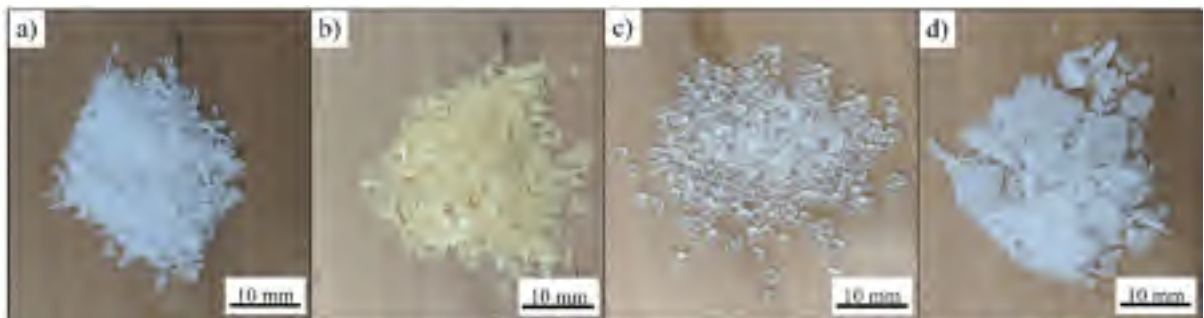


Figure 3.3 Constituants polymériques utilisés: (a) acide stéarique (SA), (b) cire de carnauba (CW), (c) éthylène-acétate de vinyle (EVA) et (d) cire de paraffine (PW)

Le point de fusion de ces différents constituants a été déterminé par des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à l'aide de l'appareil Perkin Elmer Pyris 1 présenté à la Figure 3.4. Les paramètres opératoires de ces essais sont présentés dans les chapitres 4 et 5 alors qu'un exemple de résultat obtenue est illustré à la Figure 3.4b, où l'on voit la

température de fusion de l'acide stéarique, tel qu'indiqué par la flèche au-dessus du pic endothermique.

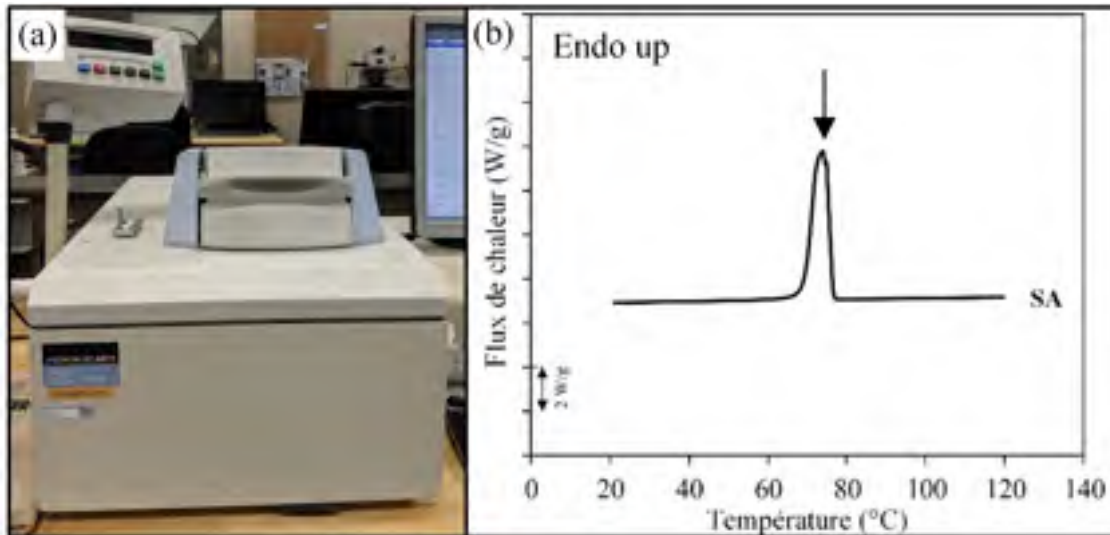


Figure 3.4 (a) DSC Perkin Elmer Pyris 1 et (b) exemple d'un résultat pour la détermination du point de fusion de l'acide stéarique

## 3.2 Caractérisation des mélanges

### 3.2.1 Propriétés rhéologiques des mélanges

La caractérisation de la résistance à l'écoulement des mélanges est primordiale pour connaître son potentiel de moulabilité lors de la phase d'injection. Les profils de viscosité ont donc été obtenues avec un rhéomètre rotatif Anton Paar MCR302 (Figure 3.5a) dont le système de mesure est constitué d'un mandrin CC-17 et d'un cylindre régulé en température par un module Peltier C-PDT 200, tel que schématisé à la Figure 3.5b. Ces essais rhéologiques, ont été réalisés pour chaque mélange à une température de 80, 90 et 100°C selon un taux de déformation en cisaillement variant de 0,5 à 1000 s<sup>-1</sup>. Ces essais permettent entre autres de connaître la viscosité d'un mélange au repos ou pendant la phase d'injection, sa sensibilité à la température ainsi que sa sensibilité au taux de cisaillement qui montre généralement un caractère rhéofluidifiant.

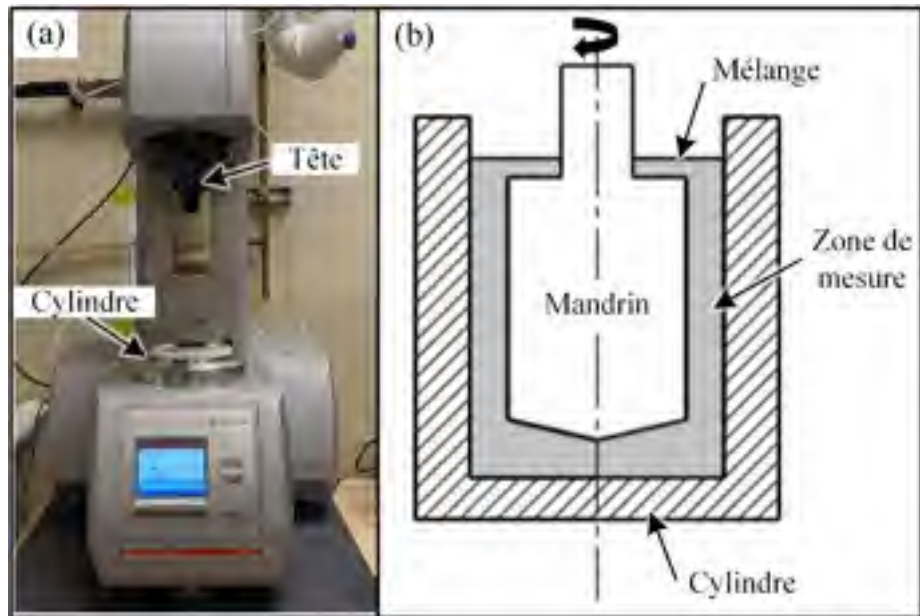


Figure 3.5 (a) Rhéomètre MRC 302 et (b) schématisation du système de mesure

### 3.2.2 Propriétés thermiques des mélanges

Afin de construire un modèle numérique, les propriétés thermiques des différents mélanges doivent être connus afin que les phénomènes physiques des échanges de chaleurs avec le moule lors de l'injection et de la solidification soient correctement pris en compte dans les simulations. La conductivité thermique a été mesurée avec un système de mesure de propriétés physiques (ou en anglais *Physical Property Measurement System* PPMS) et une configuration de transferts thermiques TTO-P670, comme montrée à la Figure 3.6a&b. Des disques de 5 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur ont été installés sur le module TTO pour recevoir des pulsations thermiques sous haut vacuum afin de mesurer la conductivité thermique entre 0 et 120°C.



Figure 3.6 Équipements de caractérisation thermique : (a) Système de mesure de propriétés physiques et (b) configuration de transferts thermiques

### 3.2.3 Détermination du chargement solide critique

Pour trouver le chargement solide critique (i.e., fraction volumique de poudre critique) d'un mélange, des essais de densité sur un pycnomètre à gaz AccuPyc II 1340 (Figure 3.7) ont été réalisés conformément à la norme ATSM D3418-15 (ASTM, 2016b). Afin d'obtenir une courbe tel que le résultat présenté à la section 5.4.2. Chaque mélange a été brassé préalablement sous vacuum pendant 30 minutes afin de minimiser la présence de bulles d'air.



Figure 3.7 Pycnomètre AccuPyc II 1340

### 3.2.4 Indice de moulabilité

Afin de quantifier l'aptitude au moulage des différents mélanges produits dans l'article présenté au CHAPITRE 5, le modèle de Weir, développé initialement pour le domaine de l'injection plastique, a été utilisé. Ce modèle met en relation trois paramètres pouvant être extraits des essais rhéologiques présentés à la section 3.2.1 en utilisant l'équation (1.1) présenté à la section 1.4.1. Le premier paramètre est la viscosité de référence ( $\eta_0$ ) qui est en fait une estimation de la viscosité que l'on rencontre lors de l'injection du mélange. Dans ce projet,  $\eta_0$  correspond à la viscosité du mélange à un taux de cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  tel qu'illustré à la Figure 3.8a. Le second paramètre est l'indice de sensibilité du mélange au taux de cisaillement ( $n$ ) et il est déterminé à partir de la pente de la loi de puissance estimant la pente rhéofluidifiante tel que montrée à la Figure 3.8a. Le dernier paramètre est l'énergie d'activation du mélange ( $E$ ), c'est-à-dire la sensibilité du mélange à un changement de la viscosité dû à un changement de la température. Sa valeur peut être obtenue en traçant le logarithme népérien de la viscosité de référence en fonction de l'inverse de la température où la pente de la régression linéaire obtenue est alors le rapport de  $E$  sur la constante des gaz parfait  $R$ , tel qu'illustré à la Figure 3.8b.

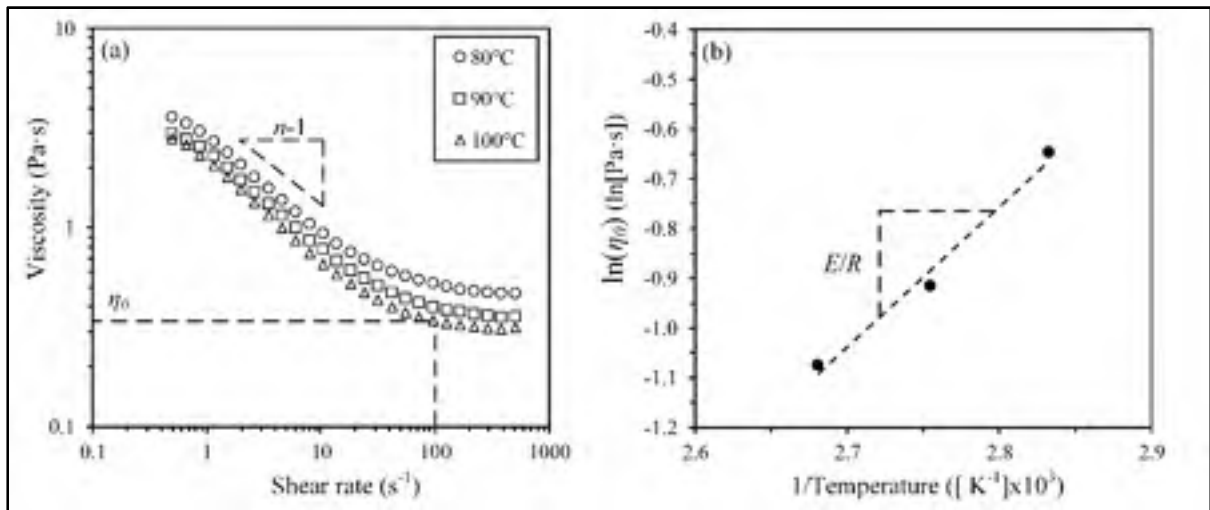


Figure 3.8 Extraction des paramètres de l'indice de Weir : (a) viscosité de référence ( $\eta_0$ ) et indice de sensibilité au taux et cisaillement ( $n$ ) et (b) sensibilité à la température ( $E$ )

### 3.2.5 Validation de l'indice de moulabilité

Afin de confirmer la performance de l'indice de Weir à prédire la moulabilité des mélanges utilisés en LPIM, des injections dans un moule dont la cavité est une spirale d'Archimède ont été effectuées. Une presse à injection de laboratoire, illustrée à la Figure 3.9a, a été utilisée pour remplir la cavité du moule de la Figure 3.9b. Les mélanges ont tous été injectés à une température de 90°C, alors que le moule était à une température de 45°C. La longueur injectée (ou en anglais *Spiral Flow Distance*) peut être calculée avec l'équation de la spirale d'Archimède donné par :

$$SFD = \int_0^{c \cdot 2\pi} \sqrt{(a + b\theta)^2 + b^2} d\theta \quad (3.1)$$

où  $SFD$  est la longueur injectée,  $a$  est le point de départ de la spirale ( $a = 4,7$  mm dans ce projet),  $b$  est l'incrément de la spirale divisé par  $2\pi$  ( $b = 1,516$  mm dans ce projet),  $c$  est le nombre de tours effectués par le mélange injecté et  $\theta$  est l'angle indiqué par le front solidifié, en radians. Plus l'indice de moulabilité est élevé, plus la longueur de la spirale injectée devrait être importante.

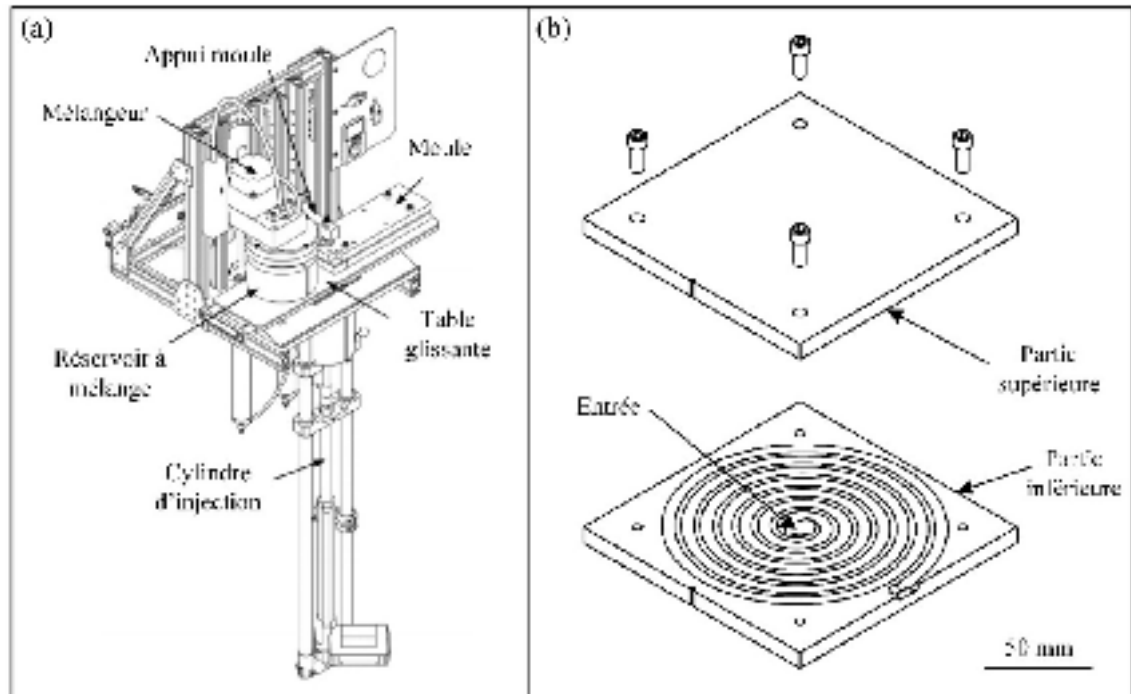


Figure 3.9 (a) Presse à injection utilisé (adaptée de (G.-Lamarre et al., 2017)) et (b) moule à spirale d'Archimède

### 3.3 Simulation numérique et validation expérimentale

Le logiciel Autodesk Moldflow Synergy a été utilisé dans ce projet pour effectuer les simulations numériques des mélanges à base de titane et d'acier inoxydable. Ce logiciel, au départ développé pour l'industrie de l'injection de plastiques, a été utilisé récemment pour la simulation du moulage par injection des poudres. Tel que présenté dans la revue de littérature, les recherches ont été principalement réalisées en HPIM, mais quelques-unes ont confirmées le potentiel de ce logiciel pour le procédé LPIM. Ce logiciel est intéressant pour sa flexibilité dans l'implémentation des caractéristiques des matériaux et permet d'obtenir beaucoup d'information par rapport au front de solidification, à la concentration volumique de poudre ou encore aux défauts de moulage. Tel que mentionné plus haut, les mélanges utilisés dans ce projet ont été caractérisés en termes de propriétés rhéologiques et thermiques, puis implémentés dans le modèle numérique. Suite à la résolution du modèle, les résultats ont été validés à l'aide d'injection à l'échelle réelle à l'aide de moules de forme simple et complexe.

### 3.3.1 Implémentation des lois de matériaux et des équations constitutives de viscosité dans le modèle numérique

Afin de simuler précisément le comportement du mélange lors de l'injection, de nombreux paramètres relatifs au mélange, au moule et au procédé doivent être introduit dans le modèle numérique. Pour le mélange, les propriétés comme la densité, la température de fusion, la concentration volumique de poudre et le diamètre des particules sont entrés dans le logiciel comme des scalaires. Pour leurs parts, la conductivité thermique et la chaleur spécifiques des mélanges sont introduits sous forme matricielle puisque ces paramètres évoluent selon la température. La viscosité des mélanges a, quant à elle, été introduite en utilisant différents modèles rhéologiques (matricielle, Cross-WLF et 2<sup>e</sup> ordre) qui sont décrit plus bas Les paramètres liés au procédé tel que les températures des mélanges, la température des moules ou le contrôle de l'injection (débit volumique constant dans ce projet) ont également été insérés dans le modèle sous forme de scalaire.

Afin de capturer le comportement rhéofluidifiant et la sensibilité à la température des mélanges utilisé en LPIM, Autodesk Moldflow Insight propose trois modèles de viscosité différents. Lorsque la viscosité d'un mélange reste relativement constante à faible taux de cisaillement et qu'une perte significative de la viscosité est présente à moyen et haut taux de cisaillement, le modèle de Cross-WLF est généralement utilisé. Les équations suivantes présentent ce modèle :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (3.2)$$

où la viscosité de référence  $\eta_0$  est donné par :

$$\eta_0 = C \exp \left[ \frac{-[A(T_k - D)]}{[B + (T_k - D)]} \right] \quad (3.3)$$

où  $\eta$  est la viscosité du mélange à l'état fondu,  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement,  $T_k$  est la température absolue et tous les autres paramètres tel que l'indice de loi de puissance  $n$ , le taux



de cisaillement critique rhéofluidifiant  $\tau^*$  et  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , et  $D$  sont des coefficients ajustés à la courbe du modèle Cross-WLF. Le modèle de 2<sup>e</sup> ordre présenté à l'équation (3.4), quant à lui, est plutôt utilisé quand la viscosité décroît rapidement à faible taux de cisaillement et qu'un plateau quasi Newtonien est observé à haut taux de cisaillement.

$$\ln \eta = E + F \ln \dot{\gamma} + G T_c + H (\ln \dot{\gamma})^2 + I \ln \dot{\gamma} + J T_c^2 \quad (3.4)$$

où  $\eta$  and  $\dot{\gamma}$  sont des paramètres rhéologiques décrits ci-haut,  $T_c$  est la température correspondante relative en Celsius, et  $E, F, G, H, I$  et  $J$  sont des coefficients ajustés à la courbe du modèle de deuxième ordre. Pour les modèles Cross-WLF et de deuxième ordre, tous les coefficients ont été calculés avec l'outil *Curve Fitting Toolbox* de Matlab et leurs valeurs sont présentées aux chapitre 4 et 5. Finalement, le modèle matriciel correspond quant à lui à l'insertion direct des données expérimentales de viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le logiciel. Bien que ce modèle soit rarement utilisé dans la littérature, il permet de représenter des profils de viscosité à plateaux multiples.

L'analyse du modèle numérique post-simulation permet de tirer de nombreuses informations quant au comportement du mélange lors de son entrée et de sa solidification dans la cavité. Dans ce projet, un des paramètres analysés a été la longueur injectée dans la cavité d'un moule rectangulaire simple. Pour un moule de géométrie plus complexe, le front de matière et la dynamique de remplissage et de solidification ont été étudiés. Aussi, le modèle numérique a été utilisé afin de simuler la pression d'injection et le taux de cisaillement à différents endroits dans le moule. Notons que ces deux paramètres sont difficiles (pression) ou simplement impossibles (taux de cisaillement) à obtenir expérimentalement.

### 3.3.2 Validation des résultats de simulations numériques

L'étape de validation expérimentale des résultats numériques a été réalisée à l'aide de la même presse présentée à la section 1.4.2. Pour la validation de la longueur injectée et des pressions d'injections dans une géométrie simple, un moule d'une barre rectangulaire a été utilisé tel

qu'illustré à la Figure 3.10a. Un capteur de pression de la série 25Y d'Omni Instruments (Royaume-Uni) a été utilisé pour mesurer expérimentalement la pression à l'entrée du moule. Pour la dynamique de solidification dans une pièce de géométrie complexe, le moule présenté à la Figure 3.10c a été utilisé. Pour les deux moules, la température de surface a été déterminée avec des bandes de mesures de température autocollantes tel que visible sur la Figure 3.10b&d. En connaissant le volume de mélange correspondant à un certain temps d'injection, il est possible de produire des pièces réelles dans les mêmes conditions que la simulation et de comparer les résultats. Avant l'injection, le mélange est maintenu à une température de 90°C dans le réservoir où il est constamment brassé avant d'être versé dans le cylindre d'injection, qui est lui aussi à température constante de 90°C.

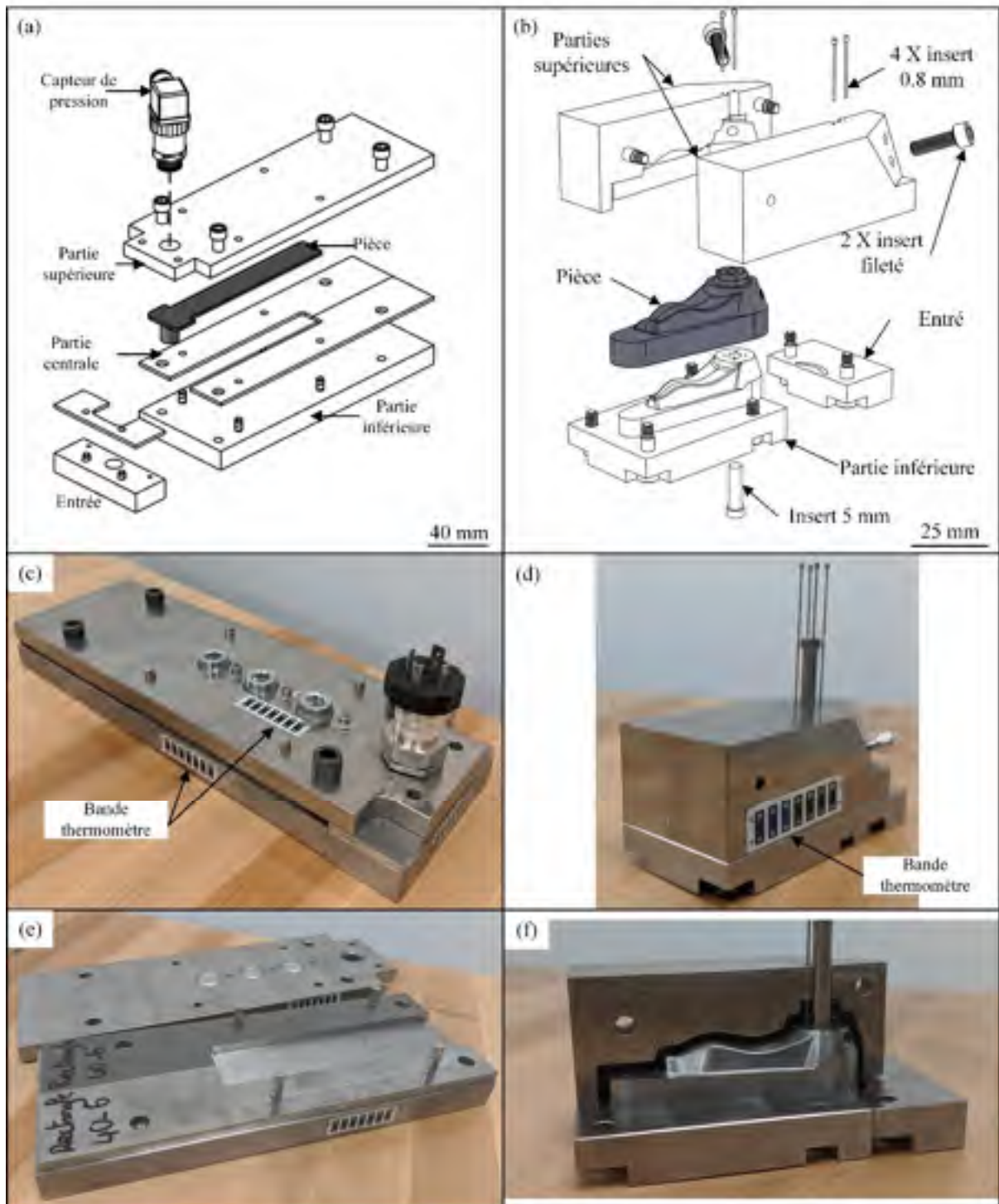


Figure 3.10 (a) vue explosée du moule de la géométrie simple, (b) emplacements des mesures de température sur le moule simple, (c) vue explosée du moule de la géométrie complexe, (d) emplacements des mesures de température sur le moule complexe, (e) vue intérieure du moule de géométrie simple et (f) vue intérieure du moule de géométrie complexe

### 3.4 Avant-propos des deux articles scientifiques présentés aux chapitres 4 et 5

Le chapitre 4 présente le premier article qui a été soumis dans la revue *Powder Metallurgy* éditée par Taylor & Francis (facteur d'impact de 0.66). L'objectif de cet article est de quantifier l'impact du choix du modèle rhéologique choisi lors de la simulation sur les résultats d'injection. Trois modèles rhéologiques ont été comparés pour deux mélanges de composition et de viscosité différentes. En ce sens, les résultats numériques ont été validés expérimentalement par des mesures de la longueur injectée et de la pression à l'entrée du moule. Ma contribution dans cet article a été de rédiger l'article et contribuer aux essais expérimentaux. Le coauteurs Mohamed Azzouni a produits plusieurs essais d'injection et de mesure de pression en plus de réaliser les simulations numériques. Les coauteurs Oussema Ghanmi et Sarthak Kapoor ont contribués à développer la procédure d'obtention des coefficients des différents modèles de viscosité. Le coauteur Vincent Demers, directeur de mon mémoire, a supervisé les différentes étapes et offert son soutien lors de la rédaction. Cet article a permis de sélectionner le modèle rhéologique qui sera utilisé dans les simulations du second article.

Le chapitre 5 présente le second article scientifique qui a été soumis dans *Powder Technology* édité par Elsevier (facteur d'impact de 4.14). Cet article porte sur l'impact des différents constituants polymériques et du chargement solide de poudres sur la moulabilité des mélanges à base de titane pour le moulage par injection à basse pression. Ma contribution dans cet article a été de faire tous les essais expérimentaux, la majorité des simulations numériques et de rédiger l'article. Le coauteur Mohamed Azzouni a participé à l'élaboration du modèle numérique de simulation. Le dernier coauteur, soit mon directeur de mémoire, m'a supporté tout au long de la rédaction de cet article, particulièrement au niveau de la structure et de l'analyse des données.

## CHAPITRE 4

### ARTICLE #1: IMPACT OF RHEOLOGICAL MODEL ON NUMERICAL SIMULATION OF LOW-PRESSURE POWDER INJECTION MOLDING

Raphaël Côté<sup>a</sup>, Mohamed Azzouni<sup>a</sup>, Oussema Ghanmi<sup>a</sup>, Sarthak Kapoor<sup>b</sup> et Vincent Demers<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Département de Génie de la construction, École de Technologie Supérieure, 1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

<sup>b</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology, Warangal, 506004, TS, India

Article soumis pour publication, juin 2020

#### 4.1 Abstract

Numerical simulation is an effective tool for predicting the behavior of powder-binder mixtures during mold filling and anticipating molding defects. In this study, the impact of three rheological models (Cross-WLF, second-order and matrix) on the accuracy of the simulated flow pattern was studied. Two different powders (one stainless steel powder and one titanium powder) were combined with a wax-based binder system to formulate two different feedstocks. Rheological profiles were characterized using a rotational rheometer from which the parameters of different rheological models were extracted and then implemented in an Autodesk Moldflow package. Mold filling patterns into a rectangular shape mold cavity was simulated using three rheological models, and then validated using real-scale injections. Depending on the feedstock rheological behavior, second-order and Cross-WLF models are not always well-adapted to describe the shear thinning behavior and to predict the mixture viscosity over the entire shear rate range of such low-viscosity feedstocks. Because injections were performed at constant volumetric flow, all the rheological models were successfully used to predict the injected length with a relative error of less than 2%. However, the simulated pressure through the mold cavity was only accurately simulated using the second-order or

matrix models since these viscosity models were able to adequately capture the feedstock behavior in the shear rate range representing the injections.

**Keywords:** Numerical simulation, Rheological models, Metal injection molding, Mold filling, Feedstock, Viscosity

## 4.2 Introduction

Powder injection molding (PIM) is a manufacturing process involving four main stages (mixing, injection, debinding, and sintering), and that is used for the mass production of near net-shape, precise, and complex-shape ceramic or metallic parts (D Heaney, 2012). This manufacturing technology is divided into two branches, based on the viscosity of the feedstock employed. High-viscosity feedstocks (e.g.,  $> 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) generally require an injection pressure ranging from 50 to 200 MPa provided by the conventional high-pressure powder injection molding (HPIM) approach. By using low-viscosity feedstocks (e.g.,  $< 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), the low-pressure powder injection molding (LPIM) approach can be used to achieve higher moldability at pressures generally lower than 1 MPa. The feedstock moldability is directly linked to its rheological properties, while the latter are governed by the binder system, powder characteristics (shape, size, and surface roughness), and process parameters (temperature, pressure, filling rate, and shear deformation rate) (Keshavarz Panahi, Mianajiy, Miandoabchi, & Hussaini Fareed, 2013; Oh, Lee, & Park, 2017; M. R. Raza, A. B. Sulong, N. Muhamad, M. N. Akhtar, & J. Rajabi, 2015). Although the influence of these parameters on the injection capacity can be assessed experimentally (through the moldability index, using real-scale injections, etc.), numerical simulation provides an alternative which optimizes the injection stage of the process (Binet et al., 2005). For metallic-based feedstocks, the simulation of the filling stage has successfully been realized mainly for high-viscosity powder-binder mixtures used in HPIM.

Over the past 20 years, mold filling simulations of high-viscosity feedstocks have successfully been performed using various software packages, including PIMsolver, ProCAST, FLUENT,

C-Mold, and Moldflow. Following an experimental characterization of the feedstocks, thermal, physical, and rheological constitutive equations (e.g., Carreau-Yasuda, power law, or Cross-WLF (Bilovol et al., 2006; Kate, Enneti, Onbattuvelli, & Atre, 2013; Z. S. Zheng & Qu, 2006)) are implemented in these packages to obtain several physical quantities, such as the filling pattern (Z.-x. Zheng, Xia, Zhou, & Zhu, 2008), the melt front velocity (Bilovol et al., 2003), the filling times (Dongguo et al., 2018), segregation (S. Feng et al., 2019), and the pressure (S. Ahn, Chung, Atre, Park, & German, 2008) through the mold cavity. More recently, the Moldflow Synergy package was used to optimize the injection parameters of ceramic-based low-viscosity feedstocks, including for controlling the temperature (Sardarian et al., 2017a), the filling time (M. Zhang & Lin, 2007), the pressure (Sardarian et al., 2017b), and the jetting phenomenon (Sardarian, Mirzaee, & Habibolahzadeh, 2017c). Although the potential to predict the flow behavior of HPIM and LPIM feedstocks has been demonstrated, the influence of the rheological constitutive equations used to describe metallic-based LPIM feedstocks in simulation results have not been clearly established in the literature. Therefore, the aim of this study is to investigate the impact of a rheological model on the simulated moldability of metallic-based LPIM feedstocks.

### **4.3 Methodology**

#### **4.3.1 Material, feedstock formulation, and characterization**

Two feedstocks were formulated from a wax-based binder and two different metallic powders. Water-atomized 17-4PH stainless steel powder (Figure 4.1a) with a typical near-spherical or ligament shape and a nominal particle size of 12  $\mu\text{m}$  was provided by Epson Atmix Corporation (Japan), while plasma-atomized Ti-6Al-4V powder (Figure 4.1b) with a spherical shape and a nominal particle size of 15  $\mu\text{m}$  was provided by AP&C (Boisbriand, Canada). A scanning electron microscope (Hitachi 3600, secondary electrons detector) was used to assess the particle shape of the dry powder. The particle size distributions for these two powder lots were measured using an LS 13320 Beckman Coulter laser diffraction particle analyzer. The frequency curve and cumulative particle size distribution are plotted in Figure 4.1c, while the powder characteristics are reported in Tableau 4-1.

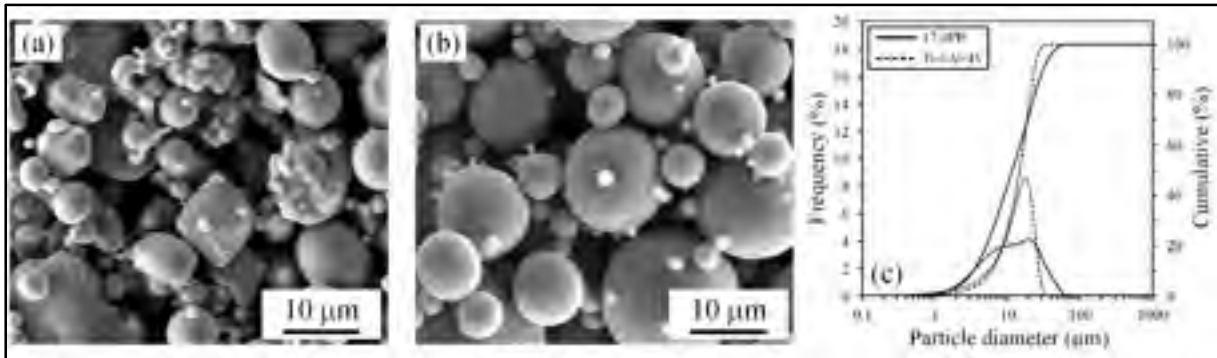


Figure 4.1 SEM micrographs of (a) 17-4PH powder, (b) Ti-6Al-4V powder, and (c) particle size distribution (frequency and cumulative)

Each powder was combined with the molten binders as reported in Tableau 4-2. The binder was formulated from paraffin wax used as the main carrier, and three other additives, namely stearic acid, ethylene-vinyl acetate, and carnauba wax, were selected as the surfactant, thickening, and shrinking agents respectively (H. Feng, Wei, & Zhipeng, 2016; Lin et al., 2017; Rei et al., 2002; T. Standring, S. Blackburn, & P. Wilson, 2016). These polymeric constituents were selected due to their extensive use in LPIM (Goncalves, 2001). The specific formulations using two different solid loadings were developed to produce two feedstocks exhibiting different viscosity profiles.



Tableau 4-1 Melting points and density of feedstock constituents

Constituents	Melting point (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Supplier
17-4 PH powder (D <sub>10</sub> : 3.4 μm, D <sub>50</sub> : 11.8 μm, D <sub>90</sub> : 31.3 μm)	> 1404	7.78	Epson Atmix Corp.
Ti-6Al-4V powder (D <sub>10</sub> : 5.6 μm, D <sub>50</sub> : 14.9 μm, D <sub>90</sub> : 23.9 μm)	> 1604	4.43	AP&C
Paraffin wax (PW)	59.0	0.9	Sigma-Aldrich
Carnauba (CW)	84.5	1.0	Sigma-Aldrich
Stearic acid (SA)	75.0	0.9	Sigma-Aldrich
Ethylene vinyl acetate (EVA)	49.0	1.0	Sigma-Aldrich

Tableau 4-2 Volume fractions of powder and polymers used for feedstock formulations

Feedstock identification (Powder)	Vol. %				
	Powder	Paraffin wax	Stearic acid	Ethylene vinyl acetate	Carnauba wax
Feedstock #1 (17-4PH)	60	30	2	1	7
Feedstock #2 (Ti-6Al-4V)	63	33	1	3	-

The feedstock properties were characterized using melt rheology, calorimetry, and thermal conductivity to build the constitutive equations implemented in the numerical model for simulating the mold filling stage. The melt rheology of the feedstock was characterized using an Anton Paar MCR 302 rotational rheometer with a measuring cylinder and cup configuration (CC-17) placed into a temperature-controlled measuring system (C-PTD 200). Molten feedstock was poured into the rheometer and then tested at shear rates ranging from 0.5 to 3500 s<sup>-1</sup> at 80, 90, and 100 °C (measurements were done at three different temperatures for calculation of the rheological models, but only the result at 90 °C was presented in this work). For DSC testing, feedstock or single-binder specimens with a mass of about 10 mg were

encapsulated in standard aluminum hermetic pans and tested over temperatures ranging from 20 to 120 °C, using a heating rate of 10 °C/min under dry nitrogen gas flow of 50 ml/min. The evolution of the specific heat according to temperature was obtained using the standard ASTM-E1269 test method (ASTM, 2018). The thermal conductivity of the feedstock was measured using a Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS P670) with a Thermal Transport Option (TTO), according to the test method described in (Borup et al., 2015). A disk-shaped sample (Ø5 mm and 3 mm thick) was installed in the TTO tool operating in high vacuum to receive a thermal pulse, and finally, to measure the thermal conductivity over a 0 to 120 °C temperature range.

#### **4.3.2 Numerical simulation and experimental validation**

Numerical simulations were performed using Moldflow Synergy 2019 (Autodesk Inc.). The rectangular mold cavity illustrated in Figure 4.2a was used to produce the rectangular part presented in Figure 4.2b, which was meshed using 3D tetrahedral elements containing 1,885,783 elements with an edge length of 0.5 mm (Figure 4.2c). Numerical simulation results obtained with the two feedstocks, reported in Tableau 4-2, were validated using real-scale injections into the rectangular steel mold cavity (Figure 4.2a), where the pressure at the top of the gate was recorded by a series 25Y piezoresistive low-pressure sensor provided by Omni Instruments. All feedstocks were heated up to 90 °C, blended using a planetary mixer at 10 rpm for 30 minutes under vacuum, and then injected into the mold cavities using the laboratory injection press described in (Simon G. Lamarre, Vincent Demers, & Jean-Francois Chatelain, 2017) to produce different short shot conditions. The injection parameters used for both numerical simulations and the real-scale injections are reported in Tableau 4-3.

Tableau 4-3 Injection parameters (numerical simulations and real-scale injections)

Mold temperature (°C)	40
Feedstock temperature (°C)	90
Piston speed (mm/s)	11.8
Volume flow rate (cm <sup>3</sup> /s)	2.3
Location of the pressure sensor	At the top of the gate

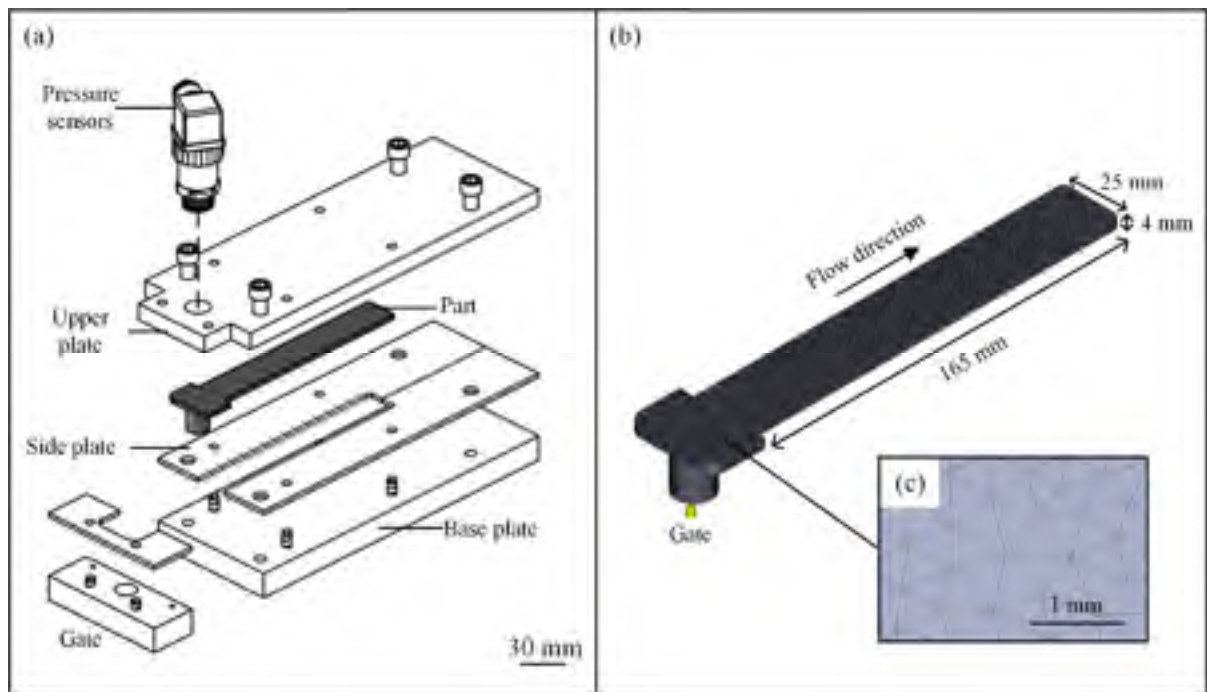


Figure 4.2 (a) Exploded view of the rectangular mold showing the location of the pressure sensor at the top of the gate, (b) rectangular green part with the superimposed tetrahedral finite element mesh, and (c) zoom-in of the part illustrating the mesh

## 4.4 Results

### 4.4.1 Feedstock properties and rheological models

The specific heat ( $C_p$ ), thermal conductivity ( $k$ ), and viscosity profiles of the two feedstocks are presented in Figure 4.3. The thermal properties presented in Figure 4.3a-b were implemented in Moldflow Synergy as a material law matrix, while the melting point ( $T_m$ ) determined from the last peak observed in Figure 4.3a was implemented in the model as a scalar for the melt temperature. The viscosity profiles presented in Figure 4.3c-d confirm that the two feedstocks exhibit a shear thinning behavior, where the viscosity decreases as the shear rates increase. This shear thinning behavior is generally explained by a particle or binder molecule orientation and ordering with flow (D Heaney, 2012). However, the general shape of these two viscosity profiles is quite different, especially at low shear rates. For the stainless steel-based feedstock (Figure 4.3c), the viscosity profile is characterized by a first near-Newtonian plateau observed at low shear deformation rates between 0.5 and 2 s<sup>-1</sup> (zone I), followed by a clear shear thinning behavior between 2 and ~400 s<sup>-1</sup> (zone II), and a second near-Newtonian plateau observed at high shear rates for values > 400 s<sup>-1</sup> (zone III). For the titanium-based feedstock (Ti-6Al-4V), no Newtonian plateau is observed at low shear rates, and a clear shear thinning behavior is observed between 0.5 and ~70 s<sup>-1</sup> (zone A), followed by a near-Newtonian plateau at high shear rates for values > 70 s<sup>-1</sup> (zone B), where the viscosity remains fairly constant for any further increase in shear rate.

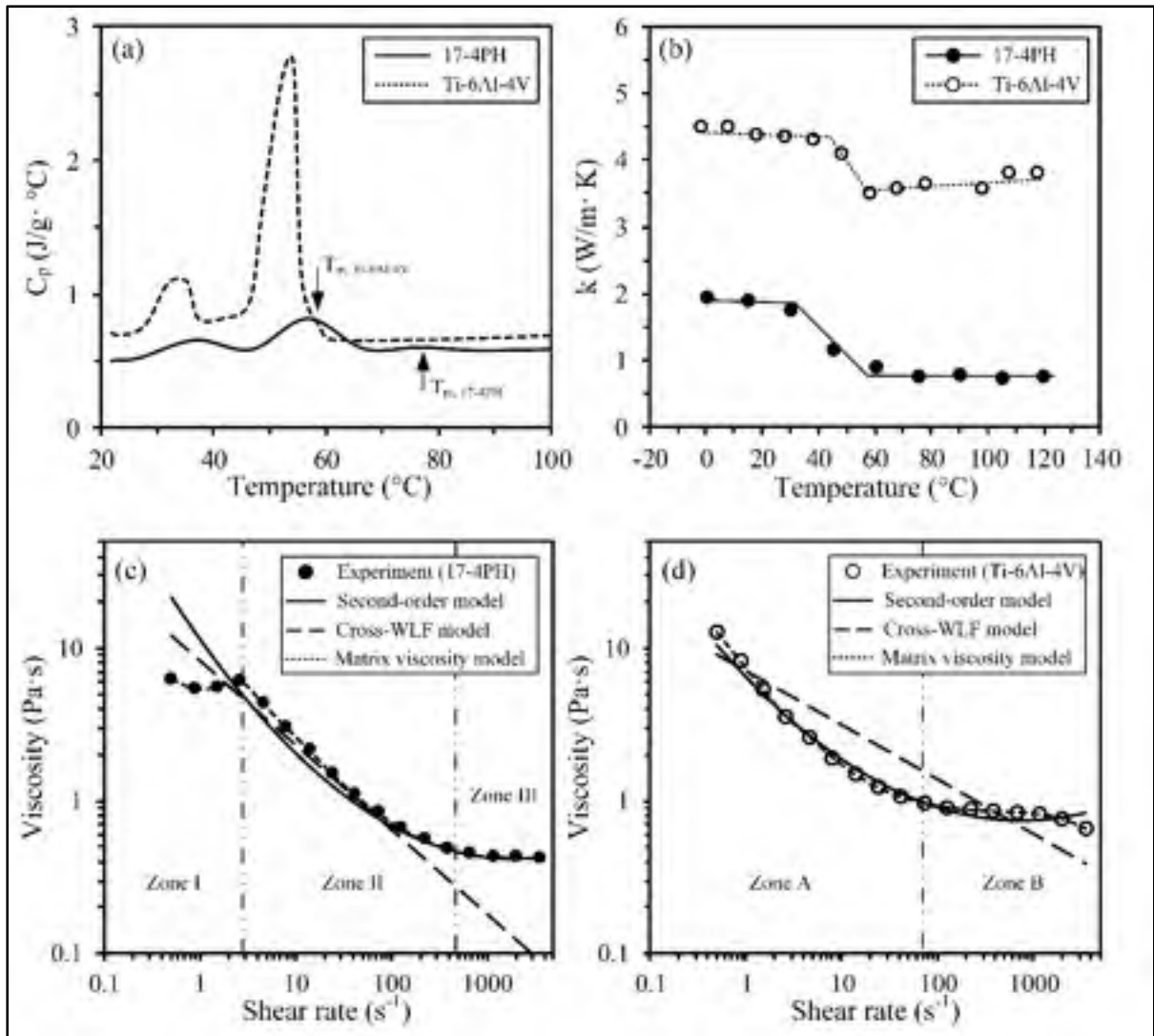


Figure 4.3 Thermal and rheological properties of feedstocks: (a) specific heat, (b) thermal conductivity, and (c-d) viscosity profiles with superimposed rheological models

To capture the shear thinning behavior illustrated in Figure 4.3c-d, the Moldflow Synergy package proposes three rheological models, including the Cross-WLF model, the second-order model, and the matrix viscosity model. The Cross-WLF model described in Eq. (4.1) and (4.2) is generally used when the viscosity remains constant at low shear rates and shows a significant decrease at medium and high shear rates.

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (4.1)$$

where  $\eta_0$  is the zero-shear viscosity described by:

$$\eta_0 = C \exp \left[ \frac{-[A(T_k - D)]}{[B + (T_k - D)]} \right] \quad (4.2)$$

and where  $\eta$  is the feedstock viscosity in molten state,  $\dot{\gamma}$  is the shear deformation rate,  $T_k$  is the absolute temperature, and all parameters, such as the power law index  $n$ , the critical shear stress at the transition to shear thinning  $\tau^*$ , and  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , and  $D$  are data-fitted coefficients of the Cross-WLF model. The second-order model given by Eq. (4.3) is generally used when the viscosity quickly decreases at low shear rates and shows a Newtonian plateau at high shear rates.

$$\ln \eta = E + F \ln \dot{\gamma} + G T_c + H (\ln \dot{\gamma})^2 + I \ln \dot{\gamma} + J T_c^2 \quad (4.3)$$

where  $\eta$  and  $\dot{\gamma}$  are described above,  $T_c$  is the corresponding relative temperature in Celsius, and  $E$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $H$ ,  $I$ , and  $J$  are data-fitted coefficients of the second-order model. The experimental viscosity profiles obtained at 90 °C (Figure 4.3c-d) were fitted into these two rheological models using a curve-fitting Matlab program to obtain all curve fitting coefficients, which were then reported in Tableau 4-4, along with other physical quantities. The matrix viscosity model can be used when viscosity profiles exhibit multi-plateau curves, but, in fact, is rarely used in the literature to describe viscosity profiles of MIM feedstocks. In the present study, this third viscosity model was used in Moldflow to describe the experimental data presented in Figure 4.3c-d using a matrix form.

Tableau 4-4 Rheological model input data and physical properties of feedstocks

	<b>Feedstock #1 (17-4PH)</b>	<b>Feedstock #2 (Ti-6Al-4V)</b>
$n$	0.4464	0.6402
$\tau^*$ (Pa)	0.046930	0.005856
$A$	12.90	14.37
$B$ (K)	61.18	53.38
$C$ (Pa·s)	9.937 E6	9.65 E6
$D$ (K)	276.7	237.1
$E$	5.794	4.448
$F$	-0.7673	-0.5180
$G$	-0.05995	-0.03968
$H$	0.05843	0.04946
$I$	-0.001258	-0.001512
$J$	0.0002522	0.0001228
$T_m$ (°C)	77.5	58.5
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.03	3.12
$C_P$	see Figure 4.3a	see Figure 4.3a
$k$	see Figure 4.3b	see Figure 4.3b

#### 4.4.2 Impact of rheological models on injected length and pressure

##### 4.4.2.1 Injected length

Typical experimental and numerical short shot results are presented in Figure 4.4 for the two feedstocks. These short shot conditions represent different injections voluntarily interrupted at the 25, 50, and 75% filling stages (i.e., the injection is interrupted after 5.3, 7.2 or 9.2 s). In

general, the flow pattern and the location of the melt front predicted by the three rheological models at different filling stages were in good agreement with the experimental observations, and this, regardless of the viscosity model implemented in Moldflow. Although this result appears peculiar, the simulated volume (and thus, the injected length) at a given filling stage is expected to be constant irrespective of the feedstock viscosity (and thus, irrespective of the rheological model implemented in Moldflow) because the injections were performed at constant volumetric flow. In other words, the flow within the mold cavity was controlled by the injection press instead of the feedstock properties, with a relative difference in injected length as low as 2% between the simulated and experimental results. Using this injection approach, it is therefore expected that the feedstock viscosity, and thus the ability to describe it properly in Moldflow, will have a direct impact on the injection pressure instead of on the length injected.



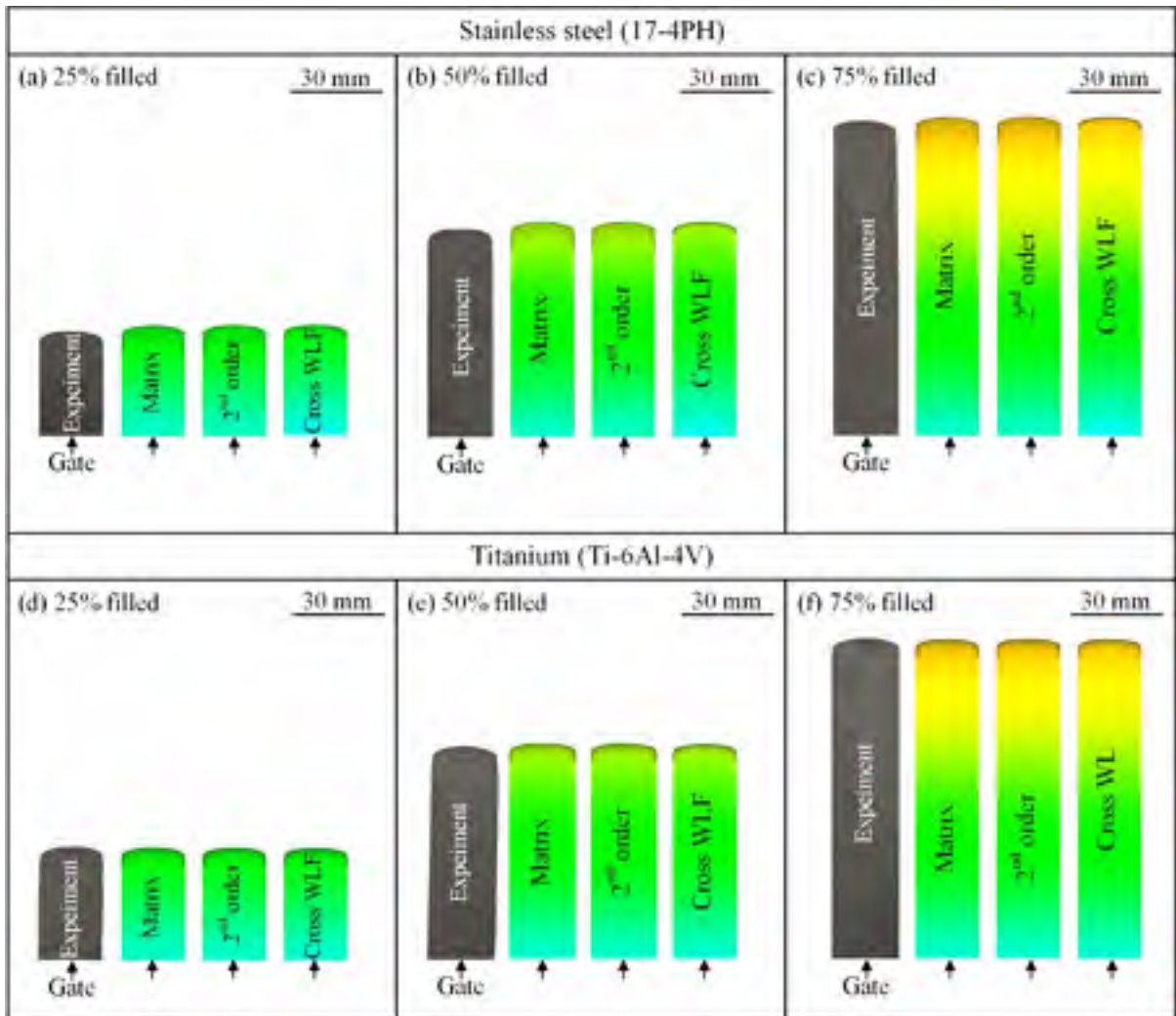


Figure 4.4 Comparison of the shape aspect of the simulated and injected parts at different filling stages for the (a-c) 17-4PH feedstock, and (d) Ti-6Al-4V feedstock

#### 4.4.2.2 Injection pressure and shear rate

Typical simulated pressures and shear rates developed through the mold cavity at the 75% filling stage are illustrated in Figure 4.5a-d for the two feedstocks. At a given filling stage, the shear rate experienced by the feedstock (Figure 4.5a & c) is virtually reported in the viscosity profile to extract the associated viscosity and then simulate the injection pressure through the cavity at that particular instance. Since the three rheological models presented in Figure 4.3c-d return different viscosity responses, the simulated pressures shown in Figure 4.5b & d also

vary with respect to the viscosity model used in Moldflow. For the stainless steel-based feedstock, the pressure patterns observed in Figure 4.5b are similar since the viscosity values assessed by the three models are similar in the shear rate range representing the injection (identified as zone II in Figure 4.3c). However, for the titanium-based feedstock, the higher viscosity values predicted by the Cross-WLF model in the shear rate range corresponding to a typical injection (see zone I in Figure 4.3d) results in a simulated pressure higher than that given by the other viscosity models presented in Figure 4.5d. To validate this, the pressure was experimentally measured at the top of the gate (as illustrated in Figure 4.2a, and where the sensor location is also indicated in Figure 4.5b & d) over the entire mold filling stage, and then used to validate the numerical simulation predictions in Figure 4.5e-f. As expected, the simulated and experimental pressure values increase as the filling stage increases. During the gate filling (e.g., in the filling stage varying from 0 to 35% in Figure 4.5e-f), the pressure remains at zero because no feedstock is in contact with the sensor. The evolution of the shear rate according to the filling stage superimposed in Figure 4.5e-f also confirms that the feedstock is not really constrained within the mold with a very low shear rate of around  $25 \text{ s}^{-1}$ . As the melt front reaches the surface of the sensor (e.g., for the filling stage higher than 35%), the feedstock fills the gate completely, becomes constrained, and the pressure starts to increase to overcome the internal friction experienced by the molten feedstock up to mold filling completion. During the part filling, the shear rate experienced by the two feedstocks varies from 75 to  $200 \text{ s}^{-1}$ . In general, the simulated pressure profiles obtained for the stainless steel-based feedstock are in good agreement with experiments over the entire mold filling range, with a relative error below 15%. In fact, this high accuracy is explained by the ability of the three models to correctly describe the feedstock viscosity in the shear range representing the injection stage. Indeed, and although the Cross-WLF, as well as second-order models overestimate the viscosity at low shear rate when a near-Newtonian plateau exists (relative error up to 101% in zone I illustrated Figure 4.3c), the three viscosity models accurately capture the viscosity in the shear rate varying from 25 to 200, with a relative error of less than 13%. For the titanium-based feedstock, the pressure within the mold cavity was only captured correctly by the second-order and matrix models, with a relative error below 22% over most of the mold filling stage, except at the end of the mold filling, where this value reached 55%.

This overestimation in the simulated pressure of about 10 kPa can be attributed to an internal air overpressure due to the absence of mold venting in the Moldflow PIM package, which in fact, does not perfectly represent the experimental conditions. Similarly to the previous feedstock, the ability of the second-order and matrix models to correctly predict the pressure over most of the mold filling stage is explained by the capability of the viscosity models to accurately capture the viscosity of the titanium-based feedstock in the shear range representing the injection stage (i.e., as illustrated in Figure 4.3d, with a relative error of less than 1%). Due to the poor ability of the Cross-WLF model to correctly describe the viscosity of the titanium-based feedstock, the pressure values predicted with it showed a pressure profile diverging from the experimental values (Figure 4.5f), and reaching a relative error of up to 19% at the end of the mold filling.

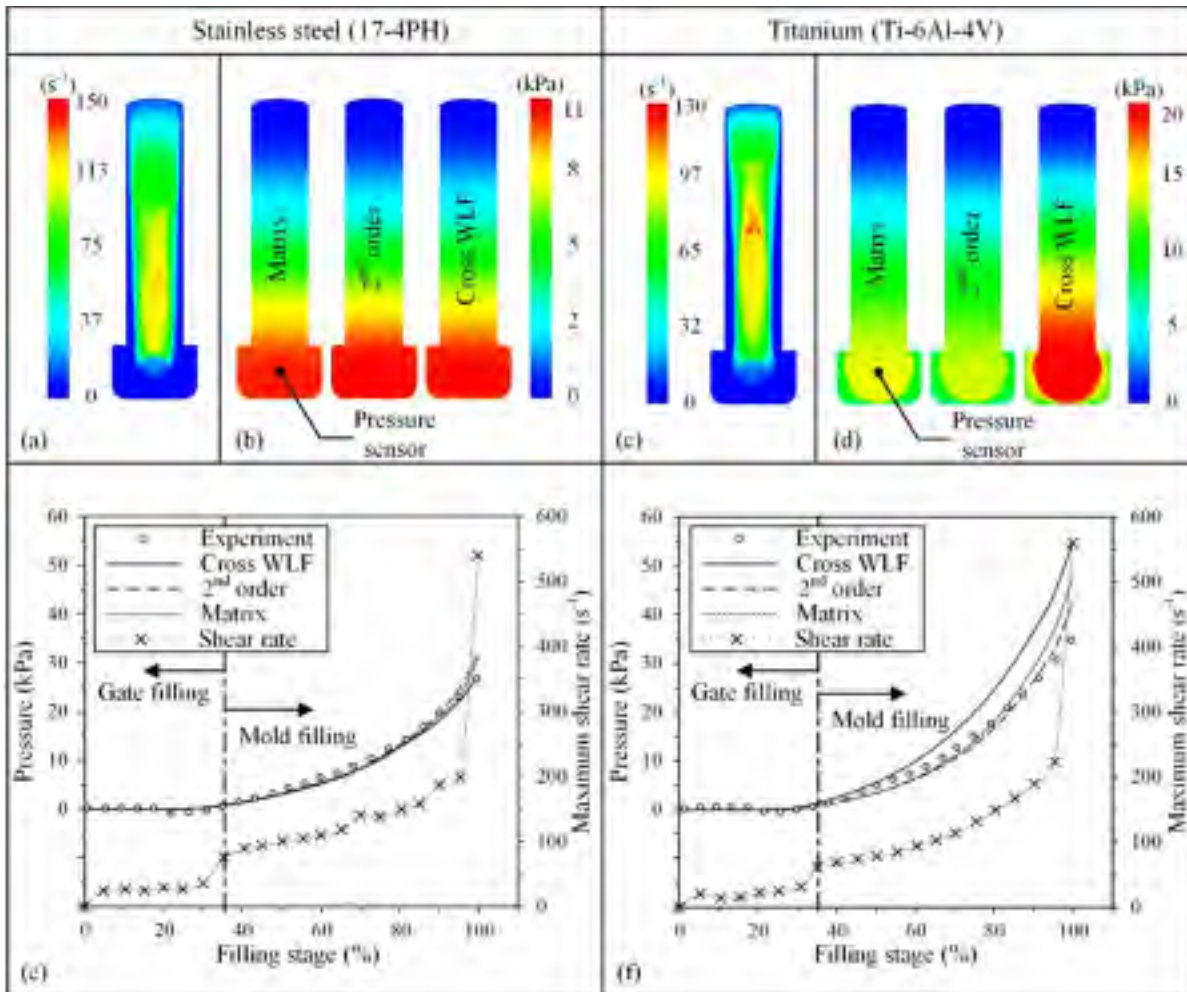


Figure 4.5 Injection pressure and shear rate during injections (a-b) typical simulation results for shear and pressure at 75% filled, and comparison of experimental and simulated pressures profiles at different filling stages for (c) 17-4PH feedstock, and (d) Ti-6Al-4V feedstock

#### 4.5 Conclusion

The effect of three different viscosity models (Cross-WLF, second-order, and matrix) on the capacity to simulate the injection stage of metallic-based LPIM feedstocks was studied. Two different feedstocks (one stainless steel-based and one titanium-based) were formulated and characterized to obtain their melting point, thermal conductivity, and specific heat capacity, which were finally implemented in Autodesk Moldflow Synergy 2019 as material laws. The injected length, as well as injection pressure within a rectangular mold cavity, were obtained

by numerical simulation and validated using real-scale injections. The conclusions are summarized as follows:

- Since the injection stage was experimentally and numerically performed using a constant volumetric flow in a constant cross-section mold cavity, the mold filling results confirm that the rheological model that was used for simulations has no influence on the injected lengths because the flow within the mold cavity is controlled by the injection press instead of the feedstock properties. However, the selection of rheological model impacted the simulated injection pressures.
- All the viscosity models were able to correctly capture the general shape of the viscosity profiles for the two feedstocks showing an increase in pressure as the filling stage increased. The simulated pressure profiles obtained for the stainless steel-based feedstock were in good agreement with experiments for the three viscosity models (i.e., relative error < 15%), but only for the second-order and matrix models for the titanium-based feedstock (i.e., relative error typically < 22%). Although the Cross-WLF and second-order models respectively overestimated or underestimated the viscosity at low and high shear rates, this unexpected high accuracy in numerical simulations was explained by the ability of the models to correctly describe the feedstock viscosity in the shear rate range representing the injection stage.
- Numerical simulation is a powerful tool for assessing physical quantities that are almost impossible to obtain experimentally, such as the shear deformation rates experienced by the feedstock, which can be then used to anticipate the effectivity range of a viscosity model, and are finally used to accurately simulate the pressure through the mold cavity.

#### **4.6 Acknowledgements**

This work was carried out with the financial support of the NSERC Graduate Scholarships-Master's Program, MITACS Globalink Graduate Fellowship and AeroCREATE Program in Competitive Manufacturing for the Aerospace Industry.



## CHAPITRE 5

### **ARTICLE #2: IMPACT OF BINDER CONSTITUENTS ON THE MOLDABILITY OF TITANIUM-BASED FEEDSTOCKS USED IN LOW-PRESSURE POWDER INJECTION MOLDING**

Raphaël Côté<sup>a</sup>, Mohamed Azzouni<sup>a</sup> et Vincent Demers<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Département de Génie de la construction, École de Technologie Supérieure, 1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article soumis pour publication, juillet 2020

#### **5.1 Abstract**

This work presents an experimental and numerical approach to study the impact of binder constituents and solid loading on spherical titanium powder-based feedstocks used in low-pressure powder injection molding. In this study, 35 different feedstocks were formulated with wax-based binder containing paraffin wax, stearic acid, ethylene vinyl-acetate and carnauba wax (used as the main carrier, surfactant, thickening and shrinking agents, respectively) with volume fraction of titanium powders. The viscosity profile of each feedstock were experimentally measured at different temperatures using a rotational rheometer to quantify the threshold proportions of each ingredient in binder systems. The binder which maximizes the moldability and demolding while minimizing the segregation is constituted of 1 vol. % of stearic acid, 1 vol. % of ethylene-vinyl acetate, 3 vol. % of carnauba wax, with paraffin wax making up the balance. With this specific binder, the impact of solid loading was studied using the pycnometer density and real-scale injection, and the maximum solid loading capable of producing intricate parts with minimal defects was found to be 64 vol. %. Finally, numerical simulations were carried out using Autodesk Moldflow Synergy 2019, along with experimental validation, to study the injection flow in an intricate mold cavity for low and high feedstock moldability (i.e., 64 and 60 vol. %, respectively). Results show that numerical simulations are

in good agreement with experimental values in predicting the melt front position during injection.

**Keywords:** Metal injection molding, Titanium powder, Binder, Feedstock, Mold filling, Viscosity, Numerical simulation

## 5.2 Introduction

Titanium alloys are materials exhibiting high specific strength, low density, high corrosion resistance, high mechanical properties, and good biocompatibility, and which are suitable for several industries, such as aerospace and transportation, as well as the medical and chemical fields (Sidambe, Figueroa, Hamilton, & Todd, 2012; Veiga et al., 2012). However, their extensive use in these industries for the mass production of intricate parts is still limited by their shaping difficulty (e.g., low machinability and forgeability) and high cost. During the last 30 years, these intrinsic limitations have led to the development of other manufacturing routes, such as powder injection molding (PIM), for the production of titanium components with high shape complexity at lower cost (Fang, 2010; R. M. German, 2010).

Titanium powder injection molding (Ti-PIM) is a near net-shape manufacturing process which exploits the outstanding abilities of plastic injection molding in terms of rapidly fabricating intricate parts, while benefiting from the impressive ability of powder metallurgy to shape a wide range of materials at low cost (Dehghan-Manshadi et al., 2017; R.M. German, 2013; Subai et al., 2019). Ti-PIM involves four main stages, consisting of 1) mixing titanium alloy powder with molten binder to obtain a feedstock, 2) injecting this molten feedstock into a mold cavity, 3) debinding green parts to completely remove the binder, and 4) sintering under different atmospheres to obtain a final dense titanium component (D. Heaney, 2012). This manufacturing technology is divided into two branches, according to the feedstock viscosity. High-viscosity feedstocks (e.g.,  $> 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) generally require an injection pressure ranging from 60 to 200 MPa, provided by the conventional high-pressure powder injection molding (HPIM) approach (González-Gutiérrez, Stringari, & Emri, 2012). By taking advantage of low-



viscosity feedstocks (e.g.,  $< 100$  Pa·s), the low-pressure powder injection molding (LPIM) approach can be used to achieve high moldability at pressures generally lower than 1 MPa (Demers, 2019). Over the past decades, Ti-PIM research and development efforts have mainly been oriented toward the debinding (including catalytic, solvent, or thermal debinding) (Gang Chen, Cao, Wen, & Edmonds, 2013; Vir dhian, Osada, Kang, Tsumori, & Miura, 2012) and sintering (Suleiman et al., 2013) stages, while feedstock formulations and their moldability have not been extensively detailed in the literature.

Similarly to other metallic-based feedstocks, the key characteristics of Ti-PIM binders are a good adhesion to titanium particles, a low melting point for injection molding, and no chemical reaction with titanium, especially during debinding and sintering operations (Scott Weil et al., 2006). Ti-PIM binders are generally constituted of a filler, a surfactant, and a backbone, which must be designed to minimize the oxygen and carbon affinity (Cao & Hayat, 2016). Specifically, binders used for Ti-PIM are mainly wax-based or water-soluble polymer-based, and formulated with powders using solid loadings typically varying from 60 to 70 vol. %, depending on the powder characteristics. These two binder families are recognized for their ability to enhance powder wettability, thus limiting macroscopic defects on green parts (Muhammad Rafi Raza, Abu Bakar Sulong, Norhamidi Muhamad, Majid Niaz Akhtar, & Javad Rajabi, 2015) and oxygen contamination during injection and post-injection processes (Sidambe, Figueroa, Hamilton, & Todd, 2011). Optimal solid loading for Ti-PIM feedstocks is generally 2-5% below the critical solid loading, which may go as high as 73 vol. % (Zakaria, Sulong, Muhamad, & Ramli, 2019). Adding a surfactant agent, such as stearic acid, peanut oil, or castor oil, to the main binder enhances metal-and-binder interaction by creating chemical adsorption at the powder surface, which reinforces the interaction force between the powder and the binder (Hayat, Wen, Li, & Cao, 2015; Y.-m. Li, Liu, Luo, & Yue, 2007). In Ti-HPIM, backbone components such as PE, PP, and PMMA are used to provide good processability and high green strength, but, on the other hand, they difficult to extract (G. Wen & Cao, 2012). Binder formulation in the process does not contain such backbone polymers, a fact that directly contributes to a decrease in the feedstock viscosity. Similarly to other metallic-based mixtures, the moldability of Ti-PIM feedstocks is governed by binder constituents (Demers et al., 2015),

solid loading (Lin et al., 2016), powder characteristics (Hausnerova, Mukund, & Sanetnik, 2017; Oh et al., 2017), and process parameters (Seokyoung Ahn et al., 2009; Panahi, Miyajiri, Miandoabchi, & Hosseini-Farid, 2013), all affecting the rheological properties of feedstocks (Dakskobler & Kosmač, 2009; Loebbecke, Knitter, & Haußelt, 2009). This molding capability can be experimentally assessed using the Weir moldability model initially developed to bypass long and expensive real-scale injection tests for polymers (Weir, 1963). This model combines three rheological parameters, consisting of the reference viscosity ( $\eta_0$ ), the shear rate sensitivity index ( $n$ ), and the activation energy for viscous flow ( $E$ ), all extracted from simple viscosity profiles obtained at different temperatures (Aggarwal, Park, & Smid, 2006; Aslam et al., 2016; Ghanbari et al., 2014; Gholami & Demers, 2018). Over the past decades, this approach has successfully been used to develop high-viscosity titanium-based feedstocks mainly for the HPIM process (Y. Li, Huang, & Qu, 1999; Park et al., 2009). However, the data provided by this simple model may not be enough to describe the complex flow behavior occurring in an intricate mold cavity, where numerical simulations or real-scale injections may be required. For titanium-based feedstocks, to the best of the authors' knowledge, the numerical simulation approach has received only limited attention in one article, where Lin et al. (Lin et al., 2018) concluded that filling simulation results show good agreement with experimental ones, demonstrating the accuracy of numerical simulations in predicting the flow behavior in the Ti-PIM process. Although the potential to predict the moldability of Ti-PIM feedstocks experimentally and numerically has been demonstrated (mainly for the HPIM process), the literature does not have any works examining the role of each binder constituent on the moldability performance of Ti-PIM feedstocks used in the LPIM process. The aim of this study is to investigate the effect of binders on the flow behavior of titanium-based feedstocks used in the LPIM process.

## **5.3 Methodology**

### **5.3.1 Feedstock formulation**

Plasma-atomized Ti-6Al-4V powder with a spherical shape and a nominal particle size of 18  $\mu\text{m}$  was provided by PyroGenesis Canada Inc. (Montreal, QC, Canada). A scanning electron

microscope (Hitachi 3600, secondary electron detector) was used to confirm the high sphericity of the powders, as illustrated in Figure 5.1a, while a laser diffraction particle sizing analyzer (Coulter LS13 320 Beckman) was used to quantify the particle size distribution shown in Figure 5.1b.

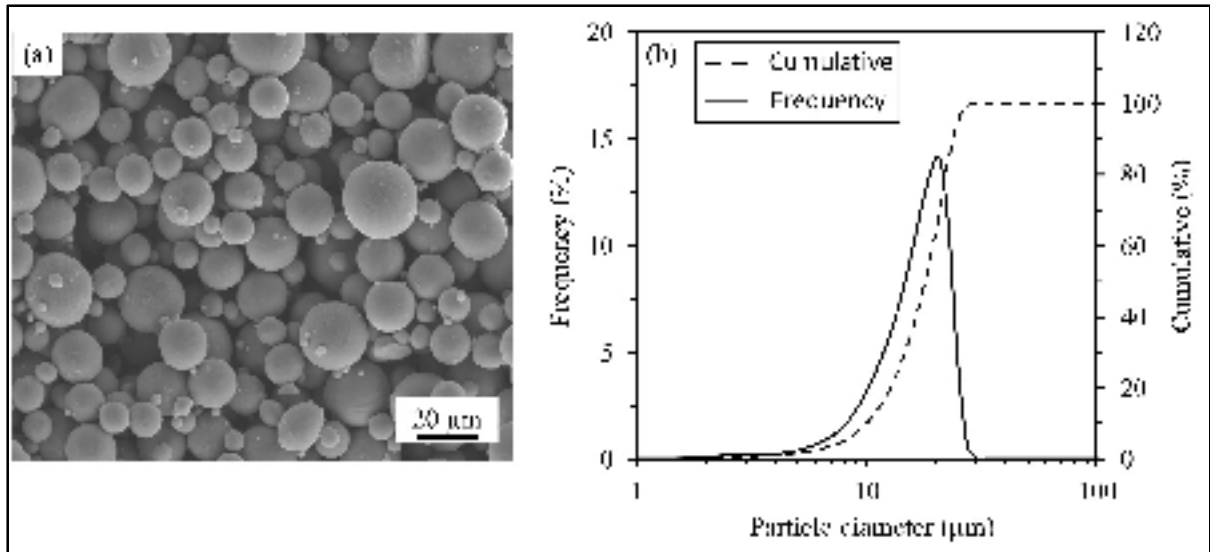


Figure 5.1 Ti-6Al-4V powder (a) SEM micrograph, and (b) particle size distribution showing D10, D50, and D90 at 10, 18, and 24 µm, respectively

Titanium powder was mixed with different wax-based binders using different solid loadings to formulate the 35 feedstocks reported in Tableau 5-1. The feedstocks are referenced by their powder and polymer volume fraction (vol. %) determined at room temperature. For example, feedstock #1 (66SL-33PW-1EVA) is a mixture containing titanium powder in a solid loading (SL) of 66 vol. % with 33 vol. % of paraffin wax (PW) and 1 vol. % of ethylene-vinyl acetate (EVA). During the development phase of the feedstock formulations (identified as phase #1 in Table 1), the solid loading was initially set at 66 vol. % of powder, while the binder constituents were systematically varied one at the time to determine their respective effects. Note that this solid loading represents a typical value for spherical powders used in Ti-LPIM (Jamaludin et al., 2014; Nor Hafiez et al., 2011).

The binder was formulated with paraffin wax (PW), stearic acid (SA), ethylene-vinyl acetate (EVA), and carnauba wax (CW) as they are generally used extensively in the LPIM process (Gonçalves, 2001). These constituents are used respectively as the main carrier, surfactant, thickening agent, and shrinking agent. PW was used as the main carrier binder for its low viscosity, constant rheological properties, and low cost (Lin et al., 2017; Guian Wen et al., 2013). Commonly used as a surfactant agent, SA was selected to increase the powder-binder interaction by creating a chemical adsorption at the interface, leading to a decrease in viscosity and a better feedstock homogeneity (Hu et al., 2016). EVA, which is generally used as a thickening agent, was used in small quantities to control the feedstock viscosity in order to minimize the segregation phenomenon occurring before or during the injection stage (Tom Standring et al., 2016). In the LPIM process, CW is generally used to increase the green strength and promote post-injection shrinkage, facilitating part demolding and handling after an injection (Rei et al., 2002).

Tableau 5-1 Volume fractions of the powder and polymers used for feedstock formulations

Phase	Feedstock #	Solid loading (vol. %)	Feedstock identification	Vol. %			
				Paraffin wax (PW)	Stearic acid (SA)	Ethylene vinyl acetate (EVA)	Carnauba wax (CW)
1	1	66	66SL-33.00PW-1EVA	33.00	0	1.00	0
	2		66SL-32.75PW-0.25SA-1EVA	32.75	0.25	1.00	0
	3		66SL-32.50PW-0.50SA-1EVA	32.50	0.50	1.00	0
	4		66SL-32.00PW-1.00SA-1EVA	32.00	1.00	1.00	0
	5		66SL-31.50PW-1.50SA-1EVA	31.50	1.50	1.00	0
	6		66SL-31.00PW-2.00SA-1EVA	31.00	2.00	1.00	0
	7		66SL-30.00PW-3.00SA-1EVA	30.00	3.00	1.00	0
	8		66SL-29.00PW-4.00SA-1EVA	29.00	4.00	1.00	0
	9		66SL-28.00PW-5.00SA-1EVA	28.00	5.00	1.00	0
2	10	66	66SL-33.00PW-1.00SA	33.00	1.00	0	0
	11		66SL-32.75PW-1.00SA-0.25EVA	32.75	1.00	0.25	0
	12		66SL-32.50PW-1.00SA-0.50EVA	32.50	1.00	0.50	0
	13		66SL-32.37PW-1.00SA-0.63EVA	32.37	1.00	0.63	0
	14		66SL-32.25PW-1.00SA-0.75EVA	32.25	1.00	0.75	0
	15		66SL-32.00PW-1.00SA-1.00EVA	32.00	1.00	1.00	0
	16		66SL-31.75PW-1.00SA-1.25EVA	31.75	1.00	1.25	0
	17		66SL-31.50PW-1.00SA-1.50EVA	31.50	1.00	1.50	0
	18		66SL-31.00PW-1.00SA-2.00EVA	31.00	1.00	2.00	0
	19		66SL-30.00PW-1.00SA-3.00EVA	30.00	1.00	3.00	0
	20		66SL-28.00PW-1.00SA-5.00EVA	28.00	1.00	5.00	0
	21	66SL-23.00PW-1.00SA-10.00EVA	23.00	1.00	10.00	0	
	22	60	60SL-39PW-1SA	39.00	1.00	0	0
	23		60SL-38PW-1SA-1EVA	38.00	1.00	1.00	0
24	60SL-37PW-1SA-2EVA		37.00	1.00	2.00	0	
25	36SL-36PW-1SA-3EVA	36.00	1.00	3.00	0		
3	26	66	66SL-31PW-1SA-1EVA-1CW	31.00	1.00	1.00	1.00
	27		66SL-29PW-1SA-1EVA-3CW	29.00	1.00	1.00	3.00
	28		66SL-27PW-1SA-1EVA-5CW	27.00	1.00	1.00	5.00
	29		66SL-25PW-1SA-1EVA-7CW	25.00	1.00	1.00	7.00
	30		66SL-22PW-1SA-1EVA-10CW	22.00	1.00	1.00	10.00
4	31	60	60SL-35PW-1SA-1EVA-1CW	35.00	1.00	1.00	3.00
	32	64	64SL-31PW-1SA-1EVA-1CW	31.00	1.00	1.00	3.00
	33	68	66SL-27PW-1SA-1EVA-1CW	27.00	1.00	1.00	3.00
	34	70	66SL-25PW-1SA-1EVA-1CW	25.00	1.00	1.00	3.00
	35	72	66SL-23PW-1SA-1EVA-1CW	23.00	1.00	1.00	3.00

### 5.3.2 Feedstock characterization

The density of the metallic powder, binder, and feedstock was measured using an AccuPyc II 1340 helium gas pycnometer according to the ASTM B923-16 standard (ASTM, 2016a), while

the melting point of each binder constituent was evaluated using a Perkin Elmer Pyris 1 DSC according to the ASTM D3418-15 standard (ASTM, 2016b). The powder and binder characteristics are reported in Tableau 5-2. The feedstock viscosity was measured using an Anton Paar MCR 302 rotational rheometer and a concentric-cylinder cell (CC-17) with a Peltier temperature-controlled measuring system (C-PTD 200) at temperatures ranging from 80 to 100°C and shear deformation rates ranging from 0.5 to 1000 s<sup>-1</sup>. These viscosity profiles were then used to calculate the moldability indexes in order to select one binder composition which was used to define two different feedstocks (high and low moldability) selected for numerical simulations and real-scale injections.

Tableau 5-2 Melting points and density of feedstock constituents

Constituents	Melting point (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Supplier
Ti-6Al-4V powder (D <sub>10</sub> : 10 µm, D <sub>50</sub> : 18 µm, D <sub>90</sub> : 24 µm)	> 1604	4.43	PyroGenesis Canada Inc.
Paraffin wax (PW)	59.0	0.90	Sigma-Aldrich
Carnauba wax (CW)	84.5	1.00	Sigma-Aldrich
Stearic acid (SA)	75.0	0.90	Sigma-Aldrich
Ethylene-vinyl acetate (EVA)	49.0	1.00	Sigma-Aldrich

### 5.3.3 Numerical simulation and constitutive equations

Numerical simulations were performed using Moldflow Synergy 2019 (Autodesk Inc.) to describe the flow behavior through the part illustrated in Figure 5.2a-d and to obtain other physical quantities that are not available using a simple moldability index model. This geometry demonstrates the ability of the LPIM process to produce complex shapes with different features, including MIM internal threads, thin walls up to 2.5 mm, and holes as small as 0.8 mm in diameter. The mold cavity was meshed using 3D tetrahedral elements containing 1,618,776 elements, with an edge length of 0.5 mm, as illustrated in Figure 5.2e-f. The process parameters used for the numerical simulations, as well as for the real-scale injections, are

reported in Tableau 5-3, and on the recommendation of Moldflow and based on results obtained by Shone (Shone, 2019), the effect of gravity was neglected since it is not a significant factor during the molding of thin-walled parts with low-viscosity mixtures.

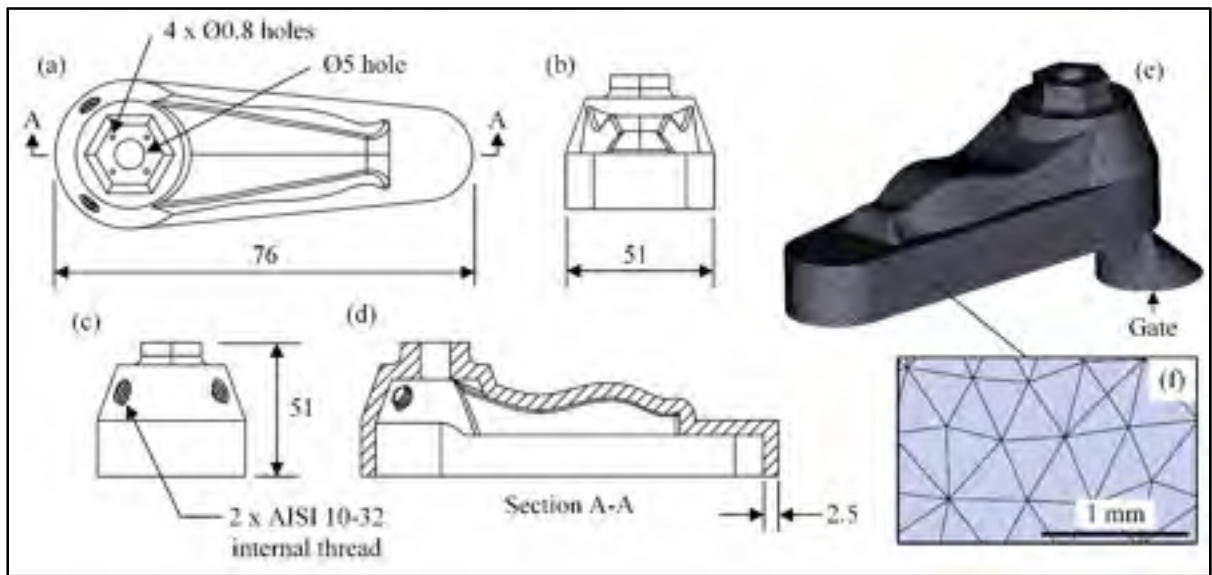


Figure 5.2 (a-d) Top, right-side, left-side, and cross-section views of the part (dimensions in mm), (e) 3D view of the part and the gate location with the superimposed finite elements meshing, and (f) zoom-in of the part illustrating the mesh

Tableau 5-3 Process parameters used for numerical simulations and real-scale injections

Mold temperature (°C)	45
Feedstock temperature (°C)	90
Piston speed (mm/s)	11.3
Volumetric flow rate (cm <sup>3</sup> /s)	2.2

The shear thinning behavior of feedstocks, as well as the influence of temperature on viscosity, was captured with the second-order viscosity model described in Eq. (5.1) as follows:

$$\ln \eta = A + B \ln \dot{\gamma} + C T_c + D (\ln \dot{\gamma})^2 + E \ln \dot{\gamma} + F T_c^2 \quad (5.1)$$

where  $\eta$  is the feedstock melt viscosity,  $\dot{\gamma}$  is the shear deformation rate,  $T_c$  is the corresponding relative temperature in Celsius, and  $A, B, C, D, E$ , and,  $F$  are data-fitted coefficients of the second-order model. The experimental viscosity profiles obtained under different conditions (different binder constituents, temperatures, and solid loadings reported in Figure 5.4a, Figure 5.5a, Figure 5.6 and Figure 5.7a) were fitted using the Matlab Curve Fitting Toolbox to determine the fitting coefficients reported in Tableau 5-4.

Tableau 5-4 Second-order data-fitted coefficients and physical properties of feedstocks

	<b>Feedstock #31 (60SL-35PW- 1EVA-1SA-3CW)</b>	<b>Feedstock #32 (64SL-31PW- 1EVA-1SA-3CW)</b>
$A$	-2.602	5.357
$B$	-0.5572	-0.3014
$C$	0.07186	-0.1057
$D$	0.05545	0.04887
$E$	0.0002348	-0.002171
$F$	-0.0005307	0.0005639
$T_m$ ( $^{\circ}C$ )	59.0	59.5
$\rho$ ( $g/cm^3$ )	2.99	3.13
$C_P$ ( $J/g \cdot ^{\circ}C$ )	0.67	0.67
$k$ ( $W/m \cdot k$ )	3.61	3.61

The thermal properties reported in Tableau 5-4 were measured using a DSC and Quantum Design PPMS on a titanium-based mixture equivalent to the feedstocks used in the present study. The specific heat capacity was obtained using the standard ASTM-E1269 test method (ASTM, 2018). The thermal conductivity was measured using a disk-shaped sample ( $\varnothing 5$  mm and 3 mm thick) that was installed in the TTO tool operating in high vacuum to receive a thermal pulse. The viscosity model and other feedstock properties were implemented in Moldflow.



### 5.3.4 Real-scale injections

Real-scale injections were performed using the LPIM laboratory injection press described in (G.-Lamarre et al., 2017). During the feedstock development phase, the spiral mold presented in Figure 5.3a was used to measure the spiral flow distance described in Eq. (5.2) and validate the predictions obtained with the moldability index model calculated from Eq. (5.3). Initially developed to assess the molding potential of polymers (Weir, 1963), this moldability index was successfully used to quantify the molding capability of HPIM and LPIM feedstocks, including Ti-PIM feedstocks (Y. Li et al., 1999; Park et al., 2009). This index was finally used to select a binder composition from which two different solid loadings produced two feedstocks exhibiting low and high moldability, and were injected into the complex shape mold cavity illustrated in Figure 5.3b, and used to validate numerical simulation results. During injections, the mold and feedstock temperatures were set at 45 and 90°C, respectively.

$$SFD = \int_0^{c \cdot 2\pi} \sqrt{(a + b\theta)^2 + b^2} d\theta \quad (5.2)$$

where  $SFD$  is the spiral flow distance,  $a$  is the starting point of the spiral ( $a = 4.7$  mm),  $b$  is the spiral increment divided by  $2\pi$  ( $b = 1.51$  mm),  $c$  is the number of turns, and  $\theta$  is the angle in radians.

$$\alpha_{STV} = \frac{|n - 1|}{\eta_0 \times E/R} \quad (5.3)$$

where  $\alpha_{STV}$  is the moldability index,  $n$  is the shear rate sensitivity index,  $\eta_0$  is the reference viscosity,  $E$  is the activation energy for viscous flow, and  $R$  is the ideal gas constant.

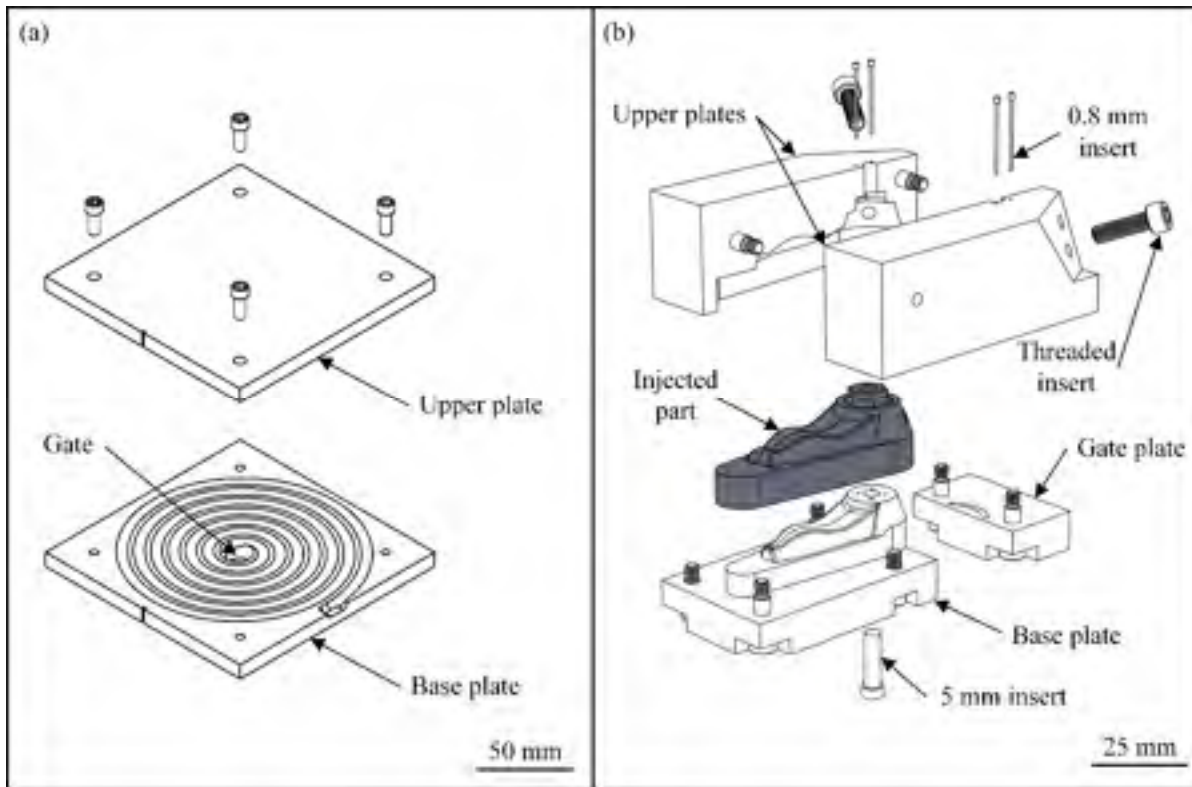


Figure 5.3 (a) Archimedean spiral mold cavity used to measure the spiral flow distance, and (b) complex shape mold cavity used to validate numerical simulations (all injections performed with a mold at 45°C and feedstock at 90°C)

## 5.4 Results

### 5.4.1 Development and selection of binder formulations

#### 5.4.1.1 Influence of the surfactant agents on viscosity

Viscosity profiles obtained with feedstocks containing paraffin wax (PW), ethylene-vinyl acetate (EVA), and a proportion of stearic acid (SA) varying from 0 to 5 vol. % are presented in Figure 5.4a. During this specific feedstock development phase, the proportion of EVA was set at 1 vol. % to minimize the segregation phenomenon that may occur with such low-viscosity mixtures. These rheological tests confirm that an addition of as little as 0.25 vol. % of SA results in a significant decrease in viscosity, which is explained by the surfactant effect, which creates a chemical adsorption at the powder surface, and promotes the wettability of the binder

with powders. Following this drastic decrease in feedstock viscosity, any further increase in SA produces a slight increase in the overall mixture viscosity, which could be explained by a decrease in the relative proportion of PW. This same decrease was also seen in a previous study using stainless steel-based feedstocks (Ali, Demers, Côté, & Demarquette, 2020).

Figure 5.4b-d shows the evolution of the three rheological parameters extracted from the viscosity profiles based on the SA proportions. As illustrated in Figure 5.4a, the reference viscosity ( $\eta_0$ ) was obtained directly from the viscosity profiles at a shear rate representing a typical LPIM injection ( $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  in this study). The shear rate sensitivity index ( $n$ ) was extracted from the slope representing the shear thinning behavior, as indicated in Figure 5.4a. The activation energy for viscous flow ( $E$ ) was quantified from the slope of the graph plotting the Napierian logarithm of the viscosity against the inverse of temperature detailed in a previous work (Fouad Fareh, Demers, Demarquette, Turenne, & Scalzo, 2016). As highlighted above, and illustrated in Figure 5.4b, the parameter  $\eta_0$  decreases drastically from 2 to 0.5 Pa·s if a proportion of SA as low as 0.25 vol. % is added, and then increases from 0.4 to 0.6 Pa·s, but remains small in terms of injection properties as the SA proportion is increased from 0.5 to 5 vol. %. Similarly, the variation of SA in the range of 0.25 to 5 vol. % does not really affect the shear thinning index  $n$ , which remains almost constant, as reported in Figure 5.4c. However, the feedstock thermal sensitivity, which is characterized by the parameter  $E$  in Figure 5.4d seems to be affected by the SA proportion. On the one hand, an increase of SA from 0 to 3 vol. % in a PW-EVA-based binder changes the thermal sensitivity of the feedstock proportionally from 18 to 29 kJ/mol, and this difference identified as zone I in Figure 5.4d can be described as large. This significant variation in the parameter  $E$  could be due to a higher contribution in chemical adsorption at the powder-binder interface decreasing the thermal contact resistance as the SA proportion increases. Since titanium exhibits excellent thermal transfer properties, any decrease in thermal resistance at the powder-binder interface may increase the temperature effect on the feedstock viscosity. On the other hand, further increases in the SA proportion above 3 vol. % produce almost no change in the feedstock thermal sensitivity, and this could be explained by a saturation of the chemical adsorption phenomenon (identified as zone II in Figure 5.4d)

The moldability index ( $\alpha_{stv}$ ) calculated from the three rheological parameters  $\eta_0$ ,  $n$ , and  $E$  (see Eq. (5.3)) is presented in Figure 5.4e, along with the experimental validation, using the spiral flow distance (SFD) calculated from Eq. (5.2). Although the  $\alpha_{stv}$  parameter predicts a decrease in molding capability with an increase in the SA proportion, the experimental tests reveal an opposite trend. Note that the standard variation in SFD is small, and is included in the mark. From a mathematical perspective, the decrease observed in the moldability index with an increase in the SA proportion is explained mainly by an increase in the parameter  $E$ , and to a lesser extent by a slight increase in the parameter  $\eta_0$ . Since the spiral flow distances were obtained at constant feedstock and mold temperatures using a constant cross-section mold, this inconsistency in results may suggest that this higher thermal sensitivity of the mixture when the amount of SA increases was not experienced by the real-scale injections because the thermal transfer was probably not a predominant phenomenon. Although the slight increase seen in the SFD parameter as the SA proportion increases is meaningful, it nonetheless remains low, and could be explained by a lubricant effect between the powders and mold cavity that may counterbalance the thermal sensitivity of the feedstocks and increase the mold filling, as was seen by other research teams (Omar & Hassan, 2019). However, such a decrease in the predicted moldability with a high proportion of SA may become an issue for complex-shape mold cavities, particularly with thin-wall areas and large section changes, where any sudden change in viscosity may lead to molding defects. To consider this potential thermal sensitivity, it seems that an SA proportion of about 0.5 to 1 vol. % must be added in the PW-EVA-based binder. Therefore, the SA proportion was set at 1 vol. % for the formulation of the subsequent feedstocks prepared in the next development phases of this study, as reported in Tableau 5-1.

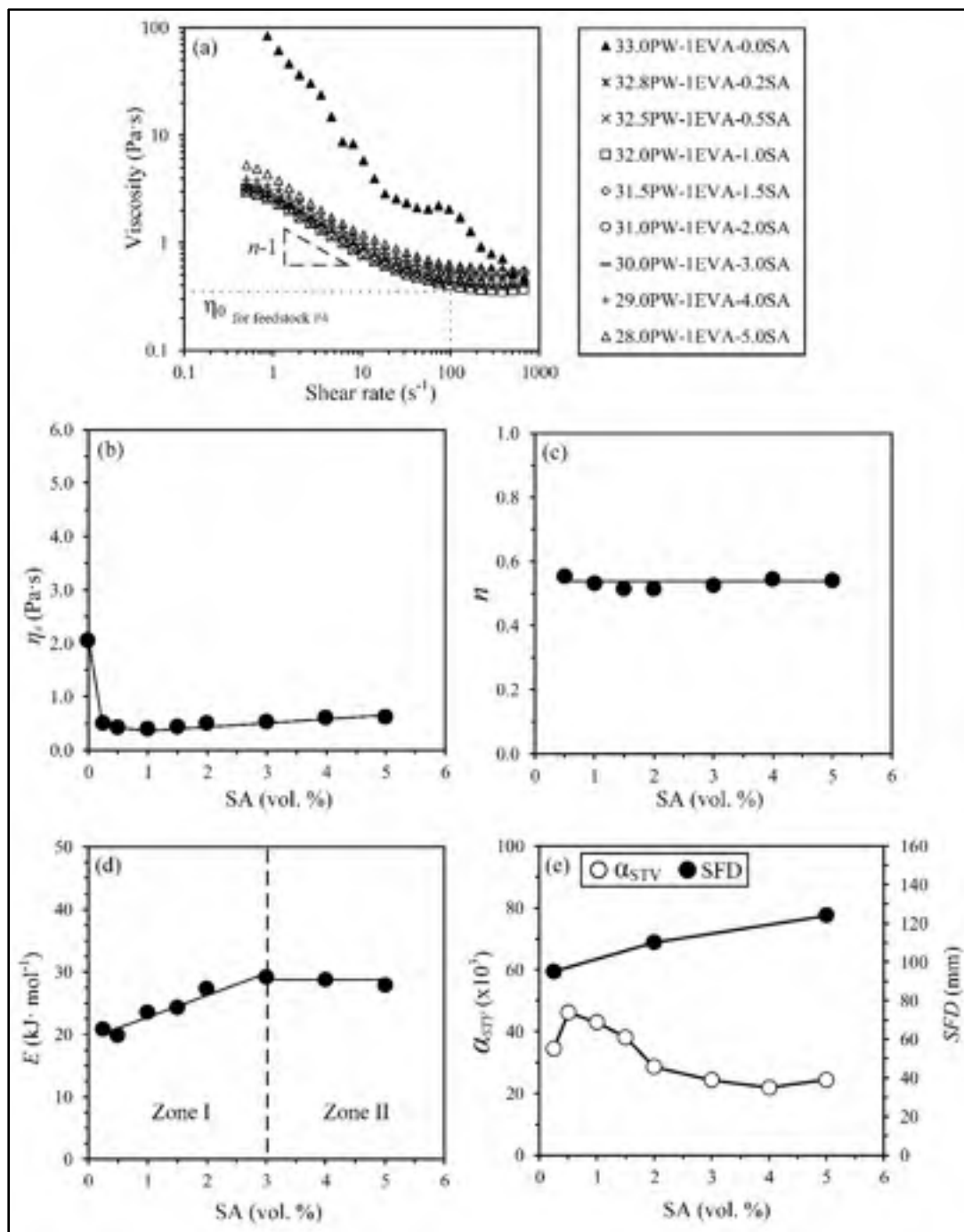


Figure 5.4 Influence of stearic acid proportion on rheological properties: (a) typical viscosity profiles, (b) reference viscosity  $\eta_0$ , (c) shear rate sensitivity index  $n$ , (d) activation energy for viscous flow  $E$ , and (e) moldability index vs. experimental validations

#### 5.4.1.2 Influence of the thickening agents on viscosity

During this second feedstock development phase, the proportion of SA was set at 1 vol. % to maximize the surfactant effect. The viscosity profiles obtained with feedstocks containing paraffin wax (PW), 1 vol. % of stearic acid and a proportion of ethylene-vinyl acetate varying from 0 to 10 vol. % are presented in Figure 5.5a. As expected, an addition of this thickening agent produces an increase in the feedstock viscosity.

The evolution of the three Weir parameters was extracted from these viscosity profiles, and is presented in Figure 5.5b-d. The reference viscosity plotted in Figure 5.5b confirms that the EVA constituent can be added to a PW-SA-based binder of up to 2 vol. % without a significant detrimental effect on the feedstock viscosity. However, a further increase in the EVA proportion results in a significant and almost linear increase of the  $\eta_0$  parameter. Interestingly, the variation of EVA from 0 to 10 vol. % produces a linear increase of the shear thinning index  $n$  as reported Figure 5.5c. This evolution in the sensitivity of the feedstock to the shear deformation rate could be explained by the higher proportion of long-chain polymers, which are inherently more difficult to align with the mixture flow direction, which results in a decrease in the shear thinning effect. As quantified by the parameter  $E$  in Figure 5.5d, an addition of EVA leads to a meaningful increase in the feedstock thermal sensitivity at up to 1 vol. %, before it becomes almost constant regardless of the EVA proportion. Due to the high viscosity of feedstock #21 (23PW-1SA-10EVA), it was not possible to measure the viscosity profiles using a rotational rheometer at different temperatures for this mixture. The change in the thermal sensitivity at low EVA content could be explained by chemical changes in the binder as the EVA increases. Indeed, results obtained in a previous work (Demers et al., 2015) confirm that EVA has a certain degree of solubility in PW, where it modifies the binder physical properties, such as the melting point, and that could be responsible for this change in feedstock thermal sensitivity.

The evolution of the moldability index ( $\alpha_{sv}$ ) calculated from these rheological parameters is plotted in Figure 5.5e, along with the experimental validation of the injected spiral flow

distance ( $SFD$ ). In general, the decrease in moldability predicted by the Weir model is also seen with real-scale injections when the EVA proportion increases. In this respect, the poor molding capability captured with the parameter  $\alpha_{stv}$  was due to a concurrent increase in the values of  $\eta_0$ ,  $n$ , and  $E$  as the EVA proportion increased.

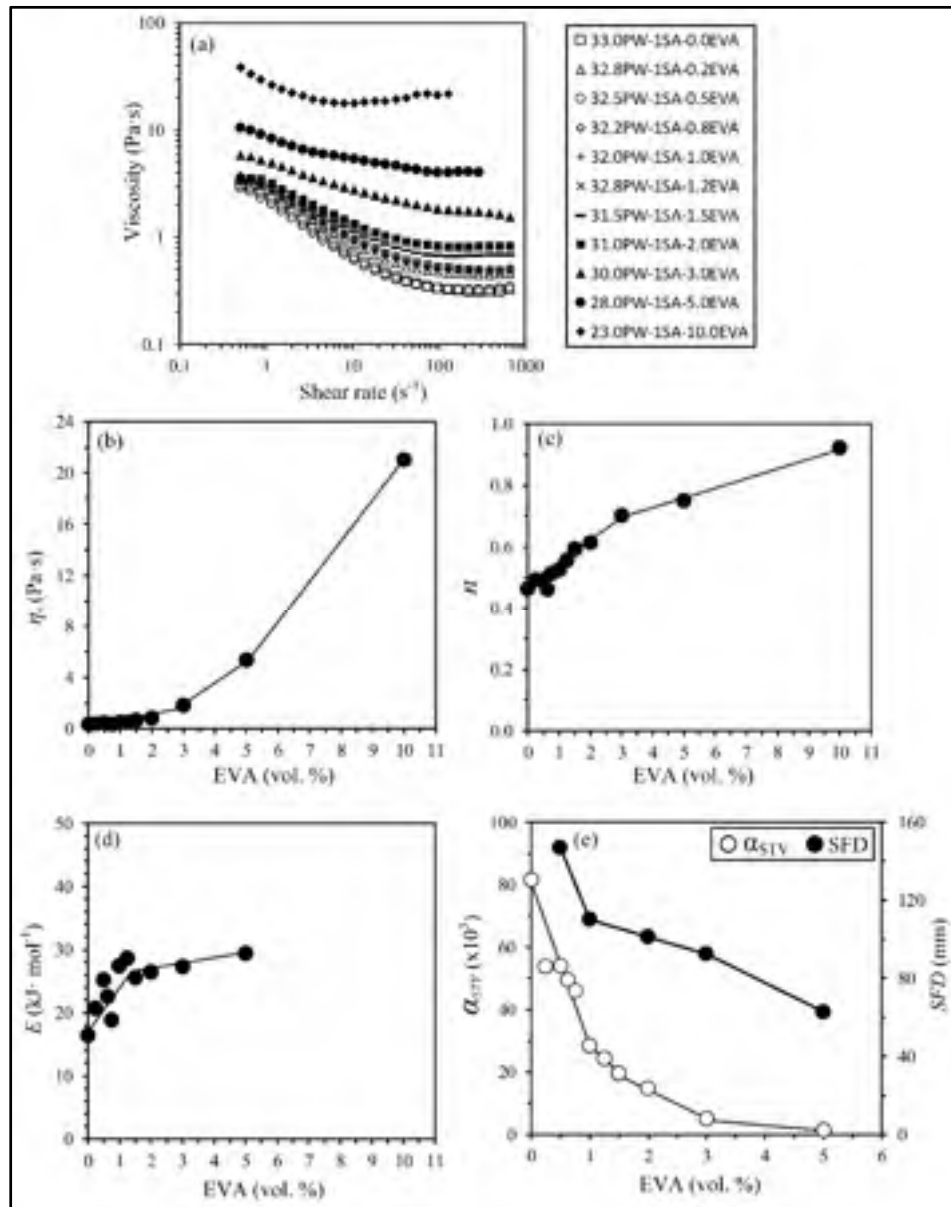


Figure 5.5 Influence of the ethylene-vinyl acetate proportion on rheological properties: (a) typical viscosity profiles, (b) reference viscosity  $\eta_0$ , (c) shear rate sensitivity index  $n$ , (d) activation energy for viscous flow  $E$ , and (e) moldability index vs. experimental validations

Although EVA generally reduces the feedstock moldability, an addition of this thickening agent is essential to tailor the viscosity and minimize the segregation that may occur in low-viscosity feedstocks used in LPIM. The threshold proportion of EVA which maximizes the moldability (i.e., lowest possible viscosity) and minimizes segregation (i.e., lowest possible segregation or avoided altogether) was determined using additional rheological tests, as reported in Figure 5.6. The constant shear rate of  $10 \text{ s}^{-1}$  represents a typical low shear rate experienced by the feedstock in an intricate mold cavity, while the time and temperature of 25 minutes and  $90^\circ\text{C}$  were imposed on two different solid loadings (open and black marks designate feedstocks at 60 and 66% SL, respectively) to amplify the segregation phenomenon. According to a testing approach developed in a previous study (F. Fareh, Demers, Demarquette, Turenne, & Scalzo, 2017), an increase in viscosity over time for a time-independent fluid is generally explained by a separation of the powder from the binder, which produces a binder-rich area at the top region of the rheometer cup and a powder-rich area at its middle and bottom regions. Since the middle testing zone becomes richer in powder, the overall viscosity measured with the concentric-cylinder cell (C-PTD200 in this project) is increased. At a low solid loading (60% SL), the increase in viscosity occurring after 5-10 min. regardless of the EVA proportion means that 3 vol. % of EVA is not sufficient to control the segregation over a long time period. During process dead times, this specific feedstock must thus remain idle in any component of the injection machine for not more than 5-10 min. without producing a segregated feedstock. At a high solid loading (66% SL), a similar trend exhibiting an increase in viscosity over time with the feedstock formulated with 0 and 1 vol. % of EVA confirms that the thickening agent proportion seems to be too low to avoid segregation. However, an addition of 2 vol. % or up to 3 vol. % of EVA in a PW-SA-based binder at a high solid loading is enough to control the segregation over all time periods. Preliminary injection tests performed with feedstock #18 (i.e., high solid loading and 2 vol. % EVA content) show several molding defects and a lack of mold filling for a complex geometry (this point is discussed below). In this respect, the EVA content was set at 1 vol. % to take advantage of a higher moldability for the third phase of this study since injections of complex shape parts were performed within a 2-minute time frame, and using an injection approach minimizing segregation (as described in (G.-Lamarre et al., 2017)).



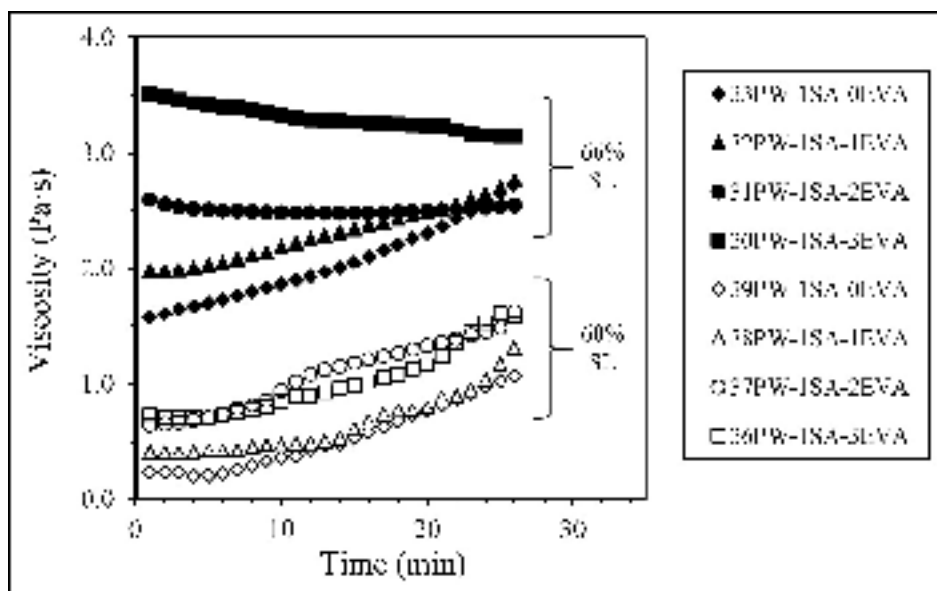


Figure 5.6 Evolution of feedstock viscosity measured at a constant shear rate of  $10 \text{ s}^{-1}$  over time for different EVA proportions and solid loadings (SL)

#### 5.4.1.3 Influence of the shrinking agents on viscosity

Figure 5.7a presents the viscosity profiles obtained with feedstocks containing PW, 1 vol. % of SA, 1 vol. % of EVA and a proportion of carnauba wax (CW) varying from 0 to 10 vol. %. Since CW exhibits a higher viscosity as compared to PW, adding this constituent produces a slight increase in overall feedstock viscosity. All feedstock formulations shown in Figure 5.7a exhibit a suitable shear thinning behavior, confirming that this constituent can be added to a PW-SA-EVA-based binder with no detrimental effect on the general shape of the viscosity profile or on the feedstock viscosity.

The evolution of the three Weir rheological parameters was extracted from these viscosity profiles, and is presented in Figure 5.7b-d according to the CW proportion. As mentioned above, and illustrated in Figure 5.7b, the viscosity increases slightly as the CW proportion increases, where an addition of 10 vol. % of CW to the feedstock results only in a difference of  $0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  for the  $\eta_0$  parameter, which is considered as negligible in terms of feedstock

moldability. As shown in Figure 5.7c, the shear thinning sensitivity index remains almost constant regardless of the CW content.

Similarly to previous feedstocks, the thermal sensitivity of the feedstocks here changes with the CW content. An increase of CW from 0 to 5 vol. % in a PW-SA-EVA-based binder changes the thermal sensitivity of the feedstock almost proportionally from 24 to 40 kJ/mol (a variation that is considered as high) before becoming almost constant above 5 vol. % regardless of the CW proportion. Since a previous study confirmed that CW exhibits no solubility with PW [22], this change in the  $E$  parameter is probably due to the intrinsic thermal sensitivity of this constituent. The decrease in the moldability index observed in Fig. 8e is mainly due to the increase of the thermal sensitivity of the feedstock as the CW content increases. However, and similarly to the previous feedstock PW-SA, the Archimedean spiral length was only affected by the CW proportion since these validation tests were conducted at constant temperature. Preliminary injection tests using a complex shape geometry showed adding at least 3 vol. % of CW significantly facilitates the part demolding. In this respect, the proportion of CW was set at 3 vol. % for the fourth phase of this study, as this proportion maximizes the shrinking effect, with minimum impact on moldability.

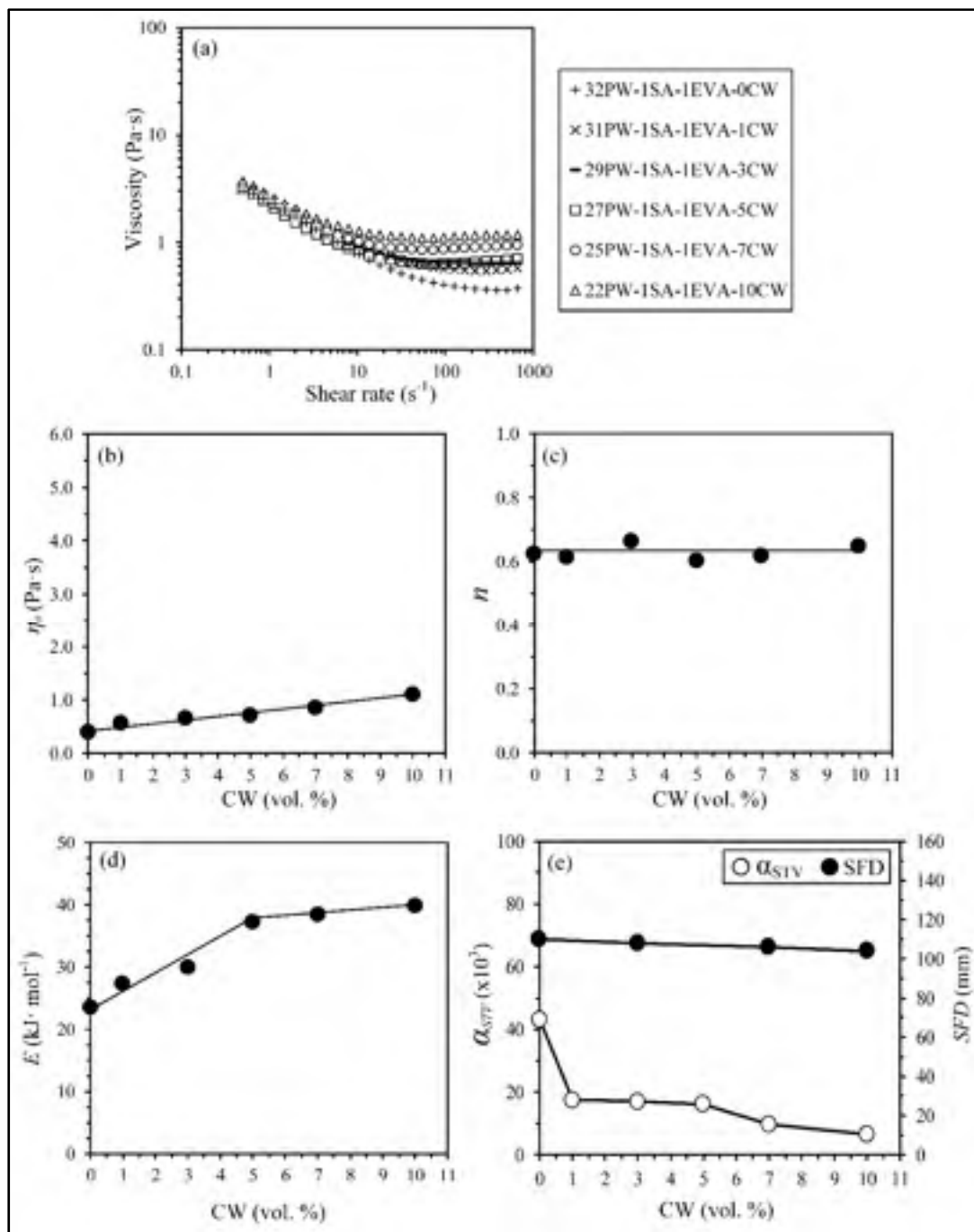


Figure 5.7 Influence of the carnauba wax proportion on rheological properties: (a) typical viscosity profiles, (b) reference viscosity  $\eta_0$ , (c) shear rate sensitivity index  $n$ , (d) activation energy for viscous flow  $E$ , and (e) moldability index vs. experimental validations

#### 5.4.2 Quantification of the maximum solid loading

Based on the feedstock development results presented above and identified as phases 1 to 3 in Tableau 5-1, one binder formulation (SA, EVA, and CW in proportions of 1, 1, and 3 vol. %, respectively) was selected to quantify the critical solid loading, as presented in Figure 5.8. This binder composition was selected to produce high moldability, while minimizing the segregation and maximizing the part demolding. For solid loadings lower than 66 vol. %, the experimental density values are in good agreement with the theoretical one (with a relative error less than 1%), indicating that all interparticular spaces are filled with binder. For this high sphericity powder, the highest solid loading appears to be between 66 and 68 vol. %, as values  $\geq 68$  vol. % clearly diverge from the theoretical density, indicating that the particles are closely packed; the lack of binders generates voids, and the critical solid loading is achieved. Therefore, the maximum solid loading of this titanium-based feedstock was set at 66 vol. %.

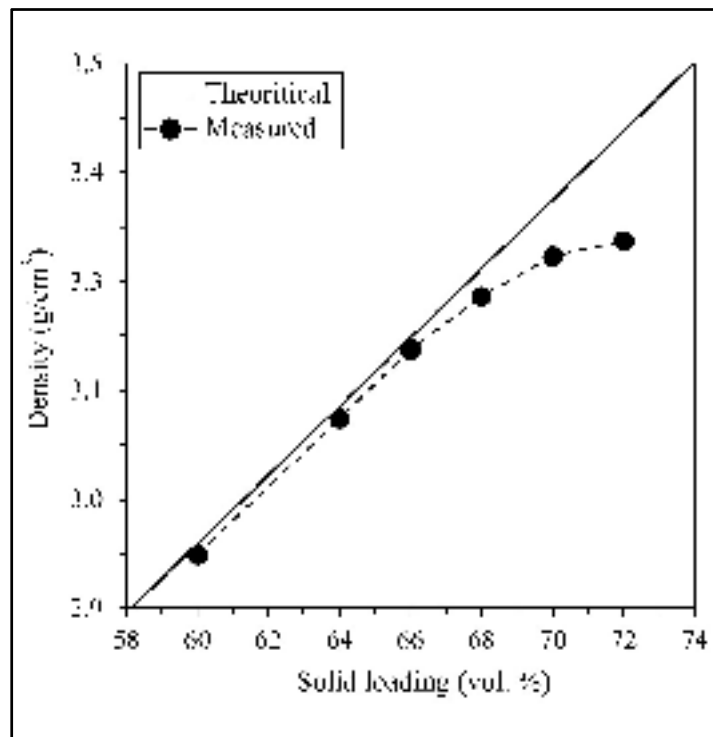


Figure 5.8 Determination of critical solid loadings using the feedstock PW-1SA-1EVA-3CW

Real-scale injections were performed in the complex shape mold presented in Figure 5.3b to define the effective solid loading that produces no significant molding defects, as illustrated in Figure 5.9. Although high solid loadings are generally preferred in order to facilitate post-injection operations, the injection results confirm the presence of several defects, such as incomplete filling (white arrows in Figure 5.9a-b) and surface defects (black arrows in Figure 5.9a-b), with the feedstock containing 65 and 66 vol. % of powder. From a moldability perspective, these two high solid loading feedstocks were thus rejected, while the mixtures containing 60 and 64 vol. % were selected to produce complex parts exhibiting no or only a few surface defects (as indicated by few black arrows in Figure 5.9c).

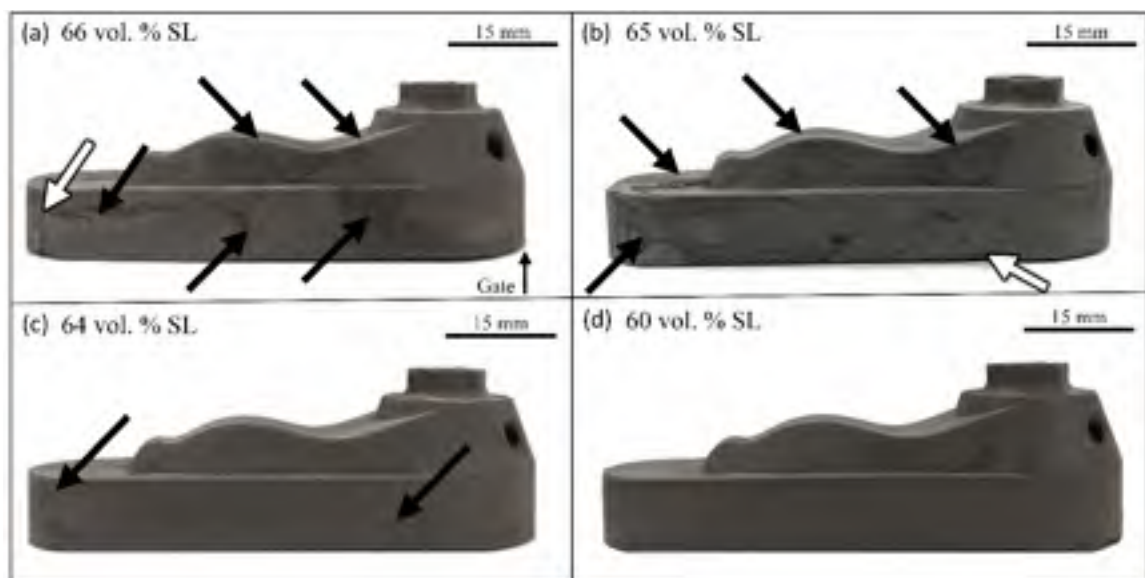


Figure 5.9 Influence of solid loading on molding defects for PW-1SA-1EVA-3CW feedstocks containing (a) 66, (b) 65, (c) 64, and (d) 60 vol. % of powder

#### 5.4.3 Numerical prediction of mold filling and experimental validation

Based on the injection results presented above, numerical simulations and experimental validations were performed on feedstocks PW-1SA-1EVA-3CW containing 60 and 64 vol. % of powder, and the shape aspect for different short shot conditions are presented in Figure 5.10. These injection times were selected to visualize the behavior of the feedstocks around different features or areas of interest of the part. Note that the gate location for all injection tests was

identified only in Figure 5.10a for better clarity. Generally speaking, the flow pattern, as well as the location of the melt front predicted by the numerical model at different filling stages, are in good agreement with experimental observations for both solid loadings. After 1.2 seconds (Figure 5.10a-b), the mold filling is well-balanced around the threaded inserts, demonstrating that as-PIM threaded holes produced during the injection stage may potentially reduce the scale of post-sintering operations. After 2 seconds, the melt flow presented in Figure 5.10c-d confirms that the low pressure used in the LPIM process is suitable for distributing the molten feedstock around four  $\varnothing$  0.8 mm small inserts to produce as-PIM small holes. After 3 seconds (Figure 5.10e-f), the feedstock filling the spline surface (a degree five Bézier surface) at the top of the part confirms that such a low-viscosity mixture is well-adapted to complex contoured surfaces. Finally, both feedstocks completely fill the mold cavity after 4 seconds (Figure 5.10g-h). Since the experimental and simulated injections were performed at constant volumetric flow, the solid loading of feedstocks did not influence the injection time. However, numerical simulation results confirmed that the maximum pressure obtained just before the mold filling remains very low at 3 and 5 kPa, for solid loadings of 60 and 64 vol. %, respectively. Similarly, the model confirmed that the shear deformation rate experienced by the two feedstocks was below  $200 \text{ s}^{-1}$ , representing a typical value encountered in LPIM. Since these physical quantities are difficult or simply impossible to obtain experimentally (pressure and shear rate were not experimentally measured in the present work), numerical simulation becomes an alternative for assessing the feedstock behavior during the optimization phases of the LPIM process. As expected, surface defects are visible on injected parts using the high solid loading feedstock, as indicated by black arrows in Figure 5.10d, f, h. Because these surface defects may be due to the segregation phenomenon, injection parameters (injection speed, temperature, pressure, etc.) should be optimized in a future work to produce green parts without defects.

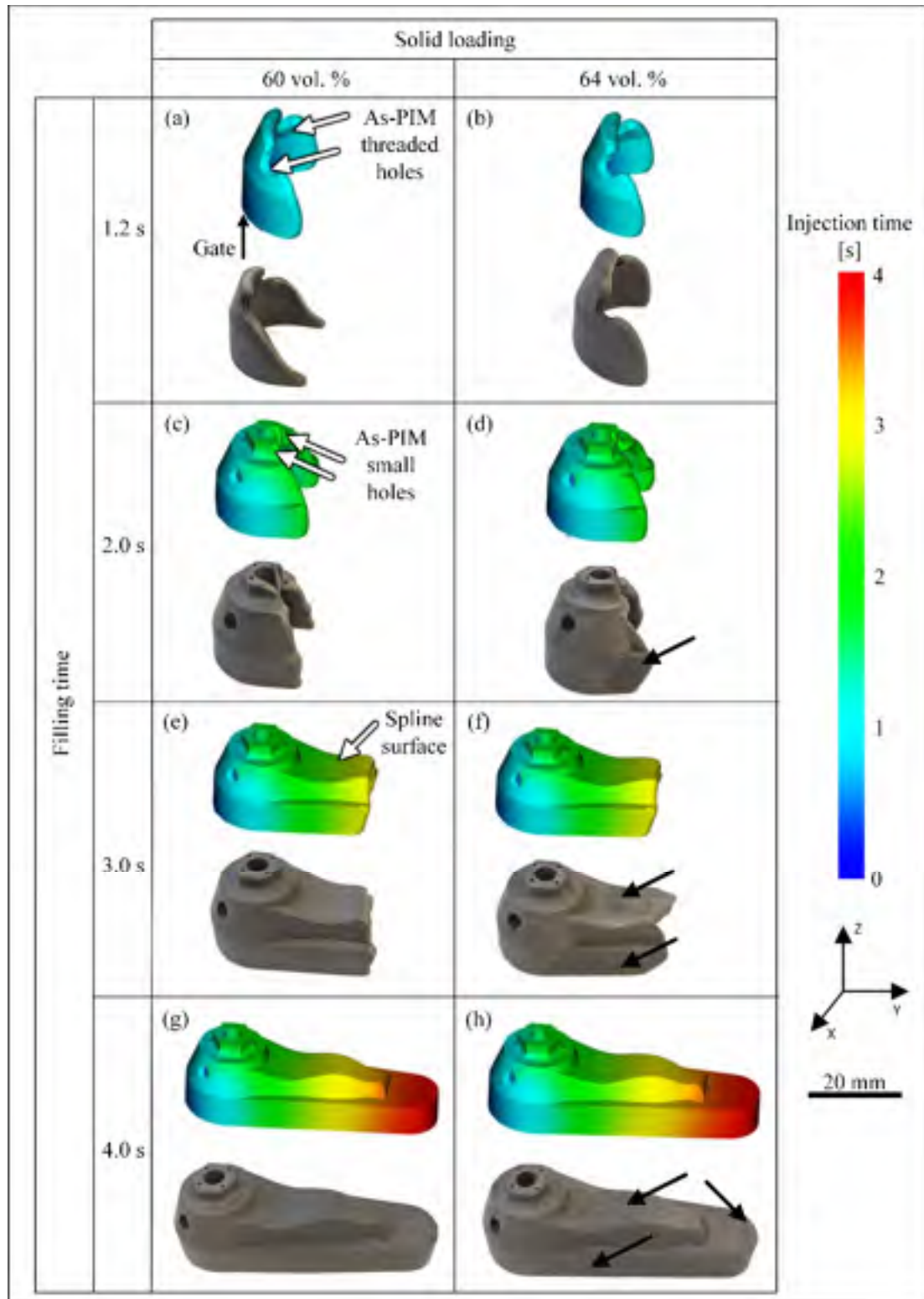


Figure 5.10 Flow patterns for different injection times (1.2, 2, 3, and 4 seconds) and solid loadings (60 and 64 vol. %)

## 5.5 Conclusion

The influence of binder constituents and solid loadings on the rheological behavior and moldability of spherical powder titanium-based feedstocks used in a low-pressure powder injection molding process was studied. Thirty-five (35) different feedstocks were formulated with one plasma-atomized titanium powder ( $D_{50} = 18 \mu\text{m}$ ) and four different wax-based binder constituents using solid loadings varying from 60 to 72 vol. %. Paraffin wax, stearic acid, ethylene vinyl-acetate, and carnauba wax were used as the main carrier, the surfactant agent, the thickening agent, and the shrinking agent, respectively. During the development phases, viscosity profiles and a moldability model were used to determine the threshold proportions of each binder constituent producing maximum moldability and demolding, while minimizing segregation. The moldability indexes were experimentally validated using real-scale injections into a spiral mold. Injections of two selected feedstocks were simulated using Autodesk Moldflow Synergy 2019, and then experimentally validated using real-scale injections into a complex shape mold. The conclusions are summarized as follows:

- When stearic acid is used as a surfactant agent, adding 1 vol. % of it to titanium-based feedstock is enough to decrease the feedstock viscosity without significantly affecting the thermal sensibility; the feedstock moldability is thus improved.
- When ethylene-vinyl acetate (EVA) is used as a thickening agent, a minimum proportion of about 2 vol. % of it is required to minimize the segregation for a solid loading of 66 vol. %. However, this proportion of EVA significantly decreases the feedstock moldability and cannot be used to completely fill a complex shape mold cavity.
- When carnauba wax is used as a shrinking agent, a proportion of about 3 vol. % of it represents a good tradeoff between the feedstock moldability and the part demolding.
- In this study, the best candidate feedstock to produce complex shape parts is a mixture containing 64, 1, 1, and 3 vol. % of titanium powder, stearic acid, ethylene-vinyl acetate, and carnauba wax, respectively.



- The melt front location and filling completion predicted by Moldflow at different short shots and different solid loadings were in good agreement with experimental observations.

## **5.6 Acknowledgements**

This work was carried out with the financial support of the NSERC Graduate Scholarships-Master's Program. The authors wish to thank Mrs. Emma Darrou for her collaboration in experimental injection tests. We wish to thank PyroGenesis Canada Inc. for its in-kind contribution, consisting of the titanium powder used in this work.



## CONCLUSION

Ce projet de maîtrise avait pour principal objectifs d'étudier l'impact du modèle rhéologique sur les résultats de simulations numériques de l'injection (longueur et la pression d'injection) et d'étudier l'impact de la proportion des constituants des mélanges poudre-liant à base de titane dans le procédé de moulage par injection à basse pression des poudres métalliques. Les résultats ont permis de conclure que le modèle rhéologique utilisé lors de la simulation dépend du profil de viscosité du mélange utilisé. Pour un mélange poudre-liant base de titane, le modèle de viscosité de 2<sup>e</sup> ordre produit les résultats de simulations le plus près des valeurs expérimentales. C'est donc ce modèle qui a été utilisé pour répondre au deuxième objectif de ce projet, où trente-cinq (35) mélanges à base de titane et de liant polymérique ont été analysés en termes de viscosité et de moulabilité. D'abord, le chargement solide en poudre a été fixé à 66 vol. % et la proportion de chaque constituant polymérique a été variée de manière à déterminer la valeur seuil de chaque constituant. Pour cette étude, la cire de paraffine, l'acide stéarique, l'éthylène-acétate de vinyle et la cire de carnauba ont été utilisés comme agent de transport, agent surfactant, agent épaississant et agent rétrécissant, respectivement. Les essais rhéologiques et les injections réelles ont permis de trouver que le mélange de liant maximisant la moulabilité et la démoulabilité tout en minimisant la ségrégation de la poudre et du liant au repos est constitué de 33 % vol. de cire de paraffine, 1 % vol. de d'acide stéarique, 3 % vol. d'éthylène-acétate de vinyle et 3 % vol. de cire de carnauba.

À la suite de la sélection de ce mélange, l'impact de la fraction volumique de poudre sur la moulabilité du mélange a été étudié. D'abord, des essais de densité au pycnomètre ont permis de trouver un chargement solide de poudre critique d'environ 68 % vol. Cependant, des essais préliminaires ont confirmés qu'une fraction volumique de poudre de 64 % devait être utilisée pour garantir le remplissage complet d'une pièce de forme complexe tout en minimisant les défauts de surface. Des simulations numériques de l'injection dans une pièce de géométrie complexe ont ensuite été effectuées avec le logiciel Autodesk Moldflow Synergy 2019 pour deux chargements solides qualifiés de bas et élevée (i.e., 60 et 64 % vol. de poudre). Les résultats des simulations ont été comparés à des injections à l'échelle réelles pour les deux

mélanges. Dans les deux cas, les résultats simulés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour décrire l'écoulement de mélanges à faible viscosité à différents moments lors de l'injection dans la cavité d'un moule complexe contenant des éléments typiques du procédé LPIM, tel que de petits inserts (moins de 0,8 mm) et des murs minces (moins de 2,5 mm).

## RECOMMANDATIONS ET CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES

Ce projet de maîtrise a démontré que le moulage par injection à basse pression des poudres métalliques peut être utilisé pour produire des pièces de formes complexes à partir de mélange à base de titane possédant un chargement solide élevé. Malgré l'avancée dans la compréhension des mélanges de poudres de titane et de liant polymérique à basse viscosité, certains aspects seraient intéressants à développer dans un projet futur :

- **L'étude de la ségrégation :** Les injections à l'échelle réelle ont montré des défauts de surface pour des fraction volumiques de poudres plus élevées. Dans le cadre de ce projet, la nature de ces défauts n'a pas été analysés. Basé sur la littérature antérieure, il est probable que ces défauts soient causés par la ségrégation du mélange lors de l'injection, i.e., la dispersion hétérogène de la poudre dans le liant polymérique causée par des gradients de taux de cisaillement. Une analyse thermogravimétrique des différentes zones de la pièce permettrait de valider ou d'infirmer cette hypothèse et de comparer ce résultat à la dispersion de poudre prédite par la simulation numérique.
- **L'étude des étapes subséquentes à l'injection :** Cette étude s'est uniquement intéressée aux étapes de préparation et d'injection des mélanges à base de titane. Il serait pertinent de voir l'impact de la sélection des constituants du liant polymérique sur les étapes de déliantage et de frittage afin de déterminer les mélanges les plus prometteur non seulement en termes de moulabilité, mais pour le cycle complet de production jusqu'à une pièce métallique.
- **L'amélioration du modèle numérique :** L'impact de la gravité sur les résultats de simulation n'a pas été investigué en profondeur dans cette étude. Il serait intéressant d'étudier l'impact de ce paramètre sur le profil de remplissage par de nouvelles simulations numériques de mélanges ayant des viscosités différentes et de valider expérimentalement ces résultats par des injections réelles.

**Contributions scientifiques :** Ce projet de maîtrise a mené à des contributions académiques et industrielles. La principale contribution scientifique de ce projet est la rédaction de deux articles scientifiques qui ont été soumis dans le journal Powder Metallurgy éditée par Taylor

& Francis (facteur d'impact de 0.66) et l'autre dans Powder Technology édité par Elsevier (facteur d'impact de 4.14). Ma deuxième contribution académique a été de développer un nouveau moule générique possédant une géométries complexes capable de quantifier expérimentalement le comportement des mélanges autour de différentes formes telles qu'un trou fileté, de petit trou, d'une paroi creuse et d'une surface de forme complexe. Ce moule pourra être utilisé à l'ÉTS par d'autres étudiants dans le futur afin d'augmenter les connaissances sur la préparation de différents mélanges poudre-liant et de comprendre l'impact de la sélection du modèle rhéologique pour la simulation numérique de l'injection du procédé LPIM. La contribution industrielle de ce projet est d'avoir démontré l'impressionnante moulabilité des poudres de titane de la compagnie PyroGenesis tout en leur fournissant les lignes guides nécessaires aux développements futurs des mélanges LPIM utilisant leurs poudres.

## LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aggarwal, G., Park, S. J., & Smid, I. (2006). Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(3), 253-262. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.06.003>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436805000879>
- Ahn, S., Chung, S. T., Atre, S. V., Park, S. J., & German, R. M. (2008). Integrated filling, packing and cooling CAE analysis of powder injection moulding parts. *Powder Metallurgy*, 51(4), 318-326. doi: 10.1179/174329008X284903.  
Repéré à <http://dx.doi.org/10.1179/174329008X284903>
- Ahn, S., Park, S. J., Lee, S., Atre, S. V., & German, R. M. (2009). Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process. *Powder Technology*, 193(2), 162-169. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.03.010>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259100900182X>
- Ali, G., Demers, V., Côté, R., & Demarquette, N. (2020). Threshold Concentration of Surfactant Agent in Feedstocks Used for Low-Pressure Powder Injection Molding.
- Arifin, A., Sulong, A. B., Muhamad, N., Syarif, J., & Ramli, M. I. (2015). Powder injection molding of HA/Ti6Al4V composite using palm stearin as based binder for implant material. *Materials & Design (1980-2015)*, 65, 1028-1034. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.039>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306914008279>
- Aslam, M., Ahmad, F., Yusoff, Puteri Sri Melor Binti M., Omar, M. A., Abdul Khalil, H. P. S., & Raza, M. R. (2016). Investigation of Rheological Behavior of Low Pressure Injection Molded Stainless Steel Feedstocks. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016.
- ASTM. (2016a). *B923-16: Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ASTM. (2016b). *D3418-15: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ASTM. (2018). *E1269: Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*. West Conshohocken, PA: ASTM International.

- Ben Trad, M. A., Demers, V., Côté, R., Sardarian, M., & Dufresne, L. (2020). Numerical simulation and experimental investigation of mold filling and segregation in low-pressure powder injection molding of metallic feedstock. *Advanced Powder Technology*, 31(3), 1349-1358. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.01.018>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883120300224>
- Benson, J. M., & Chikwanda, H. K. (2009). The Challenges of Titanium Metal Injection Moulding. *Journal for New Generation Sciences*, 7(3), 1-14.
- Bilovol, V. V., Kowalski, L., Duszczek, J., & Katgerman, L. (2003). Comparison of numerical codes for simulation of powder injection moulding. *Powder Metallurgy*, 46(1), 55-60. doi:10.1179/003258903225010514. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1179/003258903225010514>
- Bilovol, V. V., Kowalski, L., Duszczek, J., & Katgerman, L. (2006). The effect of constitutive description of PIM feedstock viscosity in numerical analysis of the powder injection moulding process. *Journal of Materials Processing Technology*, 178(1-3), 194-199. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.03.163. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.163>
- Bin Suleiman Ahmad, M. J., Bin Abdullah, A. N., Bin Ibrahim, R., Mohamad, M., Abu Kasim, N. B., Bin Dato' Abdul Kadir, M. R., . . . Shimizu, T. (2013). Effect of Sintering Conditions on Mechanical Properties and Microstructure of Titanium Alloy Produced by Metal Injection Moulding (MIM). *Advanced Materials Research*, 686, 164-169. doi: 10.4028/[www.scientific.net/AMR.686.164](http://www.scientific.net/AMR.686.164). Repéré à <https://www.scientific.net/AMR.686.164>
- Binet, C., Heaney, D. F., Spina, R., & Tricarico, L. (2005). Experimental and numerical analysis of metal injection molded products. *Journal of Materials Processing Technology*, 164-165, 1160-1166. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.128>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013605002384>
- Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo, E. (2013). Influence of sintering parameters on the properties of powder metallurgy Ti-3Al-2.5V alloy. *Materials Characterization*, 84, 48-57. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.07.009>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580313002106>
- Borup, K. A., De Boor, J., Wang, H., Drymiotis, F., Gascoin, F., Shi, X., . . . Iversen, B. B. (2015). Measuring thermoelectric transport properties of materials. *Energy & Environmental Science*, 8(2), 423-435.
- Cao, P., & Hayat, M. (2016). Development of PEG/PMMA Based Binders for Ti-Metal Injection Moulding. *Key Engineering Materials*, 704, 130-138. doi: 10.4028/[www.scientific.net/KEM.704.130](http://www.scientific.net/KEM.704.130)



- Chen, G., Cao, P., Wen, G., & Edmonds, N. (2013). Debinding behaviour of a water soluble PEG/PMMA binder for Ti metal injection moulding. *Materials Chemistry and Physics*, 139(2), 557-565. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.057>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058413001326>
- Chen, G., Zhao, S. Y., Tan, P., Wang, J., Xiang, C. S., & Tang, H. P. (2018). A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization. *Powder Technology*, 333, 38-46. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.04.013>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591018302857>
- Dakskobler, A., & Kosmač, T. (2009). Rheological properties of re-melted paraffin-wax suspensions used for LPIM. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(10), 1831-1836. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.012>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908006006>
- Dehghan-Manshadi, A., Bermingham, M. J., Dargusch, M. S., StJohn, D. H., & Qian, M. (2017). Metal injection moulding of titanium and titanium alloys: Challenges and recent development. *Powder Technology*, 319, 289-301. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.06.053>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591017305120>
- Demers, V. (2019). Low-Pressure Powder Injection Moulding: Enabling cost effective low and high-volume production. *Powder Injection Moulding International*, 13(2).
- Demers, V., Turenne, S., & Scalzo, O. (2015). Impact of binders on viscosity of low-pressure powder injection molded Inconel 718 superalloy. *Journal of Materials Science*, 50(7), 2893-2902. doi:10.1007/s10853-015-8853-z. Repéré à <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8853-z>
- Dongguo, L., Tae Gon, K., Jun Sae, H., Seong Jin, P., Seong Taek, C., & Young-Sam, K. (2018). Experimental and Numerical Analysis of Injection Molding of Ti-6Al-4V Powders for High-Performance Titanium Parts. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 70(5), 621-625. doi: 10.1007/s11837-018-2786-3. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-018-2786-3>
- Fang, Z. (2010). Powder metallurgy titanium-challenges and opportunities. *International Journal of Powder Metallurgy*, 46, 9-10.
- Fareh, F., Demers, V., Demarquette, N., Turenne, S., & Scalzo, O. (2016). Molding Properties of Inconel 718 Feedstocks Used in Low-Pressure Powder Injection Molding. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 1-7. doi: 10.1155/2016/7078045

- Fareh, F., Demers, V., Demarquette, N. R., Turenne, S., & Scalzo, O. (2017). Influence of segregation on rheological properties of wax-based feedstocks. *Powder Technology*, 320, 273-284. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.056>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591017305934>
- Feng, H., Wei, L., & Zhipeng, X. (2016). Surface modification of alumina powder particles through stearic acid for the fabrication of translucent alumina ceramics by injection molding. *Ceramics International*, 42(14), 16274-16280. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.164. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.164>
- Feng, S., Bin, Q., Yan-feng, D., Zhenwei, C., Wei, S., & He, Y.-q. (2019). Simulation on the two-phase separation of powder injection molding 316L stainless steel. *Materials Science*, 25(3), 246-251.
- Ferri, O. M., Ebel, T., & Bormann, R. (2010). Influence of surface quality and porosity on fatigue behaviour of Ti-6Al-4V components processed by MIM. *Materials Science and Engineering: A*, 527(7), 1800-1805. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.007>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509309012076>
- G.-Lamarre, S., Demers, V., & Chatelain, J.-F. (2017). Low-pressure powder injection molding using an innovative injection press concept. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 91, p. 2595-2605.
- German, R. M. (1994). *Powder Metallurgy Science* (2 éd.). Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation.
- German, R. M. (2010). Status of metal powder injection molding of titanium. *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, 46, 11-17.
- German, R. M. (2012). 1 - Metal powder injection molding (MIM): key trends and markets. Dans D. F. Heaney (Éd.), *Handbook of Metal Injection Molding* (pp. 1-25). Woodhead Publishing. doi: <https://doi.org/10.1533/9780857096234.1>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090669500017>
- German, R. M. (2013). Progress in Titanium Metal Powder Injection Molding. *Materials*, 6, 3641-3662.
- Ghanbari, A., Alizadeh, M., Ghasemi, E., Yazdani Rad, R., & Ghaffari, S. (2014). Preparation of optimal feedstock for low-pressure injection molding of Al/SiC nanocomposite. *Science and Engineering of Composite Materials*, 22(5). doi: 10.1515/secm-2013-0209

- Ghanmi, O. (2019). *Étude expérimentale de la moulabilité et simulation numérique de l'injection à basse pression des mélanges poudre-liant à base de titane* (École de technologie supérieure).  
Repéré à [http://espace.etsmtl.ca/id/eprint/2450/1/GHANMI\\_Oussema.pdf](http://espace.etsmtl.ca/id/eprint/2450/1/GHANMI_Oussema.pdf)
- Gholami, E., & Demers, V. (2018). Molding Properties of Cobalt-Chrome-Based Feedstocks Used in Low-Pressure Powder Injection Molding. *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, 12(8). doi: 10.1999/1307-6892/10009287
- Goncalves, A. C. (2001). Metallic powder injection molding using low pressure. *Journal of Materials Processing Technology*, 118, 193-198. doi: 10.1016/s0924-0136(01)00916-5. Repéré à [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00916-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00916-5)
- Gonçalves, A. C. (2001). Metallic powder injection molding using low pressure. *Journal of Materials Processing Technology*, 118(1-3), 193-198. doi: 10.1016/S0924-0136(01)00916-5
- Gonzalez-Gutierrez, J., Stringari, G., & Emri, I. (2012). Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. Dans. doi: 10.5772/38070
- González-Gutiérrez, J., Stringari, G. B., & Emri, I. (2012). Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. Dans IntechOpen (Éd.), *Some Critical Issues for Injection Molding*. doi: 10.5772/38070. Repéré à <https://www.intechopen.com/books/some-critical-issues-for-injection-molding/powder-injection-molding-of-metal-and-ceramic-parts>
- Gorjan, L. (2012). Wick Debinding - An Effective Way of Solving Problems in the Debinding Process of Powder Injection Molding. Dans. doi: 10.5772/34969
- Gorjan, L., Dakskobler, A., & Kosmač, T. (2010). Partial wick-debinding of low-pressure powder injection-moulded ceramic parts. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(15), 3013-3021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.011>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221910003298>
- Gorjan, L., Kosmač, T., & Dakskobler, A. (2014). Single-step wick-debinding and sintering for powder injection molding. *Ceramics International*, 40(1, Part A), 887-891. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.083>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421300758X>
- Goso, X. C., & Kale, A. (2011). Production of titanium metal powder by the HDH process. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111, 203-210.
- Hausnerova, B., Marcanikova, L., Filip, P., & Saha, P. (2011). *Optimization of Powder Injection Molding of Feedstock Based on Aluminum Oxide and Multicomponent Water-Soluble Polymer Binder* (Vol. 51). doi: 10.1002/pen.21928

- Hausnerova, B., Mukund, B. N., & Sanetrik, D. (2017). Rheological properties of gas and water atomized 17-4PH stainless steel MIM feedstocks: Effect of powder shape and size. *Powder Technology*, 312, 152-158. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.023>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259101730150X>
- Hayat, M. D., Wen, G., Li, T., & Cao, P. (2015). Compatibility improvement of Ti-MIM feedstock using liquid surfactant. *Journal of Materials Processing Technology*, 224, 33-39. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.04.027>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013615001934>
- Heaney, D. F. (2012). 2 - Designing for metal injection molding (MIM). Dans D. F. Heaney (Éd.), *Handbook of Metal Injection Molding* (pp. 29-49). Woodhead Publishing. doi: <https://doi.org/10.1533/9780857096234.1.29>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090669500029>
- Heaney, D. F. (2019). 3 - Powders for metal injection molding (MIM). Dans D. F. Heaney (Éd.), *Handbook of Metal Injection Molding (Second Edition)* (pp. 45-56). Woodhead Publishing. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102152-1.00004-0>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081021521000040>
- Holm, M., Ebel, T., & Dahms, M. (2013). Investigations on Ti-6Al-4V with gadolinium addition fabricated by metal injection moulding. *Materials & Design*, 51, 943-948. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.003>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306913004287>
- Hu, F., Liu, W., & Xie, Z. (2016). Surface modification of alumina powder particles through stearic acid for the fabrication of translucent alumina ceramics by injection molding. *Ceramics International*, 42(14), 16274-16280. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.164>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216312391>
- Hwang, K. S. (2012). 10 - Common defects in metal injection molding (MIM). Dans D. F. Heaney (Éd.), *Handbook of Metal Injection Molding* (pp. 235-253). Woodhead Publishing. doi: <https://doi.org/10.1533/9780857096234.2.235>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090669500108>
- Ibrahim, M., Muhamad, N., & Bakar, A. (2009). *Rheological investigation of water atomised stainless steel powder for micro metal injection molding* (Vol. 4).
- Itoh, Y., Miura, H., Sato, K., & Niinomi, M. (2007). Fabrication of Ti-6Al-7Nb Alloys by Metal Injection Molding. *Materials Science Forum*, 534-536, 357-360.

- Itoh, Y., Uematsu, T., Sato, K., Miura, H., & Niinomi, M. (2006). *Microstructural Modification for Injection Molded Ti6Al4V Alloys by Addition of Mo Powder* (Vol. 53). doi: 10.2497/jjspm.53.750
- Jamaludin, M. I., Mohamad Nor, N. H., Abu Kasim, N. A., Saedon, J. B., & Muhamad, N. (2014). Parameter Optimization of Debinding Injection Moulded Ti-6Al-4V Mix with Palm Stearin and Polyethylene. *Applied Mechanics and Materials*, 660, 234–238. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.660.234>
- Kafkas, F., & Ebel, T. (2014). Metallurgical and mechanical properties of Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy fabricated by metal injection molding. *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 359-366. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.168>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814017617>
- Kang, S.-J. L. (2005). Basis of Sintering Science. Dans *Sintering - Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Elsevier. Repéré à <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009G1J13/sintering-densification/what-is-sintering>
- Kate, K. H., Enneti, R. K., Onbattuvelli, V. P., & Atre, S. V. (2013). Feedstock properties and injection molding simulations of bimodal mixtures of nanoscale and microscale aluminum nitride. *Ceramics International*, 39(6), 6887-6897. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.02.023. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.023>
- Kaur, M., & Singh, K. (2019). Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 844-862. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493118338232>
- Keshavarz Panahi, A., Mianajiy, H., Miandoabchi, E., & Hussaini Fareed, M. (2013). Optimization of the powder injection molding process parameters using the sequential simplex algorithm and sensitivity analysis. *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME*, 135(1). doi: 10.1115/1.4023301. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1115/1.4023301>
- Kryachek, V. M. (2004). Injection Moulding (Review). *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 43(7), 336-348. doi: 10.1023/B:PMMC.0000048127.24809.d3. Repéré à <https://doi.org/10.1023/B:PMMC.0000048127.24809.d3>
- Kupecki, J., Kluczowski, R., Papurello, D., Lanzini, A., Kawalec, M., Krauz, M., & Santarelli, M. (2018). Characterization of a circular 80 mm anode supported solid oxide fuel cell (AS-SOFC) with anode support produced using high-pressure injection molding (HPIM). *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.143>.

Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918306463>

Lamarre, S. G. (2016). *Conception, fabrication et validation d'une presse à injection basse pression pour le procédé des poudres métalliques* (École de technologie supérieure, Montréal).

Lamarre, S. G., Demers, V., & Chatelain, J.-F. (2017). Low-pressure powder injection molding using an innovative injection press concept. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 91(5), 2595-2605. doi: 10.1007/s00170-016-9889-1. Repéré à <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9889-1>

Lee, S. W., Park, S. J., & German, R. M. (2011). Issues and trends in powder injection molding research and applications. Dans *International Conference on Advanced Technology of Design and Manufacture (ATDM 2011)* (pp. 1-6). doi: 10.1049/cp.2011.1044

Li, Y.-m., Liu, X.-q., Luo, F.-h., & Yue, J.-l. (2007). Effects of surfactant on properties of MIM feedstock. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(1), 1-8. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60039-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60039-9). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632607600399>

Li, Y., Huang, B., & Qu, X. (1999). Viscosity and melt rheology of metal injection moulding feedstocks. *Powder Metallurgy*, 42(1), 86-90. doi: 10.1179/pom.1999.42.1.86. Repéré à <https://doi.org/10.1179/pom.1999.42.1.86>

Lin, D., Chung, S. T., Kwon, Y. S., & Park, S. J. (2016). Preparation of Ti-6Al-4V feedstock for titanium powder injection molding. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 30(4), 1859-1864. doi: 10.1007/s12206-016-0343-y. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1007/s12206-016-0343-y>

Lin, D., Kang, T. G., Han, J. S., Park, S. J., Chung, S. T., & Kwon, Y.-S. (2018). Experimental and Numerical Analysis of Injection Molding of Ti-6Al-4V Powders for High-Performance Titanium Parts. *JOM*, 70(5), 621-625. doi: 10.1007/s11837-018-2786-3. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-018-2786-3>

Lin, D., Sanetrik, D., Cho, H., Chung, S. T., Kwon, Y. S., Kate, K. H., . . . Park, S. J. (2017). Rheological and thermal debinding properties of blended elemental Ti-6Al-4V powder injection molding feedstock. *Powder Technology*, 311, 357-363. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.071>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591016309512>

Liu, Z. Y., Loh, N. H., Tor, S. B., & Khor, K. A. (2002). Characterization of powder injection molding feedstock. *Materials Characterization*, 49(4), 313-320. doi:



[https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(02\)00282-6](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00282-6).

Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580302002826>

- Loebbecke, B., Knitter, R., & Haußelt, J. (2009). Rheological properties of alumina feedstocks for the low-pressure injection moulding process. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(9), 1595-1602. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908005815>
- Metal Powder Industries Federation. (2019). Metal Injection Molding. Repéré le 2020-06-21 à <https://www.mpif.org/IntrotoPM/Processes/MetalInjectionMolding.aspx>
- Nishio, H., & Kawashima, T. (1989). *Brevet Allemagne*. EP0316541A1: E. P. Office. Repéré à <https://patents.google.com/patent/EP0316541A1/en>
- Nor Hafiez, M., Norhamidi, M., Khairur Rijal, J., Sufizar, A., & Mohd Halim Irwan, I. (2011). Characterisation of Titanium Alloy Feedstock for Metal Injection Moulding Using Palm Stearin Binder System. *Advanced Materials Research*, 264-265, 586-591. doi: 10.4028/[www.scientific.net/AMR.264-265.586](http://www.scientific.net/AMR.264-265.586). Repéré à <https://www.scientific.net/AMR.264-265.586>
- Obasi, G. C., Ferri, O. M., Ebel, T., & Bormann, R. (2010). Influence of processing parameters on mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated by MIM. *Materials Science and Engineering: A*, 527(16), 3929-3935. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.070>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310002492>
- Oh, J. W., Lee, W. S., & Park, S. J. (2017). Influence of nano powder on rheological behavior of bimodal feedstock in powder injection molding. *Powder Technology*, 311, 18-24. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.081>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591017301006>
- Omar, m. a., & Hassan, N. (2019). Effect of Stearic Acid on the Rheology and Moulding Behaviour of 316 L Stainless Steel Powder Using Thermoplastic Natural Rubber (TPNR) Binder. *Journal of Engineering Science*, 15, 83-95. doi: 10.21315/jes2019.15.2.6
- Panahi, A., Miyanaji, H., Miandoabchi, E., & Hosseini-Farid, M. (2013). Optimization of the Powder Injection Molding Process Parameters Using the Sequential Simplex Algorithm and Sensitivity Analysis. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 135, 011006. doi: 10.1115/1.4023301
- Park, S.-J., Wu, Y., Heaney, D. F., Zou, X., Gai, G., & German, R. M. (2009). Rheological and Thermal Debinding Behaviors in Titanium Powder Injection Molding. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(1), 215-222. doi: 10.1007/s11661-008-9690-3. Repéré à <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9690-3>

- Pell, R. (2018). Titanium Demand Set to Grow 6% in 2018 as Industrial & Aerospace Markets Surge. *Roskill*. Repéré à <https://www.prnewswire.com/news-releases/roskill-titanium-demand-set-to-grow-6-in-2018-as-industrial-amp-aerospace-markets-surge-868117397.html>
- Peltsman, M., & Peltsman, I. (1983). *Brevet USA*. US4416603A: U. S. Patent. Repéré à <https://patents.google.com/patent/US4416603#patentCitations>
- Petzoldt, F., Eifert, H., wig, T. H., Kramer, L., Veltl, G., & Pest, A. (1997). Broadening the Scope of MIM. *Materials and Manufacturing Processes*, 12(4), 691-711. doi: 10.1080/10426919708935176. Repéré à <https://doi.org/10.1080/10426919708935176>
- Raymond, V. (2012). *Metal injection molding development: modeling and numerical simulation of injection with experimental validation* (École Polytechnique de Montréal).
- Raza, M. R., Sulong, A. B., Muhamad, N., Akhtar, M. N., & Rajabi, J. (2015). Effects of binder system and processing parameters on formability of porous Ti/HA composite through powder injection molding. *Materials & Design*, 87, 386-392. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.031>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127515302793>
- Rei, M., Milke, E. C., Gomes, R. M., Schaeffer, L., & Souza, J. P. (2002). Low-pressure injection molding processing of a 316-L stainless steel feedstock. *Materials Letters*, 52(4), 360-365. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00422-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00422-0). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X01004220>
- Sardarian, M., Mirzaee, O., & Habibolahzadeh, A. (2017a). Influence of injection temperature and pressure on the properties of alumina parts fabricated by low pressure injection molding (LPIM). *Ceramics International*, 43(6), 4785-4793. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.208>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216322246>
- Sardarian, M., Mirzaee, O., & Habibolahzadeh, A. (2017b). Mold filling simulation of low pressure injection molding (LPIM) of alumina: Effect of temperature and pressure. *Ceramics International*, 43(1, Part A), 28-34. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.224>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216313001>
- Sardarian, M., Mirzaee, O., & Habibolahzadeh, A. (2017c). Numerical simulation and experimental investigation on jetting phenomenon in low pressure injection molding (LPIM) of alumina. *Journal of Materials Processing Technology*, 243, 374-380. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.12.014. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.12.014>



- Schlieper, G. (2012). 5 - Tooling for metal injection molding (MIM). Dans D. F. Heaney (Éd.), *Handbook of Metal Injection Molding* (pp. 93-109). Woodhead Publishing. doi: <https://doi.org/10.1533/9780857096234.1.93>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090669500054>
- Scott Weil, K., Nyberg, E., & Simmons, K. (2006). A new binder for powder injection molding titanium and other reactive metals. *Journal of Materials Processing Technology*, 176(1), 205-209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.154>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013606002950>
- Shone, M. (2019). Understanding the Effects of Gravity and Inertia on Heavily Filled Polymers. *University of Massachusetts Lowell*.
- Sidambe, A. T., Figueroa, I. A., Hamilton, H., & Todd, I. (2011). Improved Processing of Titanium Alloys by Metal Injection Moulding. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 26, 012005. doi: 10.1088/1757-899x/26/1/012005. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/26/1/012005>
- Sidambe, A. T., Figueroa, I. A., Hamilton, H. G. C., & Todd, I. (2012). Metal injection moulding of CP-Ti components for biomedical applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 212(7), 1591-1597. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.03.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013612000738>
- Standring, T., Blackburn, S., & Wilson, P. (2016). Investigation into Paraffin Wax and Ethylene Vinyl Acetate Blends for Use as a Carrier Vehicle in Ceramic Injection Molding. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55. doi: 10.1080/03602559.2015.1132434
- Standring, T., Blackburn, S., & Wilson, P. (2016). Investigation into paraffin wax and ethylene vinyl acetate blends for use as a carrier vehicle in ceramic injection molding. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(8), 802-817. doi: 10.1080/03602559.2015.1132434. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2015.1132434>
- Subai, M., Safarian, A., & Karata, C. (2019). The investigation of production parameters of Ti-6Al-4V component by powder injection molding. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105(11), 4747-4760. doi: 10.1007/s00170-019-04514-3. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-019-04514-3>
- Suleiman, M. J., Ahmad, M., Ibrahim, R., Mohamad, M., Kasim, N., Kadir, M., . . . Shimizu, T. (2013). Effect of Sintering Conditions on Mechanical Properties and Microstructure

- of Titanium Alloy Produced by Metal Injection Moulding (MIM). *Advanced Materials Research*, 686, 164-169. doi: 10.4028/[www.scientific.net/AMR.686.164](http://www.scientific.net/AMR.686.164)
- Sun, Z., Qin, M., Li, R., Ma, J., Fang, F., Lu, H., & Qu, X. (2017). Preparation of high performance soft magnetic alloy Fe-4Si-0.8P by metal injection molding. *Advanced Powder Technology*, 28(10), 2687-2693. doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.07.021>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883117303060>
- Veiga, C., Davim, J., & Loureiro, A. (2012). Properties and applications of titanium alloys: A brief review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 32, 133-148.
- Vervoort, P. J., Vetter, R., & Duszczyk, J. (1996). Overview of powder injection molding. *Advanced Performance Materials*, 3(2), 121-151. doi: 10.1007/BF00136742. Repéré à <https://doi.org/10.1007/BF00136742>
- Virdhian, S., Osada, T., Kang, H. G., Tsumori, F., & Miura, H. (2012) Evaluation and analysis of distortion of complex shaped Ti-6Al-4V compacts by metal injection molding process. du volume): *Vol. 520. Key Engineering Materials* (pp. 187-194).
- Weir, F. E. (1963). Moldability of plastics based on melt rheology. *Polymer Engineering and Science*, 3(1), 32-41.
- Wen, G., & Cao, P. (2012) Design strategy of binder systems for Ti injection moulding. du volume): *Vol. 520. Key Engineering Materials* (pp. 161-166).
- Wen, G., Cao, P., Gabbitas, B., Zhang, D., & Edmonds, N. (2013). Development and Design of Binder Systems for Titanium Metal Injection Molding: An Overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(3), 1530-1547. doi: 10.1007/s11661-012-1485-x. Repéré à <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1485-x>
- Yin, H., Wang, Q., Qu, X., Jia, C., & Johnson, J. (2011). Computational simulation and experimental analysis of the mold-filling process in  $\mu$ PIM. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21, 045023. doi: 10.1088/0960-1317/21/4/045023
- You, W.-K., Choi, J.-P., Yoon, S.-M., & Lee, J.-S. (2012). Low temperature powder injection molding of iron micro-nano powder mixture. *Powder Technology*, 228, 199-205. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.016>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591012003312>
- Zakaria, M. Y., Sulong, A. B., Muhamad, N., & Ramli, M. I. (2019). Rheological properties of titanium-hydroxyapatite with powder space holder composite feedstock for powder injection moulding. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*,

102(5-8), 2591-2599. doi: 10.1007/s00170-018-03264-y. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-018-03264-y>

- Zhang, M., & Lin, B. (2007). Simulation of ceramic injection molding for zirconia optical ferrule. Dans (Vol. 336-338 II, pp. 997-1000). Trans Tech Publications Ltd.
- Zhang, S., Zeng, W., Zhao, Q., Ge, L., & Zhang, M. (2017). In situ SEM study of tensile deformation of a near- $\beta$  titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 708, 574-581. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.028>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509317313461>
- Zheng, Z.-x., Xia, W., Zhou, Z.-y., & Zhu, Q.-l. (2008). Numerical simulation of tungsten alloy in powder injection molding process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 18(5), 1209-1215. doi: 10.1016/S1003-6326(08)60206-X. Repéré à [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60206-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60206-X)
- Zheng, Z. S., & Qu, X. H. (2006). Numerical simulation of powder injection moulding filling process for intricate parts. *Powder Metallurgy*, 49(2), 167-172. doi: 10.1179/174329006X95329. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1179/174329006X95329>
- Zorzi, J. E., Perottoni, C. A., & da Jornada, J. A. H. (2003). A new partially isostatic method for fast debinding of low-pressure injection molded ceramic parts. *Materials Letters*, 57(24), 3784-3788. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00179-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00179-4). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X03001794>