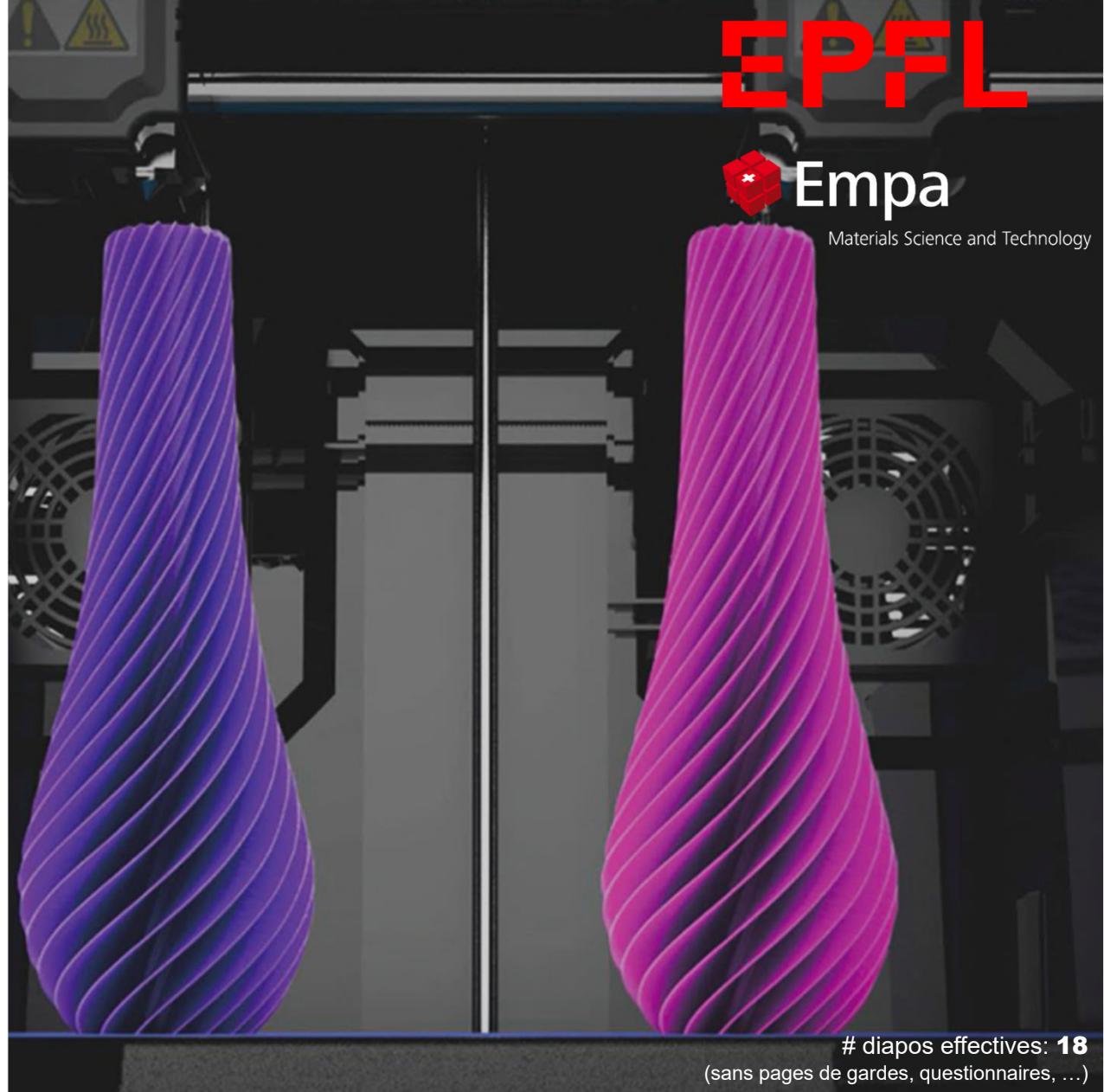


Mise en œuvre des Matériaux-I - Les Céramiques -

Mise en forme et délianage



Les cinq grands thèmes du cours

#1



Comment synthétiser des poudres ?

#2



Comment décrire et caractériser des poudres ?

#3



Comment transformer et préparer les poudres ?

#4



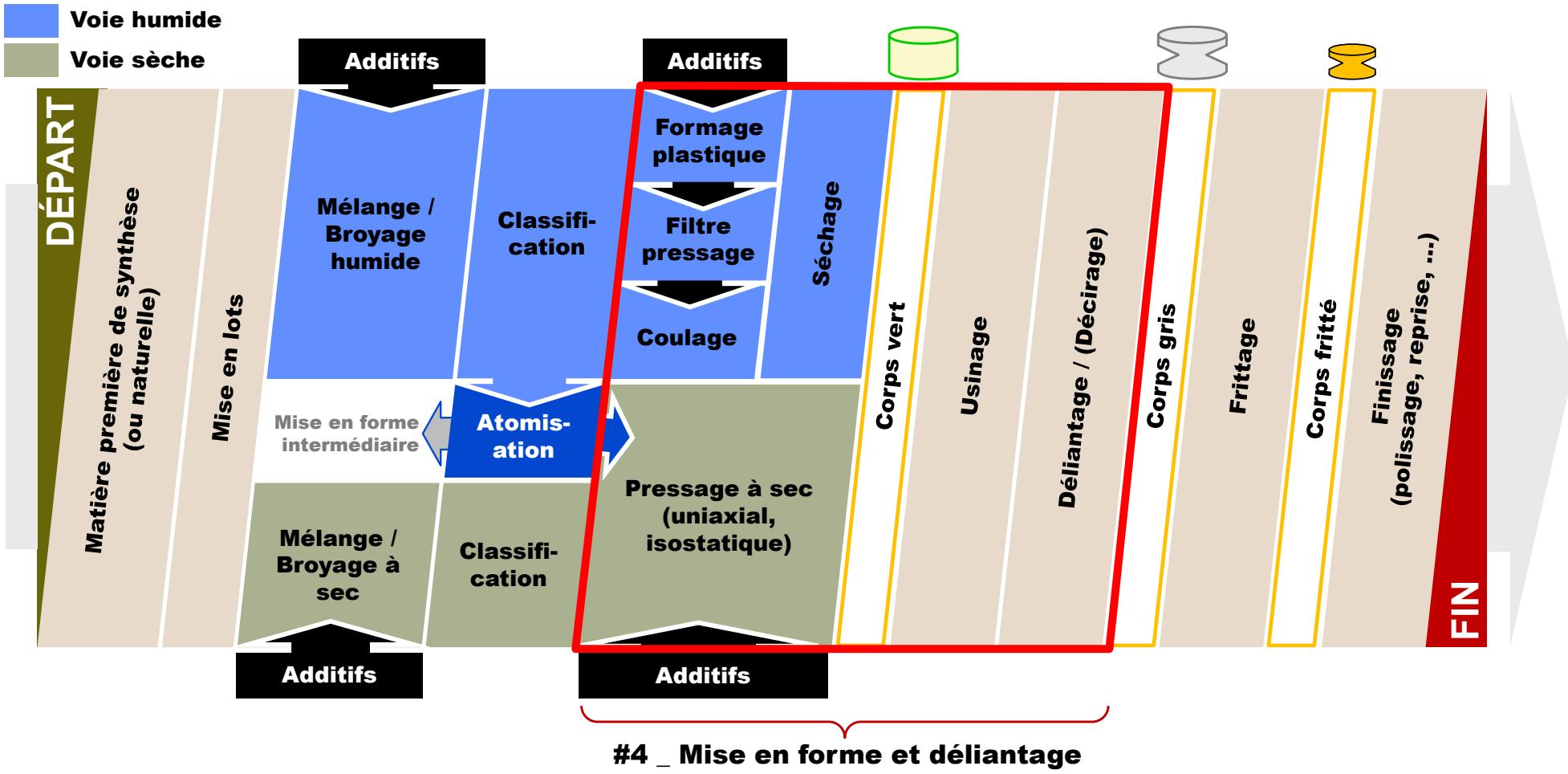
Comment former les poudres ?

#5



Comment densifier les poudres ?

Flux de mise-enœuvre des céramiques et chapitres du cours



Structure

Sommaire

*What's on the
- MENU -
today ?*



- ◆ Généralités sur la mise en forme
- ◆ Pressage à sec: (a) uni-axial et (b) isostatique
 - Principes et déroulement
 - Problèmes possibles (en dehors des agglomérats)
- ◆ Mise en forme humide
 - Coulage en barbotine
 - Filtre pressage
 - Coulage en bande
- ◆ Mise en forme plastique: (a) extrusion, (b) pressage et (c) injection
- ◆ Fabrication additive: Méthode d'impression 3D des céramiques
- ◆ Opérations de séchage et de délianlage

Objectifs d'apprentissage:

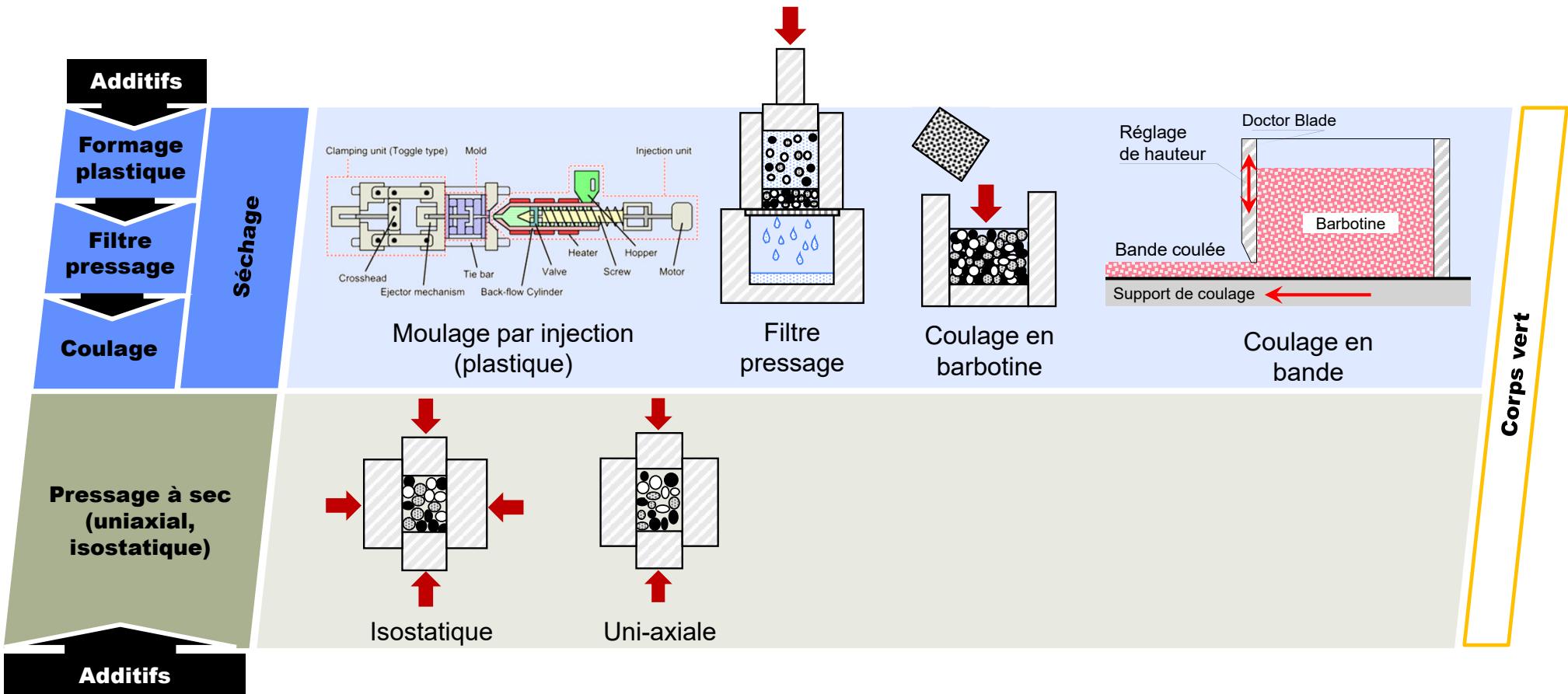
- ◆ Avoir un aperçu des méthodes de mise en forme usuelles avec leurs principes de base
- ◆ Choisir fonction de la pièce à produire une méthode de mise en forme adéquate
- ◆ Connaître les points clés du séchage et délianlage

Généralités sur la mise en forme

- ◆ Par **mise en forme** on entend la **transformation** d'une **poudre** en un **corps vert** idéalement **near-net-shape**, car l'usinage des céramiques est cher !
- ◆ **Beaucoup de méthodes** de mise en forme existent ou sont en développement.
Le choix de la méthode **la plus appropriée dépend de**:
 - **taille** de la pièce
 - **complexité** de la pièce
 - **tolérances** dimensionnelles
 - **volume** de production
 - **taux** de production
- ◆ Une fois la méthode choisie, il faut choisir la **poudre appropriée à la méthode**
→ Facteurs à mettre en balance avec le coût final de la pièce
- ◆ Les **nouvelles méthodes** (fab. additive) ne sont **pas** encore **très répandues**:
→ Gardez un **esprit ouvert** pour une utilisation innovatrice des nouvelles méthodes



Mise en forme à sec et humide



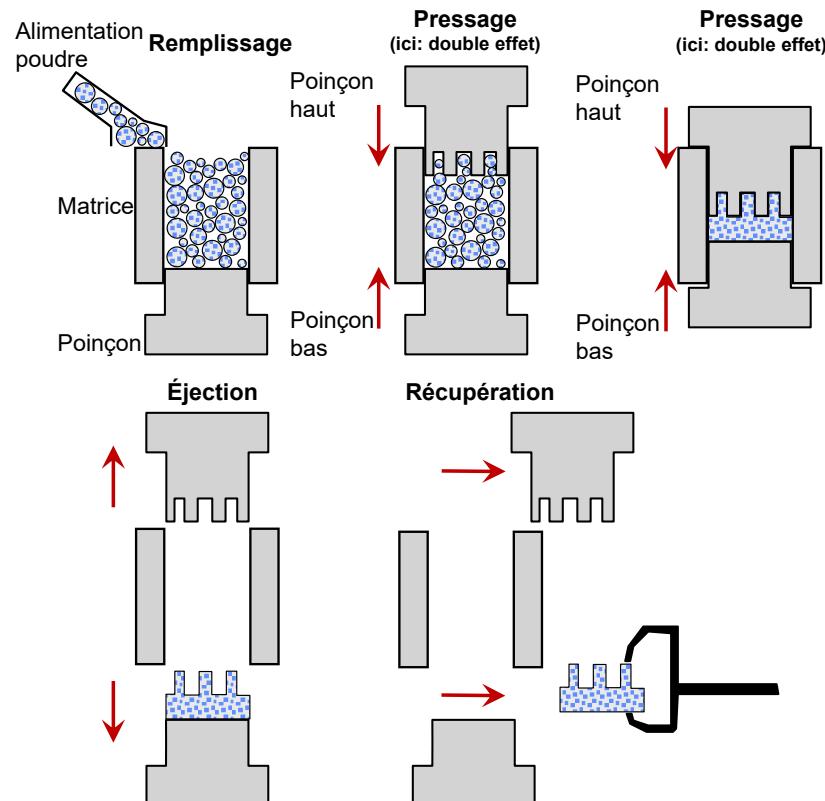
Si un usinage est nécessaire après la mise en forme on préfère usiner le corps vert au lieu du corps fritté (qui sont très durs et difficiles à usiner)

Pressage à sec

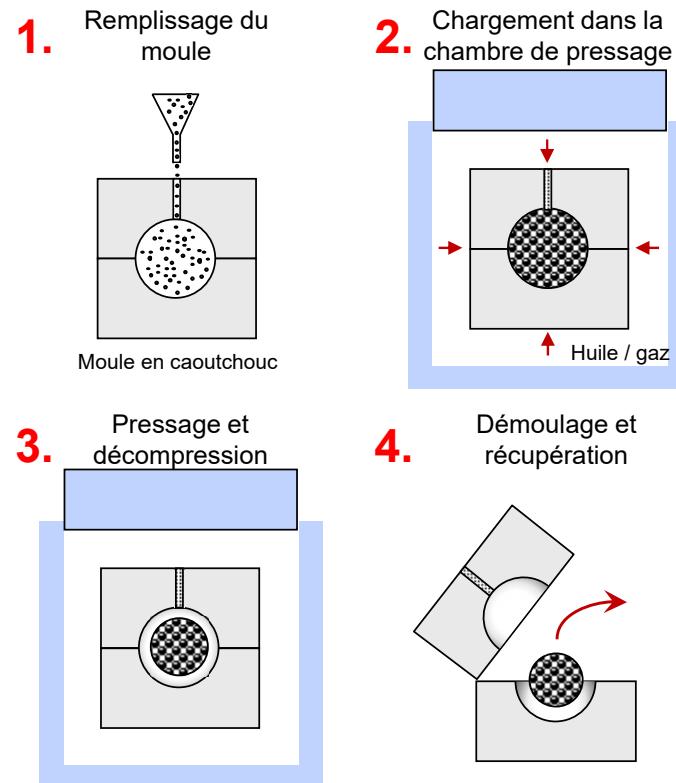


Méthodes de pressage à sec: Schémas illustratifs

#1_pressage uniaxial



#2_pressage isostatique à froid



Pressage à sec

À voir: <https://www.azom.com/materials-video-details.aspx?VidID=386>

À voir: https://youtu.be/77fu_aiEJKM

Exemples de pièces typiquement produites

#1_pressage uniaxial



© Céramaret SA

Domaine analytique:
pistons, vannes...



© Céramaret SA

Domaine électronique:
têtes d'imprimantes, isolants électriques

#2_pressage isostatique à froid



© CeramTec

Domaine médical:
prothèses et implants, p.ex. prothèses de hanches

Pressage à sec

Méthodes de pressage à sec

#1_pressage uniaxial

Utilisation:

Pièces relativement simples (2D+) avec des épaisseurs millimétriques

Avantages:

- **Cadences** élevées (jusqu'à 1000 pcs/hr)
- Fortement **automatisable**
- **Bonne tolérance dimensionnelle** (\pm équivalente aux tolérances du moule)

Limitations:

- **Coûts d'outillage** élevées
- **Complexité** de la pièce **limitée**
- **Taille** des pièces limitées
- **Défauts** de pressage/d'éjection possibles
- **Épaisseur** des pièces **fonction de la variabilité du remplissage** du moule

#2_pressage isostatique à froid

Utilisation:

Pièces avec géométries plus compliquées et des dimensions trop élevées pour le pressage uniaxial

Avantages:

- **Excellente homogénéité** du corps vert
- **Haute densité** du corps vert
- Compatible avec **pièces plus grandes et complexes** que pour le pressage uniaxial

Limitations:

- Seulement **semi-automatisable** → impacte cadence et volume de production
- **Mauvaise tolérance dimensionnelle** (moules souples) → reprise généralement nécessaire

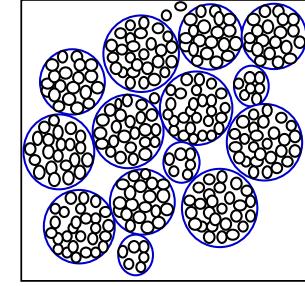
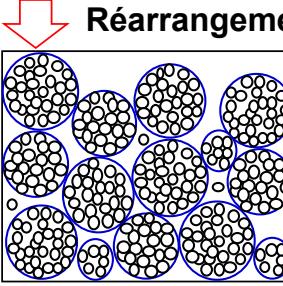
Objectifs et déroulement du pressage à sec

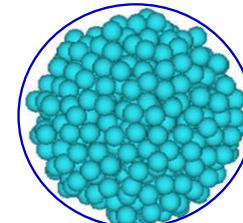
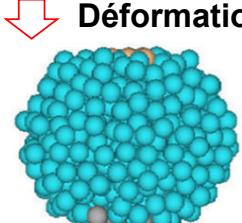
- ◆ Le **pressage à sec** se fait généralement à partir de **poudres atomisées** (coulent pour remplir le moule)
- ◆ Lors du pressage à sec il faut obtenir un corps vert:
 - **dense**
 - **Facilite le frittage et minimise le rétrécissement**
 - **homogène et exempt de défauts**
 - Évite les risques de **gauchissements** (=déformations)
 - Évite des **défauts** et **inhomogénéités** microstructurales
- ◆ Le pressage dépend des **caractéristiques**:
 - de la **poudre** (morphologie, forme, distribution de tailles)
 - des **granules** (additifs, densité, distribution de tailles, ...)
- ◆ Le pressage se déroule en **3 étapes**:
 - 1. Réarrangement** des granules
 - 2. Déformation** des granules
 - 3. Fracture et densification** des granules
(rarement vu en pratique)

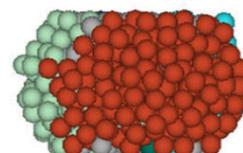
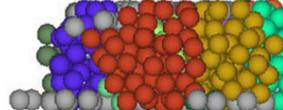
- Particule primaire (p.ex. 0.2-1 µm)



Granule pour pressage (50-300 µm)

1.   **Réarrangement**

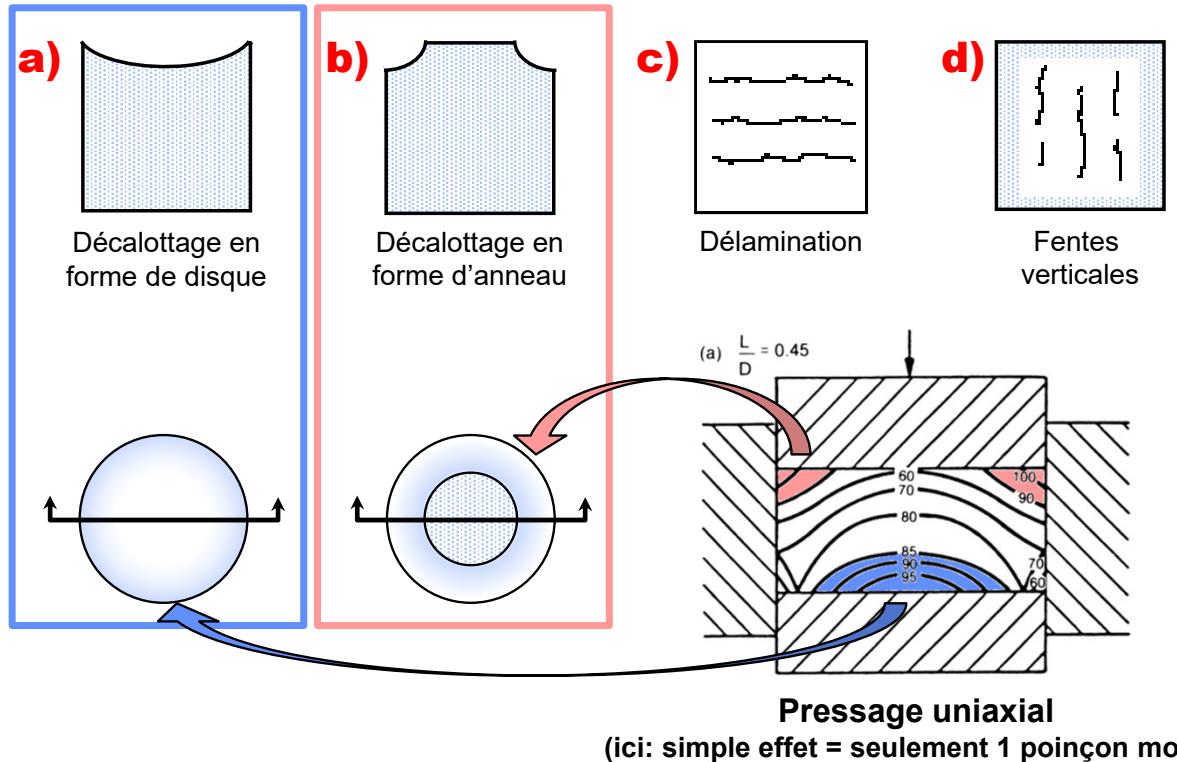
2.   **Déformation**

3.   **Fracture**

même couleur = même fragment
gris = particules détachées des fragments

Pressage à sec: Défauts liés au pressage à sec uniaxial

Conditions de pressage (réglage outils, pressions, lubrification) **ou propriétés** des granules **mal adaptées** causant des défauts de type:



Origine(s) selon défaut:

- a) b):** Pressions trop élevées, frottements, outil mal réglé
- c):** Pressions excessives
- d):** Charge solide des granules trop faible
→ taux de compaction trop élevé

Pressage à sec: Focus sur défauts liés aux gradients de densité

Gradients de densité et d'énergie emmagasinée à cause de la **friction** entre:

- les granules/particules eux-mêmes
- les granules/particules avec les parois du moule

qui entraînent une **perte de transmission** de pression

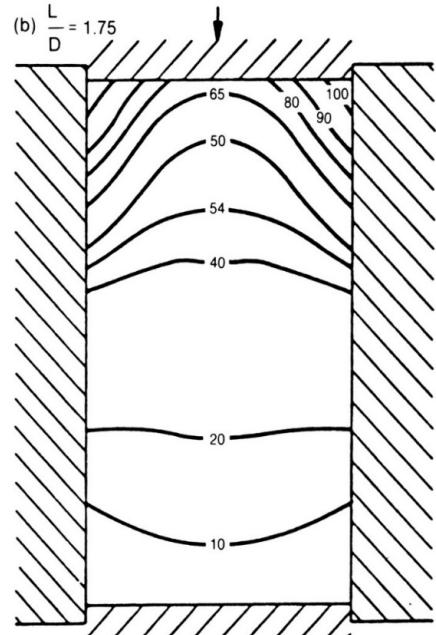
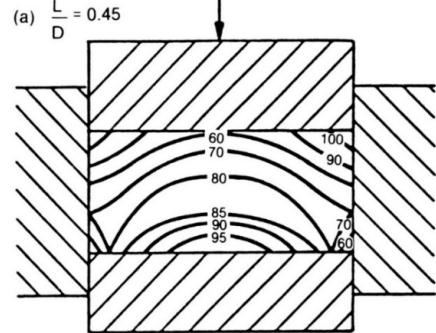
→ Les gradients peuvent engendrer des **déformations** voir la rupture des pièces lors de l'éjection et/ou du frittage et des **inhomogénéités** microstructurales (car frittage non-uniforme)

Solutions potentielles:

- Utilisation de moules à double action
- Utilisation de lubrifiants
- Pressage isostatique

→ transmission de pression
→ acide oléique...
→ réduit gradients significativement mais beaucoup plus lent et cher

Pressage uniaxial simple (poinçon du haut mobile)



Pressage à sec

Mise en forme par coulage



Le coulage en barbotine

Utilisation:

- ◆ Formes compliquées et de grandes tailles (p.ex. lavabos, tasses, ...)

Avantages:

- ◆ Densité corps verts proche du maximum théorique (= empilement particules)
- ◆ Compatible avec formes complexes et grandes

Limitations:

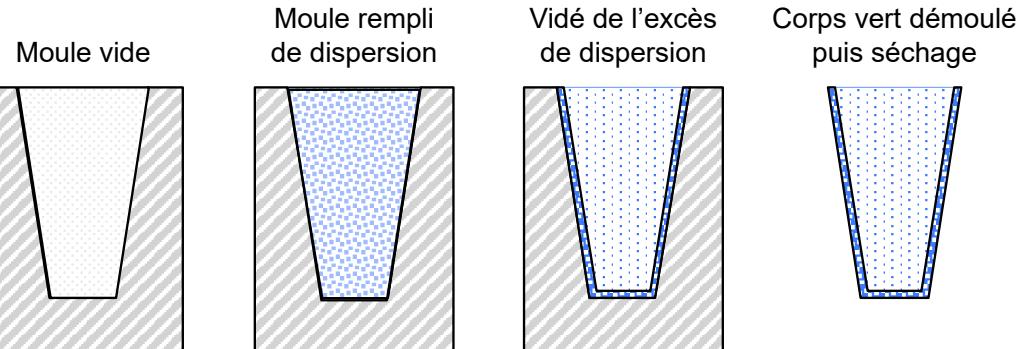
- ◆ **Épaisseur** des parois limitée à **~1 cm maximum**
- ◆ Procédé **lent**: Cas d'un lavabo
 - Temps de coulage: À ciel ouvert: 80 minutes
Sous pression: 2 minutes
 - Mais il faut **sécher**: **6 jours à l'ambiente**
- ◆ **Semi-automatisable** (si installation moderne)

Noter: Il faut 1 semaine de préparation pour le mélange, l'homogénéisation et le broyage de la dispersion!

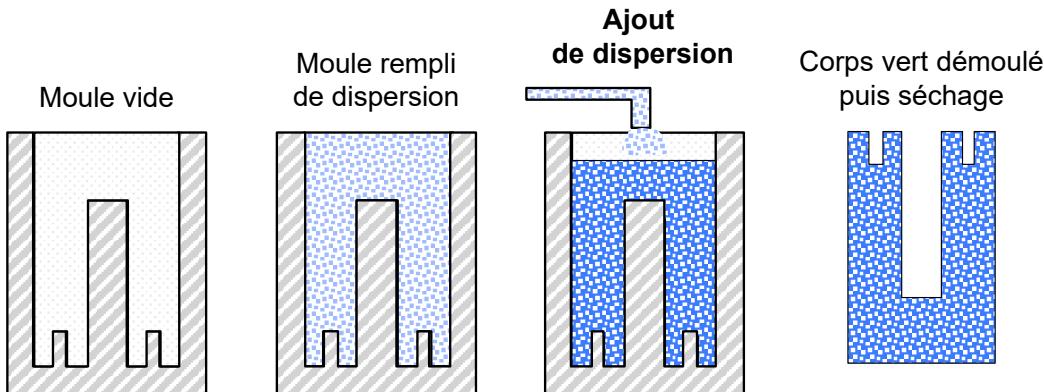


Schémas illustratifs du procédé de coulage en barbotine

Coulage en barbotine “à ciel ouvert” ou “en creux”



Coulage en barbotine “entre deux plâtres” ou “en plein”



◆ Principe:

- **Moule poreux** absorbe l'eau par capillarité
- Les **particules** céramiques **entrainées** par l'eau forment une couche (dense) **épousant le moule**
- L'épaisseur suit loi de Darcy (voir slide 17)

◆ Variantes:

- À ciel ouvert
 - Entre deux plâtres
(attention à la limite d'épaisseur maximale!)
- Les deux peuvent être **accélérées** par l'ajout d'une **pression**
- Une **variante spécifique** du coulage en barbotine est le **filtre pressage**, remplaçant le plâtre par un filtre (voir slide 17)



Le filtre pressage

Avantages:

- ◆ Densité du corps vert maximale
- ◆ À flux élevés, possibilité d'aligner des particules allongées (e.g. non-isométriques)

Limitations:

- ◆ **Épaisseur** des parois limitée à **~1 cm maximum**
- ◆ **Formes simples 2D+** (comme pour le pressage uniaxial)

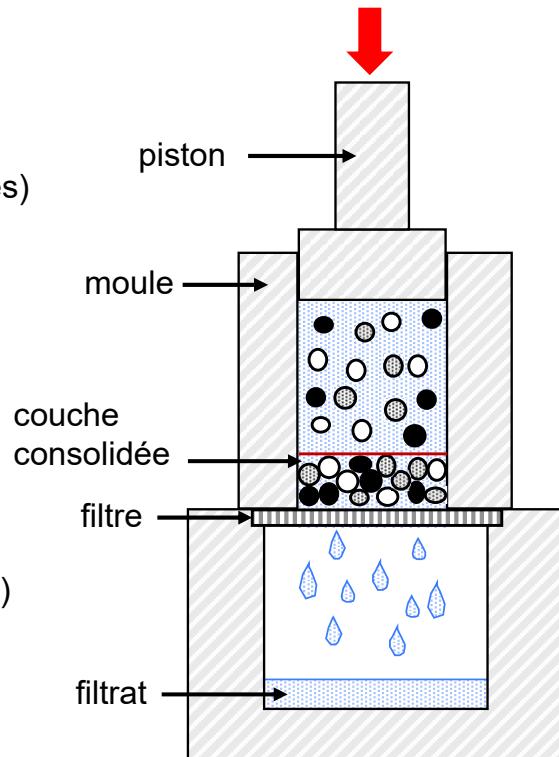
Cinétique de filtration :

- ◆ Suit une loi parabolique dérivée de la **loi de Darcy** (aussi applicable pour le coulage en barbotine, la pression est alors la pression capillaire ou la pression externe appliquée)
- ◆ L'épaisseur de la couche consolidée d peut être exprimée par:

$$d = \left[\frac{2K_p P t}{\eta} \left(\frac{v_1}{v_0} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \Rightarrow d \propto \sqrt{t}$$

- K_p : perméabilité de la couche consolidée
- P : pression appliquée (gaz, piston, ou capillaire)
- t : temps de filtration

- η : viscosité du fluide (filtrat)
- v_1 : fraction volumique de solide dans la couche consolidée
- v_0 : fraction volumique de solide dans la suspension



Exemples de pièces typiquement produites

#1_coulage en barbotine



© Victorianplumbing.co.uk



Domaine sanitaire:
toilettes, lavabos

#2_filtre pressage



© SPN



Le coulage en bande (tape casting)

Utilisation:

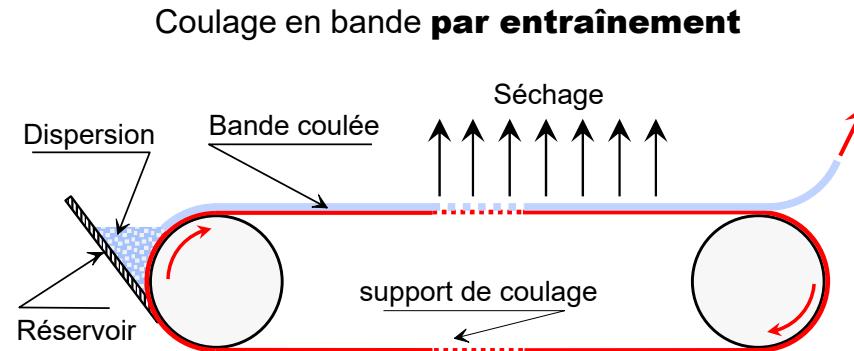
- ◆ Production des films céramiques «épais» (10-1250 µm) avec des surfaces grandes et lisses

Avantages:

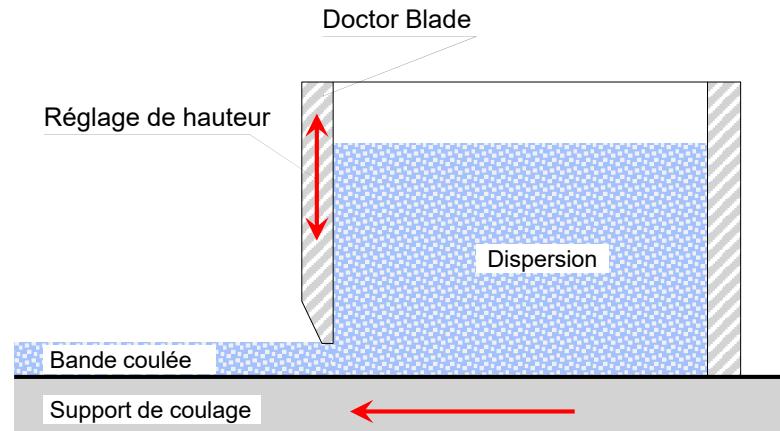
- ◆ **Volume et cadence** de production élevé (automatisable)
- ◆ Contrôle d'épaisseur
- ◆ Possibilité de générer de la **texture** avec des particules anisotropes (e.g. cisaillement important sous le doctor blade)
- ◆ Possibilité de **cofriter des couches** avec des électrodes (p.ex. condensateurs multicouches)

Limitations:

- ◆ Limite d'épaisseur maximale
- ◆ Liants et solvants organiques (chers)
- ◆ Délianage délicat



Coulage en bande **par calandrage ou doctor blade**



Exemples de pièces typiquement produites par coulage en bande

- ◆ Les films obtenus sont généralement très flexibles avant frittage
- ◆ Le coulage en bande est utilisé pour fabriquer:
 - substrats
 - condensateurs multicouches
 - actuateurs piézo-électriques
 - structures poreuses (filtres, catalyseurs et absorbants)

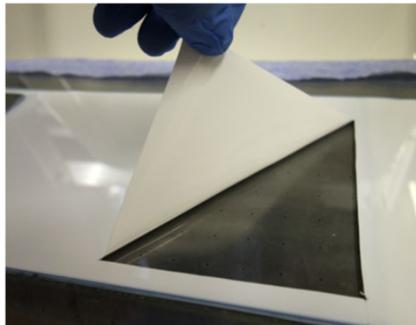


Illustration:

Flexibilité d'un film à cru

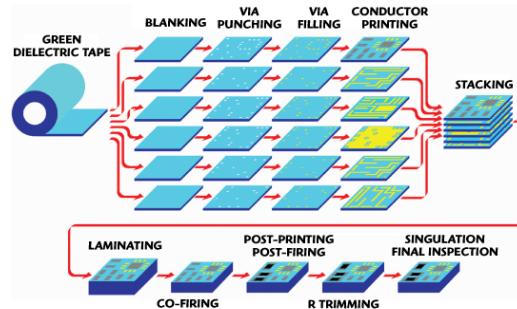
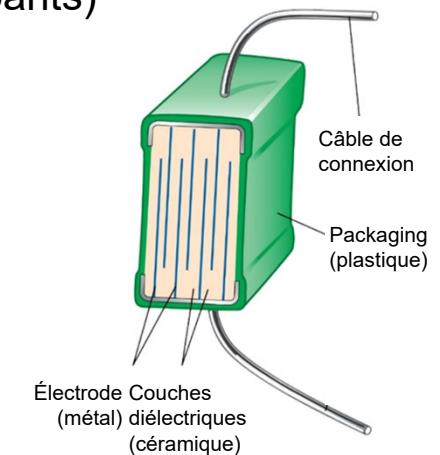
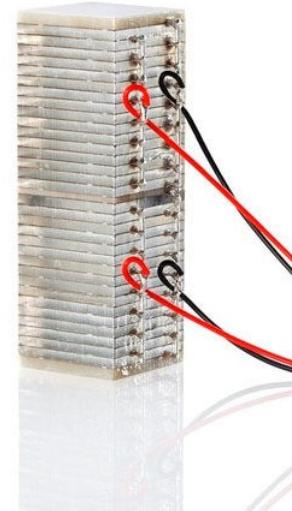


Illustration:

Utilisation de films céramiques en électronique



© Encyclopaedia Britannica, Inc.



Domaine électronique:
Actuateur piézo



Coulage

Mise en forme pâtes plastiques

M. Stuer & P. Bowen



Techniques de mise en forme plastique courantes

Extrusion

Utilisation:

Formes avec structures 2D extrudées à partir de pâtes **aqueuses ou polymériques**

Avantages:

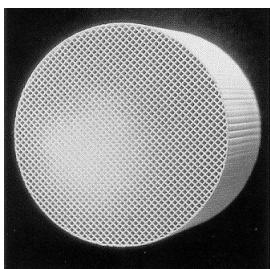
- ◆ **Production continue**
- ◆ Volume et cadence de production
- ◆ Automatisable

Limitations:

- ◆ Formes **2D étirées** uniquement
- ◆ **Coûts** équipements et outillages

Applications:

- ◆ Briques
- ◆ Supports de catalyseurs



Support catalyseur de voiture

Calibrage

Utilisation:

Formes relativement simples à partir de pâtes **aqueuses**

Avantages:

- ◆ **Flexibilité** volume de production (pièce unitaire jusqu'à gros volume)

Limitations:

- ◆ Formes idéalement à symétries circulaires
- ◆ Précision/tolérances (usure d'outils!)

Applications:

- ◆ Essentiellement vaisselles
- ◆ Poteries artisanales



Vaisselle

Injection

Utilisation:

Petites pièces de précision à formes complexes à partir de pâtes **polymériques**

Avantages:

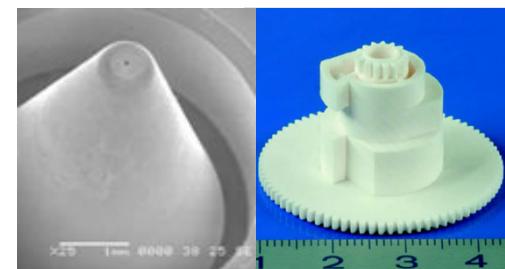
- ◆ Cadence et volume de production
- ◆ Automatisable
- ◆ Précision et tolérances

Limitations:

- ◆ **Coûts** équipements et outillages
- ◆ Déliantage délicat

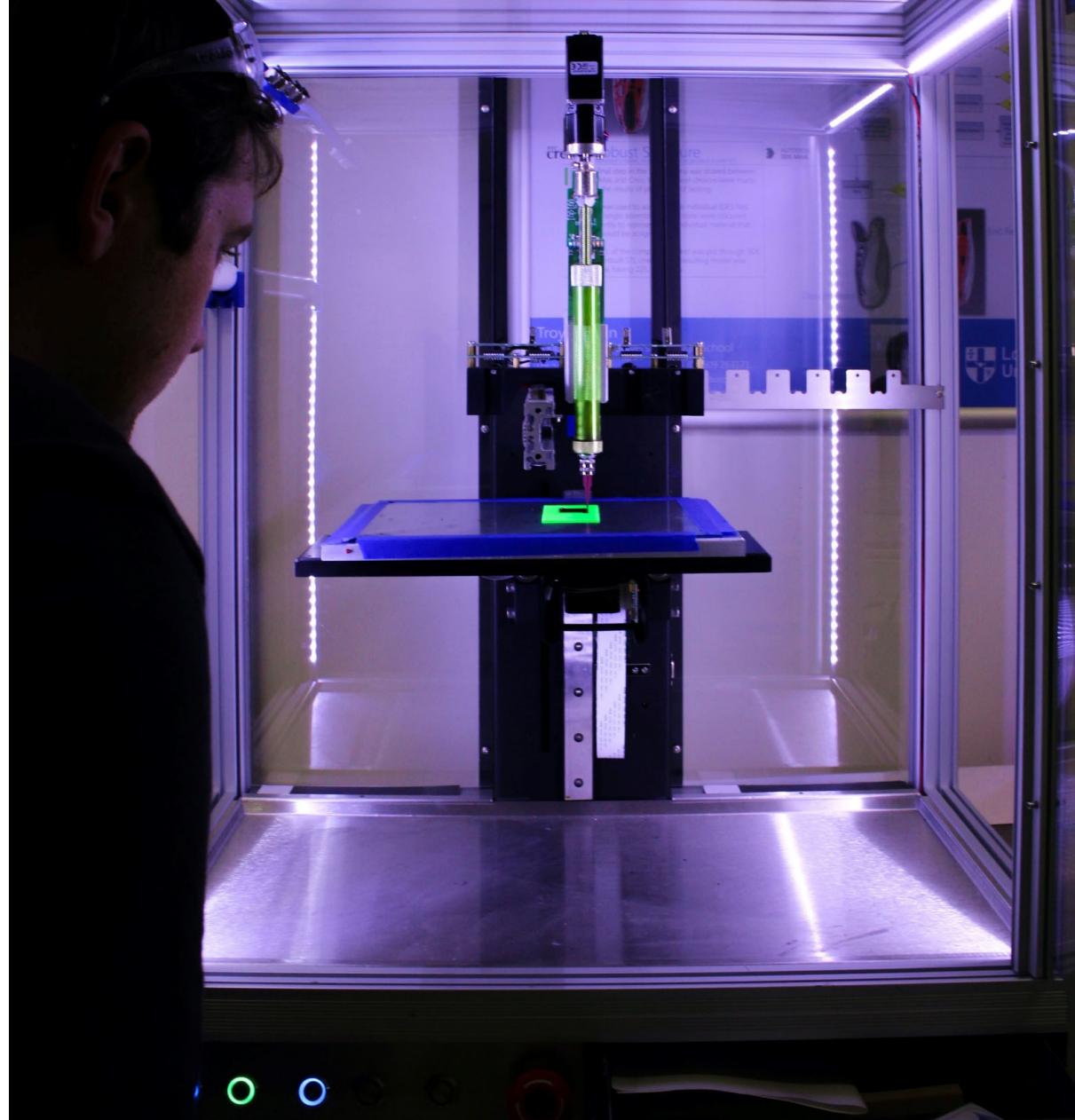
Applications:

- ◆ Buses diverses
- ◆ Engrenages



Buse et engrenage
Source: SPT-Group

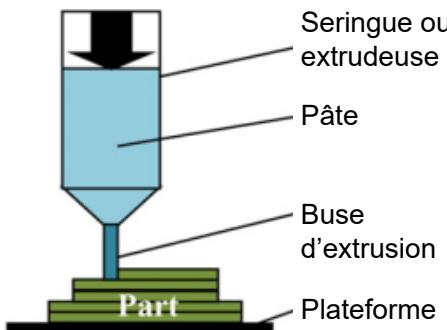
Fabrication additive



Fabrication additive: Techniques de fabrication

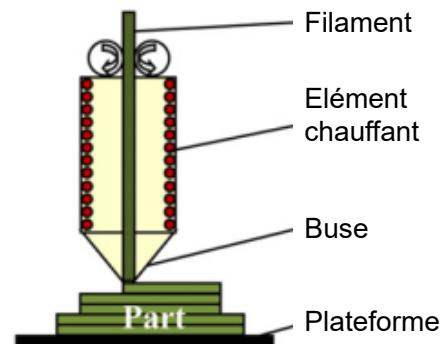
Direct ink writing (DIW)

Pâte extrudée de manière continue à travers une buse cylindrique



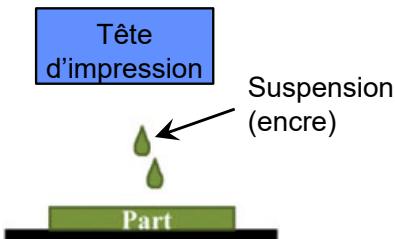
Fused deposition modelling (FDM)

Dépose d'un fil thermoplastique chargé en poudre céramique



Direct inkjet printing (DIP)

Impression jet d'encre d'une suspension sous forme de gouttelettes



Spécificités:

- ◆ Résolution et vitesse de fabrication dépendent de la buse et des propriétés rhéologiques de la pâte
- ◆ Nécessite un séchage délicat
- ◆ Déliantage rapide car peu d'additifs organiques

À voir: <https://youtu.be/N1LF14QhNyY>

Spécificités:

- ◆ Résolution dépendent de la buse et des propriétés rhéologiques du fil composite thermoplastique
- ◆ Déliantage délicat nécessaire
- ◆ Vitesse de fabrication plutôt rapide comparé à d'autres techniques 3D

À voir: <https://youtu.be/GxLjDNrQBgs>

Spécificités:

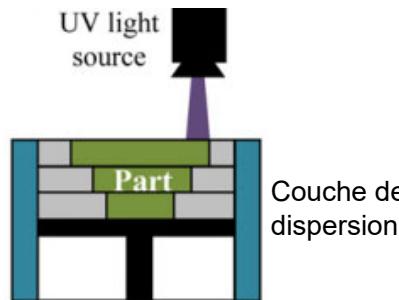
- ◆ Suspensions colloïdales uniquement
- ◆ Épaisseurs des couches et donc vitesses de fabrication très faibles
- ◆ Utilisation plutôt en microélectronique et micromécanique

À voir: <https://youtu.be/0ba7KkUV-GA>

Fabrication additive: Techniques de fabrication

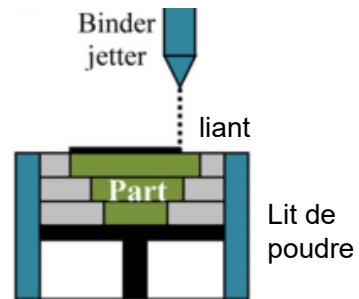
Stereolithography (DLP/SLA)

Photopolymérisation locale couche par couche d'une dispersion photosensible



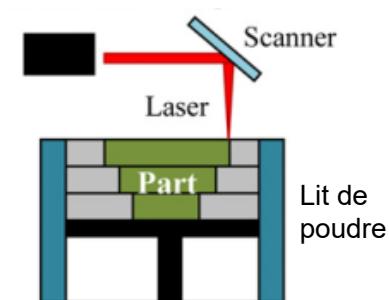
Powder-based 3D Printing (3DP)

Dépose/impression d'un liant organique sur un lit de poudre



Selective laser sintering (SLS)

Balayage et densification locale d'un lit de poudre par frittage ou fusion laser



Spécificités:

- ◆ Homogénéité des couches nécessite dispersions très stables
- ◆ Dispersion à viscosités faibles et charges solides élevée privilégiées
- ◆ Difficile avec des poudres absorbantes

Spécificités:

- ◆ Plutôt pour poudres « larges » qui ne forment pas des aérosols
- ◆ Évite (généralement) le besoin de structures de support
- ◆ Résolution dépend de la granulométrie et de la diffusion du liant

Spécificités:

- ◆ Difficile pour le céramiques en raison du choc thermique
- ◆ Il faut assurer un couplage matière-laser contrôlé
- ◆ Plus facile avec des verres à faible dilatation thermique

À voir: <https://youtu.be/NM55ct5KwiI>

À voir: https://youtu.be/4Bftt_4DQKE

Conditionnement des pièces avant frittage:

Le séchage



Généralités à propos du séchage des corps verts

- ◆ Le **séchage** est une **étape importante et lente** après la mise en forme de suspensions, car il est accompagné par un **retrait** pouvant causer l'apparition de **fissures!**
- ◆ Le **degré de retrait** dépend de:
 - la **méthode** de mise en forme
 - de la **charge solide** des suspensions (=volume de poudre par volume de suspension)
 - **Exemples:**
 - **Coulage en barbotine:**
→ retrait linéaire **entre 1.5 et 7%**
 - **Coulage en bande ou sol-gel:**
→ retrait linéaire élevé **entre 50 et 90%**
- ◆ Notez que des défauts invisibles dans un comprimé humide peuvent apparaître lors du séchage



Exemple du coulage en barbotine

- ◆ **Mise en forme:**
 - Sans pression → **80 mins**
 - Avec pression → **2 mins!!**
- ◆ **Séchage:**
 - Avec une épaisseur de parois de max. 1 cm seulement
→ **6 jours!!!!**

Mécanisme provoquant la fissuration pendant le séchage

- ◆ La **fissuration** est principalement **due aux pressions capillaires** dans la structure poreuse.
- ◆ Les pressions capillaires P_c locales varient selon:

$$P_c = \frac{-2\gamma_{lv} \cos \theta}{r}$$

- γ_{lv} : tension de surface (liq/vap)
- θ : angle de mouillage (l/v)
- r : rayon cylindrique du pore

Si r **change** localement, la **pression change** localement

Il en suit que:

- Un **empilement inhomogène** des particules mène à une structure poreuse et donc **perméabilité inhomogène**
 - Les **gradients de pression** résultants entraînent des retraits différentiels et donc des **contraintes internes**



Mécanisme provoquant la fissuration pendant le séchage

- ◆ Les **contraintes internes** dépendent aussi de la dynamique du **transport de liquide** dans le réseau poreux et par conséquence aussi de la **vitesse d'évaporation**.
- ◆ De manière empirique, les contraintes de séchage σ suivent donc une loi de type:

$$\sigma \propto \frac{L\eta_l V_e \gamma_{lv}}{3K_p}$$

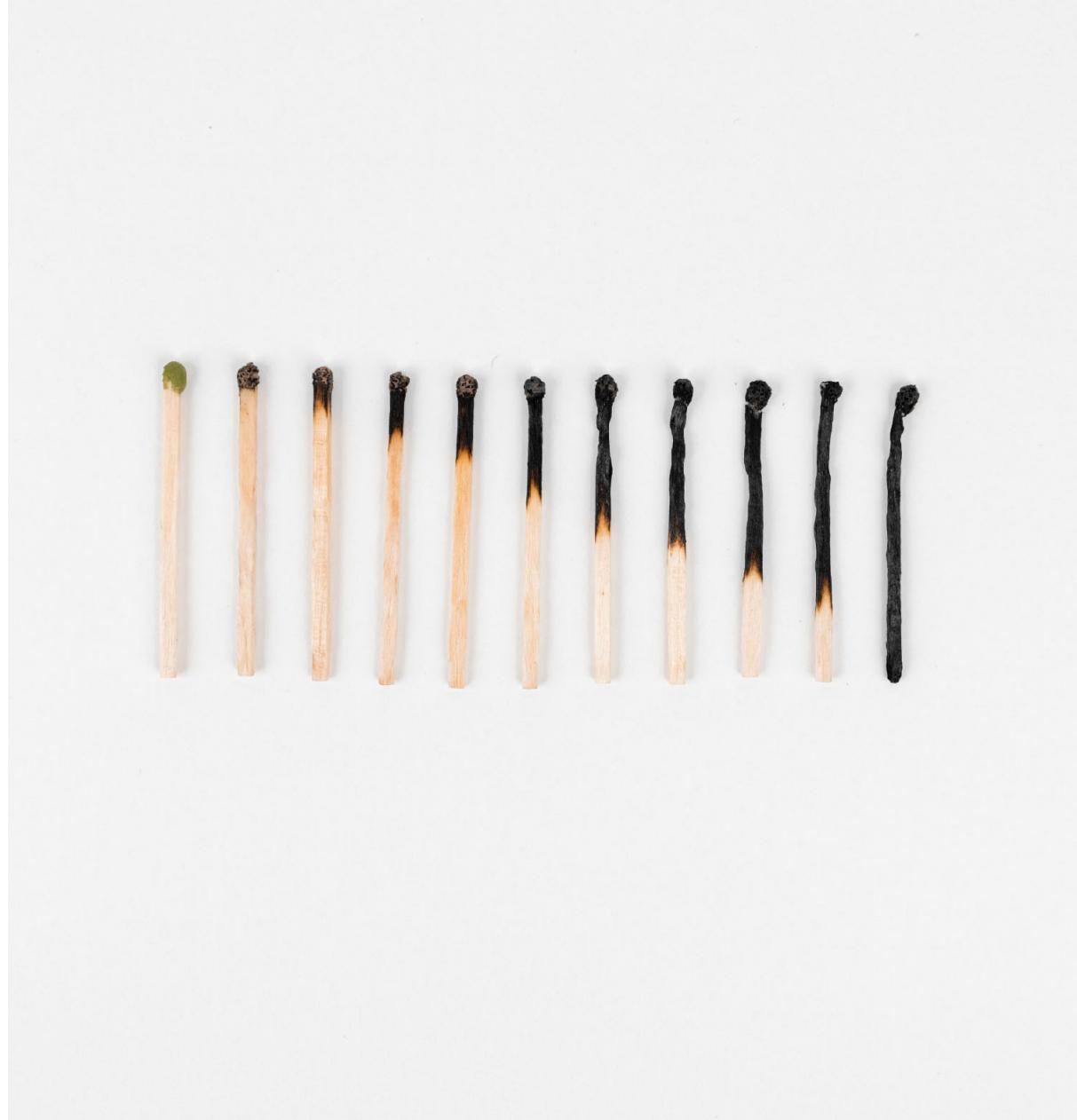
- L : dimension caractéristique de la pièce
- η_l : viscosité du liquide
- V_e : vitesse d'évaporation
- K_p : la perméabilité du réseau poreux
- γ_{lv} : tension de surface (liq/vap)

Il faut assurer un séchage **homogène** et réduire la **tension de surface** et/ou sécher **lentement**



Conditionnement des pièces avant frittage:

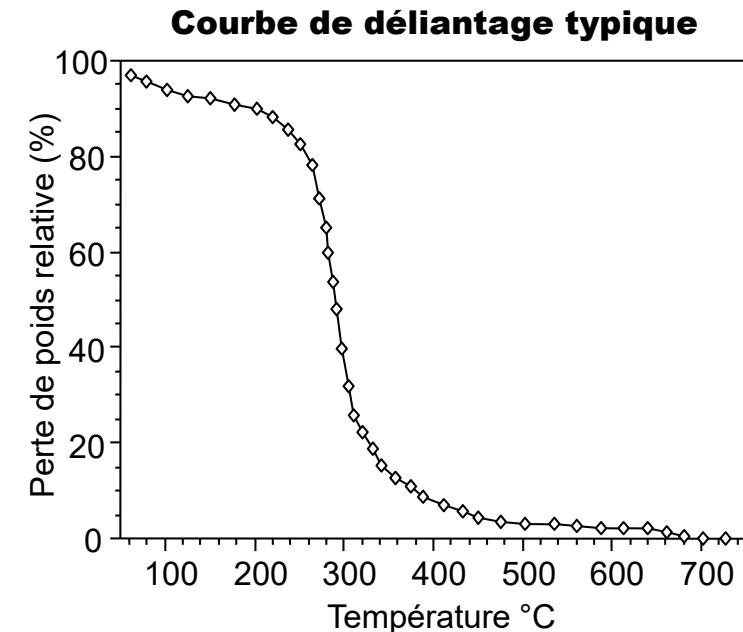
Le déliantage



Aspects généraux sur le délianage

Après la mise en forme et le séchage (si applicable)
les **additifs organiques** éventuels **doivent être**
éliminés avant frittage

- ◆ La méthode la plus répandue est la **décomposition et pyrolyse à l'air** à des paliers s'étalant de 300-600°C (vitesses de chauffe sont typiquement lentes (0.5-1°/min) avec parfois des plateaux intermédiaires, profil souvent déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG))
- ◆ **Mécanismes:**
 - Évaporation
 - Oxydation
 - Décomposition
- ◆ Le phénomène **à éviter** est la **réticulation des liaisons**, qui peut donner des résidus de carbone difficiles à éliminer
- ◆ Si l'**élimination** des organiques est **incomplète** la pièce peut **gonfler et même se fissurer** à cause de la pression des gaz produits aux températures de **frittage** (> 1000°C)



Estimation des températures de déliantage

Température de décomposition moyenne (T_d)
des organiques basé sur leur structure moléculaire

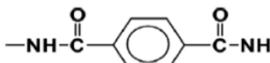
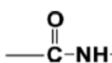
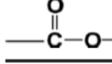
◆ Hypothèses:

- Valeur numérique ($Y_{d,i}$) attribuée à chaque fonction chimique dans la structure moléculaire
- Pour les unités répétitives (e.g. polymères) les fonctions chimiques des unités répétitives sont comptés seulement une fois

◆ Température de décomposition approx.:

$$T_d = (\sum_i N_i Y_{d,i}) / \sum_i M_i$$

- $Y_{d,i}$: Contribution du $i^{\text{ème}}$ groupe à la temp. De décomposition de l'organique
- N_i : Quantité du $i^{\text{ème}}$ groupe dans l'organique
- M_i : Masse moléculaire du $i^{\text{ème}}$ groupe dans l'organique

Group	Source (e.g.)	Y_d (K · kg/mol)
-CH ₂ -	Ethylene	9.5
-CH(CH ₃)-	Propylene	18.5
-CH(C ₆ H ₅)-	Styrene	60
-CH(COOCH ₃)-	methyl acrylate	56.5
-CH(OCOCH ₃)	vinyl acetate	42.5
-C(CH ₃)(COOCH ₃)	methyl methacrylate	37.5
-CHF-	vinyl fluoride	18
-CHCl-	vinyl chloride	23.5
-CH(CN)-	Acrylonitrile	28
-CH(OH)-	vinyl alcohol	14
-CF ₂ -	tetrafluoroethylene	38.5
-CH=CH-	Neoprene	18
	Phenyl	64
	aromatic polyester	119
	aromatic polyamide	135
-O-	Oxide	8
-S-	Sulfide	33
-NH-	Amine	16
>C=O	Ketone	20
	Amide	22.5
	Ester	33.5

Acquis de formation et questions

*What was on the
- MENU -
today ?*



◆ Acquis

- Connaissance de méthodes de mise en forme fonction des spécificités géométriques de la pièce
- Méthodes de mise en forme à sec: pressage uni-axial et isostatique
- Méthodes de mise en forme humide: coulage en barbotine/bande, filtre-pressage, extrusion...
- Méthodes de fabrication additives « courantes »
- Objectifs et mécanismes du séchage et délianage avant frittage

◆ Questions

- Quelle est la méthode préférée de mise en forme pour fabriquer les pièces suivantes et pourquoi est la méthode mieux adaptée que d'autres?
 - une pièce sphérique (par exemple une prothèse de hanche)
 - un condensateur multicouche (par exemple - céramique titanate de baryum)
 - une tasse ou un lavabo (en porcelaine)
 - une lame de couteau (en zircone forme géométrique simple)
 - une buse (forme très complexe)
 - une brique rouge
- Quelles sont les étapes de la fabrication d'une pièce en céramique après la mise en forme et avant le frittage?