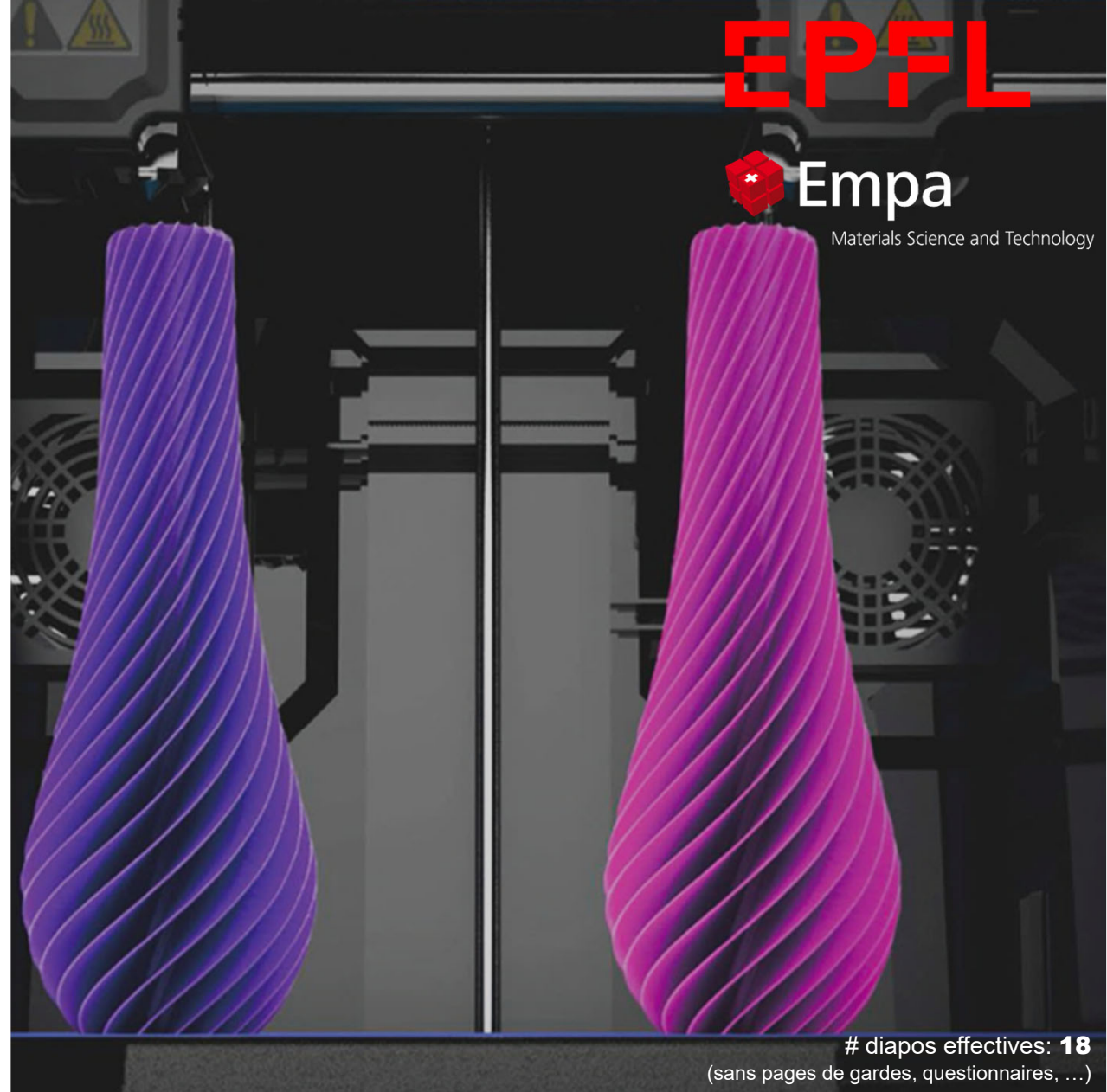


# Mise en œuvre des Matériaux-I

## - Les Céramiques -

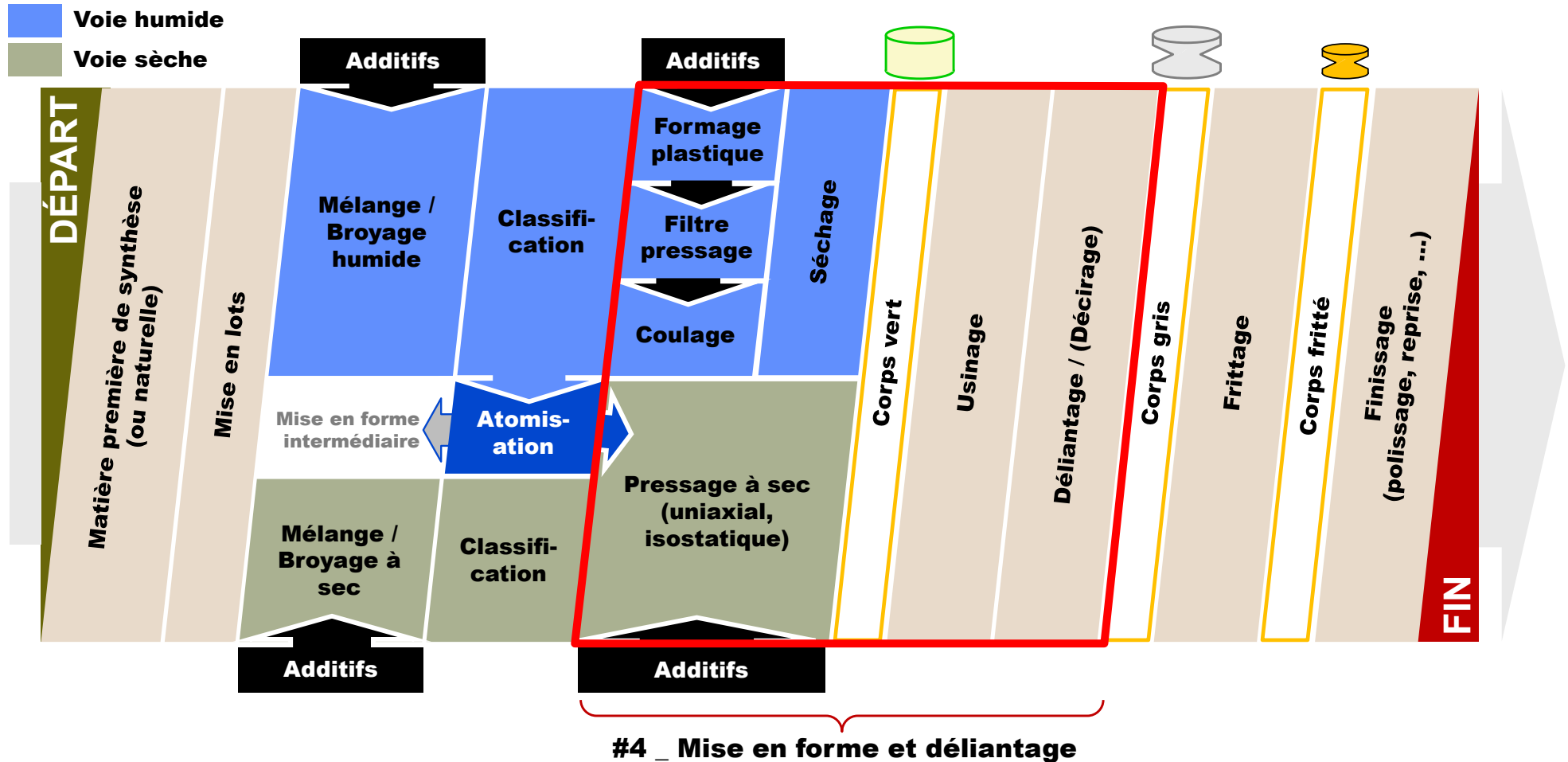
### Mise en forme et déliantage



# Les cinq grands thèmes du cours



# Flux de mise-en-œuvre des céramiques et chapitres du cours



# 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 déliantage

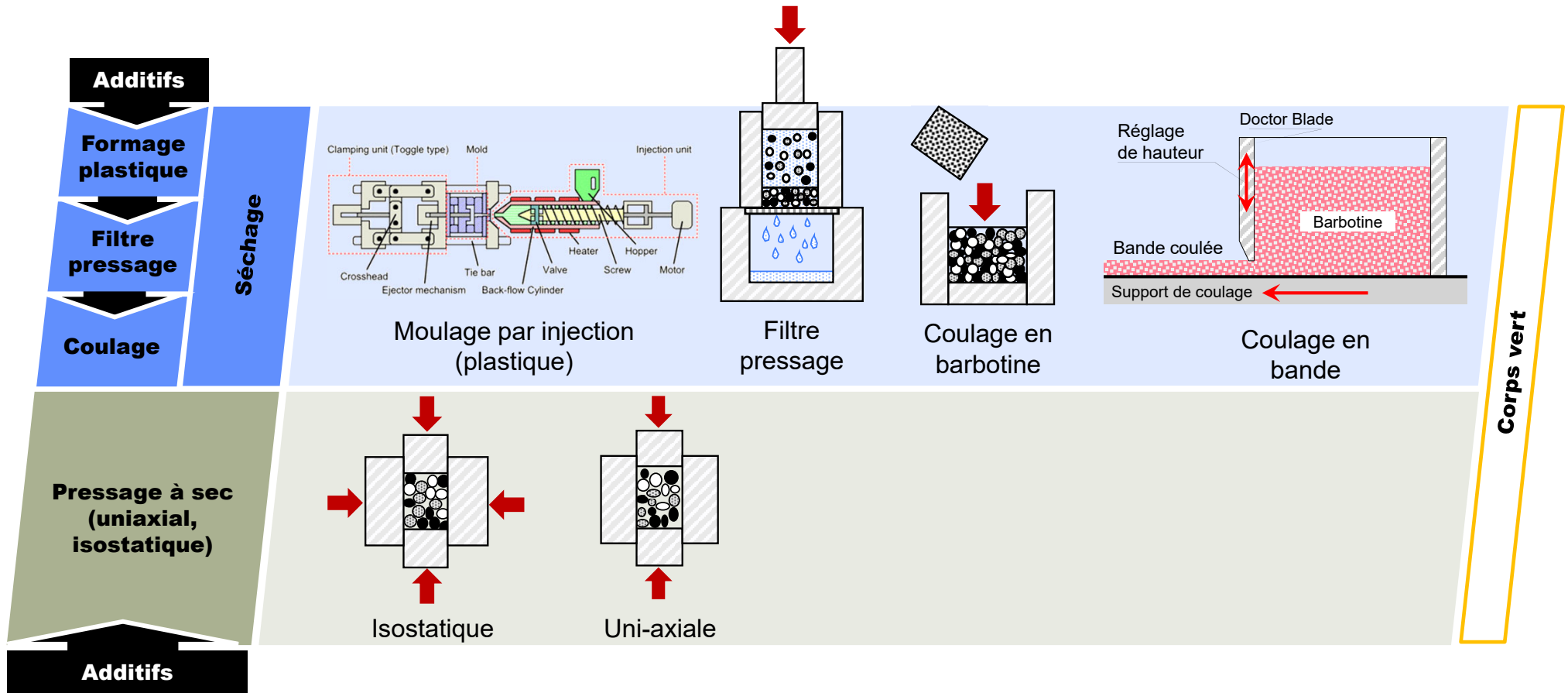
## Objectifs d'apprentissage:

- ◆ 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 déliantage

# 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)**

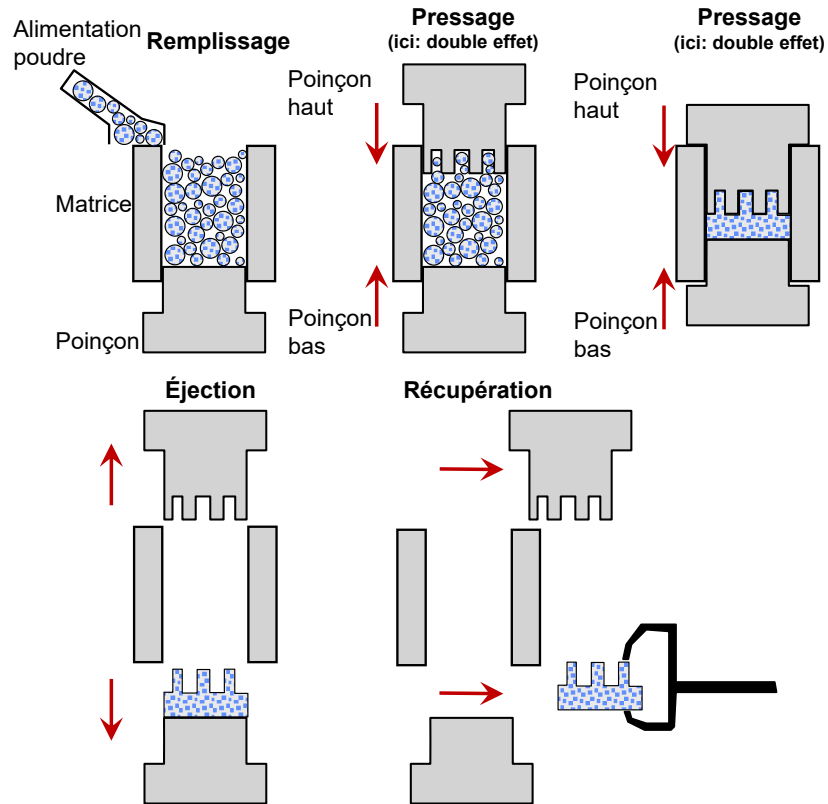


# Pressage à sec



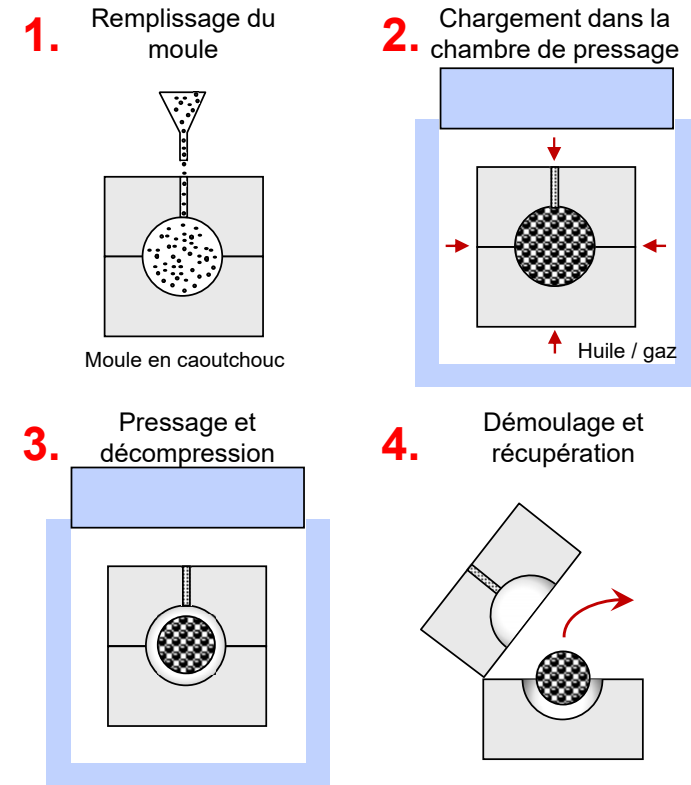
# Méthodes de pressage à sec: Schémas illustratifs

## #1\_pressage uniaxial



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

## #2\_pressage isostatique à froid



À voir: [https://youtu.be/77fu\\_aiEJkM](https://youtu.be/77fu_aiEJkM)



# Exemples de pièces typiquement produites

## #1\_pressage uniaxial



© Céramaret SA

**Domaine analytique:**  
pistons, vannes...



**Domaine électronique:**  
têtes d'imprimantes, isolants électriques



© Céramaret SA

## #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:

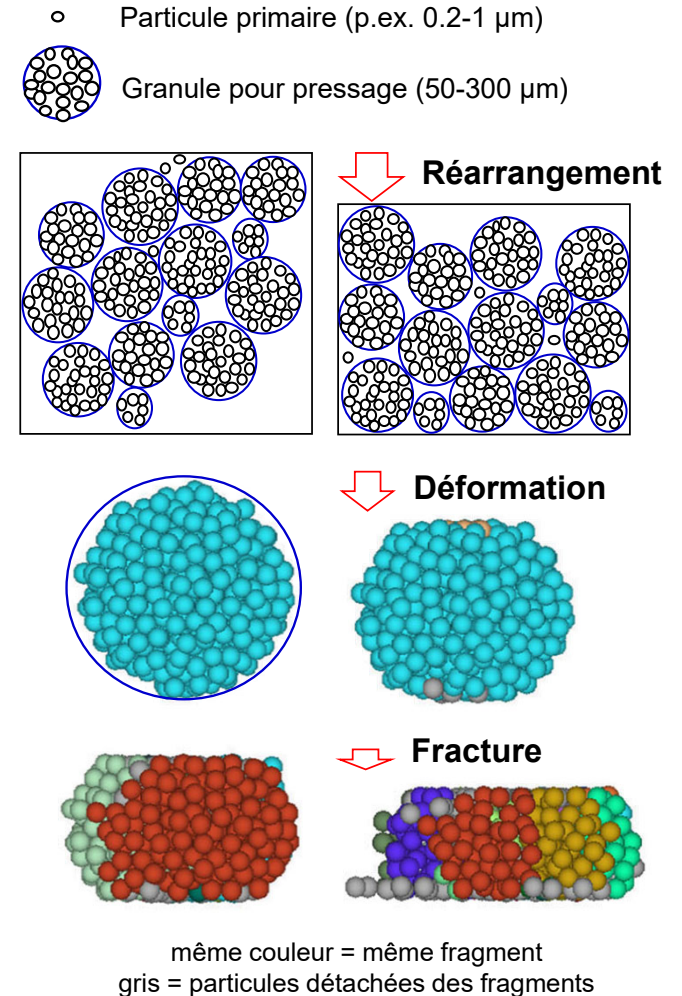
- **Excellente homogénéité** du corps vert
- **Haute densité** du corps vert
- Compatible avec **pièces plus grandes et complexes** que pour le pressage uniaxial

### Limitations:

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

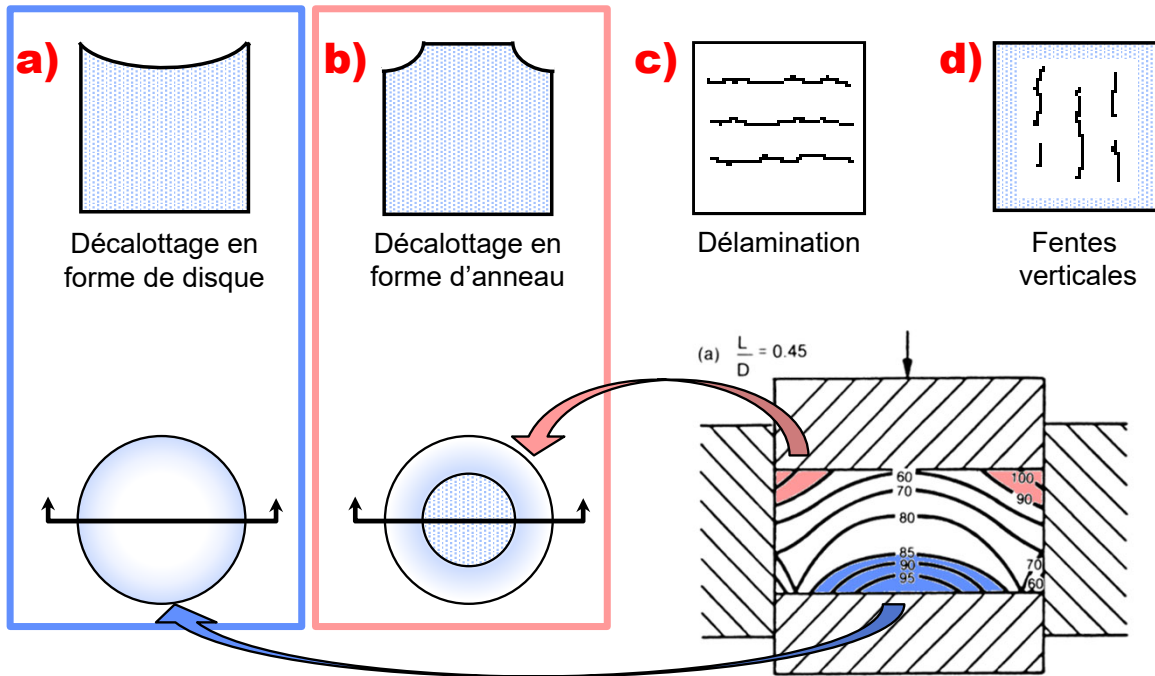
# Objectifs et déroulement du pressage à sec

- ♦ 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)



# Pressage à sec

**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 uniaxial

(ici: simple effet = seulement 1 poinçon mobile)

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

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

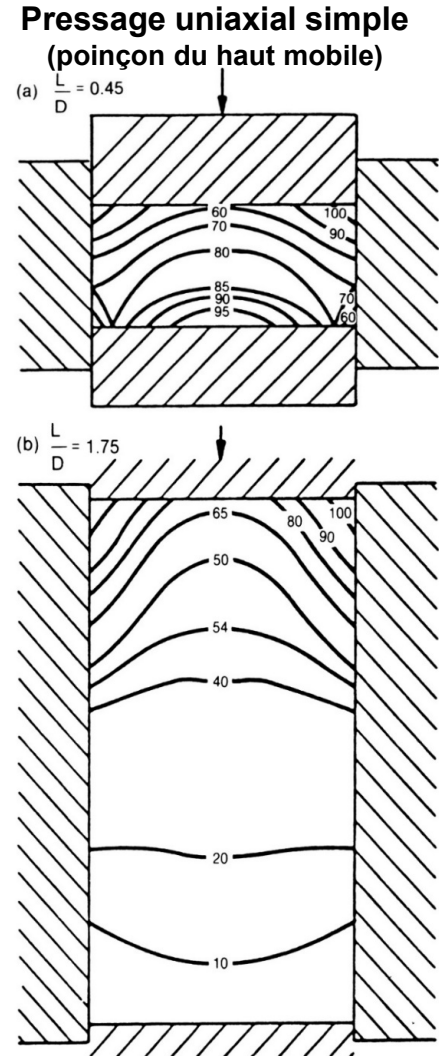
- les granules/particules eux-mêmes
- les granules/particules avec les parois du moule

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 → transmission de pression
- Utilisation de lubrifiants → acide oléique...
- Pressage isostatique → réduit gradients significativement mais beaucoup plus lent et cher





# 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:

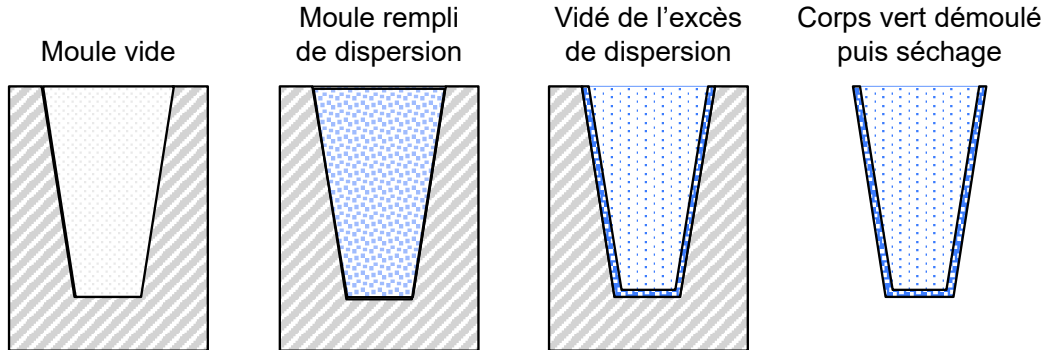
- ♦ **Épaisseur** des parois limitée à **~1 cm maximum**
- ♦ Procédé **lent**: Cas d'un lavabo
  - Temps de coulage: À ciel ouvert: 80 minutes  
Sous pression: 2 minutes
  - Mais il faut **sécher: 6 jours à l'ambiante**
- ♦ **Semi-automatisable** (si installation moderne)

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

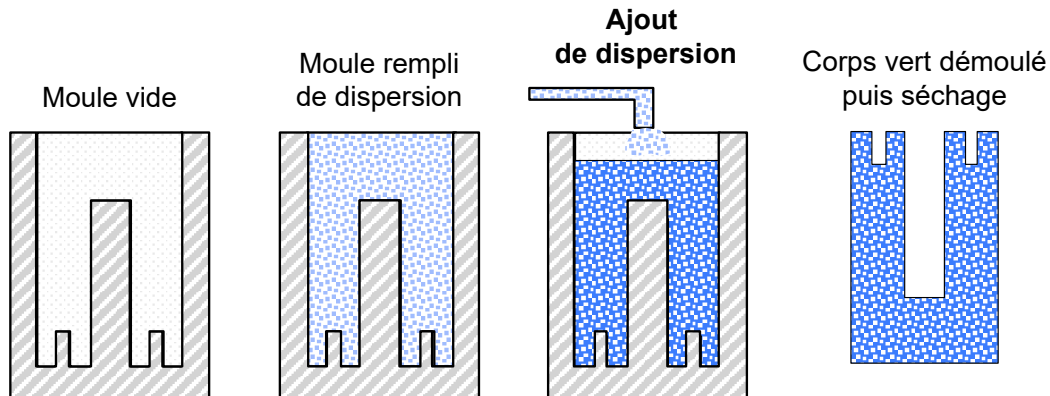


# Schémas illustratifs du procédé de coulage en barbotine

## 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 **entraînées** 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:

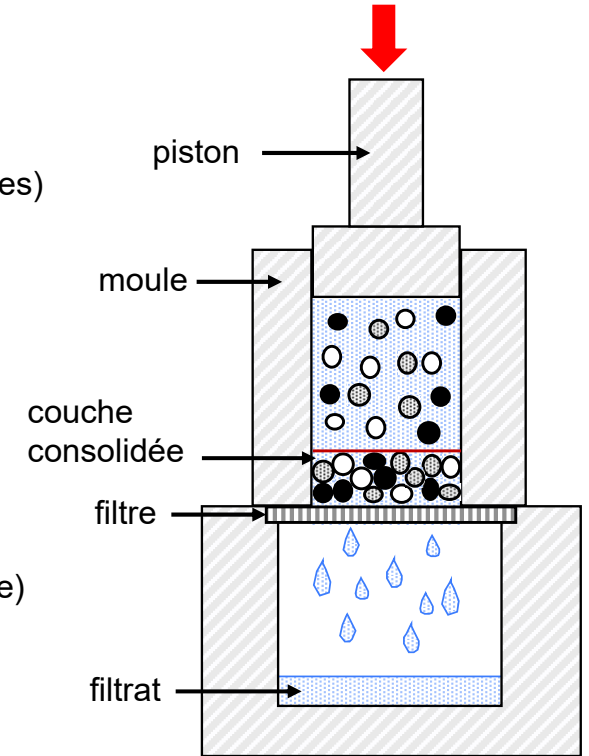
- ♦ **Épaisseur** des parois limitée à **~1 cm maximum**
- ♦ **Formes simples 2D+** (comme pour le pressage uniaxial)

## 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:

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

- |   |  |
|---|--|
| – $K_p$ : perméabilité de la couche consolidée          | – $\eta$ : viscosité du fluide (filtrat)                         |
| – $P$ : pression appliquée (gaz, piston, ou capillaire) | – $v_1$ : fraction volumique de solide dans la couche consolidée |
| – $t$ : temps de filtration                             | – $v_0$ : 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

**Moteurs électriques:**  
anneaux de moteur (aimants ferritiques)





# Le coulage en bande (tape casting)

## Utilisation:

- ♦ Production des films céramiques «épais» (10-1250  $\mu\text{m}$ ) avec des surfaces grandes et lisses

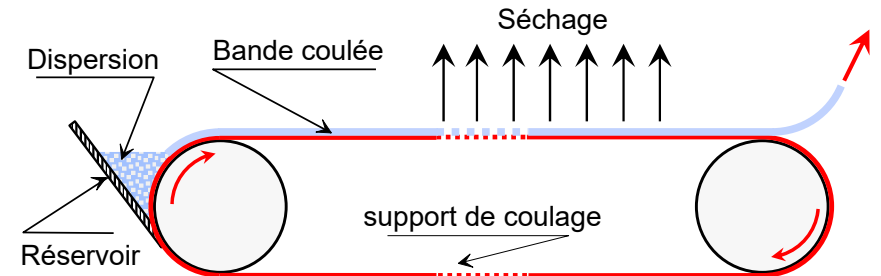
## Avantages:

- ♦ **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 **cofritter des couches** avec des électrodes (p.ex. condensateurs multicouches)

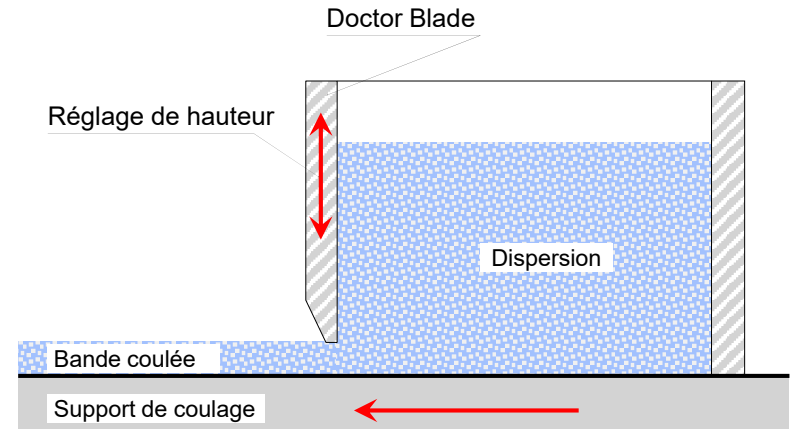
## Limitations:

- ♦ Limite d'épaisseur maximale
- ♦ Liants et solvants organiques (chers)
- ♦ Déliantage délicat

### Coulage en bande **par entraînement**

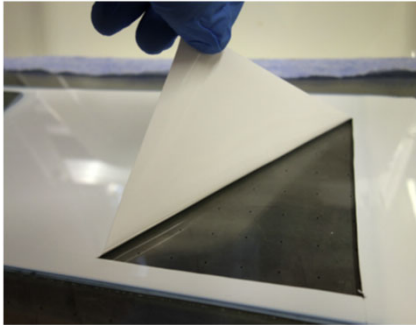


### Coulage en bande **par calandrage ou doctor blade**



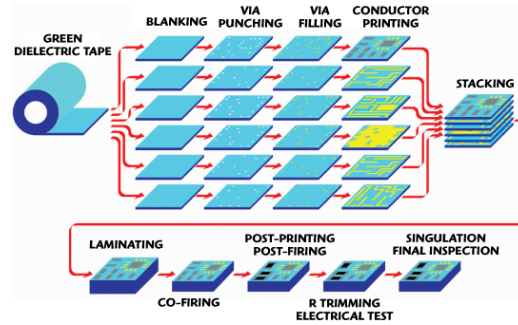
# Exemples de pieces typiquement produites par coulage en bande

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



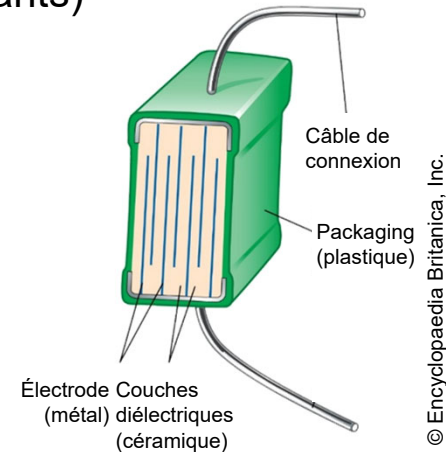
## Illustration:

Flexibilité d'un film à cru

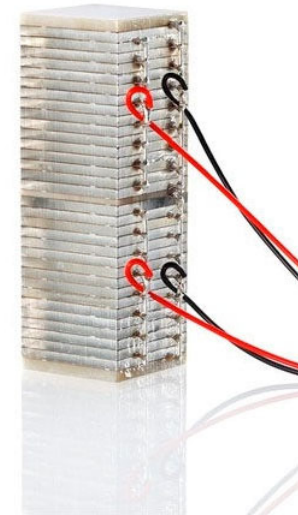


## Illustration:

Utilisation de films céramiques en électronique



**Domaine électronique:**  
Condensateur multicouche



**Domaine électronique:**  
Actuateur piézo



# Mise en forme pâtes plastiques



# Techniques de mise en forme plastique courantes

## Extrusion

### Utilisation:

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

### Avantages:

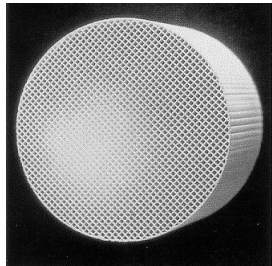
- ♦ **Production continue**
- ♦ Volume et cadence de production
- ♦ Automatisable

### 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:

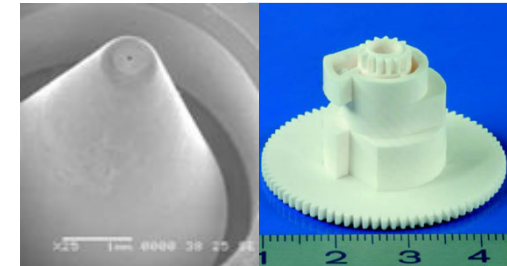
- ♦ Cadence et volume de production
- ♦ Automatisable
- ♦ Précision et tolérances

### Limitations:

- ♦ **Coûts** équipements et outillages
- ♦ Délantage délicat

### Applications:

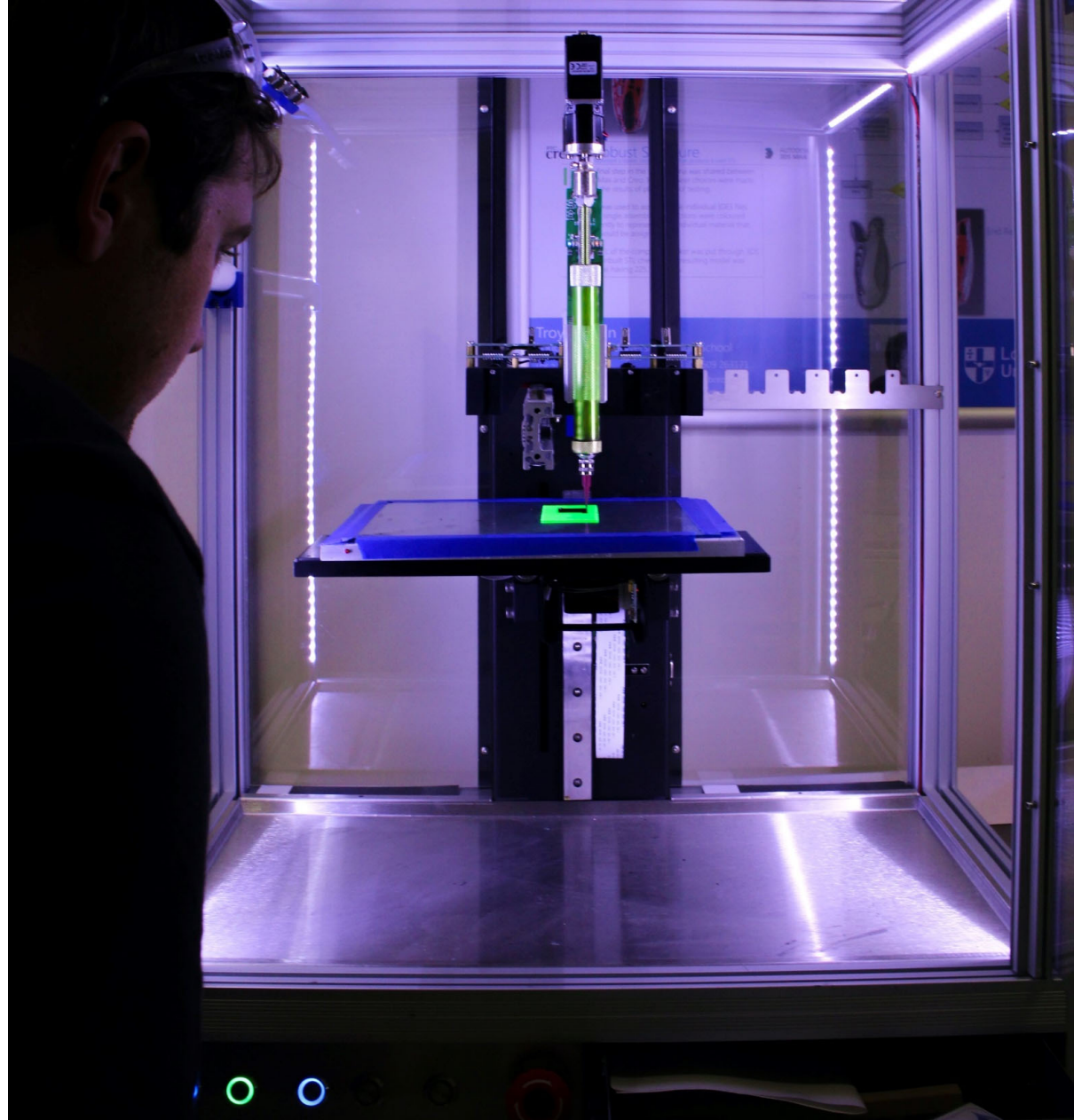
- ♦ Buses diverses
- ♦ Engrenages



Buse et engrenage  
Source: SPT-Group



# Fabrication additive

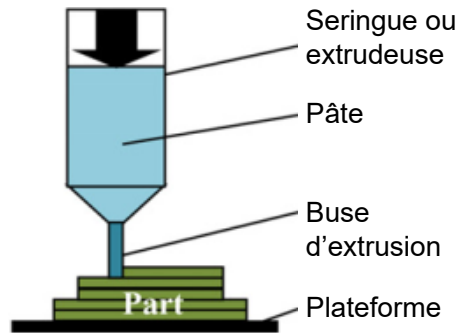




# Fabrication additive: Techniques de fabrication

## Direct ink writing (DIW)

Pâte extrudée de manière continue à travers une buse cylindrique



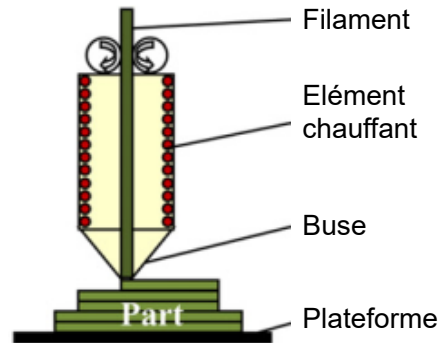
### Spécificités:

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

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

## Fused deposition modelling (FDM)

Dépose d'un fil thermoplastique chargé en poudre céramique



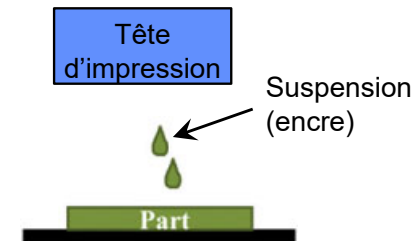
### Spécificités:

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

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

## Direct inkjet printing (DIP)

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



### Spécificités:

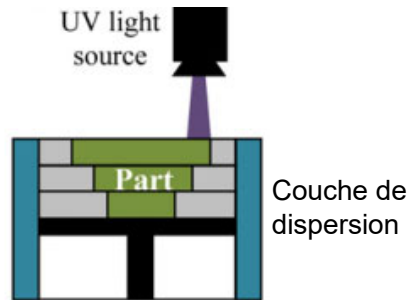
- ◆ Suspensions colloïdales uniquement
- ◆ Épaisseurs des couches et donc vitesses de fabrication très faibles
- ◆ Utilisation plutôt en microélectronique et micromécanique

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

# Fabrication additive: Techniques de fabrication

## Stereolithography (DLP/SLA)

Photopolymérisation locale couche par couche d'une dispersion photosensible



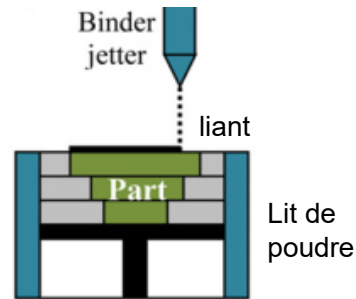
### Spécificités:

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

À voir: <https://youtu.be/NM55ct5Kwil>

## Powder-based 3D Printing (3DP)

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



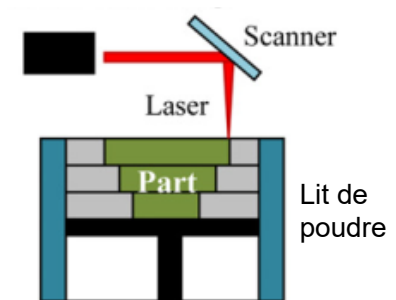
### Spécificités:

- ♦ 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

À voir: [https://youtu.be/4Bftt\\_4DQKE](https://youtu.be/4Bftt_4DQKE)

## Selective laser sintering (SLS)

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



### 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

source: <https://doi.org/10.1111/jace.14705>

# **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!!!!**

Séchage



# 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:

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

—  $\gamma_{lv}$ : tension de surface (liq/vap)  
—  $\theta$  : 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  $\sigma$  suivent donc une loi de type:

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

- $L$ : dimension caractéristique de la pièce
- $\eta_l$ : viscosité du liquide
- $V_e$ : vitesse d'évaporation
- $K_p$ : la perméabilité du réseau poreux
- $\gamma_{lv}$ : 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:**

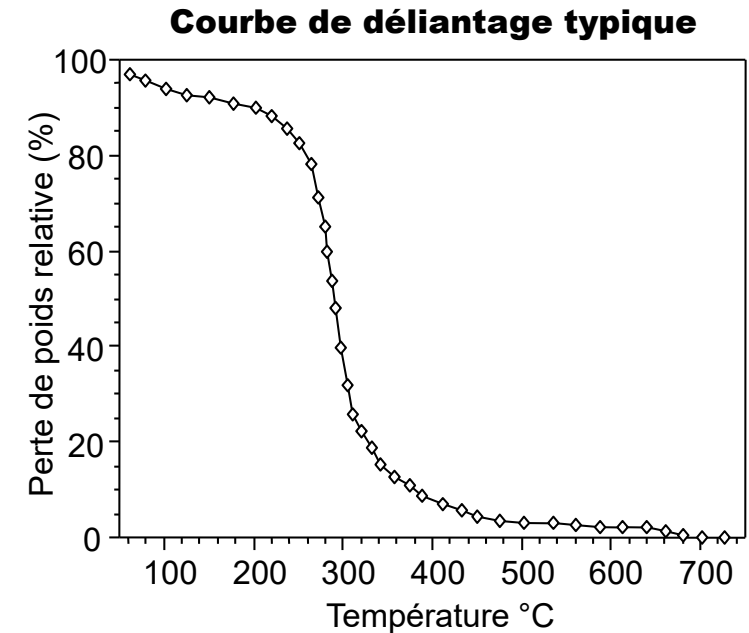
**Le déliantage**



# Aspects généraux sur le déliantage

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




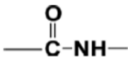
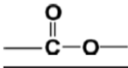
## ♦ Hypothèses:

- 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 <sub>2</sub> -	Ethylene	9.5
-CH(CH <sub>3</sub> )-	Propylene	18.5
-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-	Styrene	60
-CH(COOCH <sub>3</sub> )-	methyl acrylate	56.5
-CH(OCOCH <sub>3</sub> )	vinyl acetate	42.5
-C(CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> )	methyl methacrylate	37.5
-CHF-	vinyl fluoride	18
-CHCl-	vinyl chloride	23.5
-CH(CN)-	Acrylonitrile	28
-CH(OH)-	vinyl alcohol	14
-CF <sub>2</sub> -	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 déliantage 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?