

# Identification et modélisation de l'étape de déliantage d'un composant MIM à base de poudres métalliques

Agne Aboubakry <sup>1, a</sup>, Dugauguez Olivier <sup>1, b</sup> et Barrière Thierry <sup>1, c</sup>

1 Université Bourgogne - Franche-Comté, Institut Femto-ST, CNRS/UFC/ENSMM/UTBM,  
24 rue de l'épître, 25000, Besançon, France

a. Doctorant, aboubakry.agne@femto-st.fr

b. Doctorant, olivier.dugauguez@femto-st.fr

c. Professeur des universités, thierry.barriere@univ-fcomte.fr

## Résumé :

*La méthode de déliantage ou d'extraction d'un liant par un fluide à l'état supercritique est une technique de plus en plus investiguée pour extraire les liants organiques contenus dans les composants obtenus par le Procédé d'Injection de Poudres Métalliques. En effet, à l'état supercritique, le dioxyde de carbone présente des propriétés physiques intéressantes. L'extraction par fluide supercritique consiste à placer le composant dans une enceinte soumise à une pression et une température supérieures au point triple. Celle-ci est plus efficace que le déliantage par solvant conventionnel. La modélisation de cette méthode permettrait d'optimiser le processus à l'échelle industrielle mais aussi de mieux comprendre le processus. Elle peut être physiquement décrite par le principe de la diffusion. La seconde loi de Fick [1] est utilisée pour la modéliser. Le principal paramètre de ce modèle est le coefficient de diffusion ou d'interdiffusion  $D_e$ . Il est identifié pour l'extraction du polyéthylène glycol (PEG) par du  $CO_2$  à l'état supercritique dans des composants à base d'un feedstock (mélange) composé d'un liant polypropylène, polyéthylène glycol, acide stéarique et de poudre d'Inconel 718. Les paramètres identifiés ont été utilisés pour simuler par éléments finis le processus d'extraction sur Comsol MULTIPHYSICS® afin de comparer les résultats numériques et expérimentaux.*

## Abstract :

*The debinding step using a supercritical fluid is increasingly investigated to extract the organic binders contained in components obtained by Metal Injection Molding (MIM). At supercritical state, carbon dioxide presents interesting physical properties. The extraction by supercritical fluid consists to place the component in an enclosure subjected to pressure and temperature higher than the triple point. It is more effective than the conventional solvent debinding. Modeling this extraction process would optimize the process on an industrial scale. It can be physically described by the diffusion principle. The second law of Fick [1] is used to model it. The main parameter of this model is the diffusion or interdiffusion coefficient. It is identified for the extraction of polyethylene glycol (PEG) by supercritical  $CO_2$  in components containing a feedstock (mixture) composed of polypropylene, polyethylene glycol, stearic acid binder and Inconel 718 powder. The identified parameters were used to simulate by finite elements the supercritical debinding step on COMSOL Multiphysics in order to compare numerical and experimental results.*

**Mots clefs : injection, déliantage, supercritique, modélisation, simulation**

# 1 Introduction

Le procédé de Moulage par Injection de poudres Métalliques (MIM) est un procédé à haut rendement, permettant l'obtention de composants de formes complexes en grande série avec un très bon état de surface final. Il consiste à injecter des mélanges chargés composés de poudres métalliques et de polymères thermoplastiques. Après la phase d'injection, le composant obtenu subit une étape de déliantage ou d'extraction de liants (solvant, catalytique et thermique), et une étape finale de densification qui consiste à faire subir au composant un traitement thermique pour obtenir un composant métallique dense. Ce procédé est aujourd'hui utilisé à plus de 80% pour des pièces en acier, pour les secteurs majoritairement automobile, de la défense, de l'électronique et du médical. Depuis plusieurs années, ce procédé est en pleine croissance dans le secteur aéronautique, au sein duquel, il constitue une alternative intéressante aux voies traditionnelles de mise en forme telles que les procédés de fonderie ou de forgeage. Parmi les méthodes de déliantage, on peut citer le déliantage par solvant (extraction des liants en mettant le composant dans un solvant), le déliantage par fluide à l'état supercritique (extraction des liants par un fluide supercritique) et le déliantage catalytique (dégradation thermique du liant). L'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique est plus efficace et s'avère plus économique que les autres méthodes de déliantage pour l'extraction de thermoplastiques hydrosolubles. Les principaux avantages du dioxyde de carbone sont son faible coût et l'absence de toxicité [2]. Différentes modélisations ont été développées afin de prédire le temps de déliantage et les vitesses de dégradation pour les différentes méthodes d'extraction [3–6].

La modélisation de la diffusion pour prédire la perte de masse d'un polymère hydrosoluble dans une pièce injectée chargée en poudres a été développée par Lin et German [7]. Un modèle permettant d'estimer la perte de masse d'un échantillon cylindrique pendant le déliantage par solvant a aussi été développé par Wen *et al* [8]. Dans toutes ces modélisations, l'extraction du polymère hydrosoluble est unidirectionnelle. Pour les deux méthodes d'extraction, par solvant et par fluide supercritique, le mécanisme est le même : diffusion du liant de l'intérieur vers les surfaces externes du composant [2, 9].

L'objectif de ces travaux est de réaliser une simulation numérique du déliantage par CO<sub>2</sub> à l'état supercritique dans la plateforme Comsol MULTIPHYSICS®. Pour cela, nous utilisons la seconde loi de Fick qui exprime une relation linéaire entre le flux massique de matière et le gradient de concentration [1]. Le paramètre principal de ce modèle est le coefficient de diffusion ou d'interdiffusion  $D_e$  qui sera identifié pour la méthode de déliantage utilisée. La simulation de ce processus permettra de valider le modèle identifié basé sur la loi de Fick. Différents essais expérimentaux de déliantage seront réalisés sur des composants injectés. Les résultats numériques issus de la simulation numérique seront aussi comparés et confrontés aux données expérimentales.

## 2 Procédures expérimentales

### 2.1 Caractéristiques de la poudre métallique et des polymères étudiés

La poudre métallique utilisée dans ces travaux est de l'Inconel 718 correspondant à un superalliage à base de Nickel. Sa composition chimique est présentée au Tableau 1. Les particules de poudres métalliques obtenues par atomisation à eau possèdent des formes sphériques et ont un diamètre  $d_{90}$  inférieur ou égal à 32  $\mu\text{m}$ .

Ni	Fe	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	C
52.5 %	19.0 %	19.0 %	3.0 %	0.5 %	0.9 %	5.3 %	0.0 %

**Tableau 1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'Inconel 718 utilisée**

Le liant à base de polymères thermoplastiques est composé de : Polyéthylène Glycol (PEG), Polypropylène (PP) et d'acide stéarique (SA) permettant de conférer à la formulation les propriétés associées aux rôles de liants primaire, secondaire et surfactant [6]. Les propriétés thermo-physiques de ces polymères sont présentées au Tableau 2.

Liant	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)	Masse molaire (g/mol)
PP	0,900	145	Non définie
PEG	1,210	62	20 000
SA	0,941	68	284,480

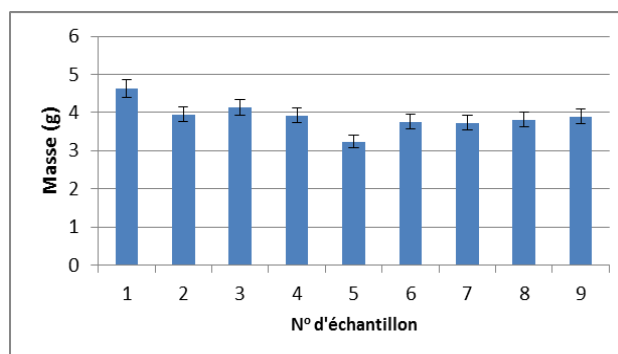
**Tableau 2 : Caractéristiques thermo-physiques des liants utilisés**

## 2.2 Élaboration des mélanges chargés et injection des composants

Les mélanges (poudre + liant) ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur bi-vis possédant une chambre de mélangeage de 55 cm<sup>3</sup> équipée de deux vis de forme Z blade et d'une trémie d'alimentation. La formulation retenue est constituée en volume de 60% de poudre d'Inconel 718, de 22% de PEG, de 16% de PP et de 2% de SA. La température de mélangeage est de 170 °C pour une durée de mélangeage de 45 minutes. Les mélanges ont été injectés avec une presse équipée d'un outillage possédant une empreinte d'éprouvette cylindrique. Les paramètres d'injection utilisés sont récapitulés au Tableau 3. Les masses des 9 cylindres préparés ont un écart-moyen de 0,2 g montrant donc une bonne homogénéité des composants injectés, Figure 1.

Température d'injection (°C)	Volume injecté (cm <sup>3</sup> )	Pression (bars)
170	4,8	1800

**Tableau 3 : Paramètres d'injection**



**Figure 1 : Dispersion de masse des échantillons utilisés**

## 2.3 Déliantage par fluide supercritique (CO<sub>2</sub>)

Pendant le déliantage par CO<sub>2</sub> à l'état supercritique, les échantillons sont placés dans une enceinte régulée sous flux de CO<sub>2</sub> en température et en pression. Le schéma de fonctionnement de l'équipement utilisé est décrit à la Figure 2.

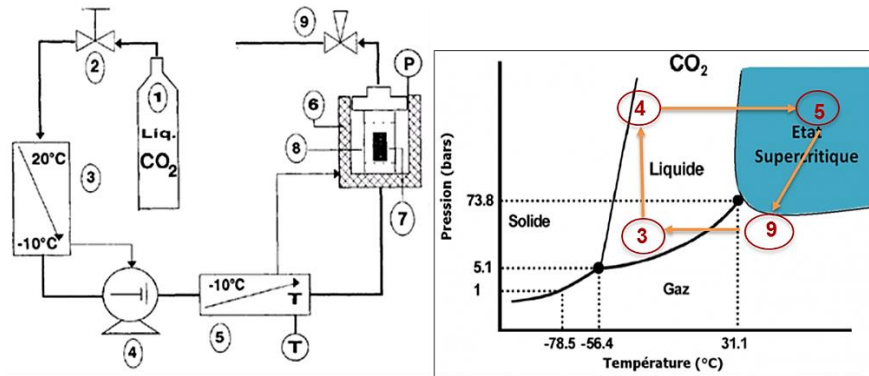


Figure 2 : Schéma de l'équipement utilisé et le diagramme de phase du CO<sub>2</sub> [10]

Le CO<sub>2</sub> à l'état gazeux (1) est extrait de la bouteille grâce à une valve (2). Il est ensuite refroidi pour être en état liquide (3). Il est ensuite dirigé vers une pompe (4) qui permet de contrôler la pression. Lorsqu'on atteint la pression pour être à l'état supercritique, le CO<sub>2</sub> est ensuite réchauffé par un échangeur thermique (5). Le dioxyde de carbone à l'état supercritique est dirigé vers l'autoclave (6) qui contient les composants à déliantier (7) et des thermocouples sont utilisés pour réguler la température (8). Le CO<sub>2</sub> est ensuite récupéré (9) et refroidi pour être dirigé vers une ligne de recyclage (9)-(3).

Des travaux antérieurs ont permis d'identifier la cinétique optimale de déliantage avec une pression de 40 MPa et la température de 150 °C pour extraire la totalité du PEG en 4 heures dans un composant injecté (Thèse UBFC Alexandre Royer, 2017).

Dans ces travaux, les échantillons cylindriques ont été déliantés à la pression optimale de 40 MPa en 4 heures avec trois températures : 110 °C, 130 °C et 150 °C. Les échantillons sont pesés avant et après déliantage pour quantifier la perte de masse. On suppose que la perte de masse est due à l'élimination du PEG. Trois essais successifs ont été réalisés pour chaque température de déliantage.

## 3 Résultats et discussion

La fraction massique du PEG extrait en 4 heures de déliantage en fonction de la température est représentée à la Figure 3. L'écart massique entre les essais est d'environ 1,5%. On observe que la perte de masse varie quasi linéairement avec la température. La température est un paramètre influent sur le déliantage. De plus, le PEG est entièrement retiré à 150 °C. L'identification des paramètres du modèle de Fick sera réalisée avec cette base de données expérimentale comportant les valeurs moyennes de PEG enlevées des trois essais pour chaque température.

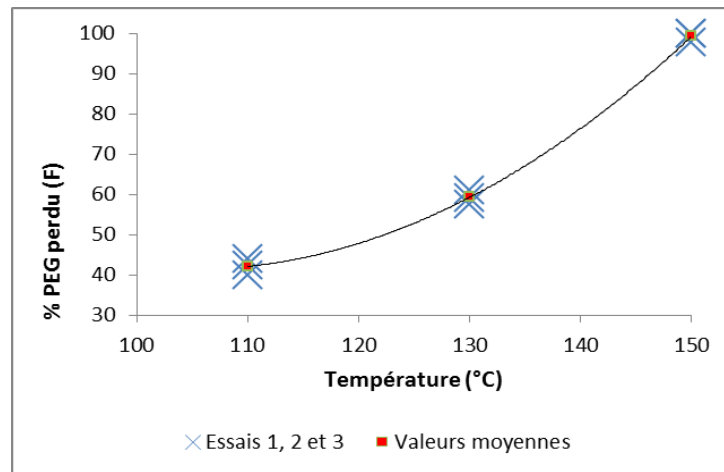


Figure 3 : Fraction massique de PEG perdue à 110 °C, 130 °C et 150 °C pendant le déliantage par CO<sub>2</sub> à l'état supercritique 40 MPa en 4 heures

### 3.1 Modélisation et identification des paramètres

Pendant le déliantage, le liant devient soluble et dissout dans le solvant permettant ainsi sa diffusion à travers les surfaces du composant [4]. Les étapes limitantes du processus de modélisation peuvent être la dissolution complète du liant dans le solvant, l'interdiffusion solvant/soluté ou l'extraction du gel (solvant et soluté) [7]. Si on considère une solubilité élevée du liant dans le solvant, la seule étape qui contrôle le déliantage par solvant reste probablement l'interdiffusion solvant/soluté dans le composant. Les vitesses d'extraction des polymères solubles en utilisant le champ de concentration peuvent être modélisées par la seconde loi de Fick à une dimension [11] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \text{ (Coordonnées cartésiennes)} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \text{ (Coordonnées cylindriques)} \quad (2)$$

Où  $t$  est la durée du processus ;  $C$  est la concentration du polymère dans le composant à l'instant  $t$ ;  $x$  et  $r$  sont les dimensions suivant la direction de diffusion en coordonnées cartésienne et cylindrique.

$D_e$  est le coefficient d'interdiffusion solvant/soluté qui correspond aussi au coefficient de diffusion en m<sup>2</sup>/s. Il est fonction de la température et est donné par l'équation (3) :

$$D_e = D_o \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (3)$$

Où  $D_o$  est le facteur de fréquence pré-exponentiel représentant la fréquence de diffusion ;  $E$  est l'énergie d'activation en kJ/mol ;  $k$  la constante de Boltzman et  $T$  la température en Kelvin.

German et Lin [7] ont quantifié la concentration moyenne d'un polymère hydrosoluble pendant le déliantage par solvant en appliquant une séparation de variables à l'équation (1). En

considérant, une plaque d'épaisseur  $2L$  (en 2D) et un plan de symétrie à  $x=L$ , la fraction massique  $F$  fonction de la concentration moyenne  $C_a$  du polymère soluble enlevée pendant le déliantage solvant suivant la direction de diffusion est donnée par la relation suivante :

$$F = \frac{C_a - C_o}{C_i - C_o} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ \exp\left(\frac{-D_e t \pi^2}{(2L)^2}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(\frac{-9D_e t \pi^2}{(2L)^2}\right) + \frac{1}{25} \exp\left(\frac{-25D_e t \pi^2}{(2L)^2}\right) + \dots \right\} \quad (4)$$

Où  $C_i$  est la concentration initiale (à  $t=0$ ) ;  $C_o$  est la concentration au niveau des surfaces externes du composant.

German et al. [11] ont aussi introduit un facteur de forme  $\psi$  dans l'équation (4) qui remplace la direction de diffusion considérée en une dimension, l'épaisseur ( $2L$ ), pour obtenir la vitesse d'extraction dans un composant dimensionnel (3D) [11]. Ce facteur correctif est une relation dépendant de la forme géométrique du composant [11]. Pour un composant de forme cylindrique, il est donné par la relation suivante :

$$\psi = \frac{\pi D^2 \frac{L}{4}}{\pi D \left( L + \frac{D}{2} \right)} \quad (5)$$

Où  $D$  et  $L$  sont respectivement le diamètre et la longueur du cylindre. Dans nos travaux,  $\psi^2 \approx 2,8 \text{ mm}^2$ .

Pour un temps de déliantage important ( $t \gg 0$ ), le premier terme à droite de l'équation (4) est beaucoup plus important que les autres termes. De plus, la concentration sur les surfaces externes est supposée nulle ( $C_o = 0$ ), en effet, elles sont hydratées au début du processus. L'équation (4) peut être approximée sous la forme suivante :

$$F = \frac{C_a}{C_i} = \exp\left(-\frac{D_e t \pi^2}{\psi^2}\right) \quad (6)$$

En remplaçant le coefficient d'interdiffusion  $D_e$  par son expression, l'équation (6) devient:

$$\ln(-\ln(F)) = \ln\left(\frac{D_o t \pi^2}{\psi^2}\right) - \left(\frac{E}{k}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

Une régression linéaire de la courbe  $\ln(-\ln(F))$  en fonction de l'inverse de la température  $1/T$  permet d'identifier les paramètres du coefficient d'interdiffusion de la méthode d'extraction. Ce modèle est adapté au déliantage supercritique. L'énergie d'activation apparente identifiée pour la méthode est d'environ 20 kJ/mol. Le coefficient d'interdiffusion identifié (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ) fonction de la température  $T$ , est donné par l'expression suivante :

$$D_e = 2,4 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-2443}{T}\right) \quad (8)$$

Avec  $T$  la température en Kelvin.

### 3.2 Simulation du déliantage par CO<sub>2</sub> à l'état supercritique

La simulation par éléments finis du modèle de diffusion a été faite dans la plateforme Comsol Multiphysics. L'objectif est d'utiliser le modèle de Fick et le coefficient d'interdiffusion identifié pour confronter les résultats expérimentaux et numériques d'extraction de PEG dans le composant injecté. Le module de transfert d'espèces chimique de Comsol permet de simuler le transport de matière et de réactions chimiques dans différents environnements. L'interface transport d'espèces diluées est aussi utilisée pour estimer la concentration d'un soluté dans un solvant. Le modèle de diffusion de l'interface est donné par l'expression suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) \quad (9)$$

Où  $t$  est le temps ;  $C_i$  est la concentration en mol/m<sup>3</sup> au temps  $t$  ;  $D_i$  est le coefficient de diffusion en m<sup>2</sup>/s ;  $R_i$  est la source du soluté et est nulle dans ces travaux ( $R_i = 0$ ).

Les hypothèses suivantes sont faites pour la simulation :

- Le polymère hydrosoluble (PEG) est réparti de manière homogène dans le composant ;
- La perte de masse est uniquement due à la dissolution et l'élimination du liant soluble ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les autres polymères contenus dans le composant ;
- Il n'y a pas de variation de la température pendant le déliantage.

Les conditions aux limites définies pour la simulation d'extraction sont les suivantes :

- La concentration en PEG sur les surfaces externes des composants est nulle ( $C_o=0$ ) ;
- Le flux de matière est nul sur la partie inférieure des composants en contact avec le support de

déliantage :  $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial z} = 0$ .

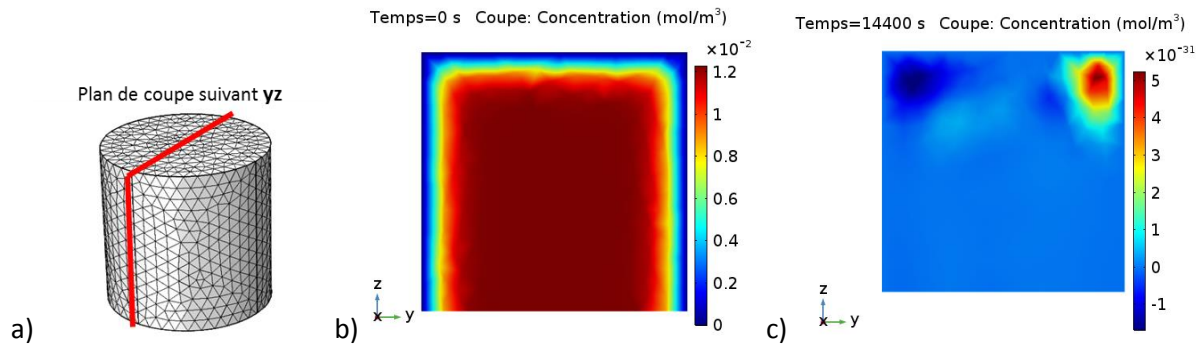
Un composant cylindrique ayant subi un cycle de déliantage par CO<sub>2</sub> à l'état supercritique, dit de référence, a été modélisé en 3D par la méthode des éléments finis et simulé dans la plateforme Comsol MULTIPHYSICS® à l'aide des différents modules décrits précédemment, en utilisant le coefficient d'interdiffusion identifié. Les paramètres du cycle de déliantage utilisés lors de la simulation sont récapitulés au Tableau 4. La température retenue pour cette simulation est la température optimale d'extraction du PEG (Figure 3). La concentration initiale représente la quantité moyenne de PEG contenue dans le composant de référence avant l'étape de déliantage. La valeur de la concentration finale prédite par la simulation a été comparée à la valeur issue des résultats expérimentaux.

Technique de déliantage	Longueur/Diamètre échantillon (mm)	Température de simulation (°C)	Coefficient d'interdiffusion (m <sup>2</sup> /s)	Concentration initiale (mol/m <sup>3</sup> )	Durée du déliantage (h)
CO <sub>2</sub> supercritique	9,87/10,14	150	7,46.10 <sup>-6</sup>	1,23.10 <sup>-2</sup>	4

**Tableau 4 : Paramètres et conditions de la simulation numérique du déliantage par CO<sub>2</sub> à l'état supercritique du PEG**

Le maillage du composant étudié est constitué de 23 000 éléments tétraédriques, Figure 4 a). Le pas de temps employé dans la simulation a été imposé à 10 secondes. Les champs de concentration

molaires suivant un plan de coupe yz au début ( $t = 0$ ) et à la fin ( $t = 4h$ ) de la simulation obtenus sont illustrés à la Figure 4 b) et c).



**Figure 4 : Simulation du déliantage par  $CO_2$  supercritique à  $150^\circ C$  et  $40 MPa$  pendant  $4h$  a) Composant cylindrique maillé et définition du plan de coupe du b) Concentration molaire initiale ( $t=0$ ) au niveau du plan de coupe c) concentration molaire finale ( $t=4h$ ) obtenu dans le plan de coupe**

Le phénomène de diffusion lors de l'extraction du PEG qui se fait de l'extérieur vers l'intérieur du composant cylindrique est observé à la Figure 4 b). La valeur de la concentration molaire finale est quasi nulle (d'ordre  $10^{-31}$ ), Figure 4 c). Les résultats de la simulation numérique montrent qu'en 4 heures, tout le PEG contenu dans l'éprouvette est entièrement éliminé et sont en parfaite corrélation avec les résultats expérimentaux (100% du PEG éliminé en 4 heures).

Le modèle de Fick utilisé prenant en compte le coefficient d'interdiffusion identifié, est bien adapté pour décrire le processus d'extraction correspondant à la durée d'élimination imposée de 4 heures.

## 4 Conclusions

Ces travaux ont montré que le déliantage par  $CO_2$  à l'état supercritique est une méthode très efficace permettant d'extraire la totalité du PEG en 4 heures.

Les résultats de la simulation basée sur la seconde loi de Fick sont en parfaite corrélation avec les résultats expérimentaux pour la prédiction de la valeur finale de la concentration finale de PEG. Le coefficient d'interdiffusion solvant/soluté pendant l'extraction par fluide supercritique a été estimé. Ce paramètre prend en compte la forme géométrique du composant, ainsi que la granulométrie de la poudre métallique employée. Il est aussi fonction du temps et de la température.

Actuellement, la faiblesse du modèle est qu'il n'est valable que pour une durée fixe de déliantage. Une méthodologie d'identification devra être réalisée avec des durées de déliantage différentes afin de quantifier l'effet du temps sur le paramètre de diffusion.



## Remerciements

Nous remercions le Conseil Régional de Franche-Comté qui a financé une allocation de thèse et l'équipement de fluide supercritique dans le cadre de la plateforme MIFHYSTO Equipex. Nous remercions également l'ensemble des collectivités associées au financement du projet FUI PROPIM pour le support financier.

## Références

- [1] « Lois de Fick », Wikipédia.
- [2] T. Chartier, F. Bordet, E. Delhomme et J. François Baumard, « Extraction of binders from green ceramic bodies by supercritical fluid: influence of the porosity », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no 9–10, p. 1403-1409, sept. 2002.
- [3] B. Zhu, X. Qu et Y. Tao, « Mathematical model for condensed-solvent debinding process of PIM », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 142, no 2, p. 487-492, nov. 2003.
- [4] V. A. Krauss, A. A. M. Oliveira, A. N. Klein, H. A. Al-Qureshi, et M. C. Fredel, « A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 182, no 1–3, p. 268-273, févr. 2007.
- [5] A. Maximenko et O. Van Der Biest, « Finite element modelling of binder removal from ceramic mouldings », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no 8, p. 1001-1009, août 1998.
- [6] M. Belgacem, B. Thierry et G. Jean-Claude, « Investigations on thermal debinding process for fine 316L stainless steel feedstocks and identification of kinetic parameters from coupling experiments and finite element simulations », *Powder Technol.*, vol. 235, p. 192-202, févr. 2013.
- [7] R.M German et Lin S.T « Extraction Debinding of Injection-Molded Parts by Condensed Solvent »
- [8] T. Dah-Shyang et C. Wei-Wen, « Solvent Debinding Kinetics of Alumina Green Bodies by Powder Injection Molding », *Ceram. Int.*, vol. 21, p. 257-264.
- [9] W.-W. Yang, K.-Y. Yang, M.-C. Wang et M.-H. Hon, « Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders », *Ceram. Int.*, vol. 29, no 7, p. 745-756, 2003.
- [10] T. Chartier, M. Ferrato et J. F. Baumard, « Supercritical debinding of injection molded ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no 7, p. 1787–1792, 1995.
- [11] T. S. Shivashankar et R. M. German, « Effective Length Scale for Predicting Solvent-Debinding Times of Components Produced by Powder Injection Molding », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no 5, p. 1146-1152, mai 1999.