



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Mécanique Appliquée (LMA) et au Département Micro Nano Sciences & Systèmes (MN2S), financé par le Projet FUI ConProMi.

Je voudrais en tout premier lieu remercier chaleureusement mes directeurs et encadrant de thèse, M. Jean-Claude Gelin, Mme Chantal Khan Malek et M. Mohamed Sahli qui ont suivis et encadrés ce travail. Leurs excellentes compétences dans la recherche scientifique, leurs conseils et leurs aides très utiles durant tout le cours de cette recherche renforcent le fondement de ma carrière professionnelle et scientifique dans le futur. Je les remercie aussi de m'avoir initié avec autant de talents au travail de la recherche. Enfin, je les remercie d'avoir montré aux bons moments les qualités humaines qui font les personnes que l'on n'oublie pas.

Je remercie chaleureusement Messieurs Jean-Claude BOYER, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Lyon, Per Magnus Kristiansen, Professeur, Docteur à l'Université de Sciences Appliquées et Arts FHN (Suisse), d'avoir accepté la tâche souvent longue et difficile de rapporteur de ce mémoire de thèse. Je remercie également Madame Marie-Ange BUENO, Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Sud Alsace, Monsieur Emmanuel Brousseau, Docteur à l'Université de Cardiff (Pays de Galles), Monsieur Thierry Barrière, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour leur participation au jury de thèse. Je les prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie aussi Messieurs Mohamed Sahli, Thierry Barrière et Jean-claude Gelin, Mme Chantal Khan malek pour consacrer du temps afin de lire et corriger ma thèse et la présentation. Je vous exprime ma gratitude.

Je remercie toutes les personnes qui à un moment ou à un autre ont fait avancer mon travail:

Christine Millot, Merci pour tout, ta bonne humeur, gentillesse et patience, tes compétences scientifiques et humaines, tes aides techniques et ta contribution à l'observation microscopique.

Gérard Michel, Merci pour ta grande disponibilité et ton aide concernant la fabrication de moule par EDM et des pièces par moulage par injection, aussi les problèmes de caractérisations rhéologiques de polymères.

Vincent Placet, Merci pour ton aide concernant la caractérisation par DMA et l'observation optique.

Camille Garcin, Merci pour ton aide et travaux concernant la fabrication de moule et des éléments mécaniques très utiles pour mes travaux.

Je remercie spécialement mon encadrant de thèse, Mohamed Sahli, Merci pour m'avoir appris tellement de connaissance et d'expérience, ta bonne humeur, gentillesse, intelligence, surtout ta compétence impressionnante et attitude sérieuse dans la recherche

scientifique et le travail seront toujours dans mon mémoire, Merci aussi pour tout ce que tu as fait pour moi pendant ma thèse, la direction, les conseils, les aides, les travaux avec moi et la correction des articles et de mémoire etc. A la fin, Merci pour ton amitié et ton organisme des activités intéressants, je ne t'oublie jamais! J'ai toujours deux heures minimum!

Je salue ici toutes les personnes qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à ce travail ou participé à la bonne ambiance dans laquelle il s'est déroulé, notamment le bureau 42H (Virginie Taillebot (Tes tartes sont toujours les meilleures), Julien Bayle, Antoine Voegtlin, Djamel Remache, Gaël Matten, Julien Lanzarini et Ali Zeaiter) qui se reconnaîtront.

N'oublions pas mes collègues doctorants qui ont contribué grandement à l'ambiance active et détendue de notre groupe de recherche, je vous remercie beaucoup !

Un grand merci à toute l'équipe du laboratoire LMA pour votre soutien et vos encouragements.

Je tiens aussi à remercier mes amis chinois et français, en particulier: DONG Wei, AN Lina, CHEN Qiao, TAN Ning, ZHANG Di, OU Huibin, LUO Tingjian, WANG Lefeng, LIU Wei, LIU Xiaochi, XIONG Xiao, XIONG Jian, LU Yanxia, SU Chen, Vincent, Olivier, Julien Pigeon.

Je voudrais aussi remercier beaucoup mes propriétaires M. René CHATEL et Mme Monique BILLOD MOREL, je n'oublie jamais votre gentillesse et amitié.

Les dernières lignes sont réservées à mes parents (ZHANG Dingwen et JIE Hong) et mes grands parents (ZHANG Deyi et XIAO Dexian, JIE Zhongliang et LI Xinde), à mes oncles et tantes (JIE Chu, JIE Wei, ZHOU Lianping, ZHOU Qingyu), à mes cousins et cousines (ZHANG Jing, YAN Lizun, ZHANG Ting, ZHANG Xi, JIE Qian et JIE Yingjie), à mon ami (GAO Yuanbo) et à toute ma famille. Vous m'avez apporté amour, réconfort et bonheur depuis toutes ces années. Je ne sais comment vous dire toute la gratitude que je peux avoir et toujours l'éternel même mot, "Merci !". Ma mère & mon père, vous êtes les meilleurs parents qu'un être humain peut avoir dans sa vie. A la fin, les meilleurs vœux pour mes neveu et nièce jumeaux!

Enfin merci à tous ceux dont je n'ai pas cité le nom mais que je n'oublie pas pour autant.

# **Titres: Contribution aux développements des technologies de compression des polymères chargés pour la réalisation d'inserts métalliques micro-structurés**

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont focalisés sur les procédés de réplification permettant la transformation des mélanges en composants par les technologies en séquentiel ou bien en continu, selon les applications visées. Les développements concernent la mise en place et l'hybridation de différents procédés de micro-réplification (estampage à chaud de polymère thermoplastique et par laminage circulaire entre deux rouleaux). Ces deux procédés sont développés et optimisés pour l'élaboration de composants micro-structurés ou de microcomposants possédant des propriétés fonctionnelles mécaniques ou thermo-physiques requises à partir de différents mélanges chargés en poudres métalliques ou en nanotubes de carbone. Des exemples de réalisation de composants structurés, à base d'un système micro-fluidique possédant plusieurs canaux de 200 microns par 200 microns et des réservoirs de diamètre de 2 mm, sont prises comme exemple tout au long de ces travaux de cette thèse. Différents travaux de caractérisations ont été entrepris pour optimiser les procédés de micro-réplification par estampage à chaud et par laminage circulaire entre deux rouleaux.

**Mots clés:** procédés de micro-réplification, estampage à chaud, laminage circulaire, polymères thermoplastiques, insert métallique, système micro-fluidique, polymère fonctionnelle, nano-composite, nanotube de carbone.

# **Titles: Hybridation of micro replication processes by hot embossing and roll to roll with high loaded polymer for the realization of metallic micro-structured die cavity**

The Ph.D subject concerns the study of two micro-replication processes by hot embossing and roll to roll processes for thermoplastic polymers and loaded polymers with powders or carbon nanotubes. The micro-replication processes, realized in sequential or continuous ways, use some different elaborated loaded feedstocks in order to obtain structural components or micro-component with high aspect ratio and mechanical or thermo-physical properties.

A chain combining hot embossing and roll embossing and powder metallurgy have been developed in our lab and investigated. The different micro mould die cavities have been realized with different micro-manufacturing process, elastomeric mould has been obtained by casting process. Finally, a metallic structured die cavity has been obtained by combining hot embossing and debinding and sintering stages. The second topic is the comparison of metallic die cavity mould obtained by roll embossing or rolls embossing. Two demonstrators have been developed during the preparation of this Ph.D period: first a metallic micro-fluidic system with micro-structuration with diameter of 1 mm for the reservoir and 200 microns by 200 microns for the channel have been realized and characterized by different methods. Secondly, some functional micro-component has been obtained with carbon nanotube and some specific properties in terms of mechanic and thermo-physical properties have been characterized.

**Keywords:** micro-replication process, hot embossing, roll embossing, thermoplastic polymer, metallic die cavity, micro-fluidic system, functional polymer, nano-composite, carbon nanotube.



II. 3. 1. Analyse enthalpique différentielle des liants (DSC) .....	32
II. 3. 2. Analyses thermiques isothermes des liants .....	34
II. 3. 3. Analyse thermogravimétrique dynamique (ATG) des liants purs et mélangés .....	35
II. 3. 4. Analyse thermogravimétrique statique des liants purs .....	38
II. 4. Elaboration, analyse et validation des différents mélanges de polymères chargés en poudres métalliques.....	40
II. 4. 1. Description du mélangeur bi-vis utilisé dans nos études.....	40
II. 4. 2. Préparation des mélanges MIM .....	41
II. 4. 3. Influence des conditions opératoires dans l'étape de mélangeage .....	42
II. 5. Préparation des mélanges MIM .....	47
II. 5. 1. Détermination des taux de charges critiques de chacune des formulations retenues pour le procédé d'estampage à chaud par méthode de test incrémental .....	48
II. 5. 2. Influence du taux de charge de poudre sur le couple de mélangeage .....	51
II. 6. Etude thermocinétique des mélanges élaborés en poudres de l'acier inoxydable 316L	53
II. 6. 1. Influence des proportions des différents liants .....	53
II. 6. 2. Contrôle de l'homogénéité des mélanges par ATG.....	54
II. 6. 3. Analyse thermogravimétrique dynamique .....	55
II. 7. Etude rhéologique des polymères et de leurs mélanges.....	56
II. 7. 1. Présentation des rhéomètres et protocole expérimentale .....	56
II. 7. 2. Effet de la température sur les propriétés en écoulement .....	57
II. 7. 3. Effet de taux de charges sur les propriétés en écoulement .....	58
II. 7. 4. Mesures rhéologiques de mélanges réalisés pour différentes formulations .....	59
II. 8. Conclusion .....	59
<b>Chapitre III: Elaboration des inserts des outillages métalliques par la chaîne d'hybridation de procédés .....</b>	<b>61</b>
III. 1. Introduction.....	61
III. 2. Description des équipements d'estampage à chaud .....	62
III. 2. 1. Description de l'équipement.....	63
III. 2. 2. Présentation des outillages d'estampage à chaud.....	63

III. 2. 3. Elaboration des deux inserts des outillages .....	65
III. 2. 4. Résultats et discussions .....	67
III. 3. Elaboration des inserts de moule métallique par le procédé d'estampage à chaud .....	68
III. 3. 2. Caractérisation des inserts élaborés par estampage à chaud .....	70
III. 3. 3. Déliantage et densification des inserts de moules.....	75
III. 3. 3. 1. Présentation des équipements de déliantage et de densification .....	75
III. 3. 3. 2. Cycles de déliantage et de densification utilisés.....	77
III. 3. 4. Caractérisation des inserts de moules densifiés .....	82
III. 3. 4. 1. Mesure du retrait géométrique .....	82
III. 3. 4. 2. Détermination de la qualité des surfaces obtenues .....	88
III. 3. 4. 3. Mesure de la densité .....	91
III. 3. 4. 4. Détermination de la dureté.....	93
III. 3. 4. 5. Observation microscopique .....	96
III. 4. Conclusion .....	97
<b>Chapitre IV: Micro répliation en continu de dispositifs micro-fluidiques en polymères thermoplastiques .....</b>	<b>100</b>
IV. 1. Introduction .....	100
IV. 2. Propriétés des matériaux polymères utilisés.....	101
IV. 3. Protocole expérimental du procédé laminage circulaire.....	103
IV. 3. 1. Présentation de l'extrudeuse mono-vis.....	103
IV. 3. 2. Description du procédé laminage circulaire .....	104
IV. 3. 3. Description de la filière plate .....	106
IV. 3. 4. Description des paramètres d'extrusion.....	106
IV. 4. Résultats expérimentaux .....	107
IV. 4. 1. Analyse infrarouge .....	107
IV. 4. 2. Influence des paramètres opératoires sur le taux de remplissage.....	112
IV. 4. 2. 1. Effet de la température d'extrusion .....	112
IV. 4. 2. 2. Effet de la pression du rouleau de mise en forme.....	114
IV. 5. Analyse comparative quantitative des deux procédés de répliation (estampage à chaud et extrusion calandrage laminage).....	116
IV. 5. 1. Répliation d'un système micro-fluidique par estampage à chaud.....	116
IV. 5. 2. Elaboration des répliques par l'estampage à chaud et par extrusion calandrage laminage .....	118

IV. 6. Conclusion .....	119
<b>Chapitre V: Elaboration et caractérisation de différents mélanges de nano-composites à base de polymères thermoplastiques et de nanotubes de carbone. Electrodes en nano-composites pour applications en micro-fluidique. ....</b>	<b>120</b>
V. 1. Introduction .....	120
V. 2. Description des procédés d'élaboration des nano-composites .....	122
V. 2. 1. Matrices polymères thermoplastiques .....	122
V. 2. 2. Nanotubes de carbone (NTC).....	123
V. 2. 3. Etat de dispersion des NTC .....	123
V. 3. Elaboration des composites NTC/polymères thermoplastiques .....	125
V. 3. 1. Définition du protocole expérimental.....	125
V. 3. 2. Elaboration de nanocomposites NTC/polymère thermoplastique.....	126
V. 3. 3. Résultats et discussions.....	127
V. 4. Caractérisation de l'état de dispersion des NTC dans une matrice thermoplastique ...	129
V. 4. 1. Etude de la morphologie du réseau d'NTC dans la matrice thermoplastique.....	129
V. 4. 2. Stabilité thermique des nanocomposites PP/NTC par thermogravimétrie.....	131
V. 4. 2. 1. Protocole expérimental.....	132
V. 4. 2. 2. Résultats et discussions.....	132
V. 4. 3. Mesures rhéologiques dynamiques .....	133
V. 4. 3. 1. Protocole expérimental.....	133
V. 4. 3. 2. Résultats et discussions.....	134
V. 5. Propriétés des nanocomposites à matrice thermoplastique .....	134
V. 5. 1. Stabilité thermique.....	134
V. 5. 2. Paramètres de fusion et de cristallisation par calorimétrie différentielle à balayage	136
V. 5. 2. 1. Etude des fusions et cristallisations du PP chargé de NTC.....	136
V. 5. 2. 2. Effet du temps de mélangeage sur le comportement de fusion du propylène	138
V. 5. 3. Rhéologie des nanocomposites à matrice thermoplastique .....	139
V. 5. 3. 1. Comportement rhéologique en cisaillement des nanocomposites.....	139
V. 5. 3. 2. Propriétés rhéologiques dynamiques .....	142
V. 5. 4. Caractérisation des propriétés mécaniques .....	144
V. 5. 5. Mesure de la masse volumique des nano-composites élaborés.....	147

V. 6. Conclusion .....	148
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>151</b>
<b>Perspectives .....</b>	<b>155</b>
<b>Liste des articles publiés .....</b>	<b>157</b>
<b>Références.....</b>	<b>158</b>

## Liste des figures

Figure I. 1. Relations entre les procédés de mise en forme du matériau retenu et des quantités de composants à produire. ....	4
Figure I. 2. Variation du volume spécifique en fonction de la température pour les polymères de type a) amorphes, b) cristallins et c) semi-cristallins. ....	8
Figure I. 3. Variation du module d'Young d'un polymère thermoplastique en fonction de la température [Hil_2002]. ....	9
Figure I. 4. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et des procédés de mise en forme pour des polymères possédant un comportement de type rhéofluidifiant [Aga_1996]. ....	10
Figure I. 5. Description schématique de la compression à chaud (estampage à chaud): (a) à volume constant (b) à pression constante. ....	14
Figure I. 6. Représentation schématique de deux configurations de mise en forme possibles par le procédé d'estampage à chaud: cas de la compression négatif (a) et (b) cas du formage positif. ....	14
Figure I. 7. Résultats des essais d'estampage: (a) réplique incomplète avec manque de matière locale, (b) réplique optimale et (c) réplique obtenue avec un excès de matière et présence de bavure. ....	15
Figure I. 8. Représentation schématique du procédé d'estampage à chaud de polymères. ...	15
Figure I. 9. Schéma descriptif de la mise en place du substrat thermoplastique avant la mise en forme de celui-ci par estampage à chaud. ....	16
Figure I. 10. Représentation schématique du cycle de variation des paramètres procédés: pressions et températures dans le procédé d'estampage à chaud [Chi_2006]. ....	16
Figure I. 11. Schéma descriptif des deux sous étapes de mise en forme du procédé de réplication par estampage à chaud (a) mise en contact des outillages et de la plaque (b) et chauffage de l'ensemble. ....	17
Figure I. 12. Schéma descriptif des deux sous étapes de formage par réplication par estampage à chaud: phase de compression et de remplissage des microstructures. ....	17
Figure I. 13. Schéma descriptif des deux sous étapes de formage par réplication par estampage à chaud : Phases de maintien en pression et de refroidissement. ....	17
Figure I. 14. Schéma descriptif des deux sous étapes de formage par réplication par estampage à chaud: Phase de démoulage. ....	18
Figure I. 15. Description de deux outillages circulaires associé au procédé R2R: (a) Outillage de calandrage possédant des motifs micro-fluidiques structurés, (b) outillage composé d'un	

substrat de silicium micro-structuré d'un ensemble de picots collé sur une feuille métallique flexible. ....	20
Figure I. 16. Description schématique du procédé de réplique de laminage circulaire: (a) réalisé sur une seule face et (b) sur les deux côtés d'un substrat thermoplastique. ....	20
Figure I. 17. a) Films plastiques fabriqués industriellement, (b) Film répliqué par laminage circulaire. ....	21
Figure I. 18. Description schématique de l'élaboration de films ou de plaques par le procédé d'extrusion conformage à partir de granulés de polymères. ....	21
Figure I. 19. Schémas de mise en forme du polymère par le procédé de laminage circulaire. ....	22
Figure I. 20. Récapitulatif de l'ensemble des développements technologiques et physiques étudiés dans le cadre de la thèse. ....	25
Figure I. 21. Représentation schématique des différentes étapes pour l'obtention des composants micro ou nano structurés. ....	26
Figure II. 1. Description des liants utilisés: (a) polypropylène, (b) acide stéarique et (c) cire de paraffine [Kon_2011]. ....	30
Figure II. 2. Distribution de tailles des différentes nuances de poudres utilisées (316L, FeNi et WC-Co). ....	30
Figure II. 3. Clichés MEB des particules métalliques utilisées dans cette thèse a) 316L, b) FeNi et c) WC-Co. ....	31
Figure II. 4. (a) Schéma simplifié du dispositif de DSC, (b) Appareil Setaram (DSC92) [Sch_2006]. ....	32
Figure II. 5. Thermogrammes DSC des liants purs: SA, PW et PP (rampe de température 10°C/min et -10°C /min). ....	33
Figure II. 6. Thermogramme DSC des liants purs : (rampe de température 10°C/min suivi d'un isotherme à 180°C). ....	34
Figure II. 7. Thermogrammes DSC de l'acide stérique (SA) pur : (rampe de température 10°C/min suivi d'un isotherme à : 120°C, 150°C et 180°C). ....	34
Figure II. 8. Description de l'analyseur thermogravimétrique Setaram Setsys evolution en configuration thermobalance ATG/DSC. ....	35
Figure II. 9. Courbes de perte de masse (ATG) des liants purs et mélangé de liants (PP/PW/SA : 40/55/5). ....	36
Figure II. 10. Effet de la cinétique de la vitesse sur les courbes d'évolution de masse en fonction de la température sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA: 40/55/5). ....	37

Figure II. 11. Evolution de la masse restante de liants en fonction de la température en fonction de l'atmosphère étudié (sous vide et sous balayage d'argon) sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA: 40/55/5).....	37
Figure II. 12. Résultats de l'étude de stabilité thermique en statique des liants: (a) SA, (b) PW, ATG sous argon à différentes températures.....	38
Figure II. 13. Résultats de la stabilité thermique en statique des différents liants purs utilisés, ATG à 180°C sous argon. ....	39
Figure II. 14. (a) Vue en coupe du mélangeur bi-vis, (b) mélangeur bi-vis Brabender® de type Plastograph EC W50EHT, (c) et (d) la chambre de mélangeage et rotors. ....	40
Figure II. 15. Détermination du temps de mélangeage ( $t_m$ ) par mesure du couple C [Cam_2004]. ....	41
Figure II. 16. Etude de la remontée du couple après introduction de poudres (60%vol. Inox 316L, 180°C). ....	43
Figure II. 17. Evolution des couples de mélangeage pour la formulation PP/PW/SA/acier inoxydable 316L au moment de l'introduction de poudres pour différentes températures de consigne (60 %vol. d'acier inoxydable 316L, 50 tr/min). ....	44
Figure II. 18. (a) Observation de la cuve de mélangeage a deux instants: couple constant obtenu en régime permanent avec l'ensemble des liants purs (PP/PW/SA), (b) illustration de l'introduction de la poudre d'acier inoxydable 316L générant l'augmentation de couple de mélangeage 180°C et 50 tr/min], (c) évolution du couple de mélangeage en fonction du temps pour le système des liants chargé et non chargé. ....	45
Figure II. 19. Evolution des couples finaux de mélangeage en fonction du taux de charge des liants pour les trois grandes familles de formulation testées suivantes [(PP/PW), (PP/acier inoxydable 316L) et (PW/acier inoxydable 316L) ; 180°C et 50 tr/min]. ....	46
Figure II. 20. Bilan de l'influence des proportions des différents liants sur la valeur finale du couple de mélangeage la famille de formulation testées suivantes [(PP/PW), 180°C et 50 tr/min]. ....	47
Figure II. 21. Comparaison des résultats des tests incrémentaux et évolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction du temps pour les trois nuances de poudres étudiés (316L, Fe-Ni et WC-Co) avec la formulation 1 et les conditions de mélangeage imposées de 180°C, de 50 tr/min et de 30 minutes de temps.....	49
Figure II. 22. Evolution de la valeur finale des couples de mélangeage en fonction du taux de charge en poudre issue de la méthode incrémentale en poudres pour les trois nuances de poudres étudiés (316L, Fe-Ni et WC-Co) avec la formulation 1 et les conditions de mélangeage de 180°C, 50 tr/min et 30 minutes de temps imposées.....	49

Figure II. 23. Evolution de la valeur finale des couples de mélangeage en fonction du taux de charge en poudre issue de la méthode incrémentale pour la poudre de 316L avec trois différentes formulations (conditions de mélangeage: 180°C, 50 tr/min et 30 minutes). .....	50
Figure II. 24. Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps obtenu pour quatre différents taux de charges de poudres variant de 40 à 46% pour la nuance de WC-Co, [50 tr/min et 180 °C ; formulation 2]. .....	51
Figure II. 25. Comparaison des essais de mélangeage cuve pleine et évolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction du temps pour les trois nuances de poudres étudiés (316L 16 microns, Fe-Ni et WC-Co) avec la formulation 2 et les conditions de mélangeage imposées de 180°C, de 50 tr/min et de 30 minutes de temps.....	52
Figure II. 26. Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps obtenu pour les trois formulations étudiées et avec un taux de charges de poudres de 60% pour la nuance de 316L, [50 tr/min et 180 °C].....	52
Figure II. 27. Morphologie des mélanges à matrice PP contenant du PW, SA (40/55/5) pour les trois différents nuances de poudres: (a) acier inoxydable, (b) Fe-Ni et (c) WC-Co.....	53
Figure II. 28. Résultats des essais ATG obtenues sur les mélanges élaborés avec différent taux de charge en poudres métalliques d'acier inoxydable 316L de 20 à 60% (10°C/min sous balayage d'argon).....	54
Figure II. 29. Résultats des essais d'ATG obtenus sur 3 prélèvements successives de poudres de 316L avec un taux de charge de 60% en poudres métalliques pour la même formulation F3 (10°C/min sous balayage d'argon). .....	54
Figure II. 30. Stabilité thermique des mélanges pour les formulations de liants F1 à F3 et un taux de charge de 60% de poudres de 316L obtenues par analyse thermogravimétrique avec une cinétique de 2°C/min sous balayage d'argon. ....	55
Figure II. 31. Schéma de principe : (a) Viscosimètre Mars III - géométrie plan/plan, (b) Rhéomètre capillaire bi canal (Bohlin® Instruments). .....	56
Figure II. 32. Evolution des viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement d'un mélange à base d'acier inoxydable 316L chargé de 64% en volume (formulation 2) obtenue pour différentes températures de test. ....	57
Figure II. 33. Evolution des viscosités de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et des taux de charge pour la nuance d'acier inoxydable 316L réalisé à 190°C. ....	58
Figure II. 34. Evolution des viscosités de cisaillement en fonction du taux de cisaillement de différents mélanges réalisés à 170°C (Inox-316L: 60%, FeNi: 60%, WC-Co: 44%).....	58
Figure II. 35. Comparatif de la viscosité de cisaillement de mélanges de poudre d'acier inoxydable 316L à 190°C. ....	59

Figure III. 1. Description de la chaîne complète d'hybridation des inserts d'outillage métallique par combinaison de différents procédés de fabrication. ....	62
Figure III. 2. Description de l'équipement d'estampage à chaud de PROMESS® (a) vue globale et b) zoom sur les éléments principaux constitutifs de cette presse de compression.....	63
Figure III. 3. Configurations possibles des outillages pour la forme pyramidale conçu dans CATIA®, a) démoulage manuel, b) démoulage automatique.....	64
Figure III. 4. Présentation des deux motifs retenus a) des canaux micro-fluidiques en réseau parallèle dite configuration 1 et b) forme divergente désignée configuration 2. ....	64
Figure III. 5. (a) moule micro-structuré obtenue par électroérosion (EDM), (b) dimensions de la cavité en forme de pyramide et (C) topographie 3D de la cavité obtenue après EDM.....	65
Figure III. 6. (a) Photographie de l'insert en silicium contenant le système micro-fluidique avec l'ensemble des micro-canaux et des réservoirs (b) micrographies MEB: analyses du microréservoir avec le diamètre et la profondeur respectivement égal à 2mm et 100 µm et des micro-canaux avec la largeur et la profondeur respectivement égal à 100 et 110 µm (c). ....	65
Figure III. 7. Schéma du procédé de réplique par coulage du PDMS. ....	66
Figure III. 8. (a, c) Photographies des deux inserts micro-fluidiques en PDMS; (b, d) topographie 3D de micro cavité réservoir et de micro canaux sur les inserts répliqués. ....	66
Figure III. 9. Résultat des mesures par MMB, évolution du profil 2D de l'insert de la cavité de forme pyramidale obtenue par EDM. ....	67
Figure III. 10. Evolution de la rugosité de la surface de la cavité du système de micro-fluidique fabriqué par lithographie et DRIE. ....	67
Figure III. 11. Description du cycle d'estampage à chaud pour l'élaboration des inserts. ....	68
Figure III. 12. Schéma d'évolution du cycle d'estampage à chaud en terme du pilotage de la température, de la pression et de la position du plateau mobile. ....	69
Figure III. 13. Répliques obtenues par le procédé d'estampage à chaud à partir de différentes nuances de poudres métalliques (a) avec le motif d'une série de microcavités pyramidales pour une nuance de poudre de FeNi (taux de charge en poudre: 60%), (b) avec le motif micro-fluidique divergent pour la nuance de Co-WC (taux de charge en poudre: 38%), (c) avec le motif micro-fluidique de forme parallèle pour la nuance d'acier inoxydable de 316L (taux de charge en poudre: 60%). ....	70
Figure III. 14. (a) Comparaison des contours 3D de cavité répliquée par l'estampage à chaud avec la nuance de l'acier inoxydable 316L (taux de charge: 60%), (b) Comparaison des profils 2D de cavité de l'outillage original et de la réplique.....	70

Figure III. 15. Mesures topographiques 3D des micro-canaux et des microcavités obtenues (unité: $\mu\text{m}$ ) pour les répliques avec la nuance de FeNi8% (taux de charge: 62%) avec les moules micro-fluidiques des deux configurations n° 2 (a, b, c) et 1 (d, e, f), par le procédé d'estampage à chaud sous différentes charges d'estampage. ....	71
Figure III. 16. Evolution de la topographiques 3D des micro-canaux (unité: $\mu\text{m}$ ) mesurés sur les répliques en fonction de la température de mise en forme par le procédé d'estampage à chaud pour la nuance de Co-WC (taux de charge de poudres: 44%) avec l'outillage de micro-fluidique en configuration n° 2.....	72
Figure III. 17. Evolution de la topographiques 3D des micro-canaux (unité: $\mu\text{m}$ ) mesurés sur les répliques en fonction de la température de mise en forme par le procédé d'estampage à chaud pour la nuance de Co-WC (taux de charge de poudres: 44%) avec l'outillage de micro-fluidique en configuration n° 1.....	72
Figure III. 18. Evolution de la topographiques 3D des micro-canaux (unité: $\mu\text{m}$ ) mesurés sur les répliques en fonction de la température de mise en forme par le procédé d'estampage à chaud pour la nuance de 316L (taux de charge de poudres: 64%) avec l'outillage de micro-fluidique en configuration n° 1.....	73
Figure III. 19. Comparaison des mesures topographiques 3D des cavités des répliques (unité: $\mu\text{m}$ ) répliquées avec les trois nuances par le procédé d'estampage à chaud obtenue avec une température de mise en forme égale à 130 °C et une force de compression de 400 N. ....	74
Figure III. 20. Comparaison de l'évolution des profils topographiques 2D pour les cavités répliquées avec la nuance de FeNi (taux de charge: 60%) par le procédé d'estampage à chaud obtenues à différentes températures pour l'outillage en configuration 1 dans la direction XX définie figure III. 8b.....	75
Figure III. 21. Etuve de laboratoire utilisé pour déliantage.....	75
Figure III. 22. Four utilisé pour l'étape de densification (a) et vue de la chambre du four (b). ....	76
Figure III. 23. Schéma d'élimination des liants lors de l'étape de déliantage thermique.....	77
Figure III. 24. Effet de la cinétique de la vitesse sur les courbes d'évolution de masse en fonction du temps sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA: 40/55/5).....	78
Figure III. 25. Schéma de l'étape de densification en phase solide. ....	79
Figure III. 26. Présentation de l'équipement de compactage (a) et de l'outillage employé (b). ....	80
Figure III. 27. Schéma du procédé de compactage à froid (a) et composant cylindrique obtenu (b).....	80
Figure III. 28. Schématique des sous cycles des étapes de déliantage et de densification. ....	81

Figure III. 29. Composants densifiés obtenus pour les six cycles testés de déliantage et de densification.....	81
Figure III. 30. Photographies des répliques réalisées avec la nuance d'acier inoxydable 316L après les différentes étapes de la chaîne d'hybridation: (a) composant estampé à 190 ° C, (b) composant délianté obtenu à 500 ° C et (c) composant densification obtenu à 1150 ° C.....	83
Figure III. 31. Evolution dimensionnelle du retrait des cavités pyramidales des répliques métalliques élaborées avec 62% de volume de poudres d'acier inoxydable de 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ), densifiées à différentes températures de 1150 à 1360°C.....	84
Figure III. 32. Répliques métalliques obtenues avec la nuance d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) avec le taux de charge en poudre égal à 60% et définition des directions et des points de mesure.....	85
Figure III. 33. Définition des positions de mesure sur le système micro-fluidique pour les répliques finales densifiées. ....	86
Figure III. 34. Vue de dessus de la réplique micro-fluidique.....	88
Figure III. 35. Evolution de la rugosité $R_a$ en fonction du taux de charge pour la nuance de poudre d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) pour les répliques déliantées à 230 ° C et densifiées à 1150 ° C. ....	89
Figure III. 36. Evolution de la rugosité $R_a$ en fonction de la nuance des poudres pour les répliques déliantées à 230 ° C et densifiées à 1250 ° C. ....	89
Figure III. 37. Evolution de la rugosité $R_a$ en fonction de la température finale de densification pour les répliques élaborées avec des poudres d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) avec le taux de charge en poudre égal à 62%. ....	90
Figure III. 38. Evolution de la rugosité de surface ( $R_a$ ) pour les répliques micro-fluidiques en FeNi8% avec le taux de charge égal à 60% obtenue à différentes étapes de procédé de la chaîne d'hybridation. ....	90
Figure III. 39. Evolution de la densité pour des répliques densifiées en poudres d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) avec le taux de charge égal à 62%, densifiées à différentes températures finales de densification. ....	91
Figure III. 40. Evolution de la densité pour des répliques élaborées en poudres d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) densifiées à 1250 ° C pour différents taux de charge en poudres variant de 56 à 64%.....	92
Figure III. 41. Comparaison de la densité des répliques obtenues avec différentes nuances de poudres possédant un taux de charge identique (58%) et une température finale de densification 1250 ° C.....	92
Figure III. 42. Evolution de la dureté Vickers des répliques densifiées pour différentes températures finale de densification de 1150 à 1360°C. ....	93

Figure III. 43. Evolution de la dureté Vickers des répliques métalliques densifiées à 1150 °C pour différents taux de charge en poudres variant de 56 à 64%. .....	94
Figure III. 44. Comparaison de la dureté Vickers de répliques métalliques élaborées en poudres d'acier inoxydable 316L pour différentes tailles de particules.....	94
Figure III. 45. Schéma de distribution de la position des points de mesure sélectionnés.....	95
Figure III. 46. Distribution de la dureté Vickers de répliques dans la direction horizontale. ..	95
Figure III. 47. Distribution de la dureté Vickers de répliques dans la direction verticale. ....	96
Figure III. 48. Micrographies optiques des répliques densifiées en poudres d'acier inoxydable 316L avec le taux de charge égal à 62% et densifiées à différentes températures: (a) 1150 °C, (b) 1250 °C, (c) 1300 °C et (d) 1360 °C. ....	96
Figure III. 49. Micrographies optiques des répliques fabriquées en poudres de FeNi8% avec le taux de charge égal à 58% et frittées à différentes températures: (a) 1150 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C et (d) 1300 °C. ....	97
Figure IV. 1. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction des taux de cisaillement des trois nuances de polymères testés à 260°C (résultats obtenus en géométrie cône/plan Ø35x1°).....	103
Figure IV. 2. Nez de buse instrumenté avec un thermocouple et un capteur de pression. ..	104
Figure IV. 3. Extrudeuse mono-vis utilisé et adaptée au procédé de roll to roll. ....	104
Figure IV. 4. Schéma de principe du procédé laminage circulaire adapté sur l'extrudeuse mono-vis.....	105
Figure IV. 5. Mise en place et description de l'équipement utilisé pour le procédé de laminage circulaire. ....	105
Figure IV. 6. Schéma en coupe de la filière plate. ....	106
Figure IV. 7. Cartographie mesurée sur un substrat en polypropylène à mi-parcours, extrudé à une température de 260°C et vitesse de rotation de la vis de 60tr/min (les cartographies ont toutes la même échelle colorimétrique de température).....	108
Figure IV. 8. Cartographie mesurée sur un substrat en polyéthylène à basse densité à mi-parcours, extrudé à une température de 260°C et vitesse de rotation de la vis de 60tr/min (les cartographies ont toutes la même échelle colorimétrique de température).....	108
Figure IV. 9. Cartographie mesurée sur un substrat en COC 5013, extrudé à une température de 260°C et vitesse de rotation de la vis de 60tr/min : (a) sortie de la filière (zone 1), (b) mi-parcours (zone 2), (c) et (d) pendant l'écrasement du substrat thermoplastique entre les deux rouleaux.....	109

Figure IV. 10. Cartographie mesurée sur un substrat en COC 5013, extrudé à une température de 260°C et vitesse de rotation de la vis de 60tr/min (avec ou sans refroidissement à l'air comprimé).....	110
Figure IV. 11. Cartographies des répliques en COC 5013, descriptives d'une partie du système micro-fluidique après mise en forme par laminage circulaire avec deux types de convoyeurs : (a) caoutchoutique, (b) papier (température d'extrusion: 260°C, Vitesse de rotation de la vis: 60tr/min, vitesse du convoyeur: 0.4m/min, pression de compression: 0.25MPa). .....	111
Figure IV. 12. Effet de la température d'extrusion sur la profondeur de micro-canal pour les 3 nuances de polymères lors de l'extrusion des films polymériques (hauteur du micro-canal du moule élastomérique: 110 µm).....	113
Figure IV. 13. Effet de la température d'extrusion sur le profil d'une section transversale d'une cavité pour le film PP lors de l'extrusion des films polymériques (pression 0,35 MPa et la vitesse du rouleau 0,4 m/min, hauteur de micro-canal du moule élastomérique: 110 µm). .....	113
Figure IV. 14. Effet de la pression d'extrusion sur la profondeur de micro-canal pour les 3 nuances de polymères lors de l'extrusion des films polymériques (hauteur du micro-canal du moule élastomérique: 110 µm).....	114
Figure IV. 15. Effet de la pression du rouleau sur le profil de section transversale d'une cavité pour le substrat COC (Paramètres constants: la température et la vitesse du rouleau est égale respectivement à 240 ° C et 0,3 m/min).....	115
Figure IV. 16. Description de l'équipement d'estampage à chaud, (a) vue générale et (b) détails de l'outillage. ....	116
Figure IV. 17. Courbes de niveaux descriptives des répliques en cyclo-oléfine copolymère 5013 obtenues descriptives d'un réservoir d'un système micro-fluidique après la mise en forme par estampage à chaud pour différentes températures imposées: (a) 170°C, (b) 180°C, (c) 190°C et (d) 200°C. ....	117
Figure IV. 18. Profil 2D d'un réservoir de l'outillage du système micro-fluidique et des trois répliques en COC 5013 correspondante à différentes températures de mises en forme variant de 170 à 190°C. ....	118
Figure IV. 19. Cartographies 3D comparatives illustrant le faciès des répliques des empreintes correspondantes obtenues par les deux procédés de micro-réplication par soit l'estampage à chaud (180°C) et par laminage circulaire (260°C). ....	118
Figure V. 1. Observation MEB des nanotubes de carbone utilisé (MWNT). ....	123
Figure V. 2. Résultats des mesures de distributions granulométriques obtenues pour plusieurs solvants a) liquide vaisselle, b) utilisation d'une solution de SDS c) acétone et d) d'un mélange liquide vaisselle-acétone.....	124

Figure V. 3. Comparaison des dispersions obtenues des NTC respectivement dans (a) l'eau, (b) acétone, (c) SDS et (d) acétone + liquide vaisselle. ....	124
Figure V. 4. Présentation du protocole de préparation des différents nanocomposites.....	125
Figure V. 5. Vue en coupe du mélangeur Brabender bi-vis pour visualiser les différentes zones de mélange.....	127
Figure V. 6. Evolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction de la quantité d'NTC introduite dans une matrice en polypropylène mélangée à 10 tr/min à une température de 180°C. ....	128
Figure V. 7. Evolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction du temps de mélangeage obtenus pour différents polymères à taux de charge égale à 0.1wt%, élaborée à 260°C et 10tr/min.....	128
Figure V. 8. Images MEB des faciès de rupture des nanocomposites PP/NTC sans l'assistance de molécules amphiphiles et chargé en NTC (a) de 0.1wt% et (b) 5wt%. ....	130
Figure V. 9. Image MEB des nanocomposites PC/NTC à 5wt% en masse, élaborés par mélangeur interne à 260°C et 100tr/min : (a) zone 1 et (b) zone centrale (échelle 100nm).130	130
Figure V. 10. Image MEB des nanocomposites PC/NTC élaborés par mélangeur interne à 260°C et 10tr/min : (a) 1wt% (b) 5wt% (échelle 100nm).....	131
Figure V. 11. Evolution des courbes d'ATG obtenues sous argon du PP seul et du système PP/NTC obtenu sur des matériaux mélangés à : (a) 260°C et 100tr/min, (b) 260°C et 10tr/min, (c) 180°C et 100tr/min et (d) 180°C et 10tr/min. ....	133
Figure V. 12. Variation du module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour PP seul et du système PP/NTC 0.1wt%, obtenu sur des matériaux mélangés à : (a) 260°C et 100tr/min et (b) 180°C et 10tr/min. ....	134
Figure V. 13. Evolution des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour les nanocomposites PP/NTC à différents taux de charge des NTC (0.01 à 5wt%) à une vitesse de chauffage de 10°C/min et dans un environnement d'argon). ....	135
Figure V. 14. Analyse par DSC de l'influence des NTC sur la fusion et la cristallisation des nanocomposites PP/NTC à différentes fractions massiques de NTC, 0.01 à 3wt %, (taux de chauff./refroid. de 10 °C/min).....	137
Figure V. 15. Les paramètres de cristallisation et de fusion pour les nanocomposites PP/NTC en fonction de la fraction massique des NTC avec (a) la température de cristallisation ( $T_c$ ), (b) la température de fusion ( $T_f$ ), (c) les enthalpies de cristallisation ( $\Delta H_{cris}$ ) et de fusion ( $\Delta H_{fus}$ ), et (d) le taux de cristallinité ( $X_c$ ). ....	137
Figure V. 16. Les courbes de fusion et de cristallisation du polypropylène pur à différentes temps de mélangeage. ....	139

Figure V. 17. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour un polypropylène obtenue à différents temps de mélangeage.....	140
Figure V. 18. Evolution de la viscosité de cisaillement du polypropylène et des nanocomposites PP/NTC pour différents taux massiques d'NTC en fonction de la vitesse de cisaillement (Isotherme à 180°C). .....	140
Figure V. 19. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement du nanocomposite LDPE/NTC obtenue pour différents températures. ....	141
Figure V. 20. Evolution comparative de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des différents nanocomposites chargé de 0.1wt% d'NTC, mesurée en géométrie cône/plan à 260°C. ....	141
Figure V. 21. Variation du module élastique et le module visqueux en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PP/NTC en fonction de la fraction massique d'NTC comprise entre 0,01 et 5wt%, (T=180°C ; $\epsilon=2.5$ %). ....	143
Figure V. 22. Variation des propriétés viscoélastiques des nanocomposites PP/NTC en fonction de la fraction massique d'NTC comprise entre 0,1 et 5wt%, obtenue à différentes valeurs de fréquence, de 0,1 à 100Hz : (a) module élastique et module visqueux, (b) angle de perte $\tan(\delta)$ , (T=180°C ; $\epsilon=2.5$ %). ....	143
Figure V. 23. Eprouvettes de traction obtenues par moulage par injection en utilisant un moule multi-empreintes. ....	144
Figure V. 24. (a) description de l'équipement de traction Bose 3230, (b) Définition de la forme et les dimensions de l'éprouvette utilisée pour les tests de traction mécanique .....	144
Figure V. 25. Les courbes de contrainte/déformation obtenus en traction pour les nanocomposites PP/NTC avec différentes fractions massiques d'NTC. ....	145
Figure V. 26. Les courbes de contrainte-déformation obtenus en traction pour les nanocomposites PMMA/NTC 0.1wt% à différentes températures. ....	146
Figure V. 27. Comparaison de la densité des différents nano-composites élaborés à base de NTC (taux de charge de 0,1%) avec les 5 nuances de thermoplastiques non chargés. ....	147
Figure V. 28. Evolution de la masse volumique des différents nano-composites élaborés en fonction des taux de charge en NTC avec la nuance de PP chargé de 0% à 5% NTC. ....	148
Figure C. 1. Représentation schématique d'un dispositif micro-fluidique intégrant trois électrodes de nano-composite. ....	156

## Liste des tableaux

Tableau I. 1. Classification des procédés de mise en forme. ....	4
Tableau I. 2. Caractéristiques des polymères thermoplastiques les plus couramment utilisés dans les procédés de mise en forme [Sah_2007]. ....	8
Tableau I. 3. Caractéristiques des polymères thermoplastiques les plus couramment utilisés dans les procédés de mise en forme [Z]. ....	10
Tableau II. 1. Caractéristiques des liants thermoplastiques utilisés dans l'élaboration des mélanges. ....	29
Tableau II. 2. Caractéristiques des différentes poudres employées pour élaborer les mélanges MIM.....	31
Tableau II. 3. Températures de fusion et de dégradation des liants mesurées par analyse DSC avec une cinétique de 10°C/min. ....	33
Tableau II. 4. Résumé de l'étude des conditions expérimentales constituant la base de données du protocole opératoire de l'étape de mélangeage. ....	42
Tableau II. 5. Présentation des formulations retenues pour l'élaboration des mélanges MIM pour la micro-réplication par le procédé d'estampage à chaud.....	48
Tableau II. 6. Taux de charge maximal et critique des différents mélanges élaborés pour les trois formulations et les trois nuances de poudres métalliques utilisées. ....	50
Tableau III. 1. Paramètres possibles de l'équipement d'estampage à chaud utilisé.....	63
Tableau III. 2. Paramètres optimaux imposés conduisant à l'obtention d'inserts d'outillages sans défauts.....	69
Tableau III. 3. Caractéristiques principales de l'étuve de laboratoire. ....	76
Tableau III. 4. Caractéristiques principales du four de densification.....	76
Tableau III. 5. Combinaisons des vitesses des sous cycles des étapes de déliantage et de densification.....	81
Tableau III. 6. Comparaison dimensionnelle entre l'insert estampé et densifié obtenu pour la nuance de d'acier inoxydable 316L et une température finale de densification de 1200°C (taux de charge: 62%, d50=3.4 µm). ....	83
Tableau III. 7. Résultat du contrôle dimensionnel du wafer en silicium et les répliques métalliques densifiées mesurées sur les différentes positions de mesure. ....	86

Tableau III. 8. Evolution du retrait dimensionnel des répliques densifiées dans la direction y-y obtenus pour différentes cinétiques et différents taux de charge en poudres.....	87
Tableau IV. 1. Caractéristiques des matériaux polymères mis en forme. ....	102
Tableau IV. 2. Définition des paramètres d'extrusion utilisée.....	107
Tableau V. 1. Caractéristiques thermo physiques des polymères thermoplastiques retenus pour l'élaboration des nano-composites chargés de NTC. ....	122
Tableau V. 2. définition des paramètres d'élaboration des mélanges tous les systèmes nanocomposites .....	125
Tableau V. 3. Résumé des températures ( $T_{5\%}$ et $T_{20\%}$ , correspondent à une perte de masse de 5 % et 20 % dans les courbes de l'ATG pour les nanocomposites PP/NTC à différentes fractions massiques d'NTC (0,01 à 3wt%). ....	135
Tableau V. 4. Résumé des paramètres de cristallisation (température de cristallisation $T_c$ , et l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_{cris}$ ) et de fusion (température de fusion $T_f$ , enthalpie de fusion $\Delta H_{fus}$ ) et le pourcentage de cristallinité $X_c$ , pour les nanocomposites PP/NTC à différentes fractions massiques des NTC.....	138
Tableau V. 5. Résumé des propriétés de traction (module de Young et résistance à la traction) pour les nanocomposites PP/NTC à différentes fractions massiques d'NTC.....	145

## Introduction générale

Au cours de la dernière décennie, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur les procédés d'estampage à chaud et de laminage circulaire pour la réalisation de composants structurés. Ils sont issus de demandes industrielles dans le domaine de la miniaturisation de composants ou de l'intégration de microcomposants dans de nombreuses applications utilisant des microsystèmes mécaniques, voir des MEMS. En parallèle, le développement de polymères fonctionnels par l'addition d'additif de type poudre métallique, nano poudres céramiques ou nanotubes de carbones ont permis d'atteindre des propriétés mécaniques ou thermo-physiques exceptionnelles. De nombreuses applications issues de nouveaux développements technologiques autour de la plastronique ou d'applications dans le domaine de l'aéronautique, de la télécommunication, de la domotique sont actuellement en plein essors.

Ces travaux menés dans le cadre d'une thèse sur deux départements de FEMTO-ST (Besançon) sont focalisés sur les procédés de répliation permettant la transformation des mélanges en composants par les technologies en séquentiel ou bien en continu, selon les applications visées. Les développements concernent la mise en place et l'hybridation de différents procédés de micro-répliation (estampage à chaud de polymère thermoplastique et par laminage circulaire entre deux rouleaux). Ces deux procédés sont développés et optimisés pour l'élaboration de composants micro-structurés ou de microcomposants possédant des propriétés fonctionnelles mécaniques ou thermo-physiques requises à partir de différents mélanges chargés en poudres métalliques ou en nanotubes de carbone. L'ensemble des mélanges à base de poudres et des mélanges nano-composites à base de nanotube de carbone ont été analysés en terme d'homogénéité, de propriétés rhéologiques et mécaniques. Des exemples de réalisation de composants structurés, à base d'un système micro-fluidique possédant plusieurs canaux de 200  $\mu\text{m}$  et des réservoirs de diamètre de 2 mm, sont pris comme exemple tout au long de ces travaux de cette thèse. De nombreux travaux de caractérisations mécaniques et thermo-physiques ont été entrepris; par exemple, analyser les paramètres influents du procédé et optimiser les procédés de micro-répliation par estampage à chaud et par laminage circulaire entre deux rouleaux.

Les travaux développés ont été réalisés avec le soutien du projet FUI ConProMi (Convergence des Procédés de Micro-fabrication). Ce projet labellisé pour les pôles de compétitivité "Pôles des Microtechniques" et "Plastipolis" regroupe 19 partenaires académiques, centres de transfert et d'industriels situés entre les régions de Franche-Comté et de Rhône-Alpes. Ce projet est porté par A. Raymond et a démarré en janvier 2010 pour une durée de 48 mois.

Ce mémoire de thèse de doctorat est rédigé en cinq chapitres principaux complétés par une introduction générale ainsi qu'une conclusion générale. Finalement, la conclusion générale sera suivie par la présentation des perspectives et des améliorations qui nous paraissent intéressantes et innovantes pour la suite de ce travail.

Le premier chapitre se focalise sur une description des procédés et des polymères thermoplastiques utilisés pour la micro-réplication dont en particulier sur la description des deux procédés d'estampage à chaud et par laminage circulaire entre deux rouleaux. Les limites et avantages de chacun de ces deux procédés sont décrits. Les différents objectifs, le contexte et les problématiques de cette thèse de doctorat sont également décrits.

Le second chapitre est consacré aux différentes caractérisations statiques, dynamiques et thermomécaniques des polymères thermoplastiques seules et des différents mélanges chargés en poudres métalliques. Le choix des formulations, ainsi que de l'influence des quantités et la nature des liants et des poudres employées seront étudiées pour différents mélanges élaborés avec différentes nuances de poudres métalliques. La fin de ce chapitre récapitule l'ensemble des résultats obtenus en termes d'élaboration et de caractérisation des liants et mélanges élaborés.

Le troisième chapitre est dédié à l'élaboration d'inserts métalliques micro-structurés pour un système micro-fluidique. Afin d'aboutir à cette réalisation, le chapitre est structuré en trois grande partie: 1) Elaboration des outillages d'estampage à chaud par la combinaison de différents procédés issus de la micro-fabrication. 2) Réplication des microstructures par le procédé d'estampage à chaud pour différentes nuances de polymères chargés en poudres métalliques 3) Réalisation et optimisation des étapes de déliantage et densification pour l'obtention des répliques métalliques finales. Les répliques des systèmes micro-fluidiques sont caractérisées par différentes méthodes de caractérisations mécaniques et métrologiques.

Le chapitre quatre est consacré à l'étude et à l'optimisation du procédé par laminage circulaire entre deux rouleaux pour la réalisation de composants possédant une micro-structuration. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des trois matériaux thermoplastiques semi-cristallin et amorphe retenus avant leur mise en œuvre. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le procédé de laminage en analysant les différents paramètres clés le contrôlant. Enfin, dans un dernier temps, nous nous sommes focalisés sur une comparaison entre ces deux procédés de compression à chaud et de laminage en vue de l'obtention de réplifications de motifs micro-fluidiques.

Le chapitre cinq est consacré à l'élaboration de matériaux fonctionnels de type nano-composite à base de nanotube de carbone possédant des taux de charge en NTC variant de 0,01 à 5 wt%. Les caractérisations mécaniques, thermo-physiques, ainsi que l'analyse de l'homogénéité de ces nano-composite développés ont été réalisées afin de quantifier la qualité et l'apport des nano-composites dans l'ensemble des mélanges développés.

Le dernier chapitre résume les conclusions générales, ainsi que les apports et contributions de cette thèse de doctorat. De plus, les perspectives de ces travaux de thèse sont relatées.

# Chapitre I: Fonctionnalisation et mise en forme des polymères par répliation

Le premier chapitre se focalise sur une description des procédés et matériaux pour la micro-répliation dont en particulier sur la description des procédés d'estampage à chaud et par laminage circulaire entre deux rouleaux. Les limites et avantages de chacun de ces procédés sont décrits. Un préambule descriptif des procédés est présenté, un rappel sur les polymères thermoplastiques est d'abord présenté, suivi par la présentation des propriétés mécaniques et rhéologiques. A la fin de l'état de l'art, deux paragraphes sont focalisés sur le contexte, les problématiques de cette étude. Les différents objectifs de la thèse de doctorat sont également décrits.

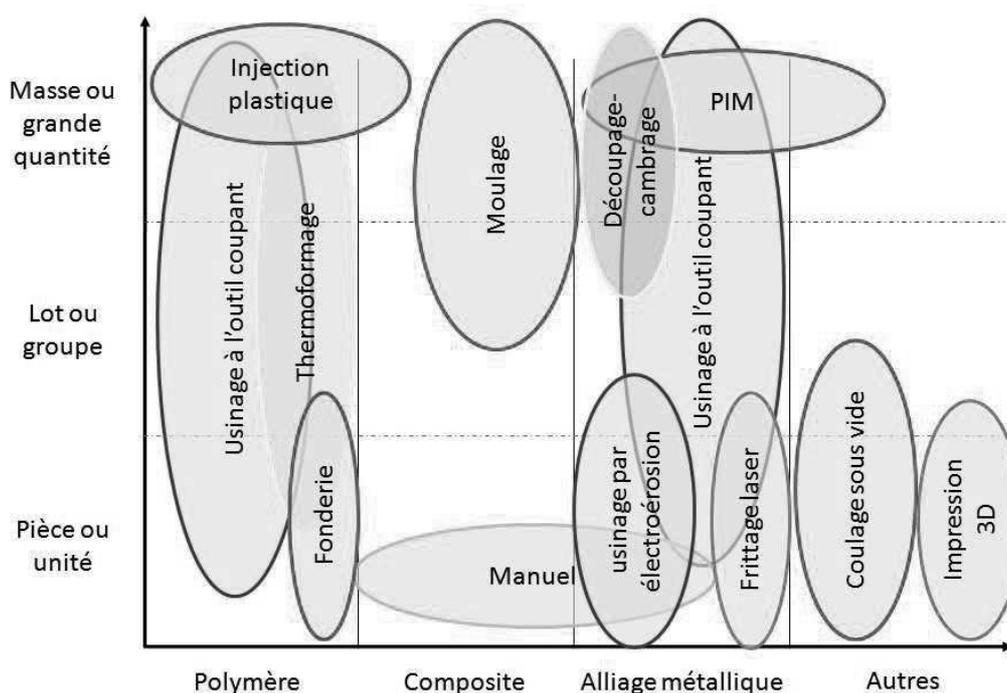
## I. 1. Introduction

L'émergence des demandes industrielles pour l'élaboration de microcomposants et de microsystèmes génère de nombreux travaux de recherches dans le domaine des procédés de fabrication et de micro-fabrication. Aujourd'hui, les procédés de mise en forme sont très importants dans les pays à fort développement industriel, plus les développements technologiques sont poussés et innovants, et plus le retour sur investissement est générateur d'emplois, de retombés industrielles et économiques. Le niveau d'activité manufacturière d'un pays est l'un des éléments de son niveau de vie. Dans la concurrence de la mondialisation scientifique et industrielle, l'élaboration de nouveaux produits à des coûts les plus faibles possibles doit inclure de nouveaux aspects tels que la conception des produits, le choix des matériaux et des procédés de mise en forme associée. Ces travaux doivent aussi inclure la prise en compte de la main-d'œuvre et du recyclage du produit en fin de vie [Kau\_2010]. Le choix du procédé ou des procédés de fabrication est très important. Il a une incidence directe sur le respect de la géométrie des composants réalisés, ainsi que des tolérances escomptées et sur le coût et le temps de réalisation du composant. Le procédé d'élaboration est choisi en fonction des propriétés fonctionnelles escomptées et des nuances de matériaux retenus. Selon les procédés de mise en forme rappelés au Tableau I. 1, ils sont généralement classifiés en trois grandes catégories: ablation, addition et répliation. Pour obtenir les propriétés fonctionnelles recherchées, les matériaux doivent être élaborés en respectant des critères précis et des méthodologies bien précises ... Dans l'industrie, ces différents procédés sont la base de réalisation de composants pour l'automobile, l'aéronautique, la connectique, la domotique, ...

**Tableau I. 1.** Classification des procédés de mise en forme.

Classification des procédés	Description du procédé de mise en forme	Exemple de procédé
Ablation	Crée la forme géométrique du composant par enlèvement de matière à l'aide d'outils coupants ou autres technologies	Usinage par micro-fraisage, micro-EDM et usinage laser
Addition	Ajout de la matière pour créer le composant couche par couche	Frittage sélectif de poudres par laser, strato-conception
Réplication des polymères	Obtention d'un composant par mise en forme d'un thermoplastique ou d'un thermodurcissable par réplication de la forme de l'empreinte	Moulage par injection, compression, extrusion, ...

En fonction des procédés de mise en forme et des matériaux utilisés, de la quantité souhaitée du ou des composant(s) à réaliser, il en résulte le choix du procédé de mise en forme. L'interaction entre le choix du procédé, le matériau retenu et la quantité de composants sont des facteurs importants à prendre en compte. Un récapitulatif de ces combinaisons est illustrée à la Figure I. 1.



**Figure I. 1.** Relations entre les procédés de mise en forme du matériau retenu et des quantités de composants à produire.

Les polymères thermoplastiques chauffés au-delà de leurs températures de transition vitreuse s'écoulent, ce qui permet leurs mises en forme par réplication. Après refroidissement, les composants obtenus conservent leurs formes jusqu'à ce qu'ils soient soumis à nouveau à un cycle de chauffage et peuvent être aussi recyclés [Pea\_2006]. Les

propriétés macroscopiques des polymères thermoplastiques sont essentiellement liées à leurs structures moléculaires et sont principalement composés de ramifications linéaires et donc peu réticulés. Les liaisons intermoléculaires sont de type Van der Waals. Les propriétés typiques des polymères thermoplastiques sont résumées ci-après [Pöt\_2007]:

- Intervalle des masses volumiques variant de  $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ,
- Large gamme de propriétés mécaniques,
- Diversité des procédés de mise en forme, par exemple, par moulage par injection, extrusion – conformage à partir de granulés ou par estampage à partir de feuilles ou de films minces,
- Possibilité de fonctionnalisation par ajout d’additifs de type fibres courtes ou longues,
- Faible conductivité thermique et électrique,
- Haute résistance chimique,
- Recyclabilité de 30 à 100%.

Depuis peu, les techniques et technologies de mise en forme par estampage à chaud se sont développés pour le conformage de polymères thermoplastiques chargés en poudres avec des équipements d’éco-production couplés à l’utilisation et à l’émergence de polymères biosourcés.

Dans le cadre de cette thèse, les recherches sont focalisées sur l’utilisation de polymères thermoplastiques et de polymères chargés de poudres métalliques fines et/ou de nanotubes de carbone. Les procédés de mise en forme par réplcation retenus et étudiés sont l’estampage à chaud et le laminage circulaire de polymères thermoplastiques et de polymères chargés, couplés à l’utilisation d’outillages souples. La compression par laminage circulaire entre deux rouleaux est également utilisée.

D’autres procédés de conformage sont aussi utilisés pour la réalisation de composants ou de microcomposants structurés, comme le procédé d’estampage à chaud ou le procédé de laminage circulaire [Wor\_2009]. Ces deux procédés de réplcation de forme sont utilisables pour transférer les géométries de cavités micro-structurées d’un outillage sur un substrat polymère, utilisé en particulier pour élaborer des microcomposants polymériques qui sont généralement employés dans le domaine des microsystemes, du biomédical et de l’automobile [Gho\_2011, Lee\_2001, Sha\_2005, Sha\_2011].

Holger Becker et al [Bec\_2000] ont réussi l’élaboration des microstructures sur une plaque de polymère de grandes dimensions possédant, un taux d’élancement élevé, grâce au procédé d’estampage à chaud. Rean-Der Chien et al. [Chi\_2006] ont réalisés avec succès la réplcation d’un système micro fluide sur un substrat mince de polymère d’épaisseur de

1mm et ont analysés l'influence de l'effet de la température et de l'effort appliqué sur la qualité de la répliation lors du procédé d'estampage à chaud. Les composants estampés sont couramment employés dans le domaine biomédical et en optique. Ils possèdent généralement une bonne résistance structurale, ainsi que des propriétés optiques de qualité et de résistance chimique [Ng\_2009, Gal\_2005].

Afin de répondre aux demandes industrielles de réalisation de microcomposants en très grande série pour différents usages médicaux et optiques, un autre procédé de répliation de polymère à été développé, il s'agit de l'extrusion laminage (Roll to roll, R2R). Ce procédé permet de réaliser en continu une très grande quantité de composants structurés à partir d'une bande de polymères thermoplastiques extrudés. Il a été développé sur la base du procédé d'estampage à chaud. Dans un premier temps, les outillages composés de rouleaux cylindriques sont micro-structurés avec des motifs en positifs et permettent par estampage circulaire de reproduire en négatif les cavités. Ces cavités sont réalisées par micro-usinage ou encore micro-électroérosion, ou bien en utilisant les technologies de gravures marquages de la microélectronique. Dans un second temps, le polymère thermoplastique retenu est extrudé dans une extrudeuse mono vis et passe à travers une filière permettant l'obtention d'un film polymérique, puis l'extrudât passe par le rouleau de calandrage tournant autour d'un axe fixe à une température supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère. Ce procédé d'extrusion calandrage permet l'élaboration en continu de bandes micro-structurées de polymère. Par rapport, au procédé d'estampage à chaud, l'extrusion laminage possède une capacité de production plus importante pour la réalisation de microcomposants structurés en très grande échelle.

T. Velten et al [Vel\_2010] ont présenté un équipement développé et dédié au procédé de R2R et ont étudiés l'influence des paramètres du procédé. La conclusion de leurs essais est que la température de rouleau, la vitesse d'avance, la pression appliquée et la dureté du rouleau influencent la qualité de répliation. C. Tsao et al [Tsa\_2012] ont utilisés dans le procédé R2R un outillage rotatif élaboré avec un élastomère revêtu d'une feuille de cuivre d'épaisseur de 300  $\mu\text{m}$  pour la répliation des micro-canaux. L'influence de paramètres du procédé sur la profondeur des micro-canaux obtenus et l'efficacité du transfert géométrique ont aussi été étudiées.

Une analyse comparative rapide des trois procédés de mises en forme par répliation indique que le moulage par injection est différent par rapport aux procédés d'estampage à chaud ou encore au procédé d'extrusion laminage. En effet, la température de mise en forme est plus élevée et se fait à l'état liquide. De plus, il n'est pas continu et s'est fait de manière séquentielle. Les deux procédés d'estampage à chaud et de calandrage laminage possèdent plus de similitudes. Premièrement, ils réalisent la mise en forme par déformation de plaques, de films ou d'extrudât à l'aide d'outillages. Deuxièmement, la température de mise en forme est supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et inférieure à la température de fusion de polymère.

Dans le procédé d'estampage à chaud, la production est discontinue et la cadence de production est faible; l'outillage utilisé est généralement horizontal. Dans le processus de répliation, il nécessite une durée de maintien et la pression de maintien appliquée est plus élevée par rapport au calandrage circulaire. Le calandrage réalise la production en continu possédant une productivité plus élevée. En calandrage, l'outillage est en rotation autour de son axe et les composants structurés sont obtenus de manière continue.

Dans la suite de ce chapitre, les procédés de mise en forme de micro-répliation (estampage à chaud et calandrage) utilisés durant les travaux de thèse sont présentés, ainsi que les polymères, polymères chargés et/ou fonctionnels testés qui seront également précisés. Les étapes associées aux différents procédés seront détaillées, les paramètres influençant la qualité de la répliation de chaque procédé sera décrit et analysée. Les avantages et inconvénients des différents procédés seront aussi comparés et discutés.

## **I. 2. Mise en forme des polymères fonctionnels à matrice thermoplastique et comportement rhéologique**

### **I. 2. 1. Présentation des polymères de type amorphes, cristallins**

En général, les polymères sont classés en deux catégories types: amorphes et cristallins selon la nature et l'organisation de leur structure moléculaire. Les matériaux cristallins ont une structure moléculaire parfaitement organisée. L'organisation se fait à l'échelle des chaînes moléculaires. Ils ont une température de fusion au-delà de laquelle cette structure se détruit et le matériau devient fluide. Plus les chaînes sont rigides, plus cette température de fusion est élevée; par exemple, entre un PE et un PEEK, la température de fusion passe de 130 à 350°C.

Les matériaux amorphes sont désordonnés. Ils n'ont pas de point de fusion mais une température de transition vitreuse  $T_g$ . S'ils se trouvent à une température inférieure à  $T_g$ , ils sont dit vitreux. Il est alors dur et cassant. Autrement, il est dit caoutchoutique (fluide mais très visqueux). La représentation des pelotes lui convient bien. La température de transition vitreuse dépend de la structure moléculaire et du volume libre. Elle augmente avec la masse moléculaire, la rigidité des chaînes, la polarité des chaînes, le taux de réticulation.

Pour bien comprendre la différence entre les deux catégories de polymères, l'évolution de la variation du volume spécifique en fonction de la température est illustrée à la Figure I. 2. En plus de ces paramètres indiqués ci-dessus, la température de transition vitreuse augmente alors avec le taux de cristallinité ainsi que lorsque la taille des cristallines diminue.

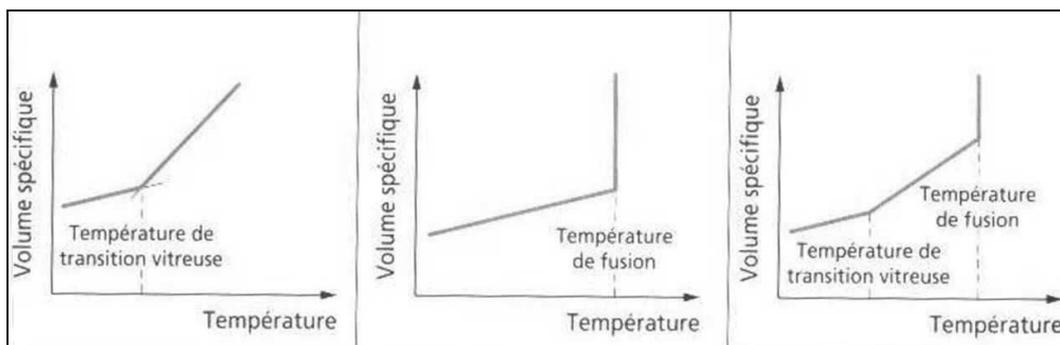


Figure I. 2. Variation du volume spécifique en fonction de la température pour les polymères de type a) amorphes, b) cristallins et c) semi-cristallins.

### I. 2. 2. Présentation de la plage de transformation

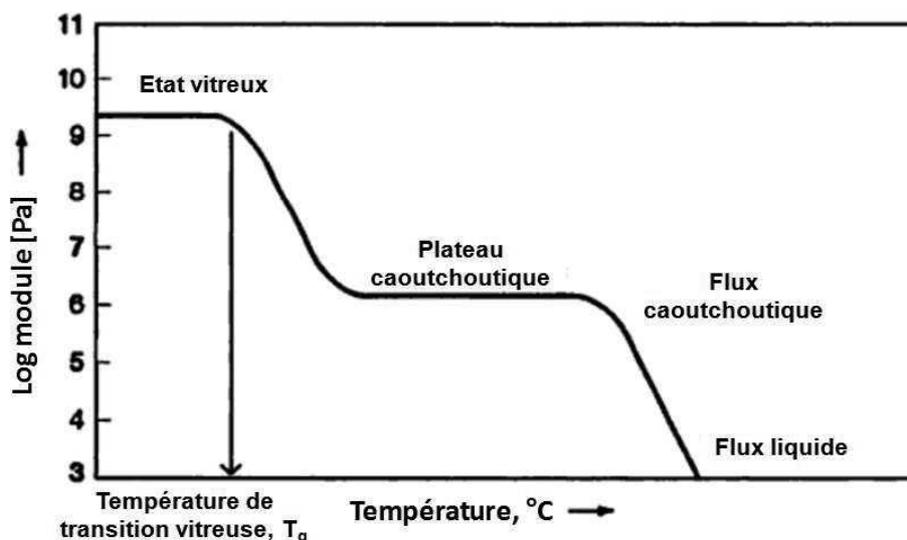
Dans les travaux présentés ici, différents polymères amorphes ou cristallins sont utilisés pour l’élaboration de composants par différents procédés de réplcation. Avant de mettre en place le procédé de mise en forme, la détermination de la plage de transformation du polymère est essentiel et doit être estimée au moyen d’analyses thermogravimétriques. La détermination des températures de transition vitreuse pour les polymères amorphes et les températures de fusion et de transition vitreuse pour les polymères cristallins est une donnée indispensable pour la mise en forme des polymères. Les plages de transformation de plusieurs polymères amorphes et cristallins sont récapitulées au Tableau I. 2.

Tableau I. 2. Caractéristiques des polymères thermoplastiques les plus couramment utilisés dans les procédés de mise en forme [Sah\_2007].

Polymères thermoplastiques	Abréviation	Structure	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	Plage de mise en forme [°C]
Poly (méthylméthacrylate)	PMMA	Amorphe	105	-	150-190
Polycarbonate	PC	Amorphe	150	-	170-200
Poly (acryl butadiène styrène)	ABS	Amorphe	90-120	-	130-180
Cyclooléfine copolymère	COC	Amorphe	110-150	-	230-280
Polypropylène	PP	Semi-cristallin	20-25	165	150-165
Polystyrène	PS	Semi-cristallin	100	270	-

### I. 2. 3. Présentation du comportement mécanique des polymères

En plus de la plage de mise en forme des thermoplastiques, les propriétés mécaniques sont aussi importantes pour le choix du polymère en fonction de son utilisation dans son environnement futur. L’évolution des propriétés physiques et mécaniques des polymères thermoplastiques en fonction de l’augmentation de la température influence directement les procédés de mise en forme considérés.



**Figure I. 3.** Variation du module d'Young d'un polymère thermoplastique en fonction de la température [Hil\_2002].

Dans les procédés d'estampage à chaud et de calandrage, la matière doit être chauffée à une température appropriée pour répliquer la microstructure sous l'application de la pression. Le polymère possède deux comportements de déformation sous l'application d'une force extérieure: sa capacité de déformation réversible et irréversible, représentés respectivement par le module d'Young et la viscosité. Pour un polymère thermoplastique, le module d'Young et la viscosité de cisaillement diminuent avec l'augmentation de la température [Hil\_2002]. L'évolution du module d'élasticité d'un polymère thermoplastique en fonction de l'évolution de la température est illustrée à la Figure I. 3. L'analyse de cette figure, montre que le polymère passe par trois états en fonction de l'augmentation de la température de mise en forme:

- à basse température quand la température est inférieure à  $T_g$ , le polymère présente un comportement élastique, rigide, et parfois fragile, avec un module d'Young de l'ordre de 1000 MPa.
- au-dessus de la température de  $T_g$  et pour une température inférieure à la  $T_f$ , sous l'action de l'agitation thermique, les chaînes moléculaires de polymère deviennent actives et les liaisons entre les chaînes deviennent fragiles, le matériau possède alors un comportement viscoélastique et la propriété mécanique continue à décroître avec l'augmentation de la température. Puis le matériau passe progressivement à l'état caoutchoutique avec un module d'Young de l'ordre de quelques MPa, dans cet état le matériau peut subir des allongements importants à l'état hyper-élastique.
- à température encore plus élevée avec une température supérieure à la  $T_f$ , les chaînes moléculaires de polymère deviennent plus actives et le mouvement libre de chaîne moléculaire commence à apparaître, en ce moment, le comportement du matériau est alors celui d'un fluide viscoplastique ou viscoélastique.

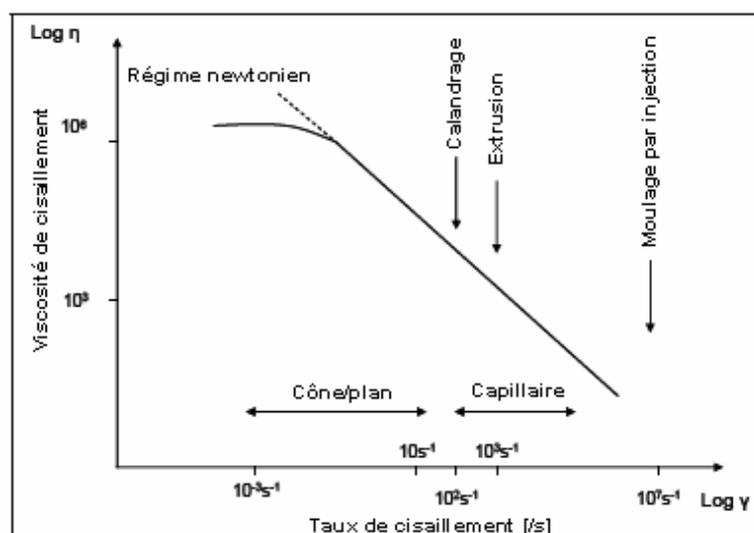
Les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques les plus conventionnels sont résumées en termes d'évolution du module d'Young, de contrainte à la rupture et de déformation maximale dans le Tableau I. 3.

**Tableau I. 3.** Caractéristiques des polymères thermoplastiques les plus couramment utilisés dans les procédés de mise en forme [Z].

Polymères thermoplastiques et acronymes usuels	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation maximale (%)
Poly (méthylméthacrylate) (PMMA)	2,4-3,3	80	2,5-4
Polycarbonate (PC)	2,3-2,4	55-75	100-150
Poly (acryl butadiene styrène) (ABS)	2,1-2,4	41-45	45
Cyclooléfine copolymère (COC)	3,1	66	3
Polypropylène (PP)	0,9-1,5	25-40	150-300
Polystyrène (PS)	1,65	55-70	3-5

#### I. 2. 4. Comportement rhéologique des polymères thermoplastiques

Dans les procédés de mise en forme, la réplcation des microstructures est réalisée en remplissant les cavités de l'outillage par écoulement de polymère sous application d'une pression extérieure. La connaissance du comportement rhéologique des polymères thermoplastiques est nécessaire pour maîtriser la mise en forme. Les polymères à l'état fondu sont des fluides non-newtoniens qui sont caractérisés par un comportement pseudo plastique ou rhéofluidifiant [Bar\_1989]. Ces différents comportements sont décrits en fonction des taux de cisaillement, Figure I. 4.



**Figure I. 4.** Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et des procédés de mise en forme pour des polymères possédant un comportement de type rhéofluidifiant [Aga\_1996].

La plage typique des vitesses de déformations en fonction des procédés de mise en forme (calandrage, extrusion et moulage par injection) est définie à la Figure I. 4. Les paramètres rhéologiques des polymères en phase fondue sont le plus souvent mesurés à l'aide de viscosimètres de type cône/plan, coaxiaux et plan-plan pour des faibles taux de cisaillement. Un rhéomètre capillaire est utilisé pour caractériser les polymères pour des taux de cisaillement élevés. Un rhéomètre capillaire de type bi-canaux est utilisé pour la caractérisation rhéologique en termes d'écoulements de cisaillement et élongationnel.

A partir d'un certain seuil de taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  dit critique  $\dot{\gamma}_c$ , la contrainte de cisaillement  $\tau$  augmente moins vite que le taux de cisaillement, et la viscosité diminue lorsque  $\dot{\gamma}$  est croissant. En dessous de cette valeur critique, les polymères fondus présentent un « plateau newtonien » lorsque le taux de cisaillement est bas, c'est-à-dire que la viscosité reste constante  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ . Plusieurs lois ont été proposées pour représenter la variation de viscosité  $\eta$  (Pa.s) en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ). La loi de puissance établie en 1923 par Ostwald et De Waele [Ost\_1925] s'écrit:

$$\eta = k \cdot |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (i)$$

où  $k$  (Pa.s<sup>n</sup>) est la consistance et  $n$  l'indice de pseudo plasticité (0 pour un matériau rigide plastique et 1 pour un fluide newtonien,  $0 \leq n \leq 1$ ).

La loi de Cross permet de passer d'un plateau newtonien aux faibles taux de cisaillement à une droite de pente égale à  $n$  aux forts taux de cisaillement. Ce passage entraîne une rupture de pente que le modèle ne permet pas d'ajuster.

$$\eta = \tau_\gamma \cdot \dot{\gamma}^{-1} + \frac{\eta_0}{1 + (k_{II} \cdot \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (ii)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité de cisaillement à taux de cisaillement nul (Pa.s),  $\dot{\gamma}$  est la vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ ),  $\tau_\gamma$  est la limite d'élasticité (MPa),  $n$  représente l'indice de fluidité et  $k_{II}$  est un paramètre matériau.

La loi de Carreau propose un modèle permettant de modifier cette rupture de pente en modifiant la loi de Cross sans ajout de paramètres supplémentaires :

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \tau_\gamma \cdot \dot{\gamma}^{-1} + \frac{\eta_0(T)}{1 + \left( \left( \frac{\eta_0(T)}{\tau} \cdot \dot{\gamma} \right)^2 \right)^{\frac{1-n}{2}}} \quad (iii)$$

Une amélioration est apportée aux modèles précédents en utilisant un paramètre supplémentaire. Ce paramètre ajuste la transition entre le plateau newtonien et le comportement visqueux décrit par la loi puissance de façon plus ou moins franche, conduisant ainsi à la loi de Carreau – Yasuda est obtenue:

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \tau_{\gamma} \cdot \dot{\gamma}^{-1} + \frac{\eta_0(T)}{1 + \left( \left( \frac{\eta_0(T)}{\tau} \cdot \dot{\gamma} \right)^a \right)^{\frac{1-n}{a}}} \quad (\text{iv})$$

Quand le paramètre supplémentaire  $a$  vaut 1, cette loi est dite loi de Cross; pour  $a=2$ , elle est la loi de Carreau.

A des températures bien supérieures à celle de la température de transition vitreuse de la matière, la relation entre la valeur de la viscosité et de la température suit généralement une loi de type Arrhenius:

$$\eta(T) = B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{v})$$

où  $\eta$  représente la viscosité,  $B$  est la viscosité de référence (Pa.s),  $E_a$  correspond à l'énergie d'activation d'Arrhenius ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $R$  est la constante de Boltzmann ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Une autre loi est proposée pour des températures comprises entre  $T_g$  et  $T_g+100^\circ\text{C}$ . Il s'agit de la loi WLF (Williams Landel Ferry) :

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_{ref}) \cdot \left( \exp\left(-\frac{C(T - T_{ref})}{D + T - T_{ref}}\right) \right) \quad (\text{vi})$$

où  $C$  et  $D$  sont deux paramètres caractéristiques du matériau et de la température de référence ( $T_{ref}$ ), souvent considérée comme la température de transition vitreuse.

## I. 2. 5. Fonctionnalisation des polymères

### a) Fonctionnalisation par addition de charges

Différents travaux ont été entrepris pour fonctionnaliser les polymères utilisés dans les différents procédés de mise en forme. Dans notre cas, deux voies ont été investiguées: d'une part les charges de type nanotube de carbone et d'autre part de poudres métalliques pour l'accroissement des propriétés mécaniques et thermophysique.

Dans le premier cas l'ajout de nanotubes de carbone (NTC) permet d'augmenter significativement les propriétés mécaniques et thermiques des polymères chargés. Les mélanges polymères nanotubes de carbone sont élaborés des taux de charge de 1 à 5 wt.% de NTC. D'autres travaux de la littérature concernent l'élaboration de composants avec des charges de graphite et ou de fibres de carbones afin de renforcer les propriétés mécaniques et thermo-physiques des mélanges élaborés.

Au niveau de l'élaboration de composants pour des polymères chargés en poudres métalliques ou céramiques utilisés grâce au procédé PIM différentes nuances peuvent être sélectionnées en fonction des applications souhaitées. L'incorporation de poudres magnétiques de type Fe, Fe-Ni, Co-WC, Cu-WC permet d'élaborer des mélanges pour différentes applications industrielles. L'ajout de poudres Ni-Ti ou autres permet la réalisation de polymères à base d'alliages à mémoires de formes pour le développement d'actionneurs, d'instrumentations biomédicales, de lunetterie ... L'utilisation de poudres de superalliage base Ni conduit à la réalisation de composants possédants d'excellentes propriétés mécaniques à haute température. L'ajout de charges de type carbure de tungstène permet de réaliser des éléments résistants à de très forts gradients de température. Un exemple d'illustration est la réalisation de composants denses avec des couches poreuses utilisés pour des applications d'isolants dans des environnements nucléaires (réacteur ITER).

### ***b) Fonctionnalisation par structuration de surfaces***

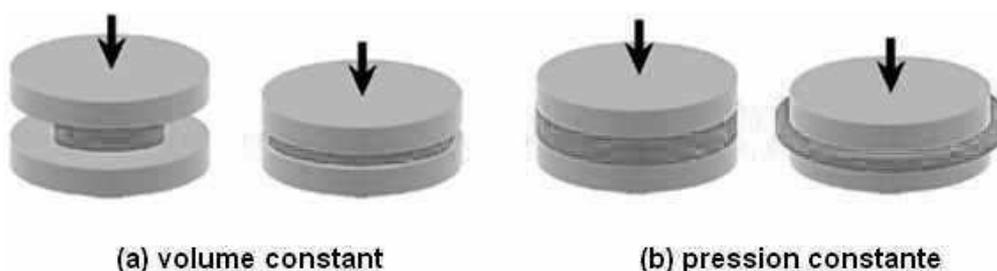
La seconde partie liée à la structuration concerne la réalisation de fonctions intelligentes présentées dans les conférences internationales (4M et ICOMM) sur les procédés de micro-fabrication pour réaliser des produits et systèmes innovants. Au niveau de la nature de nombreuses surfaces sont micro ou nano structurées. Des études se sont focalisées sur ces surfaces naturelles comme des designs de base à partir de surface micro et nano structurée comme des systèmes biologiques naturels, des surfaces lotus. En particulier, les formes possédant des fonctions hydrophiles ont amenées de nombreuses études associées à la réalisation de surface micro et nano structurée possédant des effets nettoyants, anti poussière ou anti-gras. Des effets d'adhésion ou des propriétés de pelage sont étudiées à partir de surface micro et nano structurée dérivée de formes géométriques issues de pattes d'insectes. Les formes "morpho butterfly" génèrent des couleurs qui sont le résultat d'interférences multicouches sur les microstructures améliorant la répartition des couleurs recherchées [Bar\_1997, Aut\_2000, Gu\_2003]. Les procédés de répliation tel que l'estampage à chaud de polymères, la lithographie, l'injection et la micro injection basées sur des technologies à différentes échelles allant du micro au nano sont utilisées pour la réalisation de nouvelles fonctions.

## **I. 3. Les procédés de micro répliation**

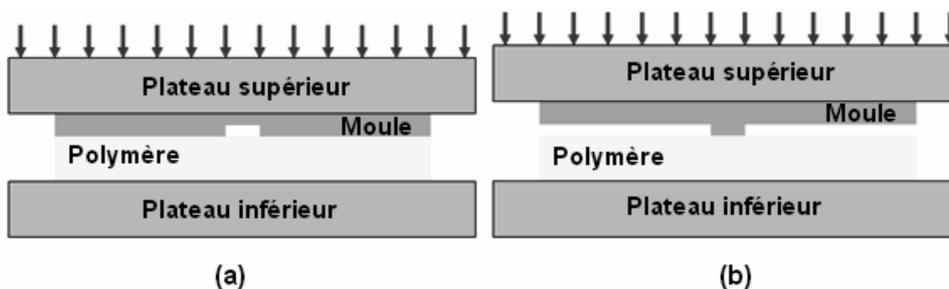
En plus de la compréhension du comportement des matériaux, la connaissance des spécificités des procédés de micro répliation est également nécessaire pour maîtriser les paramètres influençant la qualité de répliation. Dans la suite des travaux proposés dans la thèse, deux procédés de micro répliation ont été investigués et étudiés: il s'agit du procédé d'estampage à chaud et du procédé de laminage circulaire. Ces deux procédés seront décrits en détail dans les paragraphes suivants.

### I. 3. 1. Description du procédé d'estampage à chaud des polymères

Le procédé d'estampage à chaud est une méthode alternative de réplcation souvent utilisé pour la réalisation de microcomposants utilisés pour des applications dans les microsystemes MEMS, dans le domaine du biomédical et de l'optique [Kan\_2011, Pun\_2006, Gho\_2011]. Deux modes d'écoulement pendant le procédé de mise en forme sont possibles (Figure I. 5) suivant que le procédé se déroule à volume constant (a) ou à pression constante (b).



**Figure I. 5.** Description schématique de la compression à chaud (estampage à chaud): (a) à volume constant (b) à pression constante.

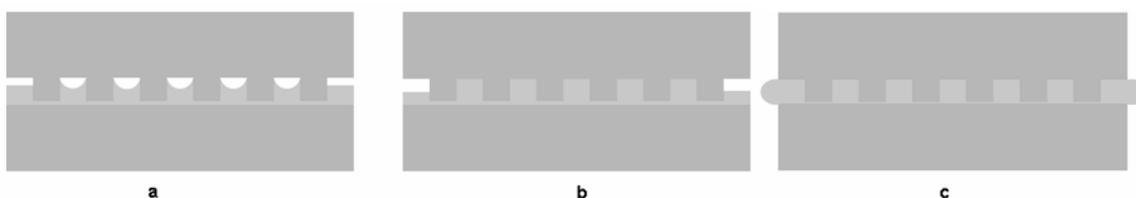


**Figure I. 6.** Représentation schématique de deux configurations de mise en forme possibles par le procédé d'estampage à chaud: cas de la compression négatif (a) et (b) cas du formage positif.

En pratique, la réplcation par le procédé d'estampage à chaud peut être réalisée de plusieurs manières différentes selon l'application. Il peut s'agir du simple remplissage de cavités de forme différentes sur le moule appelé formage négatif ou bien le formage par compression d'une empreinte structurée sur la surface d'un outillage en relief, appelé formage positif. Une représentation schématique des deux configurations est décrite à la Figure I. 6. Dans nos travaux menés sur le procédé d'estampage à chaud de polymère thermoplastique, l'étude est essentiellement autour de la réplcation par formage négatif.

Dans le procédé de l'estampage à chaud, la réalisation de l'outillage et des empreintes est l'étape la plus cruciale, en effet la qualité des réplques dépend directement de la qualité des empreintes associées. Tous les états topographiques extérieurs seront en effet reproduits dans le substrat [Car\_2003]. Lors du procédé d'estampage, l'écoulement du polymère thermoplastique dans l'outillage peut se faire suivant trois cas possibles (Figure I. 7):

- le remplissage de la cavité est incomplet: le polymère ne remplit pas complètement les cavités du moule,
- le remplissage est optimal: le polymère remplit parfaitement les cavités de l’outillage sans bavures à l’extérieur de l’empreinte,
- la réplcation est obtenue avec un excès de matière: l’épaisseur de la couche polymérique est trop importante ou l’outillage comprime trop forte sur le substrat, le polymère est alors poussé sur les cotés de celui-ci, créant ainsi des bavures.

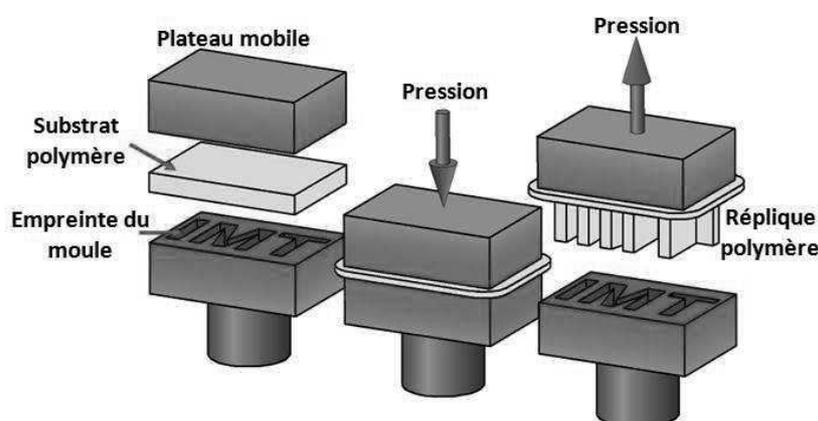


**Figure I. 7.** Résultats des essais d’estampage: (a) réplique incomplète avec manque de matière locale, (b) réplique optimale et (c) réplique obtenue avec un excès de matière et présence de bavure.

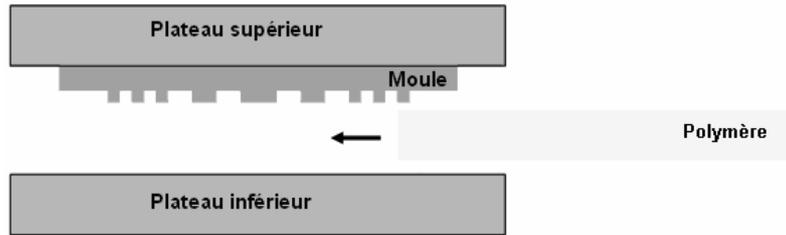
### I. 3. 1. 1. Les étapes du cycle du procédé d’estampage des polymères thermoplastiques

Le procédé d’estampage à chaud est un procédé dans lequel la réplcation de la structuration de l’empreinte choisie sur un substrat de polymère est réalisée par la presse entre deux plateaux avec généralement un plateau fixe et un plateau mobile, Figure I. 8.

Le procédé d’estampage à chaud commence à la mise en place du substrat de polymère thermoplastique, Figure I. 9. Le cycle typique de pilotage en température (et pression)/temps est illustré dans la Figure I. 10. Il comprend les cycles de pilotage de la température du substrat et de la pression appliquée au cours du cycle complet d’estampage à chaud. Le cycle d’estampage se décompose en quatre phases différentes: chauffage de la plaque de thermoplastique et des plateaux, phase de compression et remplissage, maintien en pression ou position et démoulage de la plaque micro-structurée.



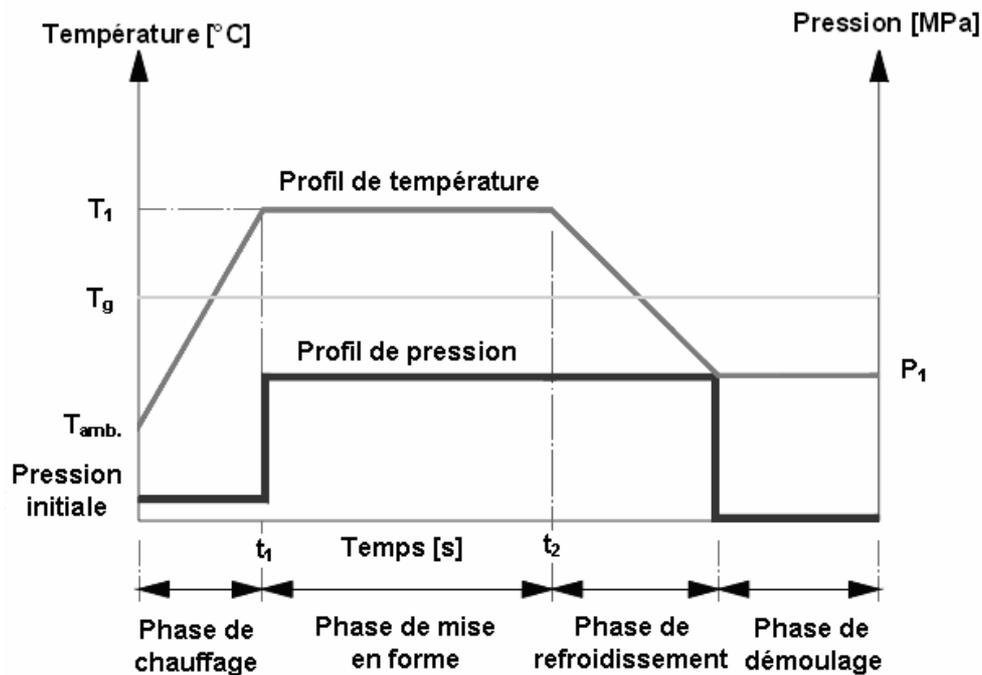
**Figure I. 8.** Représentation schématique du procédé d’estampage à chaud de polymères.



**Figure I. 9.** Schéma descriptif de la mise en place du substrat thermoplastique avant la mise en forme de celui-ci par estampage à chaud.

Description de l'étape 1: Mise en contact et chauffage de la plaque de polymère de thermoplastique et des plateaux

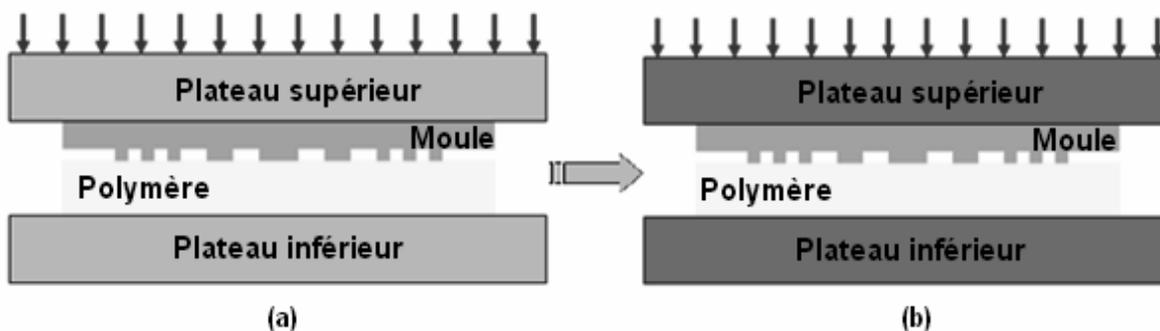
Au début, les deux plateaux de la presse et la plaque de polymère sont à température ambiante. Une pré-compression permet de mettre l'ensemble en contact, Figure I. 11a. Le chauffage permet de porter l'ensemble (outillage – plaque de polymère) à la température de mise en forme ( $T_{mf}$ ) qui est supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère, Figure I. 11b.



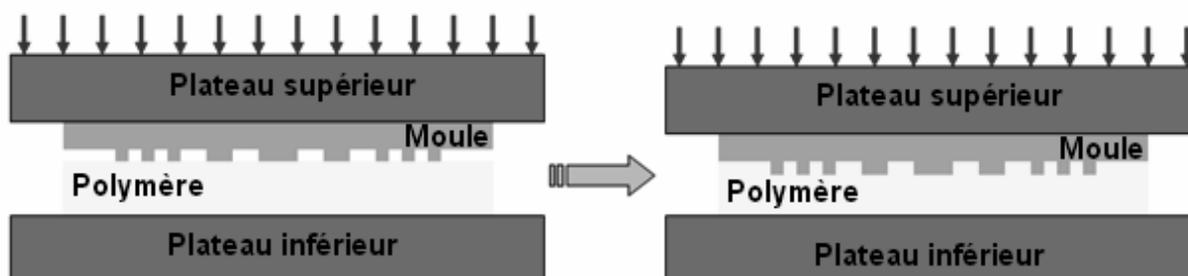
**Figure I. 10.** Représentation schématique du cycle de variation des paramètres procédés: pressions et températures dans le procédé d'estampage à chaud [Chi\_2006].

Description de l'étape 2: Phase de compression et de remplissage

La deuxième étape consiste à appliquer une pression ( $P_{mf}$ ) nécessaire pour réaliser la mise en forme du polymère durant un temps déterminé ( $t_{mf}$ ). Quand l'ensemble est à la température de mise en forme, la pression est appliquée permettant, ainsi que le polymère remplisse progressivement le(s) cavité(s) de l'outillage la plaque prend la nouvelle forme en conformité avec la topographie de la surface de l'outillage, Figure I. 12.



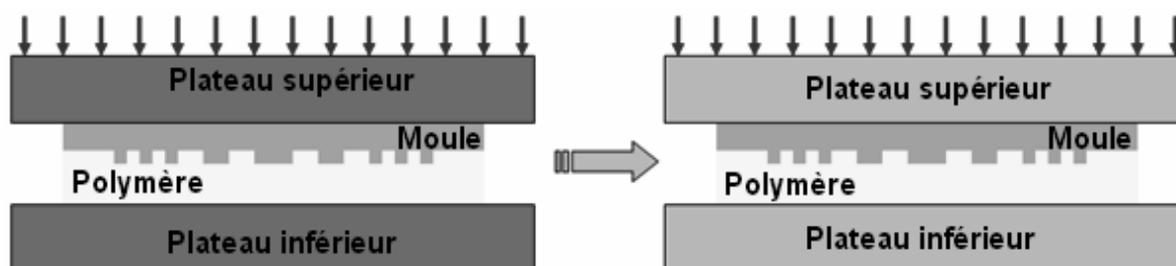
**Figure I. 11.** Schéma descriptif des deux sous étapes de mise en forme du procédé de réplcation par estampage à chaud (a) mise en contact des outillages et de la plaque (b) et chauffage de l'ensemble.



**Figure I. 12.** Schéma descriptif des deux sous étapes de formage par réplcation par estampage à chaud: phase de compression et de remplissage des microstructures.

#### Description de l'étape 3: Phase de maintien en pression

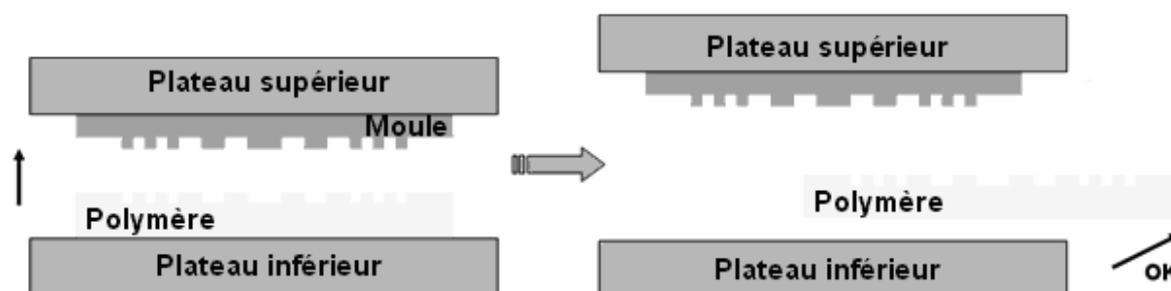
L'ensemble outillage/plaque de polymère est maintenu en contact avec l'application d'une pression de maintien pendant le refroidissement jusqu'à une température  $T_{dem}$  inférieure à  $T_g$  pour permettre au polymère de se figer et de conserver sa nouvelle forme, Figure I. 13.



**Figure I. 13.** Schéma descriptif des deux sous étapes de formage par réplcation par estampage à chaud : Phases de maintien en pression et de refroidissement.

#### Description de l'étape 4: Phase de refroidissement

Après la phase de refroidissement et l'obtention de la température de démoulage  $T_{dem} < T_g$ , l'outillage et le polymère sont ensuite séparés. Une plaque de polymère microstructurée est obtenue avec la forme imposée par la compression à chaud, Figure I. 14.



**Figure I. 14.** Schéma descriptif des deux sous étapes de formage par réplcation par estampage à chaud: Phase de démoulage.

### I. 3. 1. 2. Présentation des paramètres influents du procédé

Dans le procédé d'estampage à chaud, de nombreux paramètres influencent la qualité finale de la réplcation obtenue par compression à chaud. Ils sont de natures technologiques, liés au matériau choisi ou à l'outillage de mise en forme :

- les propriétés du matériau polymère thermoplastique utilisé,
- la température et le temps de chauffage,
- le temps de maintien en position,
- la vitesse de refroidissement,
- la pression appliquée,
- l'outillage: géométries des microstructures, propriétés mécaniques thermiques et tribologiques des plaques assurant la compression.

Le premier paramètre est intrinsèque à la nuance du polymère choisi, les autres sont liés aux conditions de mise en œuvre du procédé et associé à l'outillage utilisé. Ces paramètres de mise en forme influencent la qualité de remplissage des cavités et l'état de surface des composants polymères obtenus.

Pendant le procédé de mise en forme, la viscosité du polymère est le facteur primordial pour faciliter la qualité de remplissage des cavités. Le polymère possédant une valeur de viscosité faible peut remplir plus facilement les cavités. La viscosité du polymère est fonction des paramètres expérimentaux tels que la température de mise en forme et la pression appliquée. Par exemple, la température de mise en forme et la pression plus élevée favorisent le remplissage des cavités. D'un autre côté, la température excessive entraînera la dégradation du polymère et une pression excessive conduira à des défauts de type de déformation des pièces réplquées. En plus de la valeur de la viscosité, la durée de remplissage et du refroidissement pendant la phase de mise en forme influence la qualité de la réplcation. Une durée de remplissage insuffisante cause une réplcation incomplète et la durée de refroidissement insuffisante provoque des difficultés de démoulage.

Par exemple, si le temps ou la température de chauffage sont insuffisants, la plastification est incomplète, ce qui entraîne des difficultés pour le remplissage final des cavités. Par contre, si le temps ou la température de chauffage sont excessifs, la matière se dégrade et les répliques deviennent fragiles. Le refroidissement de la pièce se produit en surface uniquement par l'extérieur, ce qui engendre un refroidissement dissymétrique dans l'épaisseur de la pièce. La vitesse de refroidissement influe la structure et les propriétés finales du composant. Par exemple, si le refroidissement est rapide, la rigidité finale du matériau diminue mais sa dureté augmente. Si le refroidissement est plus lent, la rigidité augmente mais la résistance aux chocs diminue. Les échanges thermiques sont un paramètre important à contrôler et à maîtriser.

L'application d'une pression suffisante durant la mise en forme par estampage à chaud et l'utilisation du vide dans les différentes cavités de l'outillage permettent d'évacuer physiquement les bulles du polymère fondu et ainsi de réduire le temps de chauffage, et d'améliorer les propriétés mécaniques (en diminuant la dégradation thermique).

### **I. 3. 1. 3. Domaines d'applications, avantages et inconvénients du procédé d'estampage**

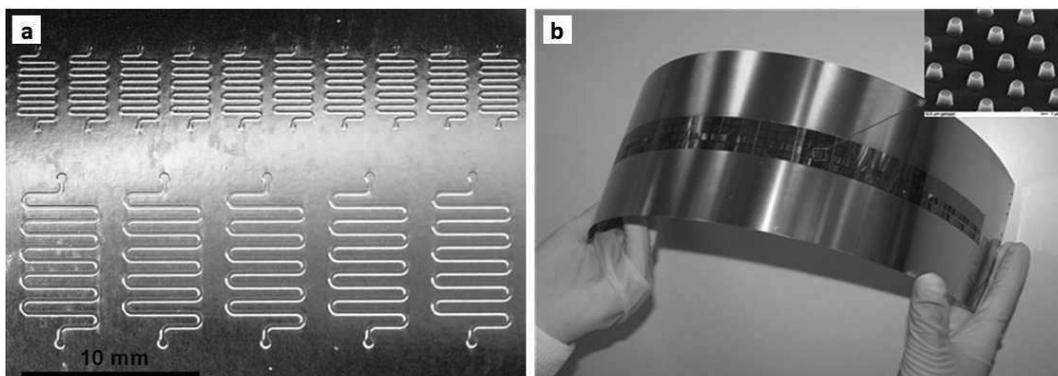
Les avantages liés à l'utilisation du procédé d'estampage à chaud découlent du fait que les composants micro-structurés peuvent être soumis à une large gamme de températures, allant des températures voisines de la transition vitreuse jusqu'à la température de fusion.

De plus, l'avantage du procédé d'estampage à chaud est que la taille des microstructures des composants à reproduire peut être nanométrique [Stu\_2002, Sch\_1999, Cho\_1997]. Les pressions les plus basses tiennent compte d'outillages moins durables, où des polymères ont même été employés pour la réplique de centaines de dispositifs sans dégradation, on parle alors de «nanoimprint» [Nar\_2004]. Les autres avantages de l'estampage sont: les pièces possèdent une épaisseur uniforme qui peut être changée sans modifier l'outillage. De plus, la structuration de surface est obtenue de façon fiable et reproductible en grande série. En contre partie, il faut signaler les coûts élevés liés aux déchets et les cycles relativement lents par comparaison au procédé de micro-moulage par injection [Rot\_2002].

### **I. 3. 2. Description du procédé de laminage ou calandrage (R2R)**

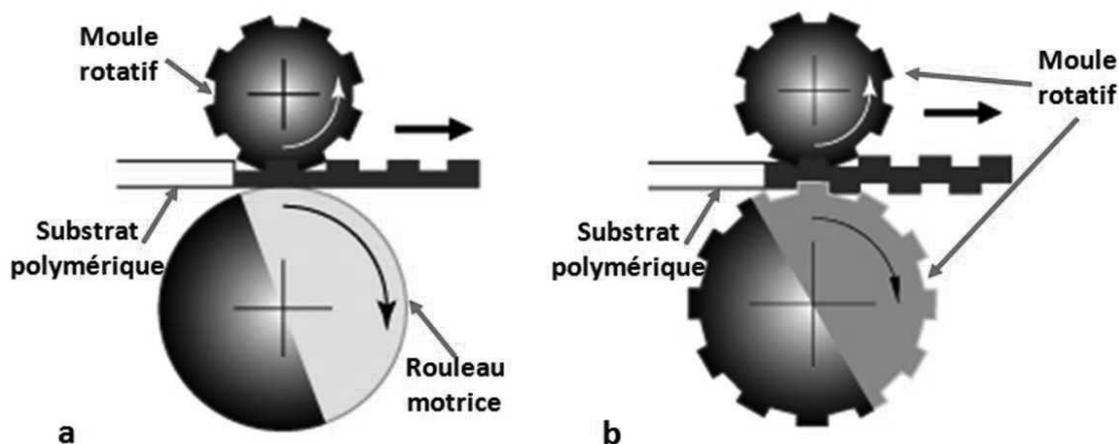
Le procédé de calandrage ou laminage circulaire appelé roll to roll embossing (R2R). Il s'agit d'un procédé de mise en forme utilisé pour la réplcation des polymères fonctionnels en grande série dans les domaines de la plastronique, de l'imprimerie ou encore de l'holographie. La réplcation des motifs est mise en œuvre par la compression de feuille, de film mince entre un ou des rouleaux rotatifs.

Typiquement, le rouleau rotatif supérieur fait fonction d'outillage cylindrique structuré. Les motifs sont structurés directement sur la surface latérale de l'outillage, Figure I. 15a. Ils peuvent être aussi structurés sur un outillage flexible qui sera courbé et collé sur la surface latérale de l'outillage, Figure I. 15b.



**Figure I. 15.** Description de deux outillages circulaires associé au procédé R2R: (a) Outillage de calendrage possédant des motifs micro-fluidiques structurés, (b) outillage composé d'un substrat de silicium micro-structuré d'un ensemble de picots collé sur une feuille métallique flexible.

Le film polymérique chauffé à une température supérieure à  $T_g$  est introduit entre les deux rouleaux. Sous la compression, les motifs de l'outillage sont répliqués sur le substrat polymère grâce à la rotation des rouleaux, Figure I. 16a. Le rouleau circulaire situé sous le substrat polymère peut être aussi utilisé comme un outillage possédant lui aussi une structuration de surface, la réplcation est réalisée des deux côtés du substrat polymère, il est appelé réplcation par matriçage, Figure I. 16b.



**Figure I. 16.** Description schématique du procédé de réplcation de laminage circulaire: (a) réalisé sur une seule face et (b) sur les deux côtés d'un substrat thermoplastique.

Pour élaborer les films micro-structurés, une extrudeuse a été utilisée pour élaborer une bande continue et mince de polymères extrudés. Ensuite, la réplcation est réalisée sur cette bande à partir d'un rouleau circulaire structurée. Le cycle de laminage circulaire est détaillé au paragraphe suivant.

### I. 3. 2. 1. Description du procédé de laminage circulaire

Dans le procédé de laminage circulaire, les différentes étapes du procédé comme la mise en forme du polymère, le refroidissement et le démoulage sont des étapes continues et successives, et constituent une chaîne d'élaboration par réplcation. Ces étapes sont décrites ci-dessous:

#### 1. Préparation de la bande extrudée (film ou plaque)

Contrairement au procédé de moulage par injection, le procédé de laminage circulaire nécessite l'utilisation d'un film ou d'une plaque. Deux solutions existent pour la préparation de ce semi-produit: soit l'utilisation de films ou de plaques standards offerts par différents fournisseurs industriels, Figure I. 17, soit l'utilisation directe des films ou plaques chauds obtenus par extrusion continu de granulés de polymères, Figure I. 18.

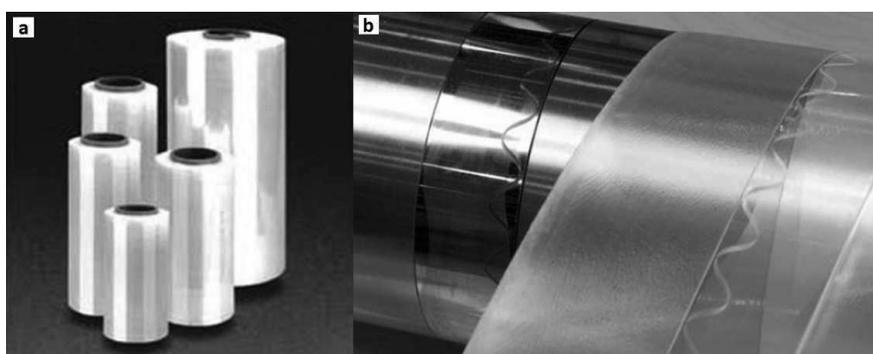


Figure I. 17. a) Films plastiques fabriqués industriellement, (b) Film répliqué par laminage circulaire.

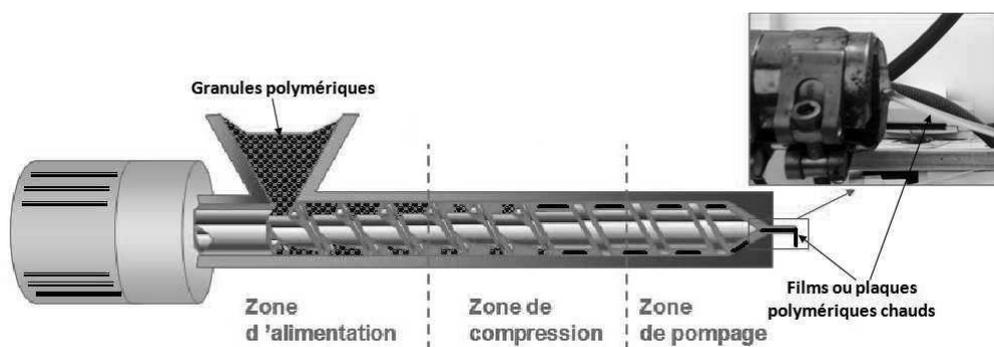


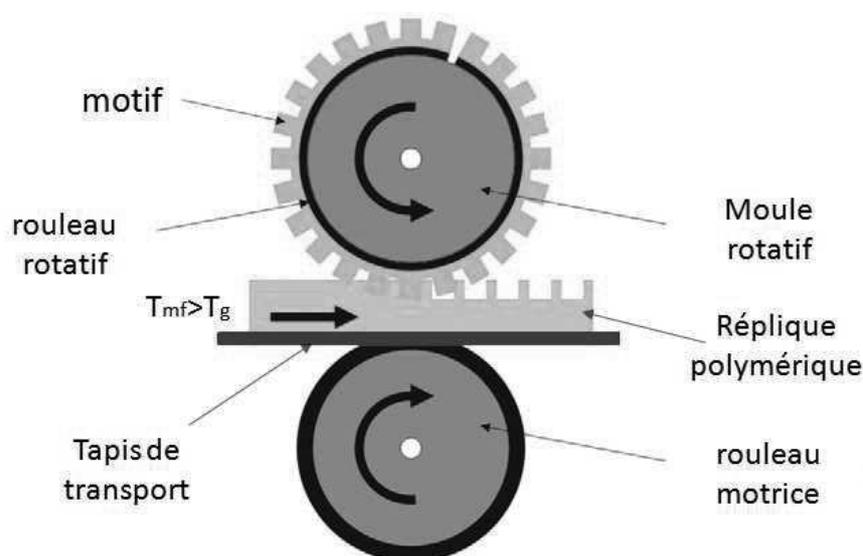
Figure I. 18. Description schématique de l'élaboration de films ou de plaques par le procédé d'extrusion conformage à partir de granules de polymères.

#### 2. Préchauffage du substrat et transport des semi-produits

A partir de films fabriqués industriellement et avant de commencer la phase de mise en forme, un processus de chauffage des films jusqu'à la température de mise en forme ( $T_{mf}$ ) de mise en œuvre est nécessaire. Après la phase de préchauffage ou d'extrusion, les films chauds sont transportés pour réaliser l'étape de mise en forme avec un rouleau moteur et un tapis convoyeur.

### 3. Mise en forme des polymères par laminage circulaire

L'étape de mise en forme du polymère est illustrée Figure I. 19. Dans cette étape, le film ou la plaque polymère suffisamment chaude pour être mise en forme, est transportée par un tapis puis introduit entre l'outillage rotatif et le second rouleau moteur, Figure I. 19. La pression nécessaire est appliquée pour réaliser la compression et la mise en forme du polymère entre les deux rouleaux. La durée de l'application de la pression est très courte. Pendant cette phase, la température  $T_{mf}$  du polymère est plus élevée que la température de transition vitreuse  $T_g$ . Par conséquent, le polymère montre une bonne déformabilité et sous la pression appliquée le polymère chaud va migrer et remplir les cavités sur la surface de l'outillage structuré conduisant à l'obtention des structures répliquées correspondant à la topographie des cavités géométriques. Cette déformation est irréversible pour le polymère.



**Figure I. 19.** Schémas de mise en forme du polymère par le procédé de laminage circulaire.

### 4. Phase de refroidissement et démoulage

A la différence de l'estampage à chaud, dans le procédé de laminage circulaire, le procédé de refroidissement du polymère commence en même temps que le procédé de mise en forme. Quand la phase de mise en forme est terminée, le polymère répliqué obtenue avec la topographie désirée se sépare de l'outillage rotatif. Le démoulage est ainsi réalisé de manière continue. La réplique avance avec l'aide du tapis ou d'un tireur de manière progressive et se refroidit petit à petit.

#### I. 3. 2. 2. Paramètres influents pour la qualité de réplcation

Dans le procédé de laminage circulaire, de nombreux paramètres influencent la qualité finale de la réplcation. Ils sont généralement divisés en deux catégories: les paramètres liés à la nature du matériau mis en forme et les paramètres technologiques liés aux équipements et au procédé. Les paramètres liés à la nature de matériaux sont:

- Les propriétés de thermo-physique et chimique du substrat thermoplastique,
- La nature et la qualité de l'outillage, en particulier les états de surface en contact avec le polymère.

Les paramètres technologiques liés aux équipements et au procédé:

- La température de mise en forme et le temps de refroidissement,
- La vitesse de rotation des rouleaux,
- La vitesse de déplacement du convoyeur ou du tireur de bande,
- La vitesse d'extrusion des polymères,
- La pression de mise en forme.

Les facteurs influents sur la qualité de réplcation sont liés aux propriétés mécaniques et thermo physiques du matériau considéré. Ils influencent directement les conditions de mise en forme et les paramètres expérimentaux choisis. La qualité de l'outillage est également primordiale pour améliorer la qualité de la réplcation finale et diminuer les défauts de réplcation. Les autres facteurs sont liés aux paramètres expérimentaux, ils conditionnent aussi la qualité du remplissage des cavités et microcavités. Pour le procédé de laminage circulaire, les deux paramètres importants à prendre en compte sont la vitesse de rotation des rouleaux et la vitesse de déplacement du convoyeur. Une vitesse excessive est désavantageuse pour améliorer la qualité de réplcation. Une vitesse trop lente n'a pas d'avantage non plus. Il faut éviter que la température du polymère devienne inférieure à la température de mise en forme avant de commencer la réplcation.

### **I. 3. 2. 3. Avantages et inconvénients du procédé R2R**

Au niveau des applications industrielles, les avantages du procédé de laminage circulaire sont largement reconnus. En effet, le procédé de laminage circulaire est issu et étendue du procédé d'estampage à chaud de polymères thermoplastiques. Il possède les avantages d'un procédé continu permettant l'élaboration en grande série de composants structurés avec des matériaux polymères qui peuvent être facilement fonctionnalisés par l'ajout de d'additifs. La durée de réplcation rapide de composants en grande série avec un démoulage facile, continu et automatique. Ce procédé possède aussi une limite au niveau de taux d'élancement maximale atteignable en fonction des nuances de polymères choisies.

De nombreux travaux proposent d'étendre ce procédé à des échelles de mise en forme de plus en plus petites pour aboutir à des tailles submicroniques "Roll-to-roll nanoimprint lithography R2RNIL" [Tan\_1998, Ahn\_2008]. Les coûts de production sont relativement faibles par rapport aux procédés de moulage par injection.

## I. 4. Contexte des développements scientifiques

Les travaux de cette thèse de doctorat se sont déroulés à l'institut Femto-ST au Département de Mécanique Appliqué (DMA) dans la thématique de recherche Polymères et Polymères Chargés (PPC) dirigé par le professeur Jean-Claude Gelin, encadré par M. Mohamed Sahli, Ingénieur de Recherche au Département de Mécanique Appliquée et au Département de Micro Nano Sciences & Systèmes (MN2S) dans l'équipe «MIMU Microsystèmes Multiphysiques» dirigée par Chantal Khan Malek avant sa nomination à Direction de l'Europe de la recherche et de la coopération internationales (DERCI, CNRS, Paris). La thématique (PPC) travaille depuis de nombreuses années sur l'élaboration de composants et de microcomposants micro-structurés par différents procédés de mise en forme à partir de polymères thermoplastiques, d'élastomères, et des polymères chargés en poudres métalliques, céramiques ou encore de nanotubes de carbone par exemple. Elle se focalise aussi bien sur le développement de pilotes expérimentaux, que sur la caractérisation des polymères fonctionnels et composants micro-structurés, ainsi que les aspects de modélisation et de simulation multi-physique des différents procédés de mise en forme.

Les travaux de thèse menés dans le cadre d'une thèse sur deux départements de FEMTO-ST concernent l'hybridation de différents procédés de micro-réplique (injection, estampage à chaud, calandrage) par l'élaboration de composants et microcomposants possédant des propriétés fonctionnelles à partir de mélanges chargés. Les travaux développés ont été réalisés avec le soutien du projet FUI ConProMi (Convergence des Procédés de Micro-fabrication). Ce projet labellisé pour les pôles de compétitivité "Pôles des Microtechniques" et "Plastipolis" regroupe 19 partenaires académiques et industriels (Universités de Chambéry et de Lyon, des centres de R&D comme le PEP et le CEA..., des industriels: R. Raymond, Radiall, Billion, VP-Plast, Isa-France, ... ). Ce projet est porté par A. Raymond et a démarré en janvier 2010 pour une durée de 48 mois.

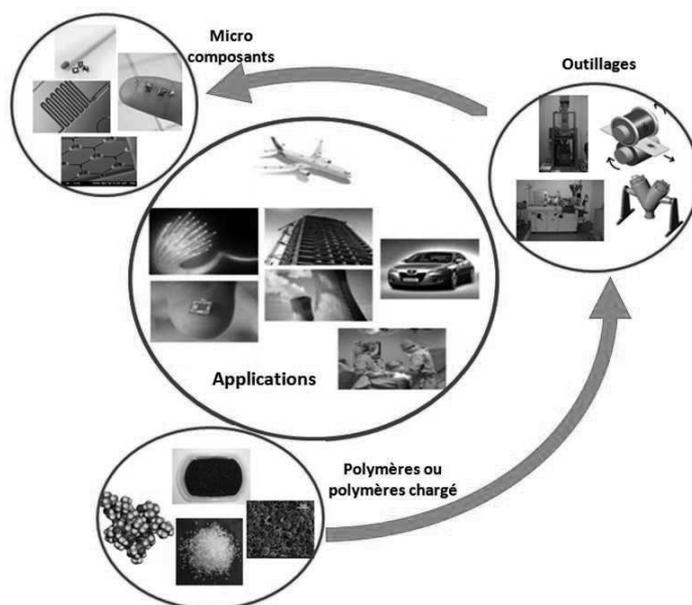
Le développement et l'optimisation de différents mélanges pour l'obtention et la caractérisation de polymères fonctionnels doit être approfondis par différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques.

L'utilisation et le développement d'outillage souple à partir d'élastomère de type silicone pour différentes nuances de RTV et LSR pour la réalisation d'empreintes d'outillages devra aussi être étudiée,

L'hybridation et la combinaison des procédés de micro-fabrication électronique (salle blanche) pour la réalisation de wafer en silicium micro et nano structurée et le procédé de coulage de silicone (casting) pour la réalisation de ces élastomères souples sera aussi investiguée.

Le développement d'un procédé de réplcation par extrusion-calandrage à forte cadence désigné laminage extrusion en deux rouleaux (roll to roll R2R) appliqué à la structuration en continue de bande ou feuille de polymères thermoplastiques sera mis en place et étudié.

Le couplage des différents points précédents pour l'élaboration de micro composants fonctionnelles en grande série par hybridation de différents procédés de réplcation pour des polymères fortement chargés devra être réalisée et est résumé dans le synoptique de la figure suivante (Figure I. 20).



**Figure I. 20.** Récapitulatif de l'ensemble des développements technologiques et physiques étudiés dans le cadre de la thèse.

L'objectif principal consiste à concevoir, développer et réaliser des inserts de moules métalliques micro-structurés dédiés à la réalisation des puces micro-fluidiques, en vue de la pré-industrialisation. L'étude réalisée permis de progresser dans la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu et d'avoir un meilleur contrôle du procédé mis au point et de la qualité des microcomposants en résultant. Elle s'appuie pour cela, sur une étude expérimentale associant des essais de réplcation de micro-empreintes, ainsi qu'une étude rhéologique, conduite sur un domaine représentatif des principales variables influençant le procédé. Les travaux de recherche présentés dans ce rapport sont architecturés autour de quatre points :

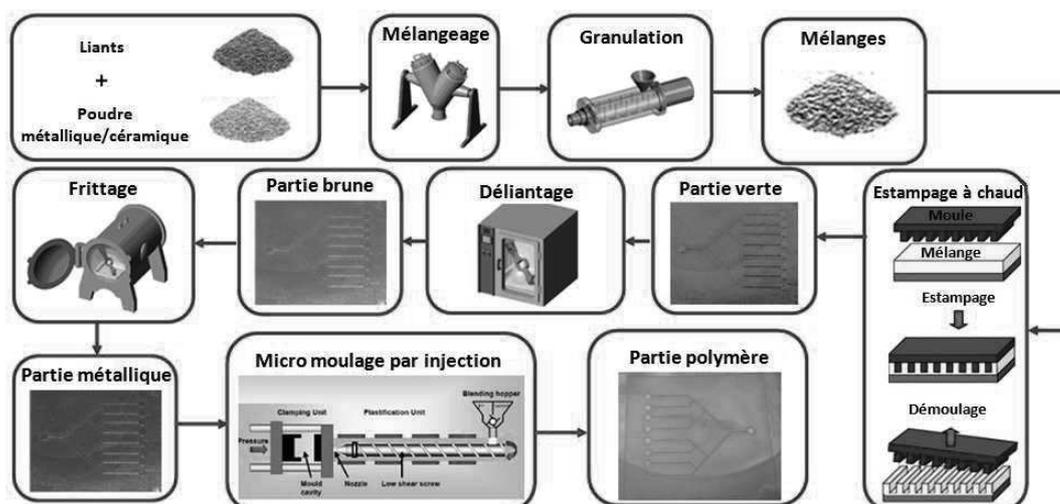
- Caractérisation de matériaux polymères chargés de microparticules,
- Etude de la formulation et des conditions d'élaboration des mélanges,
- Micro-réplcation des inserts de moules par estampage à chaud,
- Déliantage et densification des composants réalisés à partir de mélange de poudre.

## I. 6. Présentation des problématiques de la thèse

L'élaboration de mélanges homogènes possédant des taux de charge élevés, nécessite la mise en point de protocole opératoire, couplée à de la caractérisation thermoplastique des polymères et des charges associées et à la compréhension des mécanismes d'interaction entre le polymère et la charge.

La combinaison et l'hybridation des procédés de micro réplcation pour la réalisation de composants de plus en plus petits seront étudié. L'élaboration de composants possédant des motifs de plus en plus complexes couplés à l'obtention de taux d'élancement importants nécessitent la maîtrise des procédés et leurs optimisations. De plus, l'influence des paramètres de mise en forme nécessite la compréhension et les études des procédés à des échelles de plus en plus fines.

Le couplage et l'utilisation d'additif très varié tels que les nanotubes de carbone, ou encore des poudres métalliques nécessite une bonne maîtrise des conditions opératoires et la maîtrise des cycles pour aboutir à des composants sans défauts. Le choix des différents additifs utilisés correspond à différentes propriétés physico-chimiques couplées à des granulométries et morphologies différentes des additifs retenus. La taille des additifs varie de quelque nanomètre pour les NTC à 6,1 microns pour les poudres de WC-Co par exemple. De plus, au fil des années, les polymères utilisés sont de plus en plus des polymères techniques générant des conditions de mise en œuvre plus difficiles due à une viscosité de cisaillement plus élevée, générant ainsi des problèmes de remplissage de micro cavités.



**Figure I. 21.** Représentation schématique des différentes étapes pour l'obtention des composants micro ou nano structurés.

Le procédé développé associe les procédés de micro-fabrication utilisés en salles blanches à haute ou très haute résolution de fabrication, la métallurgie des poudres et la mise en forme des thermoplastiques par estampage à chaud. Cette solution d'hybridation de

plusieurs procédés de micro-fabrication d'inserts de moule métalliques permet de combiner les avantages de chacune pour obtenir des outils ultrafins avec des états de surface submicronique. Une amélioration des performances en termes de longévité, de capacité de démoulage mais aussi de transfert des propriétés de surface d'outil vers la micro-pièce plastique est aussi recherchée. Il comprend quatre étapes successives : l'élaboration des mélanges de poudres et de liants thermoplastiques, la mise en forme par estampage à chaud des mélanges de polymères chargés de microparticules métalliques ou encore nanotubes de carbone en utilisant des wafers micro-structurés obtenus en salle blanche, déliantage thermique et enfin la densification à haute température des inserts de moules métalliques micro-structurés afin de produire les outillages finis sans reprise d'usinage, comme le montre la Figure I. 21.

## **I. 7. Conclusion**

Dans ce chapitre, une introduction générale aux procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques et/ou polymères chargés a été présentée.

Les travaux présentés dans la thèse sont focalisés sur les procédés de réplique permettant la transformation des mélanges en composants par les technologies en séquentiel ou bien en continu, selon les applications visées. Les deux procédés de micro-réplique retenus sont l'estampage à chaud et le laminage circulaire entre deux rouleaux.

Les chapitres suivants se focalisent sur les différentes étapes, des procédés considérés, depuis l'élaboration des mélanges de polymères en particulier avec des poudres métalliques ou l'utilisation de nanotubes de carbone jusqu'à l'obtention des composants finaux, devant vérifier des propriétés fonctionnelles déterminés.

## Chapitre II: Élaboration et caractérisation de polymères et des mélanges en polymères chargés

### II. 1. Introduction

Avant la mise en œuvre des procédés, il est impératif de connaître les comportements thermomécaniques et rhéologiques des matériaux thermoplastiques. Leurs caractérisations permettront, par la suite, de définir les conditions optimales à la réussite du procédé de mise en forme. Dans ce deuxième chapitre, les outils expérimentaux et les protocoles utilisés, ainsi que les matériaux sélectionnés qui ont servi de base de notre étude pour l'élaboration et la caractérisation des mélanges chargés de poudres métalliques sont décrits. La description des moyens d'analyse et des conditions opératoires sont décrits avec une attention particulière. Dans ce chapitre, les résultats obtenus sont présentés en utilisant différentes méthodes de caractérisation tout en donnant les interprétations les plus pertinentes possibles des phénomènes observés.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des différentes méthodes de caractérisations statiques, dynamiques et thermomécaniques des polymères thermoplastiques à l'état initial, mais aussi des mélanges élaborés en essayant d'évaluer l'influence d'un ingrédient de la formulation sur le comportement global du mélange. Dans un second temps, la problématique de l'élaboration des mélanges sera abordée. Le choix des formulations, ainsi que de l'influence des quantités et la nature des liants et des poudres employées seront étudiées pour différents mélanges élaborés avec différentes nuances de poudres métalliques.

Le procédé d'obtention des mélanges élaborés avec différents taux de charge dans un mélangeur bi-vis sera décrit et analysé succinctement en expliquant tout d'abord les spécificités et potentialités de cet équipement. La dispersion et la répartition des particules métalliques dans le polymère seront analysées grâce à une analyse d'images de microscopie électronique à balayage et des analyses thermogravimétrique (ATG).

La dernière partie de ce second chapitre est consacrée à l'étude du comportement rhéologique sur une grande plage de vitesses de cisaillement de mélanges et en fonction de la fraction volumique de poudres.

Enfin, la fin de ce chapitre est récapitulé l'ensemble des résultats obtenues en termes d'élaboration et de caractérisation des liants et mélanges élaborés.

## II. 2 Caractéristiques des liants et des poudres utilisées

Les mélanges élaborés dans cette étude associée au procédé de micro-réplication par estampage à chaud couplent l'utilisation de liants primaire, secondaire et d'agents surfactants avec les poudres métalliques. Ces différents liants possèdent chacun un rôle spécifique dans l'élaboration du mélange et influencent les autres étapes de fabrication (estampage à chaud, déliantage et densification). Le liant primaire permet de conserver la forme du squelette de poudres à la fin de l'étape de déliantage jusqu'au début de l'étape de densification. Le liant secondaire diminue de manière significative la viscosité du mélange et a aussi pour rôle de forcer les particules de poudres à remplir les cavités de l'outillage micro-structuré. Le surfactant facilite le mouillage de la poudre par le liant lors du mélangeage.

### II. 2. 1. Description des liants utilisés

L'ensemble des matériaux utilisés sont des produits commerciaux fournis par la société VWR<sup>®</sup> sous forme de granulés ou de poudres (Figure II. 1). Les principales propriétés physiques, thermo physiques, mécaniques de ces liants sont regroupées dans le Tableau II. 1. Le polypropylène (PP) est de formule chimique ( $C_3H_6$ ), est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation. L'indice de fluidité du PP à l'état fondu, mesuré à 190 °C sous une masse de 2,16 kg, est de l'ordre de 11g/10 mn. Les températures de transition vitreuse et de fusion sont égales respectivement à -10°C et 160°C. La cire de paraffine (PW) de densité de 0,91 et de formule brute  $C_nH_{2n+2}$  fond à 58°C. A température ambiante, elle forme un solide blanc. Enfin, l'acide stéarique (SA) avec densité égale à 0,89 g/cm<sup>3</sup>. Sa formule chimique est  $C_{18}H_{36}O_2$  avec une température de fusion de 68°C.

**Tableau II. 1.** Caractéristiques des liants thermoplastiques utilisés dans l'élaboration des mélanges.

Liants	Densité [g.cm <sup>-3</sup> ]	Température de fusion [°C]	Chaleur spécifique [J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]	Conductivité thermique [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
<b>Polypropylène (PP) – primaire</b>	0,90	160	1700 - 1900	0,1 - 0,22 à 25°C
<b>Cire de paraffine (PW) - secondaire</b>	0,91	58	-	-
<b>Acide stéarique (SA) - surfactant</b>	0,89	68	-	-



Figure II. 1. Description des liants utilisés: (a) polypropylène, (b) acide stéarique et (c) cire de paraffine [Kon\_2011].

## II. 2. 2. Description des poudres métalliques utilisées

Pour l'étude expérimentale concernant l'élaboration des mélanges MIM, trois nuances de poudres métalliques de différentes granulométries ont été utilisées: des poudres d'acier inoxydable 316L (3.5 et 16 $\mu$ m), des poudres de Fe-Ni8% et des poudres de cobalt-tungstène (Co-WC). Ces poudres sont fournies par la société Sandvik Osprey Powder Group®. Les caractéristiques des poudres employées sont regroupées dans le Tableau II. 2.

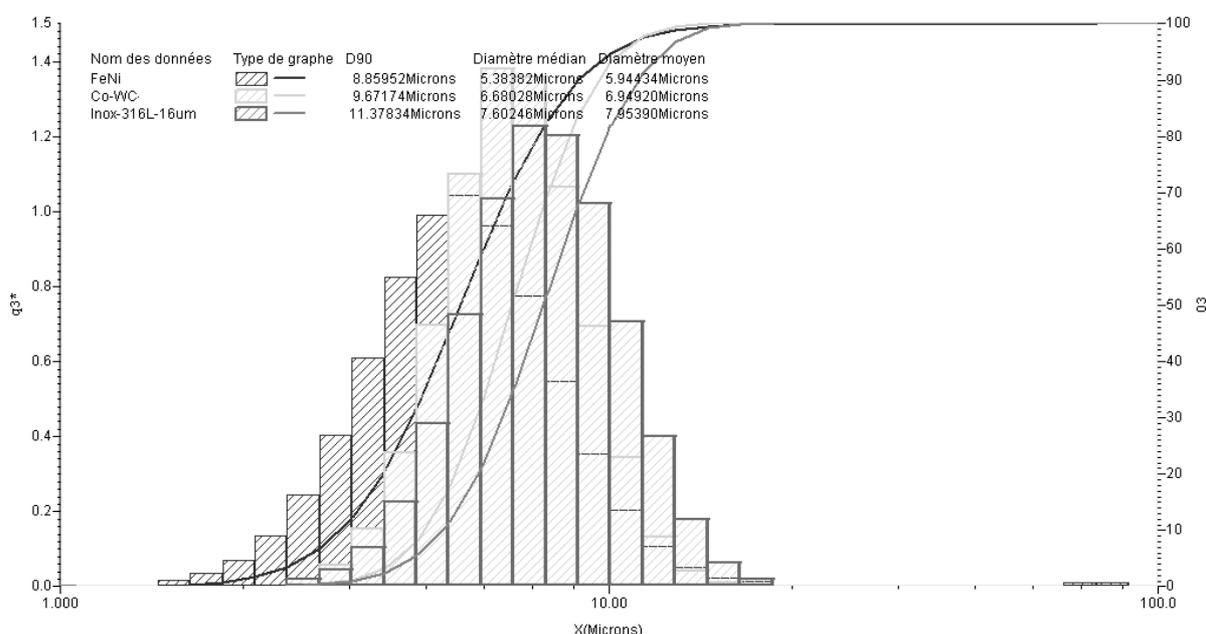
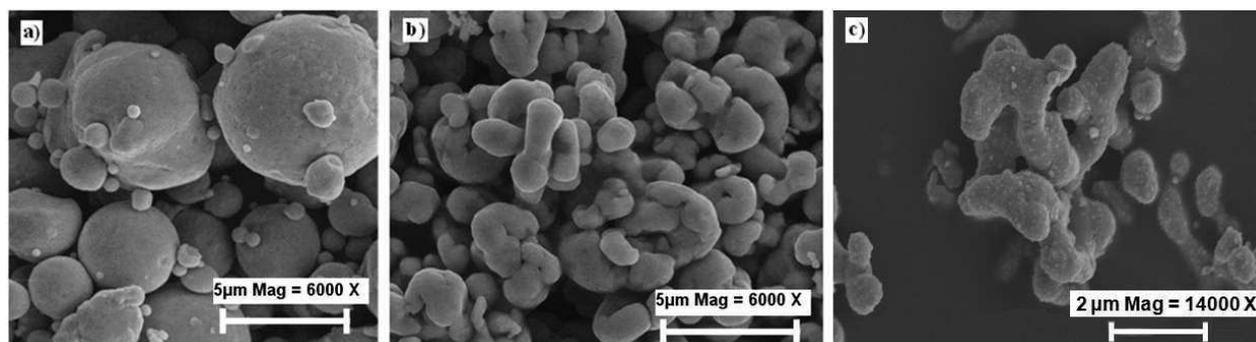


Figure II. 2. Distribution de tailles des différentes nuances de poudres utilisées (316L, FeNi et WC-Co).

Une analyse plus détaillée de la granulométrie par voie humide pour chaque échantillon pur a été cependant réalisée à partir d'un granulomètre laser à diffraction de type Horiba LA950V2. Dans une telle mesure, la distribution est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. La courbe de distribution en passant cumulée est donnée Figure II. 2 et fait ressortir une taille moyenne de particules entre 5 à 8 $\mu$ m. Elle représente des histogrammes

de répartition des classes et la courbe du cumulé. Ces courbes représentent la répartition des sphères équivalentes occupant le même volume que l'échantillon analysé.

Parce que la principale hypothèse faite dans ce type d'analyse est la sphéricité des particules seules, les résultats de taille des particules ne suffisent pas. Ils sont habituellement doublés par ceux d'imagerie. L'imagerie permet de visualiser des objets en deux dimensions et d'apprécier non seulement la taille mais aussi la forme des échantillons. Ainsi les morphologies des particules métalliques sont déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus sont donnés à la Figure II. 3. La sphéricité des poudres fines est ainsi vérifiée.



**Figure II. 3.** Clichés MEB des particules métalliques utilisées dans cette thèse a) 316L, b) FeNi et c) WC-Co.

**Tableau II. 2.** Caractéristiques des différentes poudres employées pour élaborer les mélanges MIM.

Tailles des particules et densités mesurées						
Poudres	Forme	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densité tassée ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Acier inoxydable 316L – 16 $\mu\text{m}$	Sphérique	4,10	10,50	21,9	7,90	-
Acier inoxydable 316L – 3,5 $\mu\text{m}$	Sphérique	1,80	3,40	6,00	7,90	4,60
Fe-Ni 8%	Irrégulière	2,40	4,40	8,00	7,93	2,90
Co-WC	Irrégulière	2,90	6,10	11,90	9,74	2,17

## II. 3. Etude thermique des liants purs et mélangés

Avant de choisir les températures des étapes successives de mise en forme depuis le mélangeage, la micro-réplication par le procédé d'estampage à chaud puis du déliantage, une analyse thermogravimétrique permet de déterminer le domaine de température dans lequel s'effectuent ces différentes étapes. Dans ce contexte, les liants purs ont été caractérisés: polypropylène, cire de paraffine et acide stéarique et leur mélange ternaire. L'analyse des résultats permet de comprendre le comportement de leurs mélanges.

### II. 3. 1. Analyse enthalpique différentielle des liants (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry - DSC) s'utilise pour l'étude de la structure et du comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à un cycle thermique. Elle permet de connaître les températures de transition, de fusion et de cristallisation, la chaleur spécifique, le taux de cristallinité des polymères et leur conductibilité thermique [Osa\_2005]. Le principe consiste en l'analyse des différences enthalpiques enregistrées entre un échantillon et une référence inerte qui subissent le même traitement thermique. La Figure II. 4 présente le schéma de principe d'un calorimètre. Il s'agit d'un four, dans lequel sont placées deux capsules: une contient l'échantillon à étudier et l'autre, vide, sert de référence. Les capsules sont soumises à un programme contrôlé de température en fonction du temps. Un thermocouple, situé en dessous de chaque capsule, est relié à un ordinateur. Le système mesure la différence  $\Delta T$  entre la température de l'échantillon  $T_E$  et celle de la référence  $T_R$ , et les convertit en flux de chaleur.

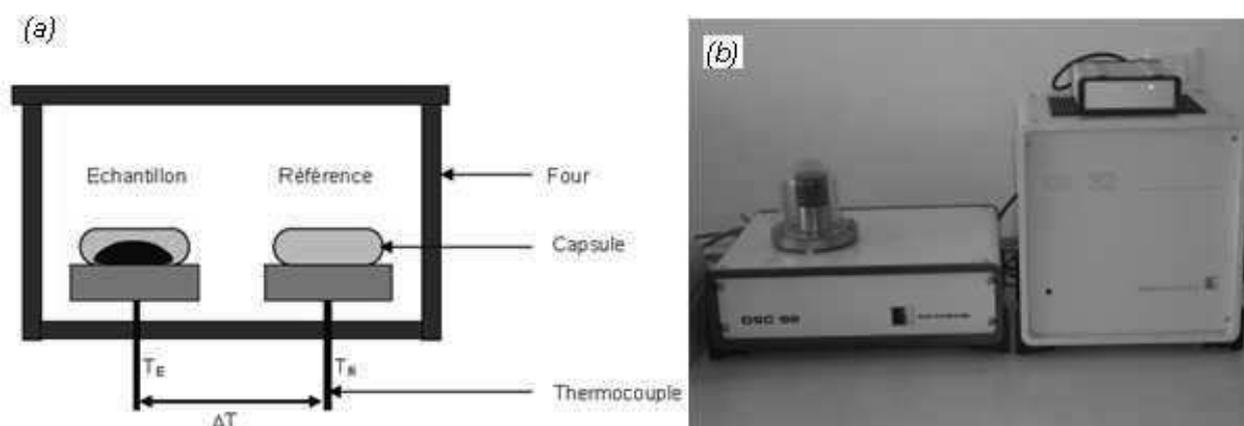


Figure II. 4. (a) Schéma simplifié du dispositif de DSC, (b) Appareil Setaram (DSC92) [Sch\_2006].

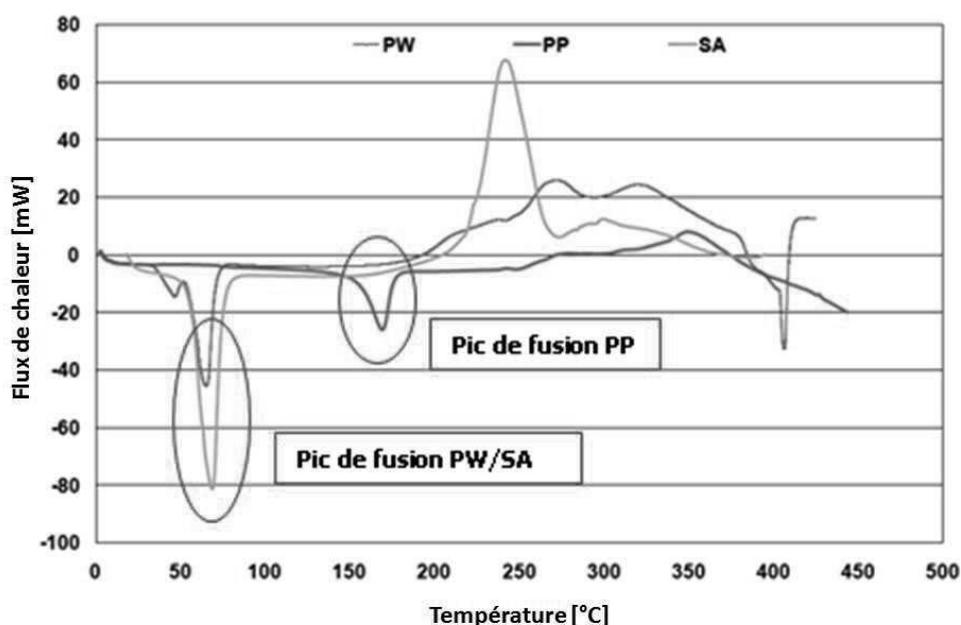
Les analyses de DSC ont été réalisées sur l'équipement Setaram (DSC92), avec des échantillons dont la masse est comprise entre 10 et 20 mg est placé dans une capsule en aluminium, Figure II. 4a. Un passage (chauffage/refroidissement) est effectué pour chaque échantillon et une campagne d'essais a donc été mise en place avec le cycle suivant: une rampe de température à une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la valeur de  $450^{\circ}\text{C}$ , suivie d'un

refroidissement jusqu'à l'ambiante à la même vitesse. Les températures de fusion ( $T_f$ ) et de dégradation ( $T_d$ ) sont mesurées durant la première phase.

Les résultats des mesures ou le cas échéant, les données des fournisseurs sont rassemblés dans le Tableau II. 3. Elles sont très proches des valeurs ciblées lors de l'achat des différents polymères. Les températures de fusion et de dégradation donnent pour chaque liant la gamme de température d'utilisation. Prenons par exemple l'acide stéarique (SA), il est liquide à partir de 60°C, et son point de dégradation est de 256°C (voir Figure II. 5). Pour la réalisation des mélanges de polymère chargé de poudre métallique, il devra être mis en œuvre entre ces deux températures, qui marquent les limites de son état liquide. Les températures d'ébullition des liants étudiés sont généralement supérieures à 250°C, sauf pour le PP. Ces hauts points de dégradation offrent une large gamme de températures d'utilisation pour la réalisation des mélanges.

**Tableau II. 3.** Températures de fusion et de dégradation des liants mesurées par analyse DSC avec une cinétique de 10°C/min.

Liants	Température de fusion [°C]		Température de dégradation [°C]
	Donnés du fournisseur	Résultats expérimentaux	Résultats expérimentaux
Polypropylène (PP)	160	160±2	350 - 450
Cire de paraffine (PW)	58	60±2	230 - 330
Acide stéarique (SA)	68	70±2	150 - 250



**Figure II. 5.** Thermogrammes DSC des liants purs: SA, PW et PP (rampe de température 10°C/min et -10°C/min).

### II. 3. 2. Analyses thermiques isothermes des liants

Afin de rendre compte de l'évolution des propriétés des liants au cours du vieillissement thermique, l'influence de ce vieillissement a été étudiée.

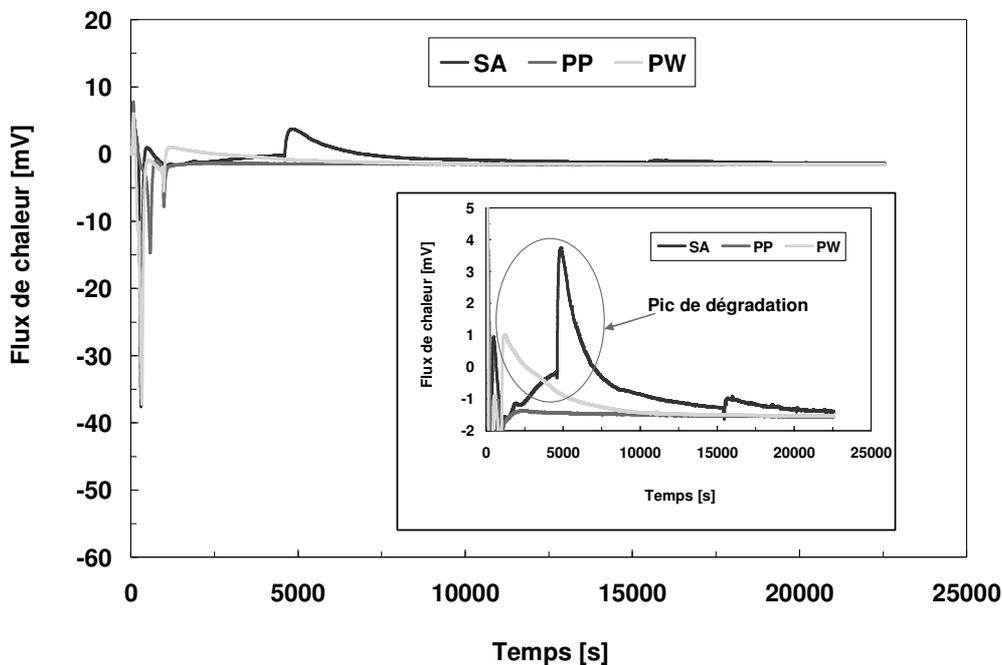


Figure II. 6. Thermogramme DSC des liants purs : (rampe de température 10°C/min suivi d'un isotherme à 180°C).

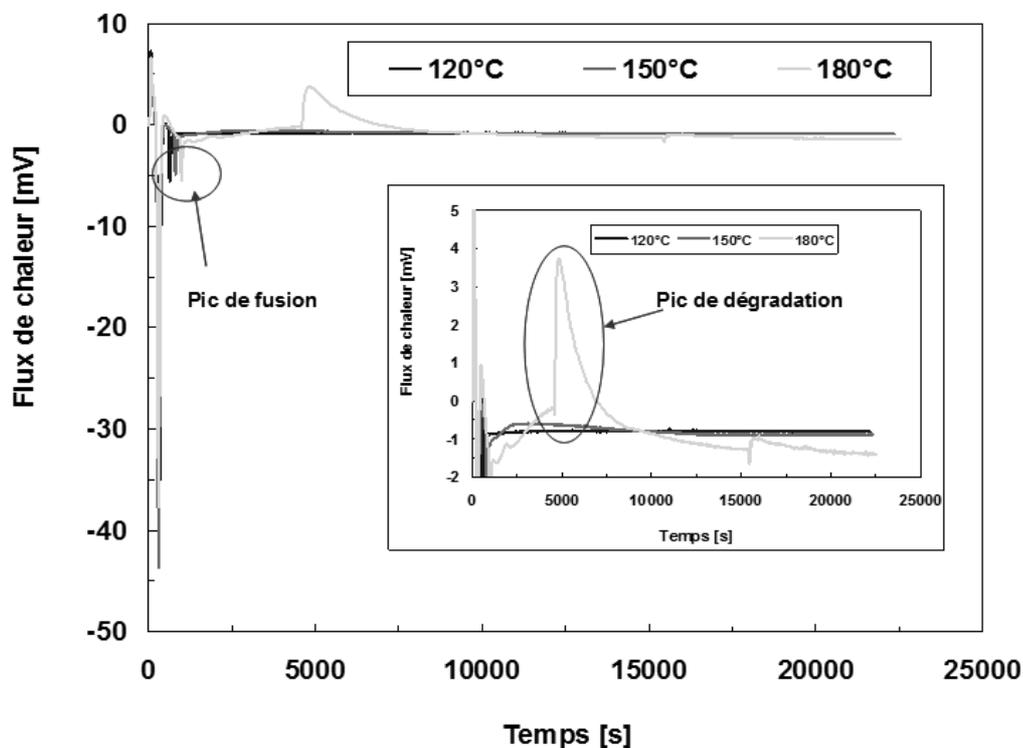


Figure II. 7. Thermogrammes DSC de l'acide stérique (SA) pur : (rampe de température 10°C/min suivi d'un isotherme à : 120°C, 150°C et 180°C).

A partir des mesures de DSC, l'évolution de l'exothermie de la réaction au cours du temps et en mode isotherme a été suivie. La gamme de température en isotherme sous air est comprise entre 120 et 180°C. La gamme de vitesse de montée en température est fixée à 10°C/min. Les résultats expérimentaux des Figure II. 6 et Figure II. 7, obtenus en DSC en mode isotherme, mettent en avant la complexité de la réaction. La dégradation thermique est évidente pour la cire de paraffine (PW) et de l'acide stérique (SA) après seulement 2000 s, soit moins de 40min, à 180°C. La première conclusion évidente à la vue de la Figure II. 6 est la nature thermiquement activé du processus. En effet, il apparaît clairement que l'élévation de température accélère les processus de dégradation thermique.

### II. 3. 3. Analyse thermogravimétrique dynamique (ATG) des liants purs et mélangés

L'analyse thermogravimétrique conduit à l'analyse quantitative de la variation de masse en fonction du temps et de la température. Le principe est de peser en continu un échantillon soumis à une rampe de température. Cette caractérisation fournit des informations sur les aspects cinétiques des réactions chimiques, les mécanismes de dégradation et les compositions chimiques d'un composé. En effet, la perte de masse est reliée à l'évaporation ou à la destruction des liaisons chimiques, qui donnent lieu à des dégagements de produits volatils (eau, solvants).

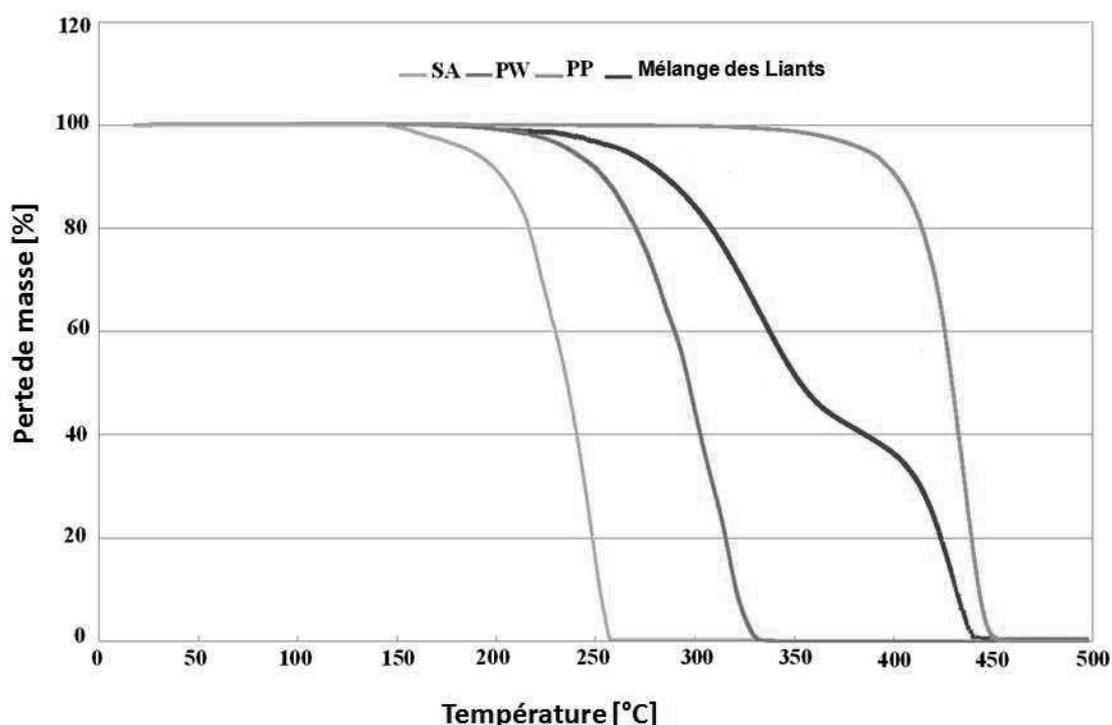


**Figure II. 8.** Description de l'analyseur thermogravimétrique Setaram Setsys evolution en configuration thermobalance ATG/DSC.

Les expériences ont été effectuées avec l'analyseur Setaram Setsys Evolution de Thermo-Fisher en configuration ATG/ATD/DSC équipé d'une thermo-balance (voir Figure II. 8). La température maximale d'utilisation du four est de 2400°C, la vitesse de chauffe pouvant varier entre 0,01 et 90°C/min. Il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée. La quantité de produit utilisée pour les analyses de liants ou de poudres composites est toujours de l'ordre de 80 mg suspendu à la thermo-balance à l'aide de fil de platine. Les

expériences sont menées sous balayage d'argon. La température de dégradation des liants est déterminée dans les conditions suivantes: La température est stabilisée à 25°C pendant 5 minutes puis la montée en température est de 2°C/min de la température ambiante jusqu'à 500°C. La température de dégradation est la température à laquelle la courbe de perte de masse commence à décroître.

La Figure II. 9 montre les courbes de perte de masse obtenues à 10°C/min sous atmosphère d'argon pour différents liants utilisés dans cette étude. Les courbes ATG montrent une stabilité thermique jusqu'à 150°C. La décomposition thermique s'effectue entre 160 et 450°C. Par comparaison aux thermogrammes des composés purs, le maximum de perte de masse pour le pic de polypropylène (PP) est dans la majorité des cas décalé vers les hautes températures (décalage entre 340 et 440°C) tandis que la cire de paraffine (PW) et l'acide stéarique (SA) se dégrade avant. Dans ce cas, il n'y a donc pas d'interactions importantes entre les deux composés (PP et PW/SA).



**Figure II. 9.** Courbes de perte de masse (ATG) des liants purs et mélangé de liants (PP/PW/SA : 40/55/5).

Les influences respectives de la cinétique de la vitesse de chauffage et du choix de l'atmosphère sur les processus de dégradation thermique ont été étudiées sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA : 40/55/5). Des analyses thermogravimétriques dynamiques ont été réalisées à différentes vitesses. La Figure II. 10 représente l'évolution de la masse en fonction de la température pour des vitesses de 2, 5 et 10°C/min. Une augmentation de la cinétique de la vitesse provoque un décalage des phénomènes vers des températures plus élevées. Il est aussi très intéressant de noter que la masse restante au niveau du pseudo-plateau est très semblable quelle que soit la vitesse considérée, ce qui

peut laisser supposer que la cinétique de dégradation est modifiée mais pas la nature des mécanismes mis en jeu.

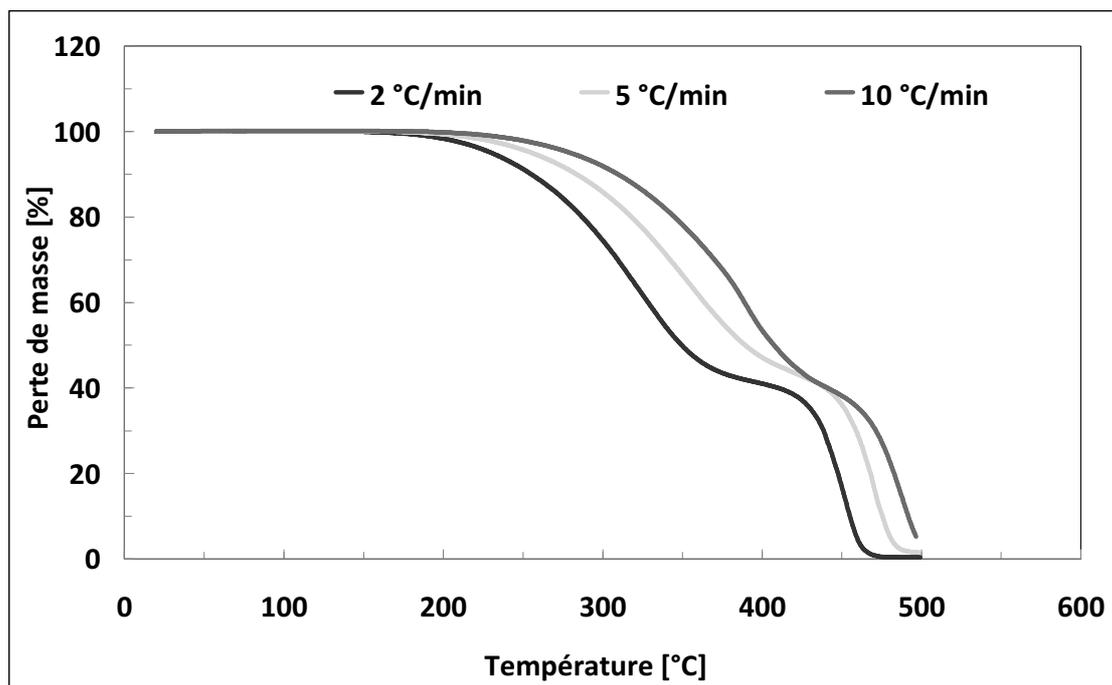


Figure II. 10. Effet de la cinétique de la vitesse sur les courbes d'évolution de masse en fonction de la température sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA: 40/55/5).

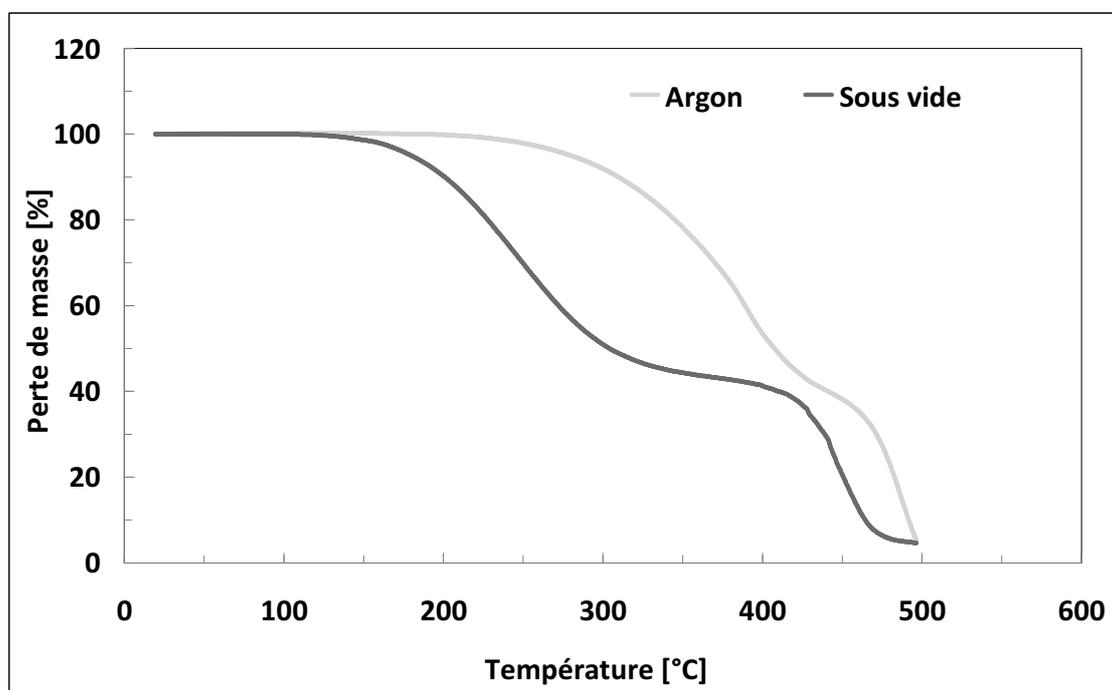


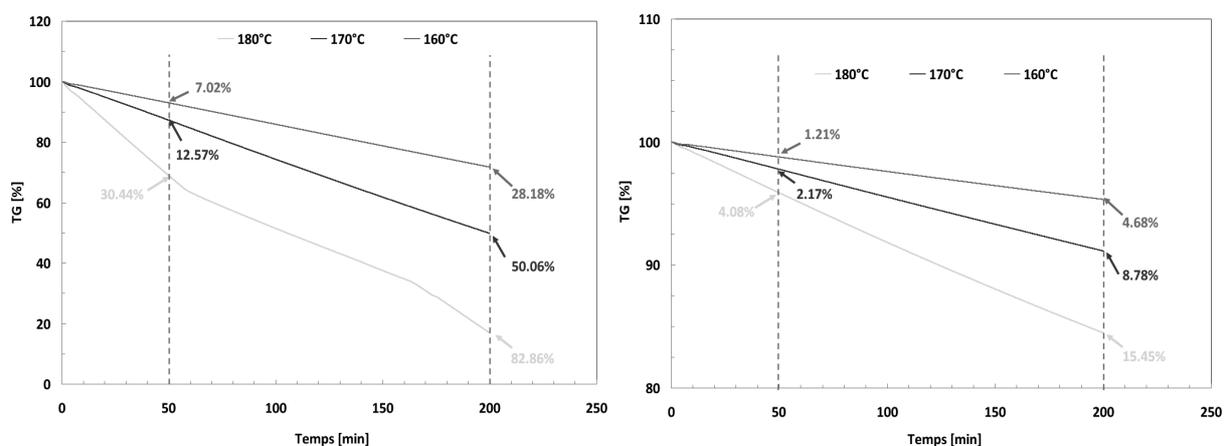
Figure II. 11. Evolution de la masse restante de liants en fonction de la température en fonction de l'atmosphère étudié (sous vide et sous balayage d'argon) sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA: 40/55/5).

L'influence de l'atmosphère et en particulier de l'oxygène sur les processus de dégradation thermique en conditions anisothermes est étudiée. Pour étudier l'influence de l'oxygène, l'évolution de la masse restante en fonction de la température pour une vitesse de chauffe de 10°C/min sous vide et sous argon est analysé sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA : 40/55/5) (voir Figure II. 11). Les résultats montrent que sous argon ou sous vide, les deux étapes de dégradation sont observées. La première étape s'achève par un "pseudo-palier" pour lequel la vitesse de dégradation thermique est quasi nulle. Au niveau de ce palier, il ne subsiste plus que 60% de la masse initiale de l'échantillon.

Il est aussi très intéressant de noter que les courbes étant non superposables, la présence de l'oxygène accélère la dégradation des liants ce qui a été traduit par un décalage des phénomènes vers des températures plus basses. Ce phénomène laisse penser à un mécanisme de type thermo-oxydation, c'est à dire dégradation par effets combinés de la chaleur et de l'oxygène. Cette étape conduit à la dégradation totale du liant et, à 500°C. Les mêmes observations ont été réalisées quelle que soit la vitesse de chauffe.

### II. 3. 4. Analyse thermogravimétrique statique des liants purs

Une étude thermique en statique a été effectuée pour plusieurs liants employés dans cette étude. L'échantillon est placé dans une nacelle platine. Sa perte de masse est déterminée par pesée avec une balance précise au milligramme, en fonction du temps. De cette façon, l'évaporation des liants peut être quantifiée. En premier lieu, les comportements thermiques par ATG de deux liants utilisés dans l'élaboration de nos mélanges et les plus sensibles à la dégradation à faible température ont été étudiés. Le traitement thermique suit une programmation de température allant de 25 à 160, 170 ou 180°C selon une vitesse de chauffe de 2°C/min suivi d'un isotherme de 2h. Les résultats de l'analyse sont regroupés dans la Figure II. 12.



**Figure II. 12.** Résultats de l'étude de stabilité thermique en statique des liants: (a) SA, (b) PW, ATG sous argon à différentes températures.

L'idée intuitive selon laquelle une augmentation de la température de chauffe provoque une accélération des phénomènes de dégradation de la matière est confirmée. Ces mesures permettent de confirmer un comportement thermique distinct des échantillons de la cire de paraffine (PW) et d'acide stéarique (SA). Il a été constaté aussi que le mécanisme de décomposition ne change pas considérablement mais la perte de masse augmente dans le temps.

La Figure II. 13 représente la perte de masse en fonction du temps mesurée à 180°C pour une durée de 216 minutes, du polypropylène (PP), de l'acide stéarique (SA) et de la cire de paraffine (PW). Le polypropylène (PP) ne subit aucune perte de masse à 180°C. En revanche, la perte de masse après 30 minutes à 180°C est de 1,2% pour la cire de paraffine (PW) et 8,6% pour l'acide stéarique (SA). Cette évaporation est considérée négligeable pour ces trois liants sur des durées caractéristiques de différents procédés (étapes de mélangeage et de mise en forme par le procédé d'estampage à chaud). Après 60 minutes, la cire de paraffine (PW) a perdu 4% de sa masse initiale et l'acide stéarique (SA) environ 30%. Pour le polypropylène (PP), la perte est négligeable, même après 216 minutes.

En conclusion, si l'on considère des durées caractéristiques de mélangeage et de micro-réplication par le procédé d'estampage à chaud, soit environ 30 minutes maximum la perte de masse est négligeable pour le mélange élaboré validant le choix des ingrédients de la formulation et leurs utilisations dans le procédé séquentiel de mise en forme (renvoi figure chapitre précédent).

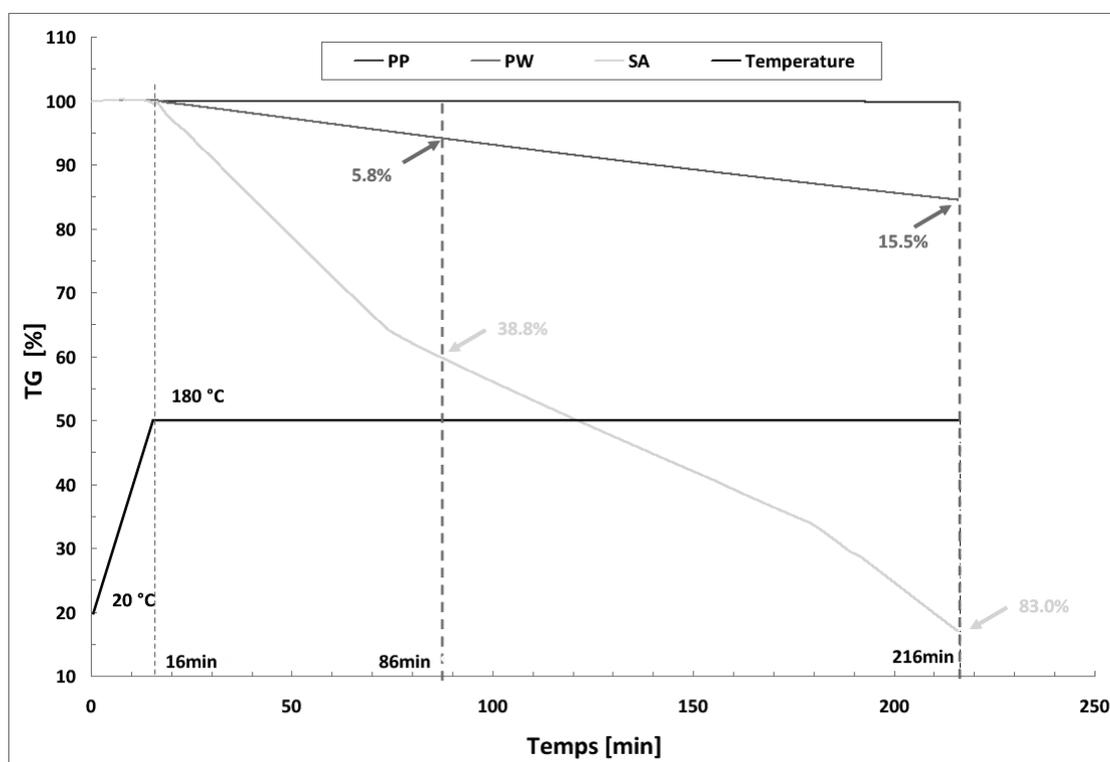


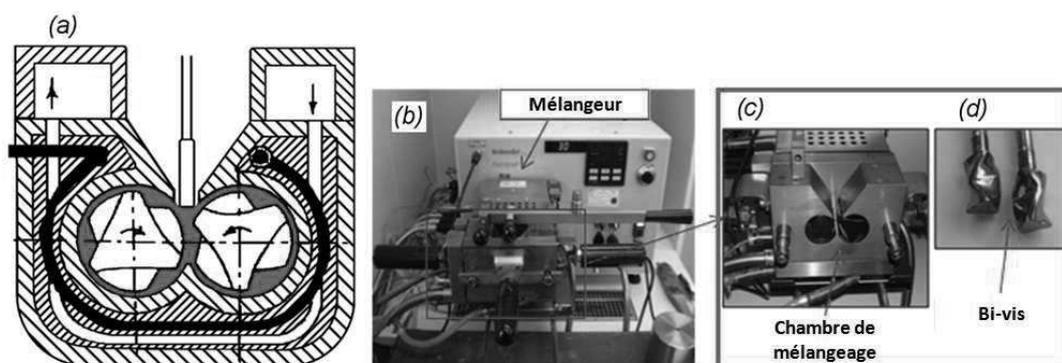
Figure II. 13. Résultats de la stabilité thermique en statique des différents liants purs utilisés, ATG à 180°C sous argon.

## II. 4. Elaboration, analyse et validation des différents mélanges de polymères chargés en poudres métalliques

Différentes formulations ont été testées pour l'élaboration de mélanges MIM couplant l'utilisation de liant primaire (polypropylène), de liant secondaire (cire de paraffine) et un agent surfactant (acide stéarique) avec l'utilisation de trois nuances de poudre métallique spécifique retenues dans cette étude. Ces différents liants ont chacun un rôle précis dans la constitution du mélange et influent sur les autres étapes de micro-réplication des inserts de moules métalliques. Le liant primaire donne la cohésion entre les grains de poudre pendant l'étape de mise en forme et permet de maintenir la forme du squelette de poudre à la fin de l'étape de déliantage jusqu'au début de l'étape de densification. Le liant secondaire diminue de manière significative la viscosité du mélange. Le surfactant facilite le mouillage de la poudre par le liant lors du mélangeage.

### II. 4. 1. Description du mélangeur bi-vis utilisé dans nos études

Le mélangeur Brabender<sup>®</sup> de type Plastograph EC W50EHT est constitué d'une chambre de mélangeage de volume de 55 cm<sup>3</sup> et de rotors contrarotatifs de diamètre de 25 mm. La vue en coupe du malaxeur est présentée sur la Figure II. 14a. La chambre, représentée en rouge (voir Figure II. 14b, c et d), est surmontée d'une trémie par laquelle on effectue le remplissage. Les produits à mélanger sont introduits dans la chambre à l'aide d'un piston. La température peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 500°C maxi. Les rotors sont mis en mouvement par un arbre relié à un moteur. La vitesse de rotation des rotors est variable de 1 à 100 tr/min maximum, sachant que la vitesse de l'un des rotors vaut les 2/3 de l'autre. Un capteur de force mesure le couple engendré par la résistance des produits à mélanger. Le couple peut atteindre 120 N.m au maximum avec cette configuration de rotors. Le mélangeur Brabender<sup>®</sup> est muni de thermocouples dont un, placé au centre de la chambre de mélange, permet de suivre l'évolution de la température de la matière au cours du temps.



**Figure II. 14.** (a) Vue en coupe du mélangeur bi-vis, (b) mélangeur bi-vis Brabender<sup>®</sup> de type Plastograph EC W50EHT, (c) et (d) la chambre de mélangeage et rotors.

Le temps de mélange ( $t_m$ ) est le temps nécessaire pour homogénéiser une suspension à partir d'un état initial de ségrégation. En pratique, le mélange est considéré comme satisfaisant lorsque les indications des appareils utilisés pour mesurer les concentrations ne varient plus. Par exemple, la mesure du couple  $C$  dans des conditions d'agitation données permet un accès indirect à cette grandeur macroscopique fondamentale (Figure II. 15).

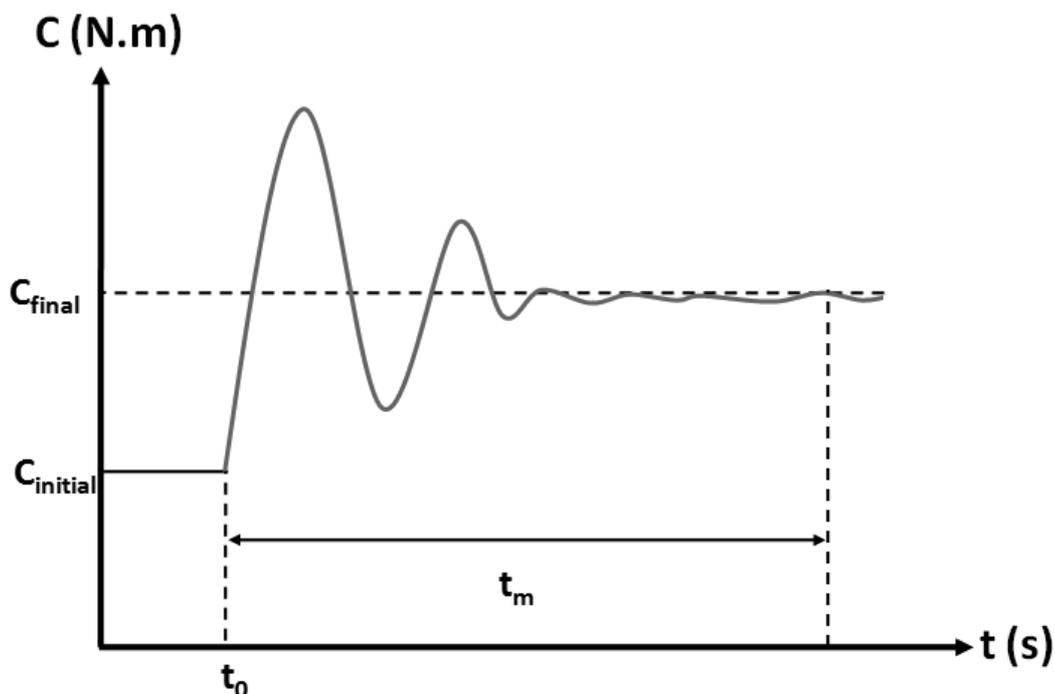


Figure II. 15. Détermination du temps de mélange ( $t_m$ ) par mesure du couple  $C$  [Cam\_2004].

#### II. 4. 2. Préparation des mélanges MIM

Les mélanges sont élaborés à l'aide du mélangeur bi-vis dont le principe de fonctionnement est décrit dans le paragraphe précédent. La température est choisie de façon à trouver un compromis entre la fluidité et la dégradation du liant. Par exemple, le polypropylène (PP) se ramollit suffisamment pour être mis en forme à partir de 180°C. La vitesse de rotation des rotors est variable de 10 à 100 tr/min, ce qui représente des cisaillements de 4 à 100  $s^{-1}$  [Kon\_2012, Sah\_2013]. La procédure utilisée est la suivante: les liants et la charge sont pesés séparément à l'aide d'une balance précise à 1mg. Le remplissage de la chambre du mélangeur s'effectue avec l'introduction des liants durant la rotation des rotors à une vitesse donnée pendant 5 minutes pour faire fondre les liants, dont la température est stabilisée au préalable. La charge est ensuite introduite dans le mélangeur en plusieurs fois. On contrôle visuellement à chaque fois que la charge soit bien imprégnée par le polymère. A vitesse de rotation donnée, l'évolution du couple en fonction du temps au cours de ces diverses étapes est observée (voir Figure II. 15). Le mélange obtenu après déchargement de la chambre de mélangeage est conservé en étuve jusqu'à sa caractérisation.

## II. 4. 3. Influence des conditions opératoires dans l'étape de mélangeage

### II. 4. 3. 1. Paramètres expérimentaux étudiés

Différentes conditions opératoires ont été testées pour les trois grandes formulations suivantes PP/PW, PP/acier inoxydable 316L et PW/acier inoxydable 316L. Le Tableau II. 4 présente l'ensemble de la base de donnée élaboré et testée récapitulant les différentes conditions opératoires utilisées.

**Tableau II. 4.** Résumé de l'étude des conditions expérimentales constituant la base de données du protocole opératoire de l'étape de mélangeage.

Fraction volumique	Formulation (%vol.)	Vitesse de rotation (tr/min)	Température (°C)
PP+ PW+ SA+Inox 316L	16/22/2/60	10 à 100	180
PP+ PW+ SA+Inox 316L	16/22/2/60	50	170, 180, 190, 200
PP+Inox 316L	90/10 80/20 70/30 60/40 40/60 20/80	50	180
PW+Inox 316L	90/10 80/20 70/30 60/40 40/60 20/80	50	180
PP+PW	90/10 80/20 70/30 60/40 40/60 20/80	50	180
PP+PW+Inox 316L	10/10/80 30/10/60 20/20/60 10/30/60 50/10/40 40/20/40 30/30/40 20/40/40 10/50/40 70/10/20 60/20/20 50/30/20 40/40/20 30/50/20 20/60/20 10/70/20	50	180

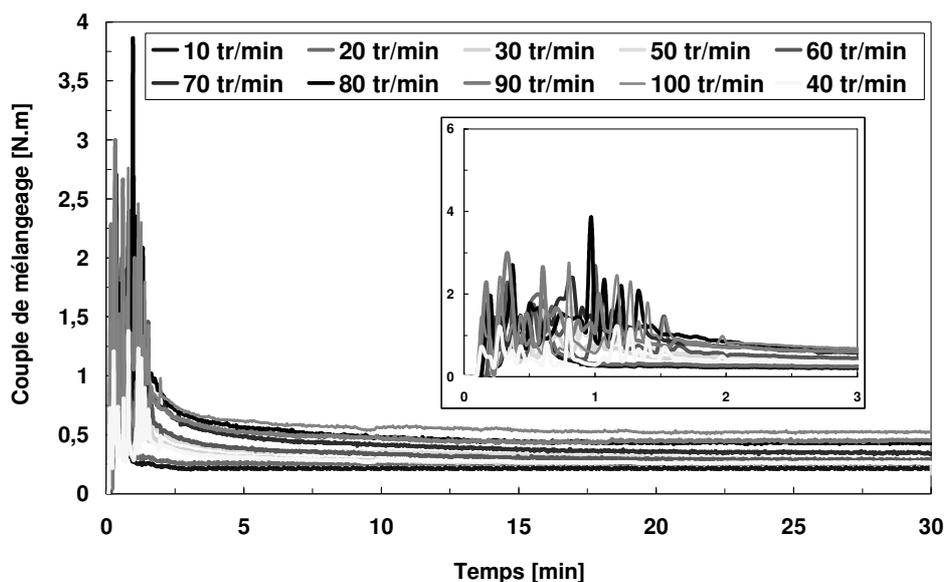
Un ensemble de 16 formulations différentes pour le système PP/PW/acier inoxydable 316L sera étudié et analysé. Sur la première étude, l'influence de la vitesse des rotors sur le comportement d'un mélange élaboré à partir d'une formulation classique proposée par Quinard [Qui\_2009] pour une température fixe à 180°C est analysée. Pour la deuxième étude, l'influence de la température de consigne a été plus étudiée pour une vitesse de

rotation imposée de 50 tr/min. Sur la dernière formulation, une étude de l'influence de différentes concentrations des ingrédients pour une vitesse de rotation et une température fixée respectivement à 50 tr/min et 180 °C ont été comparée et analysée.

En conclusion de cette analyse, l'influence des trois paramètres opératoires de l'étape de préparation des mélanges (fraction volumique des ingrédients, température de consigne et vitesse de rotation) sera entièrement étudiée et validée à travers le système PP/PW/Inox 316L.

#### II. 4. 3. 2. Influence de la vitesse des rotors sur le processus de mélangeage

Afin de comprendre le mécanisme de mélange, l'influence de la vitesse de rotation des rotors pour une fraction volumique 16/22/2/60 de PP/PW/SA/Inox 316L donnée a été étudiée (voir Figure II. 16). Ces vitesses de rotation des vis sont comprises entre 10 à 100 tr/min, et correspondent à la gamme complète de vitesse disponible pour le mélangeur bi-vis. Le mélangeage est réalisé à 180 °C pendant 30 min. Le couple de mélangeage est mesuré en temps réel pour chaque essai (voir Figure II. 16).



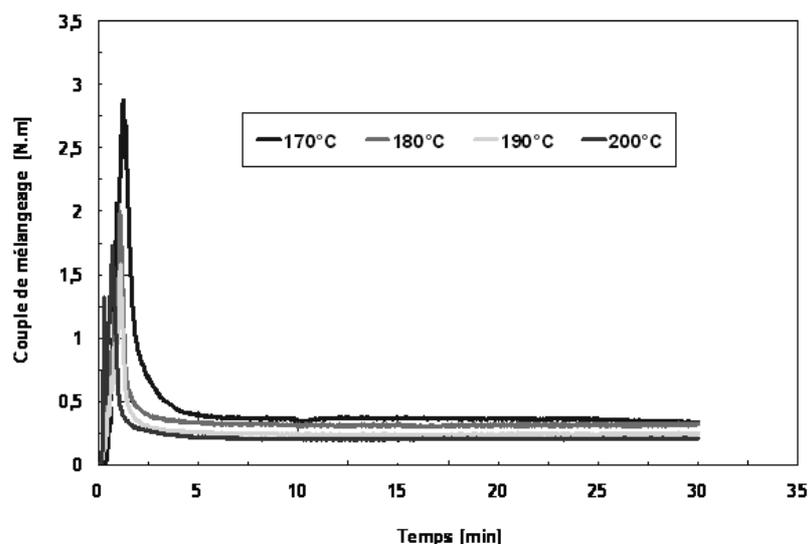
**Figure II. 16.** Etude de la remontée du couple après introduction de poudres (60%vol. Inox 316L, 180°C).

En premier lieu, le liant est introduit dans la chambre de mélange. L'augmentation du couple traduit la friction inter granulaire qui sous l'action thermique et mécanique vont se ramollir puis s'interpénétrer pour conduire à l'obtention d'un milieu homogène. La poudre métallique est alors introduite dans la chambre de mélange. Après un temps de mélangeage de 5 minutes, une chute du couple est observée. L'action de mélange conduit toutefois à une homogénéisation progressive du milieu traduite par une chute du couple vers une valeur d'équilibre constante (voir Figure II. 16). Sous l'action de la rotation des rotors, une augmentation des valeurs de couples mesurés à l'équilibre lorsque la vitesse de mélangeage

augmente est observée (voir Figure II. 16). Plus le mélange s'opère rapidement et plus on atteint le régime permanent rapidement. En revanche, si la vitesse des rotors est trop faible (10 à 20tr/min), le couple n'augmente pas après l'introduction de poudre. Le mélange dans ce cas est uniquement diffusif, les rotors ne tournant pas assez vite pour assurer une action mécanique suffisante permettant l'introduction des particules de poudre dans le polymère.

### II. 4. 3. 3. Influence de la température de consigne sur le processus de mélangeage

L'augmentation de la température imposée de la chambre de mélangeage conduit nécessairement à diminuer la viscosité du mélange final et par conséquent la valeur du couple final. Cette évolution a correctement été visualisée pour le mélange PP/PW/SA/acier inoxydable 316L avec les mêmes conditions de concentration de chaque ingrédient et de vitesse de rotation (voir Figure II. 17). Il est également intéressant de noter que la vitesse de décroissance du couple dépend de la température de consigne: en effet, plus cette température est élevée, plus la valeur du couple chute rapidement. La vitesse d'incorporation semble donc dépendante de la température de consigne: plus celle-ci est élevée, plus le mélange s'homogénéise rapidement.

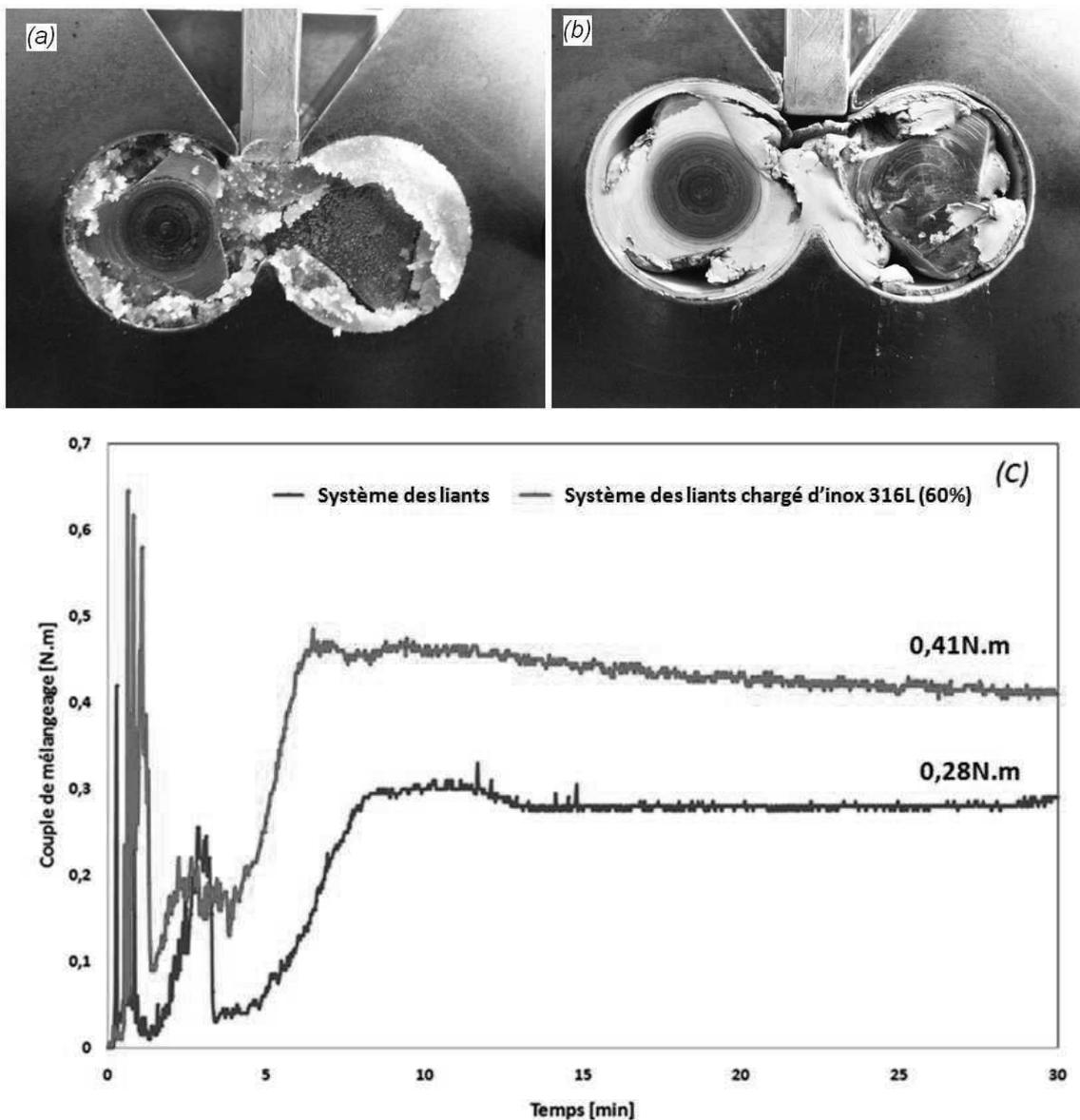


**Figure II. 17.** Evolution des couples de mélangeage pour la formulation PP/PW/SA/acier inoxydable 316L au moment de l'introduction de poudres pour différentes températures de consigne (60 %vol. d'acier inoxydable 316L, 50 tr/min).

Les Figure II. 18a et b sont des photographies de la chambre de mélangeage ouverte prise une fois que le régime permanent de mélangeage est atteint après l'introduction des liants purs (Figure II. 18a) ou de mélange de polymère chargé de poudres d'acier inoxydable 316L 16 microns (Figure II. 18b).

La matière mélangée se situe à la périphérie de la chambre sur le rayon extérieur et dans la concavité créée entre les géométries des rotors et de la trémie d'alimentation. Au fur et à mesure que le temps se déroule la qualité d'homogénéisation du mélange obtenue

s'améliore, le remplissage de la chambre de mélange devient de plus en plus uniforme (Figure II. 18a et b).



**Figure II. 18.** (a) Observation de la cuve de mélangeage a deux instants: couple constant obtenu en régime permanent avec l'ensemble des liants purs (PP/PW/SA), (b) illustration de l'introduction de la poudre d'acier inoxydable 316L générant l'augmentation de couple de mélangeage [180°C et 50 tr/min], (c) évolution du couple de mélangeage en fonction du temps pour le système des liants chargé et non chargé.

#### II. 4. 3. 4. Influence du taux de charge de poudre et de la concentration de liants sur le couple de mélangeage

Afin de comprendre le mécanisme de mélangeage et l'influence des proportions de chacun des composants utilisés pour l'élaboration des mélanges de polymères chargés de

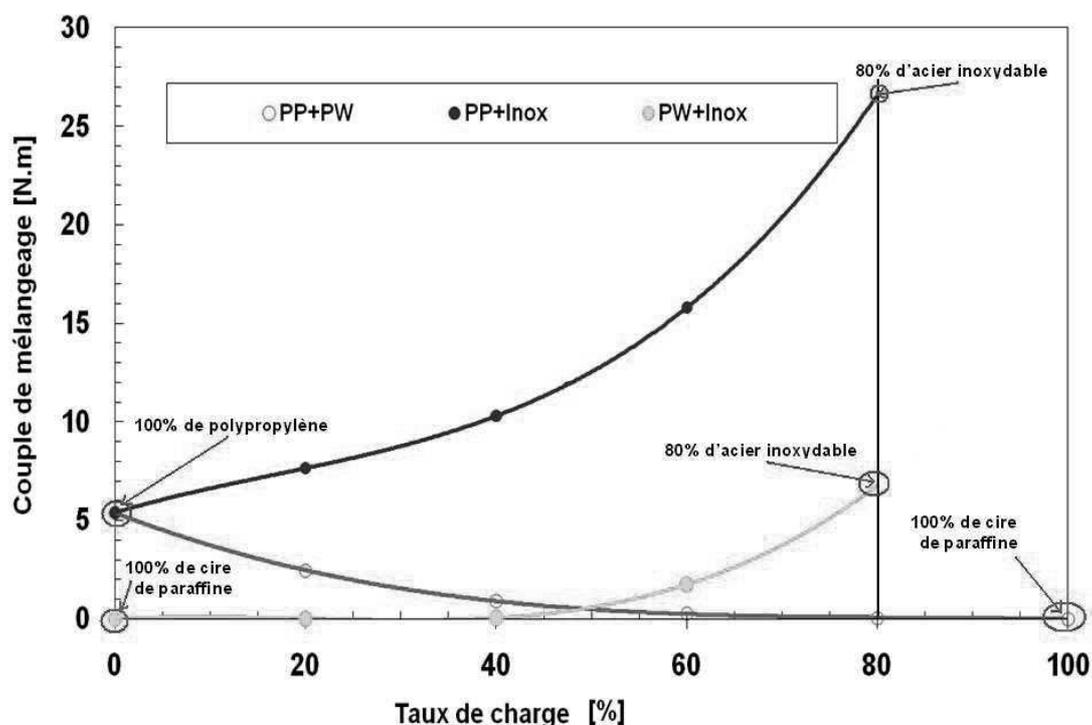
poudres métalliques, une campagne d'essais a été réalisée sur la base des conditions opératoires reportées dans le Tableau II. 4.

Les résultats pour les différentes formulations de mélanges pour les familles suivantes (PP/PW), (PP/acier inoxydable 316L) et (PW/acier inoxydable 316L) sont récapitulés aux Figure II. 19 et Figure II. 20.

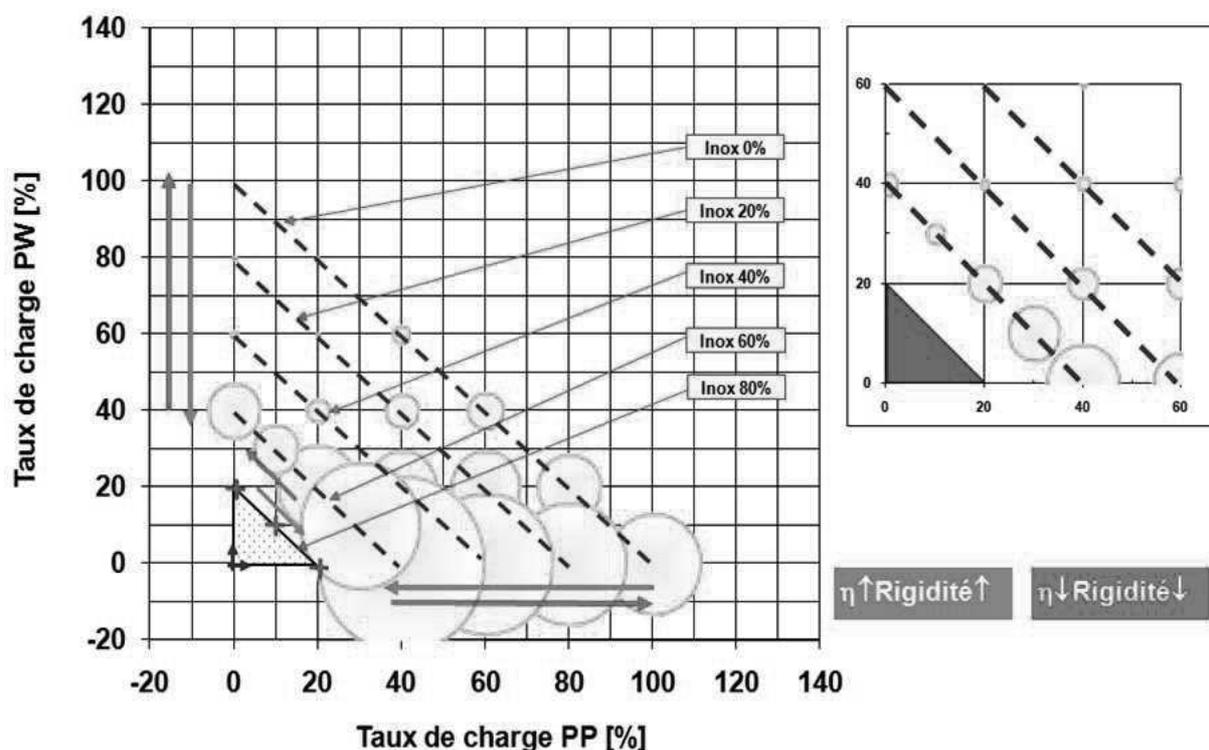
Au niveau de la Figure II. 20 est illustrée l'interaction entre la quantité de PP et PW variant entre 0 et 100% pour les deux ingrédients et l'ajout de poudre d'acier inoxydable jusqu'à un taux de 80% en volume. Cette étude a été menée avec les conditions de mélangeage: température de la chambre 180°C, vitesse de rotation 50 tr/min et un temps de mélangeage de 30 minutes.

L'ajout de la cire de paraffine a un effet très important: plus la concentration de la cire de paraffine (PW) est élevée, plus la valeur finale du couple de mélangeage devient faible. Cela se traduit aussi par une diminution de la viscosité de cisaillement du mélange avec l'augmentation de la proportion de la cire de paraffine (PW).

De plus, l'augmentation du taux de charge en poudres d'acier inoxydable 316L au polypropylène (PP) ou à la cire de paraffine (PW) dans la chambre de mélange génère l'augmentation de la valeur du couple final de mélangeage. Ce couple final augmente progressivement et possède une valeur non négligeable pour des valeurs élevées de taux de charge en poudres.



**Figure II. 19.** Evolution des couples finaux de mélangeage en fonction du taux de charge des liants pour les trois grandes familles de formulation testées suivantes [(PP/PW), (PP/acier inoxydable 316L) et (PW/acier inoxydable 316L) ; 180°C et 50 tr/min].



**Figure II. 20.** Bilan de l'influence des proportions des différents liants sur la valeur finale du couple de mélangeage la famille de formulation testées suivantes [(PP/PW), 180°C et 50 tr/min].

En conclusion:

- Dans la suite des travaux, la même formulation a été retenue avec trois proportions différentes pour les trois ingrédients constituant cette formulation (PP/PW/SA : 25/70/5 désignée F1, 70/25/5 désignée F2 et 40/55/5 désignée F3 ou formulation de référence. Cette formulation a été étudiée précédemment au sein de la thématique de recherche [Kon\_2012, QUI\_2009]. Cette formulation sera appliquée à la mise en forme de pièces micro-structurées par d'estampage à chaud en tenant compte des objectifs suivants: augmenter la productivité en diminuant la durée et le coût du cycle de production et d'autre part la qualité du produit finale (forme désirée dans les tolérances imposées en respectant les spécifications linéaires et géométriques)
- L'élaboration et caractérisation des microcomposants avec l'étude des paramètres influents du procédé de micro-réplication par estampage à chaud (pression, température, matière employée, temps de cycle, ...).

## II. 5. Préparation des mélanges MIM

Sur la base des études développées dans les paragraphes précédents, des mélanges ont été élaborés et analysés avec les trois formulations F1 à F3 avec différents taux de charges en poudres métalliques (de 40 à 70% vol.), décrites au Tableau II. 5 et pour les poudres

définies au Tableau II. 2. Les conditions de mélangeage sont les suivantes: les ingrédients de chacune des formulations sont introduit dans le mélangeur à chaud à 180°C dont les rotors sont actionnés à 50tr/min avec un temps de mélangeage imposée à 30 minutes. La température de mélangeage est choisie en fonction des températures de fusion et de dégradation des liants mesurés par DSC. Il s’agit de trouver un compromis pour que le mélange soit suffisamment fluide en restant inférieur à la température de dégradation des liants.

**Tableau II. 5.** Présentation des formulations retenues pour l’élaboration des mélanges MIM pour la micro-réplication par le procédé d’estampage à chaud.

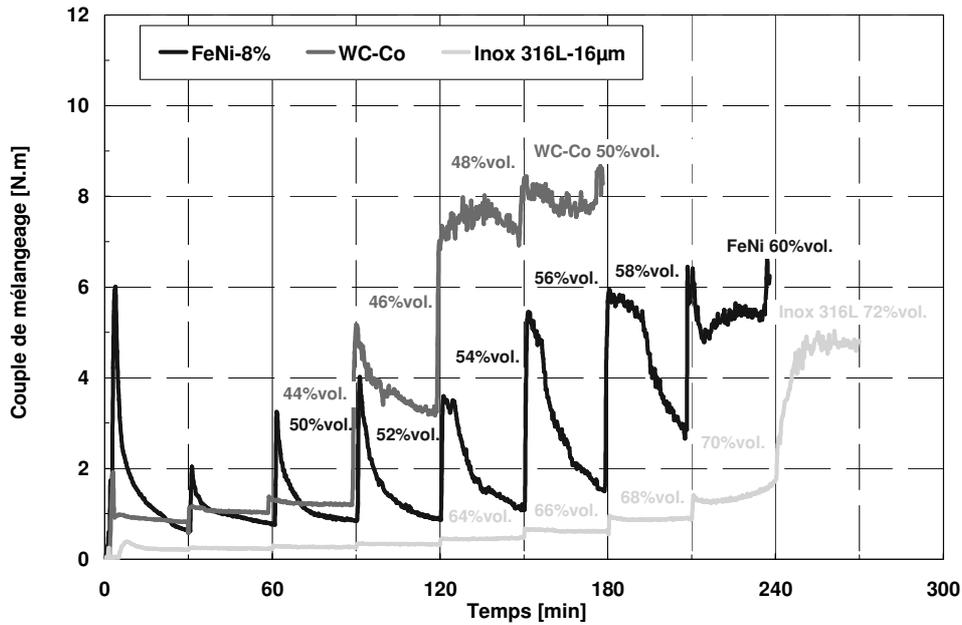
Formulations	PP (%vol.)	PW (%vol.)	SA (%vol.)
F1	25	70	5
F2	70	25	5
F3 (référence)	40	55	5

## II. 5. 1. Détermination des taux de charges critiques de chacune des formulations retenues pour le procédé d’estampage à chaud par méthode de test incrémental

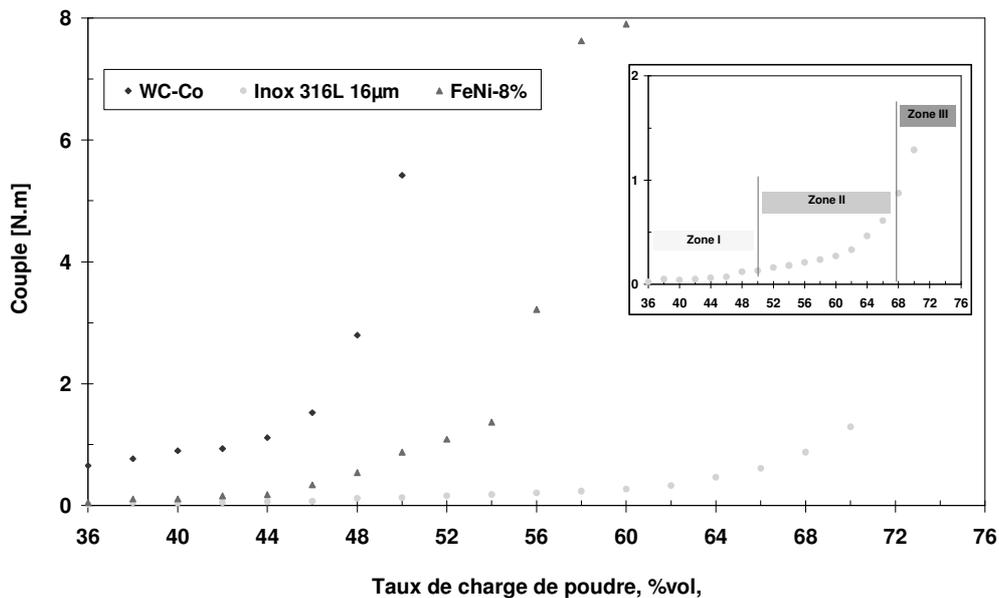
Afin de comparer les trois formulations, il est nécessaire de déterminer pour chacune des formulations le taux de charge maximale et critique. Cette détermination peut se faire par plusieurs méthodes [Kon\_2012, Sah\_2013]. Dans notre cas, la méthode du taux de charge incrémentale a été retenue et a été appliquée pour l’ensemble des nuances de poudres défini au Tableau II. 2.

Les tests, pour les trois nuances de poudres 316L, Fe-Ni et WC-Co, ont été réalisés et analysés. Les mélanges ont été élaborés en continue avec une méthode de chargement incrémentale à partir de poudre métallique pour différents taux de charge compris entre 36 à 72% de manière progressive, avec un incrément de 2% à chaque niveau.

Les différentes courbes d’évolution des valeurs finales des couples de mélangeage en fonction du taux en charge de poudres sont illustrées aux Figure II. 21 et Figure II. 22. A titre d’exemple, pour des mélanges de Fe-Ni, il a été observé une première zone correspond principalement à des mélanges caractérisés par une valeur de couple très faible (36 à 50% vol.), due à un taux de charge en poudre probablement trop bas (zone correspondant à un excès de liant). Dans la deuxième zone, entre 52% et 68% de taux de charge, le couple de mélangeage commence à augmenter progressivement avec une meilleure homogénéisation.



**Figure II. 21.** Comparaison des résultats des tests incrémentaux et évolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction du temps pour les trois nuances de poudres étudiés (316L, Fe-Ni et WC-Co) avec la formulation 1 et les conditions de mélangeage imposées de 180°C, de 50 tr/min et de 30 minutes de temps.



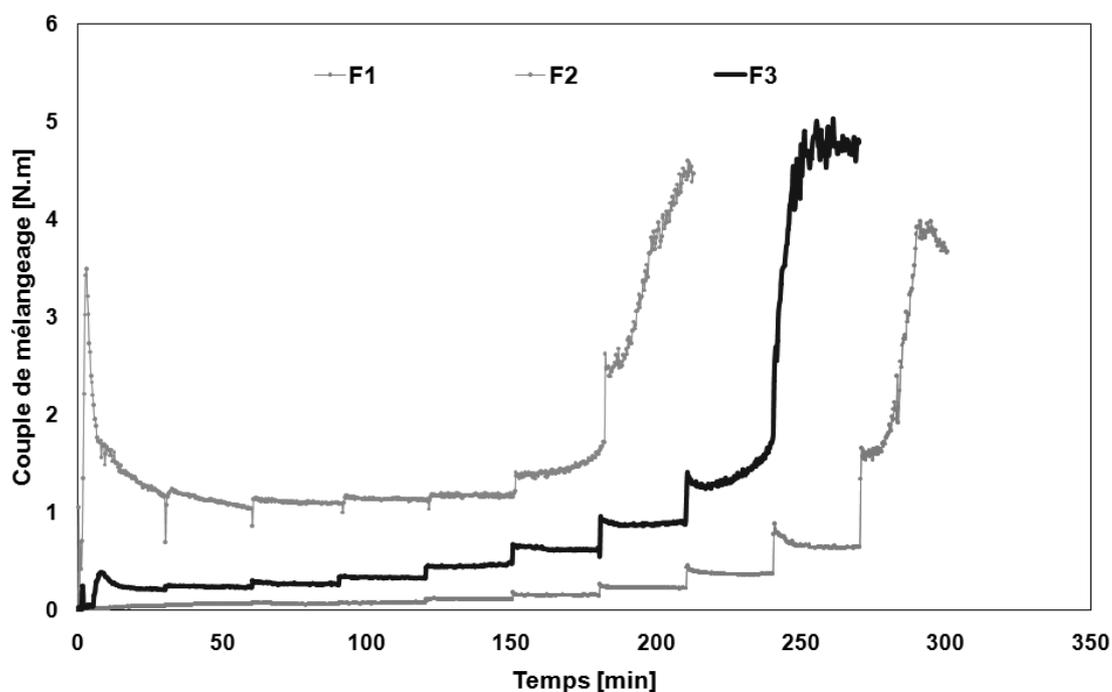
**Figure II. 22.** Evolution de la valeur finale des couples de mélangeage en fonction du taux de charge en poudre issue de la méthode incrémentale en poudres pour les trois nuances de poudres étudiés (316L, Fe-Ni et WC-Co) avec la formulation 1 et les conditions de mélangeage de 180°C, 50 tr/min et 30 minutes de temps imposées.

Le taux de charge critique en poudre pour les trois nuances de poudre métallique (acier inoxydable 316L, Fe-Ni et WC-Co) ont été respectivement établi au-delà de 68% vol., 58% vol. et 46% vol. (Figure II. 22).

Les résultats des mesures de couple de mélangeage des mélanges de poudres d'aciers inoxydable 316L obtenues pour les trois formulations (Tableau II. 5) sont relatés sur la Figure II. 23. L'utilisation de la formulation 1 conduit à un couple de mélangeage nettement inférieur à celui obtenu pour les deux autres formulations (2 et 3). Cette différence provient de la proportion de ces liants dans le mélange.

**Tableau II. 6.** Taux de charge maximal et critique des différents mélanges élaborés pour les trois formulations et les trois nuances de poudres métalliques utilisées.

Poudres	Formulations	Taux de charge maximal [%vol.]	Taux de charge critique [%vol.]
Acier inoxydable 316L 16 microns	F1	68	72
	F2	64	66
	F3	68	70
Fe-Ni 8%	F1	60	62
	F2	56	58
	F3	58	60
WC-Co	F1	48	50
	F2	46	48
	F3	48	50



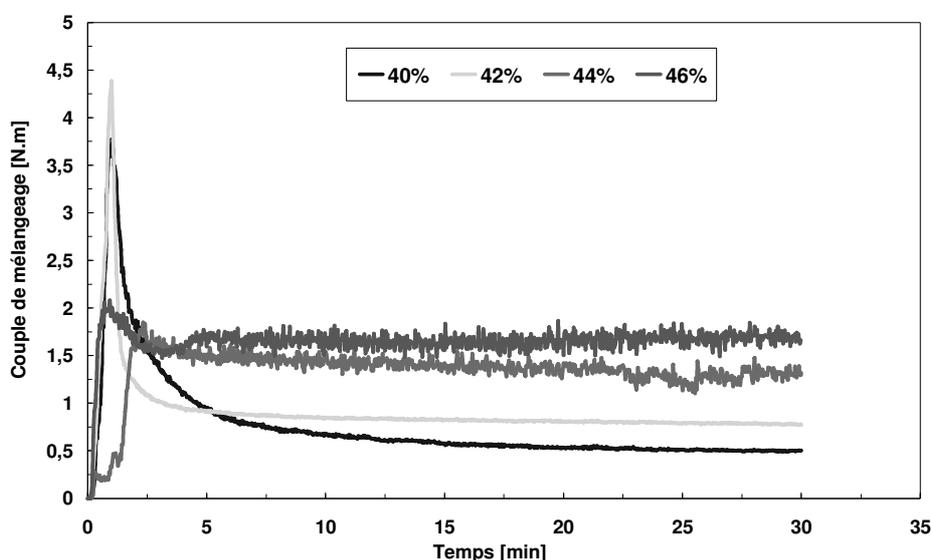
**Figure II. 23.** Evolution de la valeur finale des couples de mélangeage en fonction du taux de charge en poudre issue de la méthode incrémentale pour la poudre de 316L avec trois différentes formulations (conditions de mélangeage: 180°C, 50 tr/min et 30 minutes).

Les différents taux de charges maximal et critique de l'ensemble de mélanges élaborés sur la base des trois formulations sont regroupés dans le Tableau II. 6. Ces intervalles de taux de charge seront retenus pour l'étape de micro-réplication par le procédé d'estampage à chaud.

## II. 5. 2. Influence du taux de charge de poudre sur le couple de mélangeage

Des mélanges de poudre de FeNi 8%, WC-Co et d'acier inoxydable 316L ont été réalisés à 180°C avec les trois formulations à différents taux de charges de poudres mais dans ces tests de mélangeages la chambre du mélangeur est entièrement remplie de polymère et de poudre, les essais de mélangeage sont effectués cuve pleine afin d'affiner la valeur des taux de charge critique et maximale en poudre.

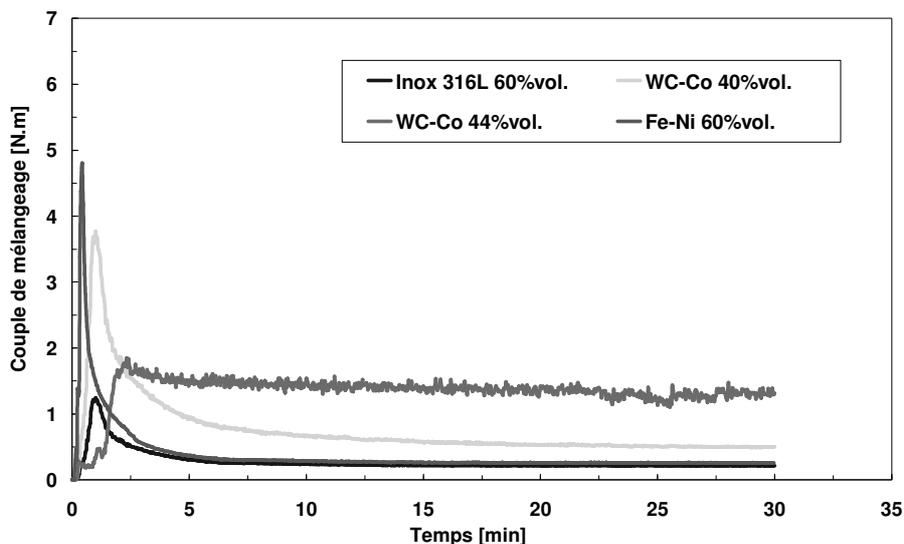
Le couple de mélangeage a été mesuré premièrement pour la nuance de WC-Co en temps réel pendant les essais de mélangeage (Figure II. 24). Les pics du couple observés évoquent une introduction trop rapide des différents composants du mélange à élaborer. Les valeurs de couple de mélangeage ont été mesurées après la chute du couple vers sa valeur finale d'équilibre. Ces résultats montrent qu'après 30 minutes de mélangeage, la valeur du couple finale est plus élevée pour le mélange le plus chargé c'est à dire à 46% vol. L'ensemble des couples finaux pour les quatre taux de charge de 40 à 46% varie respectivement de 0,6 N.m à 2 N.m.



**Figure II. 24.** Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps obtenu pour quatre différents taux de charges de poudres variant de 40 à 46% pour la nuance de WC-Co, [50 tr/min et 180 °C ; formulation 2].

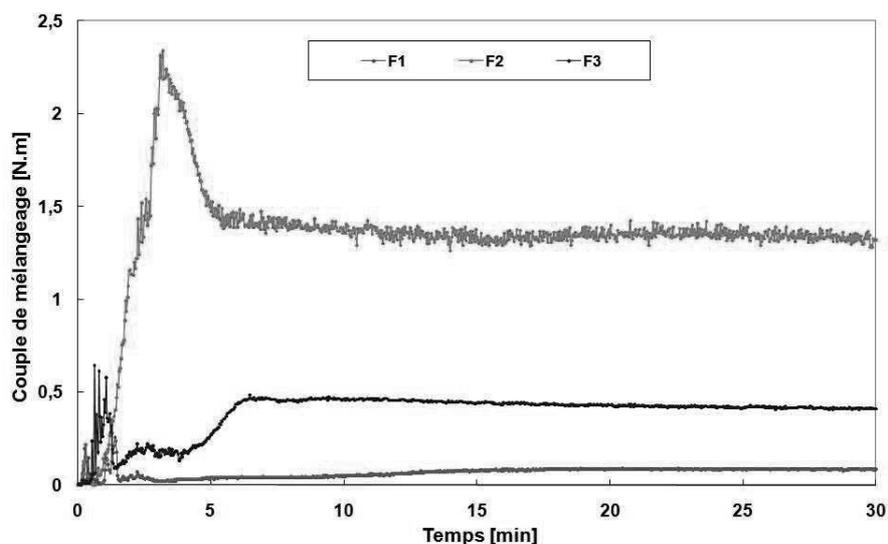
Les résultats de la Figure II. 25 indiquent que les mélanges des nuances de FeNi et de l'acier inoxydable élaborés avec des taux de charge de 60% vol. Conduisent à une valeur finale du couple de 0,5 N.m. Par comparaison, pour la nuance de WC-Co élaborés avec des

taux de charge de 40 à 44%vol., induisent des couples de mélangeage beaucoup plus importants.



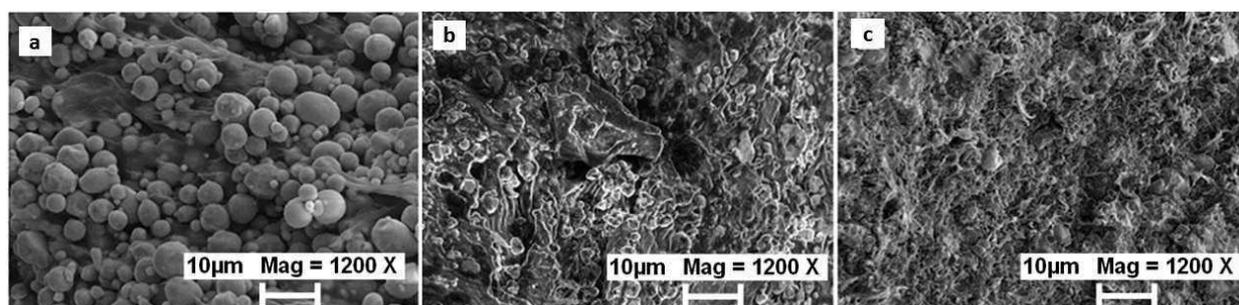
**Figure II. 25.** Comparaison des essais de mélangeage cuve pleine et évolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction du temps pour les trois nuances de poudres étudiés (316L 16 microns, Fe-Ni et WC-Co) avec la formulation 2 et les conditions de mélangeage imposées de 180°C, de 50 tr/min et de 30 minutes de temps.

Les mesures de couple de mélangeage reportées sur la Figure II. 26, obtenues sur la base des trois formulations pour des mélanges de poudre d'acier inoxydable 316L chargés à 60%vol., montrent que les valeurs de couples augmentent sensiblement avec le taux de charge de la cire de paraffine. Mais dans tous les cas, ces valeurs restent relativement faibles.



**Figure II. 26.** Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps obtenu pour les trois formulations étudiées et avec un taux de charges de poudres de 60% pour la nuance de 316L, [50 tr/min et 180 °C].

Les mélanges obtenus sont transformés en granulées par un broyeur à couteau de type Halwegg. La microstructure des mélanges est observée au microscope électronique à balayage, ce qui permet d'apprécier la dispersion des charges métalliques dans la matrice polymère. Les images de la Figure II. 27 a, b et c présentent les morphologies des mélanges de poudres métalliques réalisés à 180°C et 50 tr/min. Une dispersion homogène de la charge dans la matrice polymère et sans présence de porosité (vide) a été observée avec le même grossissement pour les trois nuances.



**Figure II. 27.** Morphologie des mélanges à matrice PP contenant du PW, SA (40/55/5) pour les trois différents nuances de poudres: (a) acier inoxydable, (b) Fe-Ni et (c) WC-Co.

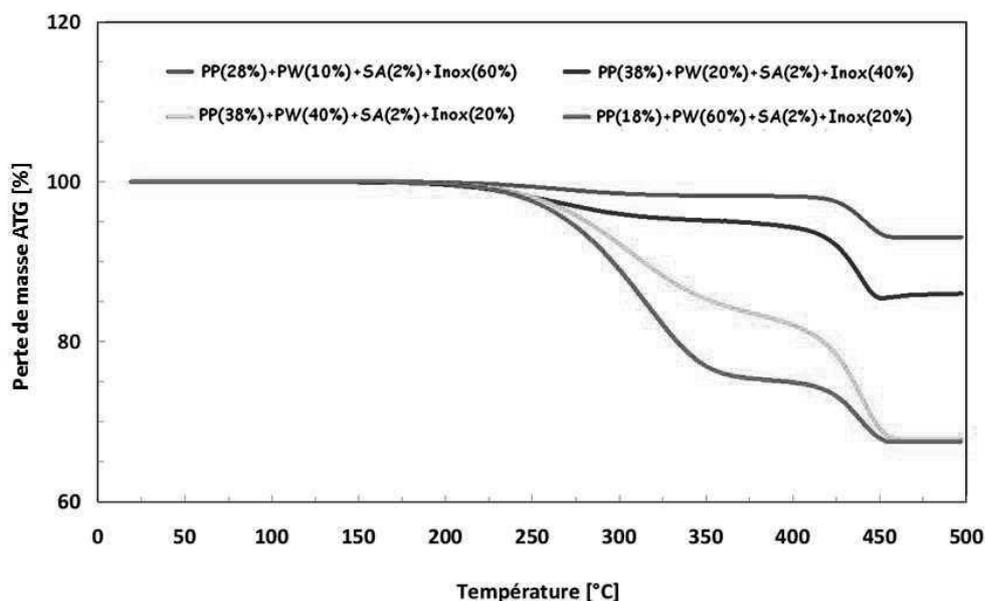
## II. 6. Etude thermocinétique des mélanges élaborés en poudres de l'acier inoxydable 316L

### II. 6. 1. Influence des proportions des différents liants

Dans ce paragraphe, l'influence du mélangeage sur les résultats de l'ATG est analysée, et d'autre part de retrouver, dans notre cas, les phénomènes observés très récemment par Hosoya et al. [Chn\_2007] sur les interactions entre les constituants dans les mélanges binaires.

La méthode de préparation des mélanges a été exposée, avec détails, dans le paragraphe II.2. Rappelons tout de même que quatre mélanges différents ont été préparés selon même protocole de mélangeage. L'analyse des résultats des essais d'ATG de la Figure II. 28 montre que le pourcentage de chaque constituant présent dans les mélanges modifie sensiblement le comportement thermique du mélange final.

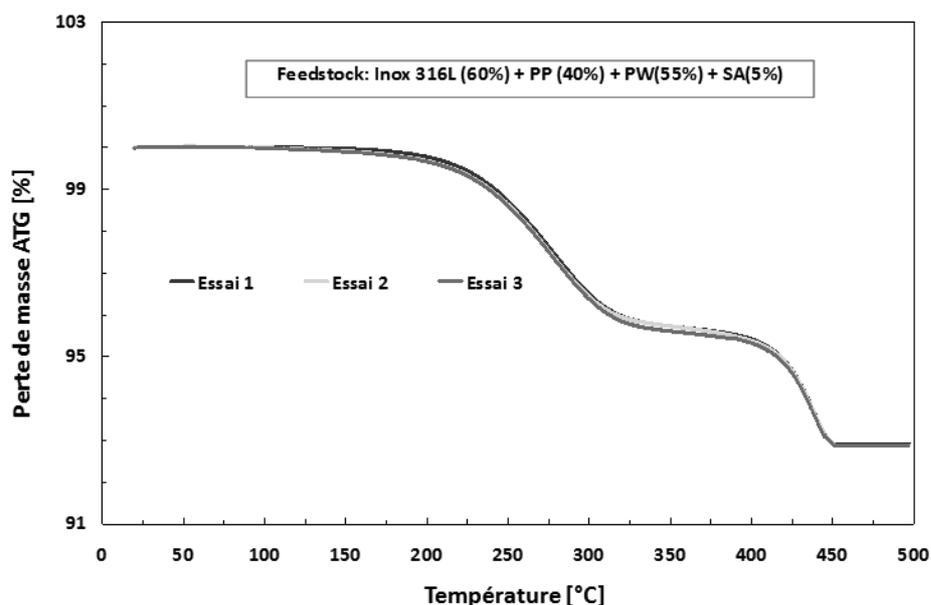
Par ailleurs, quelque soit la formulation utilisée, les thermogrammes obtenus présentent une dégradation thermique en deux étapes. Le premier pic correspond à la décomposition de la cire de paraffine (PW) et l'acide stéarique (SA) et le second à celle du polypropylène (PP).



**Figure II. 28.** Résultats des essais ATG obtenus sur les mélanges élaborés avec différent taux de charge en poudres métalliques d'acier inoxydable 316L de 20 à 60% (10°C/min sous balayage d'argon).

## II. 6. 2. Contrôle de l'homogénéité des mélanges par ATG

L'objectif de ces mesures est de vérifier la répartition des charges métallique dans la matrice des liants polymériques. Les mélanges ont été utilisés directement après leurs sorties de la chambre du mélangeur.



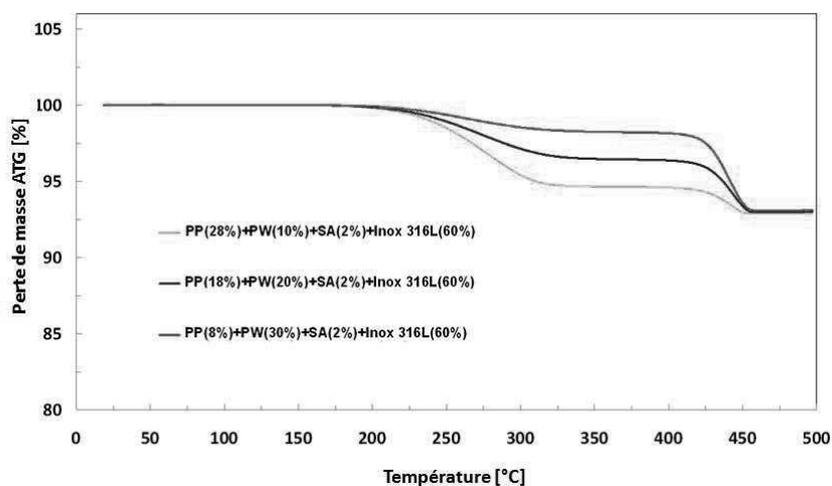
**Figure II. 29.** Résultats des essais d'ATG obtenus sur 3 prélèvements successives de poudres de 316L avec un taux de charge de 60% en poudres métalliques pour la même formulation F3 (10°C/min sous balayage d'argon).

D'après les résultats de la Figure II. 29 et après une brève comparaison des courbes expérimentales de trois échantillons du même mélange, une meilleure reproductibilité est observée, signe d'une bonne homogénéité du mélange. Il a été aussi démontré, précédemment, dans l'étude du comportement thermique des liants pur et mélangés, que la dégradation thermique se traduisait par une décomposition en deux étapes, la première pour la cire de paraffine (PW) et l'acide stéarique (SA) suivie de la dégradation du polypropylène (PP).

### II. 6. 3. Analyse thermogravimétrique dynamique

La perte de masse de 25°C à 500°C est étudiée et analysée. Les mesures ont été effectuées avec les trois formulations différentes F1 à F3. La Figure II. 30 représente le diagramme d'analyse thermogravimétrique des mélanges mesurée sur une durée de 250 minutes avec une cinétique égale à 2°C/min, c'est à dire la perte de masse en pourcentage en fonction de la température. Les profils des résultats des ATG sur les mélanges testés présentent une dégradation classique en deux étapes, on distingue que:

- La cire de paraffine (PW) est le liant dont la perte de masse est la plus précoce, elle a lieu vers 200°C. A 250°C, il a perdu 50% de sa masse. Le PW ne pourra donc pas être utilisé en mélangeage et/ou dans un procédé de mise en forme, si la température d'utilisation est supérieure à 200°C,
- Pour la majorité des liants étudiés, l'évaporation est négligeable jusqu'à 210°C. A partir de 230°C, la perte de masse devient importante indiquant une forte évaporation,
- Le polypropylène (PP) est le seul liant testé qui soit solide à la température ambiante et ne s'évaporent que vers 450°C.



**Figure II. 30.** Stabilité thermique des mélanges pour les formulations de liants F1 à F3 et un taux de charge de 60% de poudres de 316L obtenues par analyse thermogravimétrique avec une cinétique de 2°C/min sous balayage d'argon.

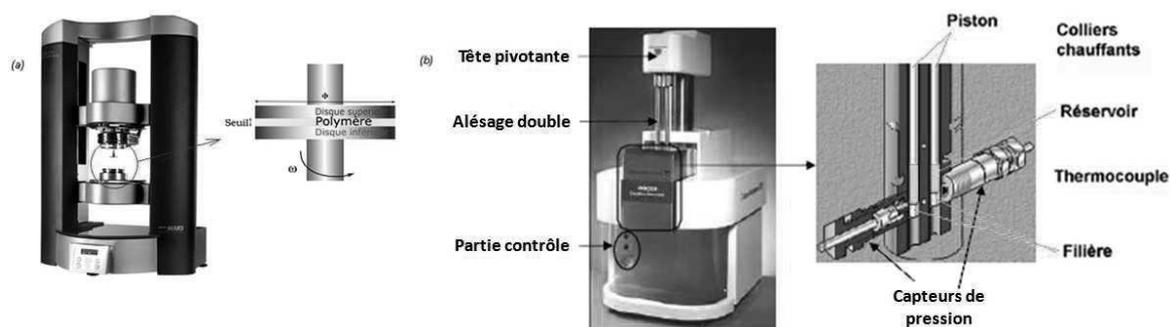
## II. 7. Etude rhéologique des polymères et de leurs mélanges

### II. 7. 1. Présentation des rhéomètres et protocole expérimentale

Les liants et les mélanges de polymères chargés de particules sont caractérisés en rhéométrie pour caractériser les propriétés rhéologiques des matériaux fondus. Les différents équipements employés sont:

a) un viscosimètre rotatif HAAKE MARS III à contrainte imposée en géométrie plan/plan (Figure II. 31a). Les surfaces des deux disques sont lisses avec un gap 5 fois supérieurs à la taille maxi de la poudre utilisée. L'intervalle de taux de cisaillement étant compris entre  $1$  à  $10^2 \text{s}^{-1}$  et ce à différentes températures variant de  $180^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ . Ces mesures fournissent la contrainte et la viscosité de cisaillement pour différentes températures. Dans une telle géométrie, le matériau est confiné entre deux disques circulaires de même rayons  $R$ , écartés d'une distance  $h$  (gap ou entrefer) et dont les centres sont alignés sur un même axe. Le disque inférieur étant fixe, l'écoulement est généré dans cette géométrie par la rotation du disque supérieur.

b) un rhéomètre capillaire bi-canal (Bohlin<sup>®</sup> Instruments) fonctionnant à vitesse de descente du piston contrôlée, dont le schéma simplifié est présenté sur la Figure II. 31b. La pression étant mesurée par des capteurs en amont de la contraction. En connaissant la géométrie de la filière, la viscosité du fluide est obtenue pour un gradient de cisaillement connu. Les grains de matériau préalablement étuvés sont introduits dans un réservoir maintenu à température constante dans lequel coulisse un piston. Il est ensuite extrudé à travers deux filières axisymétriques en carbure de tungstène afin de déterminer la viscosité apparente de l'échantillon. Ces expériences ont été effectuées avec deux capillaires de  $1\text{mm}$  de diamètre, de rapport  $L/D$  égal à respectivement  $16$  et  $1$  avec un angle d'entrée de  $180^\circ$  (filière à fond plat de longueur  $L$  et de diamètres  $D$ ). Toutes les expériences ont été réalisées à différentes températures entre  $170^\circ\text{C}$  et  $190^\circ\text{C}$  et avec un taux de cisaillement variant entre  $10^2$  à  $10^4 \text{s}^{-1}$ .



**Figure II. 31.** Schéma de principe : (a) Viscosimètre Mars III - géométrie plan/plan, (b) Rhéomètre capillaire bi canal (Bohlin<sup>®</sup> Instruments).

Il est ensuite nécessaire d'effectuer des corrections sur les mesures réalisées afin de tenir compte des effets d'entrée et de sortie du tube, et également de la rhéofluidification du polymère permettant ainsi de déterminer la viscosité réelle du matériau étudié. Pour plus de détails, l'application des corrections est décrite aux références suivantes [Wal\_1975, Mac\_1994].

## II. 7. 2. Effet de la température sur les propriétés en écoulement

A l'aide de ces différents rhéomètres, des mesures sur une large gamme de cisaillements pour l'ensemble de nos mélanges MIM élaborés avec la formulation 2 et pour différentes nuances de poudres ont été réalisés. Les températures de mesures retenues correspondent à la température de mélangeage (180°C) et aux températures imposées lors de l'étape de micro-réplication par le procédé d'estampage à chaud.

Sur la Figure II. 32, les courbes d'écoulement obtenues pour le rhéomètre capillaire et pour le rhéomètre plan-plan ont été réunies. Les mesures montrent que la viscosité de cisaillement diminue lorsque la température et le taux de cisaillement augmentent. Malgré des mesures au rhéomètre plan-plan pas très régulières, on observe un accord nettement moins bon avec les mesures réalisées au rhéomètre capillaire pour les basses températures. Ces erreurs de mesures non négligeables sont dues à des phénomènes instables tels que le déclenchement d'un glissement aux parois.

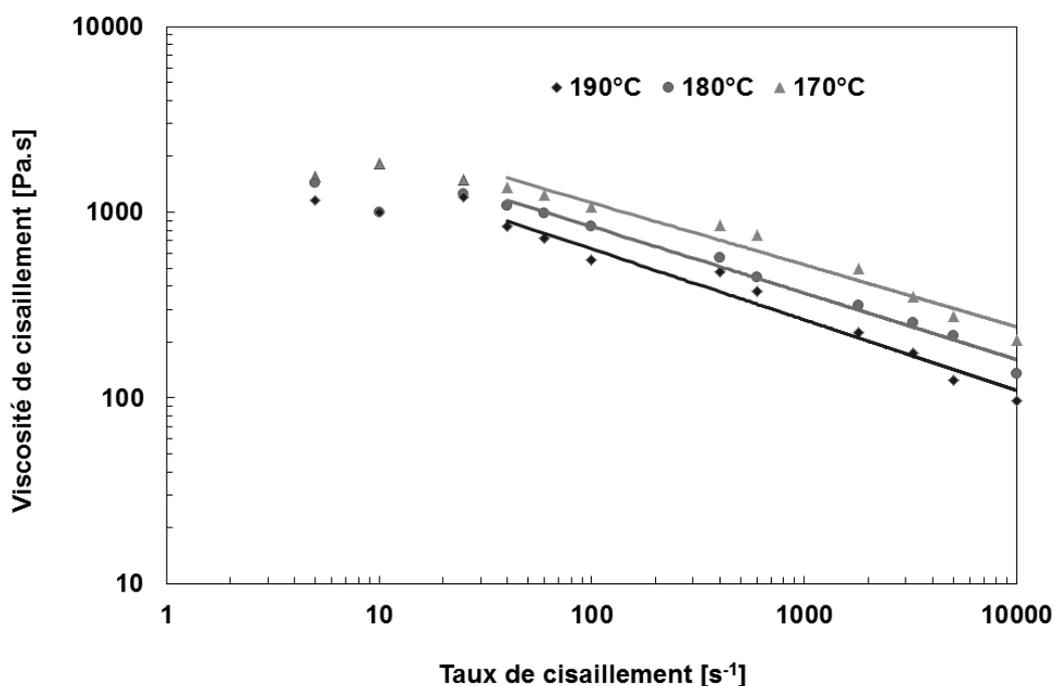
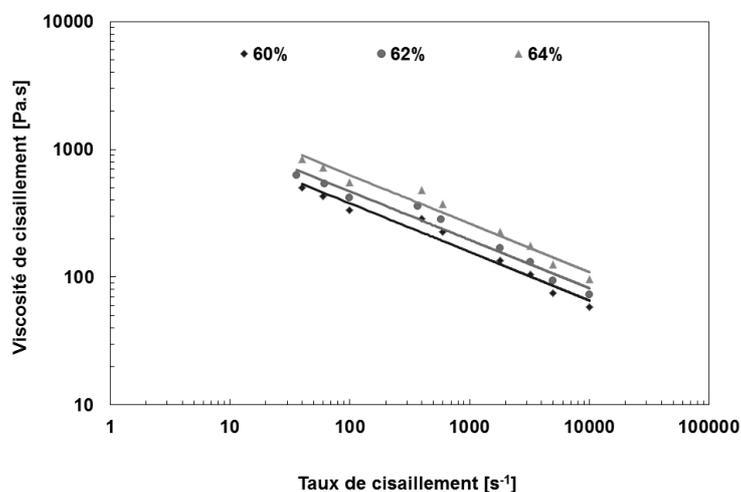


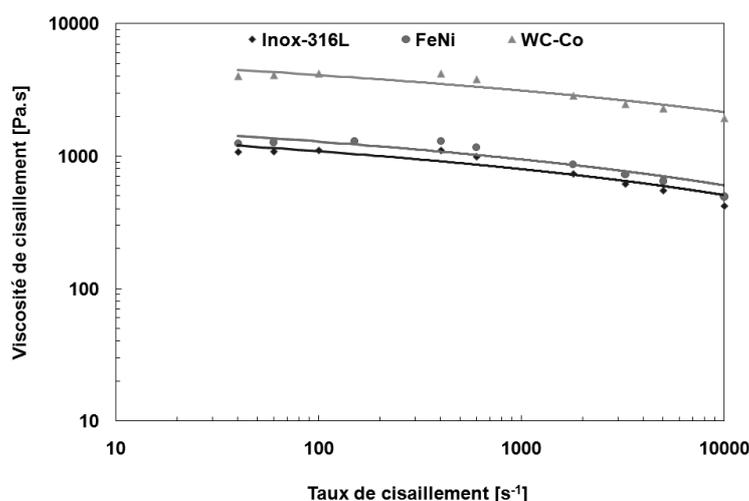
Figure II. 32. Evolution des viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement d'un mélange à base d'acier inoxydable 316L chargé de 64% en volume (formulation 2) obtenue pour différentes températures de test.

### II. 7. 3. Effet de taux de charges sur les propriétés en écoulement

A titre d'exemple, l'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement relatée sur la Figure II. 33, a été réalisée sur des mélanges avec la formulation 2 pour des taux de charge de poudre d'acier inoxydable 316L allant de 60% à 64%vol. Ces mesures montrent que la viscosité de cisaillement augmente lorsque le taux de charge augmente. Cette tendance est la même observée lors de la mesure de la viscosité de cisaillement des mélanges élaborés à partir des deux autres poudres métalliques (Fe-Ni et WC-Co), comme cela est bien relaté sur la Figure II. 34. On a constaté que, pour des mélanges de poudre de 316L réalisés avec un taux de charge identique (60%vol.), des valeurs de viscosité sont plus faibles pour les deux autres nuances de poudres (Fe-Ni et WC-Co). Ces résultats sont liés à la différence des granulométries des trois nuances.



**Figure II. 33.** Evolution des viscosités de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et des taux de charge pour la nuance d'acier inoxydable 316L réalisé à 190°C.



**Figure II. 34.** Evolution des viscosités de cisaillement en fonction du taux de cisaillement de différents mélanges réalisés à 170°C (Inox-316L: 60%, FeNi: 60%, WC-Co: 44%).

## II. 7. 4. Mesures rhéologiques de mélanges réalisés pour différentes formulations

L'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour différentes formulations est relatée sur la Figure II. 35. Des mesures de viscosités réalisées à une température de 190°C sur des mélanges de poudre d'acier inoxydable 316L, chargée de 60% en volume (voir Tableau II. 5). Il a été constaté que le mélange réalisé avec la formulation 1 est plus fluide que les mélanges réalisés avec les deux autres formulations. Cette tendance est la même que celle observée lors de la mesure de couple de mélangeage (voir Figure II. 26). Ceci confirme qu'il y a une relation entre le couple de mélangeage et la viscosité de cisaillement.

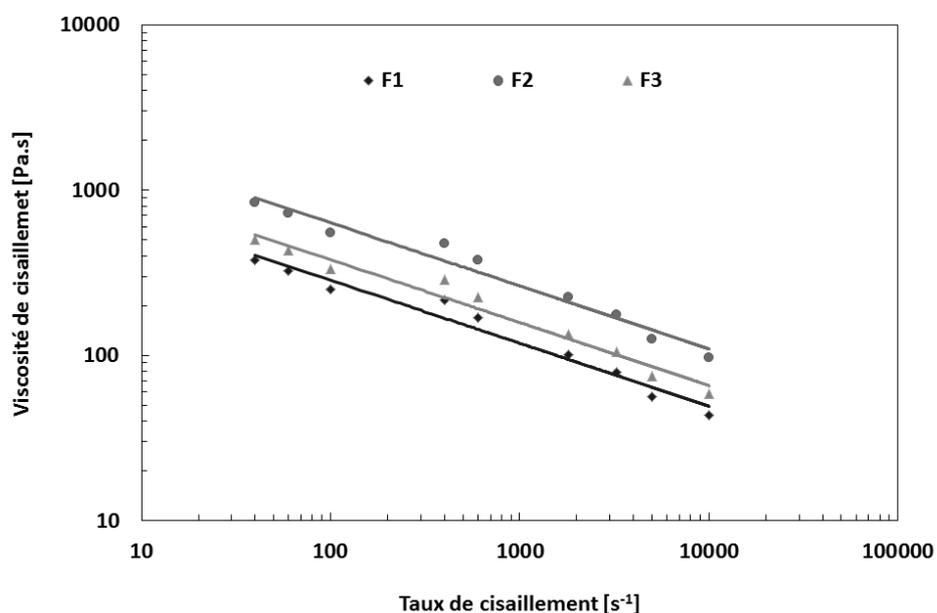


Figure II. 35. Comparatif de la viscosité de cisaillement de mélanges de poudre d'acier inoxydable 316L à 190°C.

## II. 8. Conclusion

Au cours de ce second chapitre, différentes caractérisations et analyses des liants thermoplastiques pures, des poudres employées et des mélanges élaborés avec plusieurs nuances de poudres métalliques d'acier inoxydable 316L, de FeNi et WC-Co ont été effectuées.

Une base de données de différents élaborations et caractérisations de mélanges du moulage par injection de poudres métalliques a été construite en tenant en compte de trois formulations principales, désignées F1 à F3, et des trois nuances de poudres métalliques

(316L, FeNi et WC-Co) avec deux granulométries de poudres fines utilisées pour la poudre de 316L ( $d_{50} = 10,4$  et  $3,4$  microns).

Les résultats permettent de déterminer l'intervalle d'utilisation de chacun des liants purs et des formulations proposées. Les formulations proposées ont été validées par des analyses thermocinétiques statiques et dynamiques sur les liants purs et les mélanges élaborés.

Pour l'ensemble des 16 formulations testées, les taux de charge maximale et critique de chacune des formulations ont été déterminés par des analyses de tests incrémentaux ou des tests de mélangeage en cuve pleine.

L'homogénéité des différentes formulations testées, des différents mélanges élaborés et sur les interactions entre les ingrédients des formulations élaborées ont été analysées par des essais thermogravimétriques et des analyses par microscopie validant ainsi l'homogénéité des mélanges produits et les zones de fusion et de dégradation des mélanges mises au point.

Les analyses rhéologiques en terme d'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction de la température, de la formulation, des taux de charge critique et maximal, de différentes granulométries, de différentes nuances de poudres métalliques ont permis d'évaluer la capacité de remplissage de l'outillage structurés et micro-structurés pendant le procédé de réplique pour les différents mélanges de polymères chargés étudiés.

## Chapitre III: Elaboration des inserts des outillages métalliques par la chaîne d'hybridation de procédés

### III. 1. Introduction

Après avoir décrits et élaborés les mélanges fonctionnels dans le chapitre II, ces mélanges seront utilisés pour l'élaboration d'inserts métalliques qui seront utilisés comme outillage pour la réalisation des autres procédés de mise en forme comme l'estampage à chaud de polymère ou le moulage par injection pour l'élaboration de répliques polymériques thermoplastiques. Pour réaliser ces inserts complexes structurés ou micro-structurés à partir de différentes nuances de poudres métalliques ou céramiques le procédé de moulage par injection de poudres est une solution innovante et émergente [Ger\_1997, Edi\_1986, Loh\_2001, Mer\_1990, Ye\_2008, Ste\_2009, Sah\_2010, Sid\_2012]. Ce procédé a été décrit au chapitre I. Dans notre étude actuelle, la phase de mise en forme par injection a été remplacée par une étape de compression lors de la réalisation du procédé PIM [Sah\_2013, Zha\_2013].

Dans ce chapitre, la chaîne d'hybridation de procédé a été mise en place en couplant différents procédés depuis l'élaboration de mélanges de poudres possédant des propriétés fonctionnelles, l'estampage à chaud et les étapes de déliantage et de densification par diffusion à l'état solide, ainsi que les étapes préliminaires d'obtention des outillages initiaux de compression par différents procédés de micro-fabrication mécanique et électronique. La description de la chaîne complète d'hybridation de procédé développé sur des inserts d'outillage et des répliques thermoplastiques associées est décrite à la Figure III. 1. Ce chapitre se concentre essentiellement sur les trois parties suivantes:

1) Elaboration des outillages d'estampage à chaud par différents procédés de micro fabrication électronique.

Dans cette partie, l'équipement lié à l'estampage à chaud de polymères et de polymères chargés est présenté. La conception et la réalisation de trois types d'inserts d'outillages est présenté. Un insert en acier avec une structuration de forme pyramidale sera réalisé par ablation par EDM à l'échelle millimétrique et deux inserts de système micro-fluidique à l'échelle micronique seront réalisés par micro-fabrication électronique. Pour cela, différents procédés comme la photolithographie, la gravure ionique réactive profonde, le coulage seront utilisés pour élaborer différents outillages originaux en wafer de silicium. Finalement, la qualité des outillages élaborée sera aussi évaluée par mesure métrologique.

## 2) Réplication des microstructures par le procédé d'estampage à chaud pour des polymères chargés fonctionnels

Dans cette partie, le procédé d'estampage à chaud est présenté en détail. Les répliques obtenues sont caractérisées à l'aide de microscopie mécanique à balayage. L'influence des paramètres procédés sont étudiés sur trois démonstrateurs: une empreinte structurée de forme pyramidale à l'échelle millimétrique et deux systèmes micro-fluidiques à l'échelle micromètre.

## 3) Etapes de déliantage et densification pour l'obtention des répliques métalliques finales

Dans cette partie, les étapes de déliantage et de densification sont présentées. Leurs cinétiques sont déterminées et optimisées pour chaque nuance de poudres. Les répliques métalliques finales seront obtenues et seront caractérisées par différents moyens de métrologie. De plus, les études des facteurs les plus influents pour les différentes étapes de déliantage et de densification seront aussi réalisés.

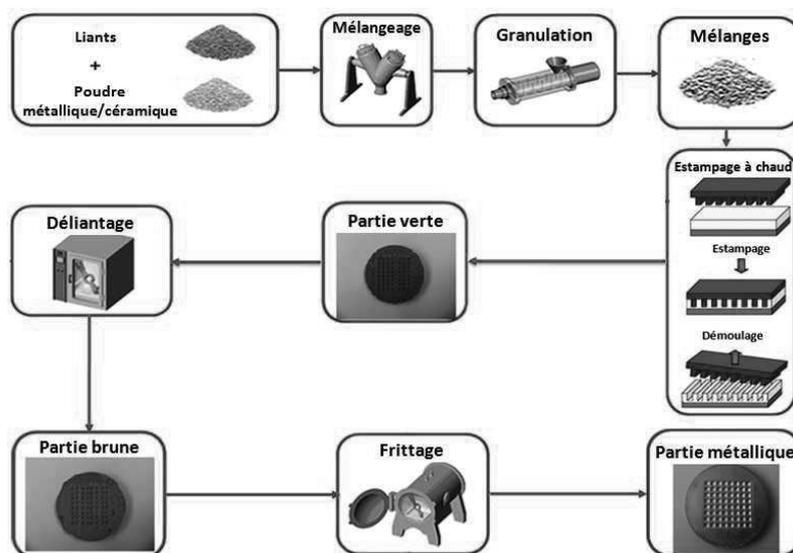


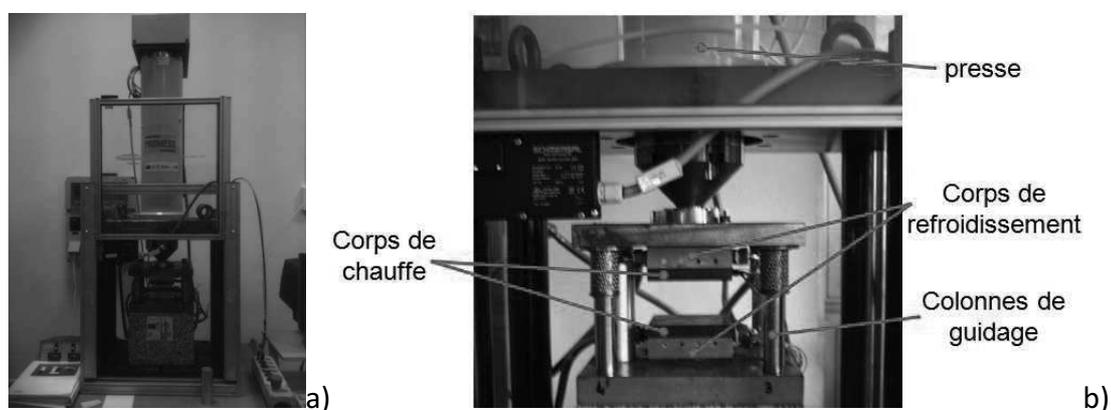
Figure III. 1. Description de la chaîne complète d'hybridation des inserts d'outillage métallique par combinaison de différents procédés de fabrication.

## III. 2. Description des équipements d'estampage à chaud

Pour l'élaboration des inserts d'outillages métalliques par la chaîne d'hybridation de procédés premièrement un équipement d'estampage à chaud possédant une presse de compression a été utilisée. Cet équipement autonome possède un système de pilotage en compression avec une régulation en température et en refroidissement. La qualité de la réplification dépend essentiellement de la qualité de l'insert original micro-structuré. Dans le paragraphe suivant, l'équipement pour le procédé d'estampage à chaud utilisé et les développements technologiques mise en place pour la réalisation de la cavité originale micro-structurée seront présentés.

### III. 2. 1. Description de l'équipement

Un équipement d'estampage a été utilisé pour élaborer les composants par le procédé de l'estampage à chaud, Figure III. 2a. Il est principalement constitué de 4 grandes parties illustrées à la Figure III. 2b): 1) d'une presse hydraulique de compression qui impose la pression pendant le procédé de répliation; 2) de deux plateaux métalliques, de dimension 100 par 100 mm, dont l'un est fixe et l'autre mobile guidés précisément par les colonnes de guidage; 3) d'un système de régulation en température relié aux deux plateaux et contrôlé par un équipement externe qui peut réaliser la régulation en température des deux plateaux (Figure III. 2b); 4) d'un système de refroidissement par eau possédant. Les paramètres principaux du système d'estampage à chaud sont décrits au Tableau III. 1.



**Figure III. 2.** Description de l'équipement d'estampage à chaud de PROMESS® (a) vue globale et b) zoom sur les éléments principaux constitutifs de cette presse de compression.

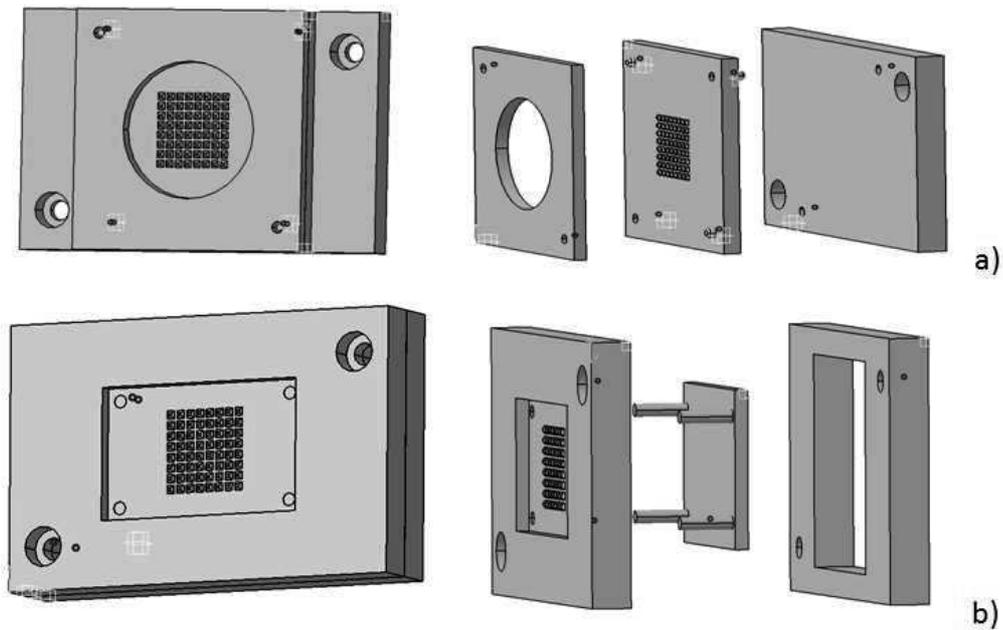
**Tableau III. 1.** Paramètres possibles de l'équipement d'estampage à chaud utilisé.

Paramètres	Valeur
Gamme des pressions	0-10 kN
Gamme des températures des plateaux	20-300 °C
Cinétique des températures	10°C/min
Vitesse de refroidissement	5°C/min (moyenne)
Vitesse de compression	0,1-1mm/s

### III. 2. 2. Présentation des outillages d'estampage à chaud

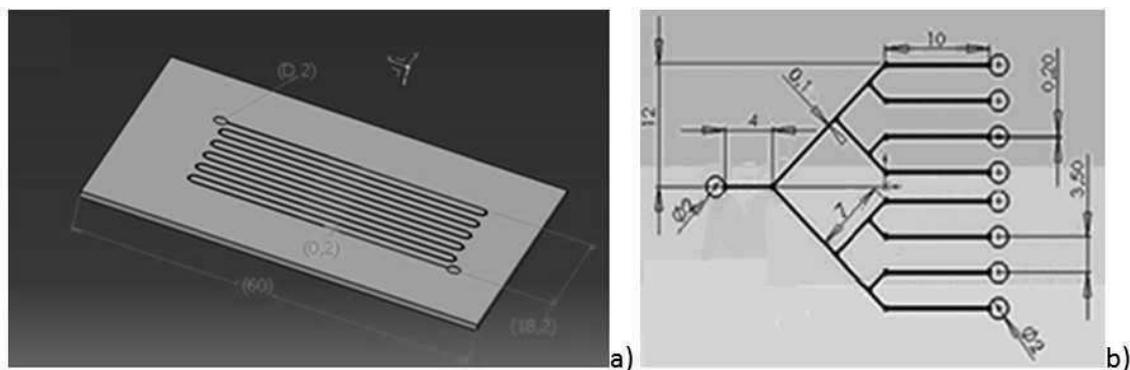
Pour le procédé d'estampage à chaud, l'état de surface de l'outillage employé est l'un des facteurs clés, il impactera directement sur la qualité de la répliation du thermoplastique. Dans cette thèse, deux motifs ont été choisis à deux échelles différentes. L'objectif du premier motif est de valider la méthode d'élaboration par la chaîne

d'hybridation de différents procédés avec un motif de test possédant une série de cavités de formes pyramidales à l'échelle millimètre. La conception de l'outillage a été réalisée à l'aide du logiciel CATIA<sup>®</sup>. Deux versions différentes de l'outillage ont été conçues avec le même motif permettant un démoulage manuel ou automatique, Figure III. 3a et b. Par sa simplicité et par le minimum du coût, l'outillage avec le démoulage manuel a été choisi comme outillage test des essais préliminaires pour le procédé d'estampage à chaud.



**Figure III. 3.** Configurations possibles des outillages pour la forme pyramidale conçu dans CATIA<sup>®</sup>, a) démoulage manuel, b) démoulage automatique.

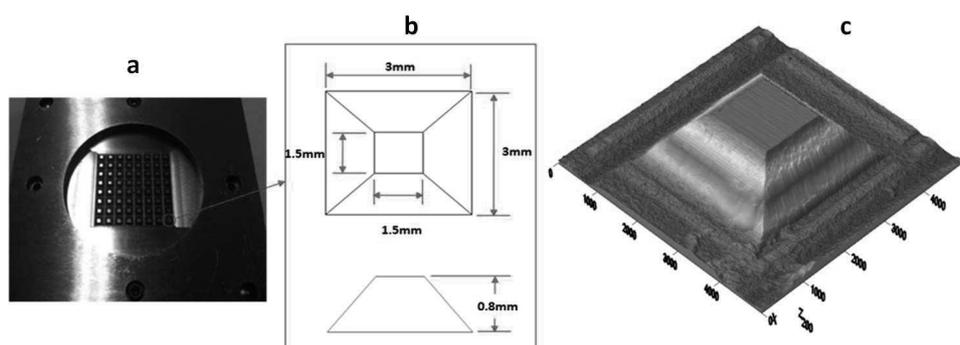
Le second motif est utilisé pour faire des développements et des analyses à l'échelle micronique. Il s'agit d'un motif de système micro-fluidique possédant respectivement une largeur et une profondeur de micro canal de 100  $\mu\text{m}$  et 110  $\mu\text{m}$  (Figure III. 4). Ils ont été aussi définis et conçus pour faire des développements et des analyses avec des polymères fonctionnels.



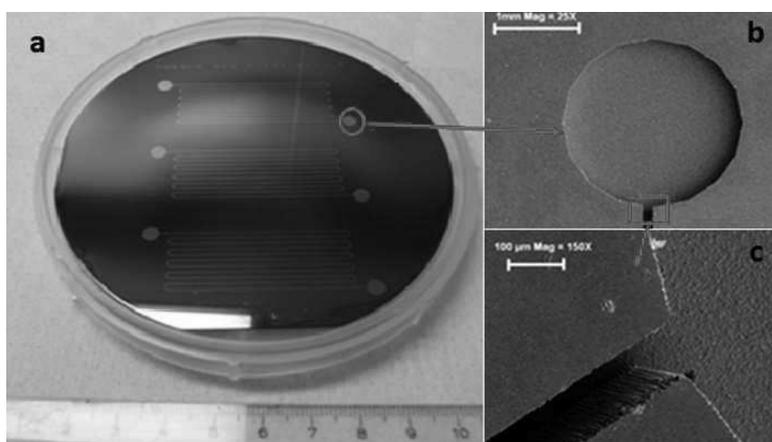
**Figure III. 4.** Présentation des deux motifs retenus a) des canaux micro-fluidiques en réseau parallèle dite configuration 1 et b) forme divergente désignée configuration 2.

### III. 2. 3. Elaboration des deux inserts des outillages

L'insert de test possédant la série de cavités de forme pyramidale est dédié à la validation de la chaîne d'hybridation, par conséquent la précision de l'insert n'est pas primordiale, la méthode d'élaboration doit être rapide et économique. Les inserts de tests en acier ont été réalisés en usinage par électro érosion (EDM), Figure III. 5a. Cet insert micro-structuré possède une cavité de dimension de 3 mm x 3 mm x 0,8 mm et sa morphologie a été contrôlée par un profilomètre mécanique avec une pointe de mesure en diamant de rayon 5  $\mu\text{m}$  fonctionnant avec une vitesse de balayage de 5  $\mu\text{m}/\text{s}$ , Figure III. 5b et c.



**Figure III. 5.** (a) moule micro-structuré obtenue par électroérosion (EDM), (b) dimensions de la cavité en forme de pyramide et (c) topographie 3D de la cavité obtenue après EDM.



**Figure III. 6.** (a) Photographie de l'insert en silicium contenant le système micro-fluidique avec l'ensemble des micro-canaux et des réservoirs (b) micrographies MEB: analyses du microréservoir avec le diamètre et la profondeur respectivement égal à 2mm et 100  $\mu\text{m}$  et des micro-canaux avec la largeur et la profondeur respectivement égal à 100 et 110  $\mu\text{m}$  (c).

Pour l'insert du système micro-fluidique avec sa structuration à l'échelle micromètre, la matière PDMS et le procédé de casting a été choisie pour la réalisation d'outillage souple élastomérique. Une méthode de fabrication hybridée par la combinaison de la photolithographie, de la gravure ionique réactive profonde (DRIE) et du procédé de coulage a été utilisée. Premièrement, un moule de silicium (Si) (Figure III. 6a) a été réalisé avec les structures micro-fluidiques par photolithographie et gravure ionique réactive profonde

(DRIE) sur la base des travaux de Metwally et al [Met\_2011]. Pour simplifier le démoulage et réduire la friction entre le support de silicium et le moule PDMS répliqué lors de l'étape démoulage, le moule de silicium est traité avec un gaz de passivation  $C_4F_8$  sous un débit de  $500 \text{ cm}^3/\text{s}$  pendant 5 min pour déposer une fine couche de protection comme du Téflon® sur les surfaces de la structure micro-fluidique. Avec l'aide du microscope électronique à balayage (MEB), les détails des structures micro-fluidiques réalisées par le procédé de photolithographie et de DRIE ont été observés, Figure III. 6b et c.

Le procédé de coulage a été utilisé pour l'obtention d'un moule élastomère souple en PDMS par réplcation du silicone sur les wafers en silicium ou sur un insert métallique, suivant les cas, conduisant à l'obtention de répliques structurées possédant des parois latérales lisses, Figure III. 7.

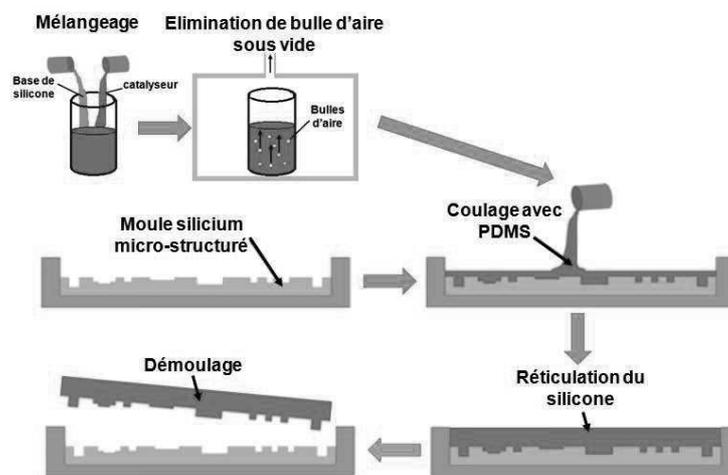


Figure III. 7. Schéma du procédé de réplcation par coulage du PDMS.

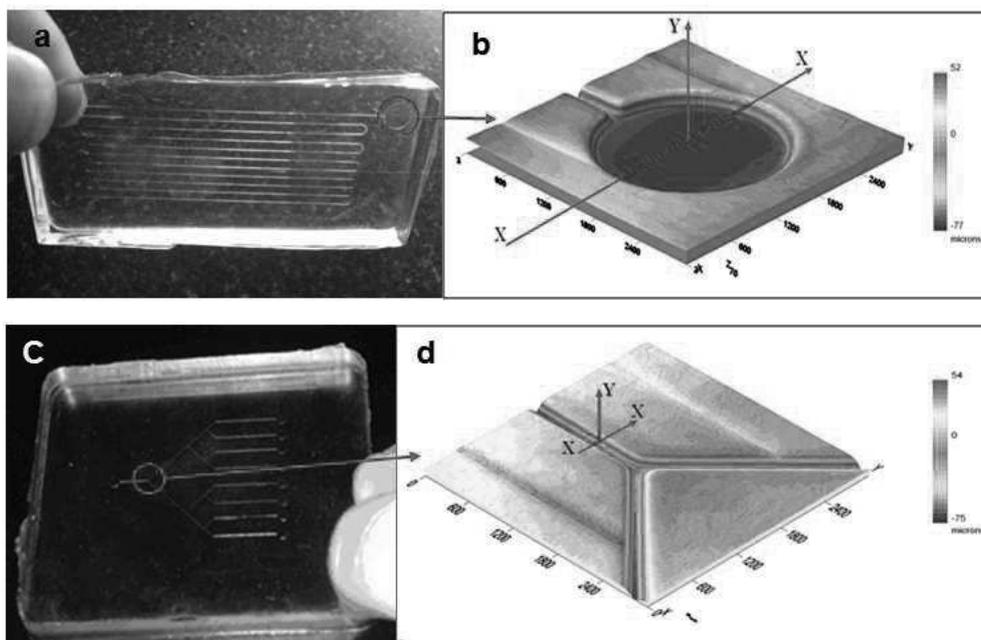


Figure III. 8. (a, c) Photographies des deux inserts micro-fluidiques en PDMS; (b, d) topographie 3D de micro cavité réservoir et de micro canaux sur les inserts répliqués.

Dans ces travaux, la nuance de silicone Sylgard<sup>®</sup> 184 (Dow Corning Corporation), composé d'une base de silicone et d'un catalyseur, a été choisi pour réaliser des outillages souples élastomères par coulage. Tout d'abord, la base de silicone et le catalyseur sont mélangés avec un rapport massique de 10 pour 1. Le mélange a été ensuite dégazé pendant 5 minutes sous vide primaire afin d'éliminer l'air emprisonné pour éviter d'obtenir une matrice poreuse et des défauts dans les répliques PDMS. Ce mélange est ensuite versé sur l'insert en silicium et cuit à 70 °C pendant 2 heures pour réaliser l'étape de réticulation (durcissement). Finalement, les deux outillages souples micro-structurés répliqués sont comparés avec l'insert initial en silicium ou métallique, Figure III. 8 a), b), c) et d).

### III. 2. 4. Résultats et discussions

Deux types d'inserts d'outillages avec différentes tailles de motif ont été définis et élaborés. Le premier insert de test en acier a été micro-structuré par électroérosion. Pour évaluer sa qualité, le profil 2D de la micro cavité réalisée a été observé par microscopie mécanique à balayage (MMB), Figure III. 9. La rugosité de la surface de la cavité  $R_a$  a été mesurée égale à 10  $\mu\text{m}$  environ; cette valeur est satisfaisante pour les essais de réplification future.

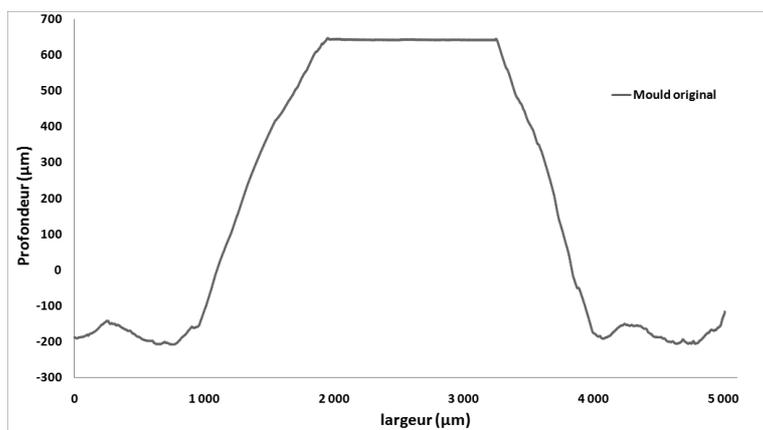


Figure III. 9. Résultat des mesures par MMB, évolution du profil 2D de l'insert de la cavité de forme pyramidale obtenue par EDM.

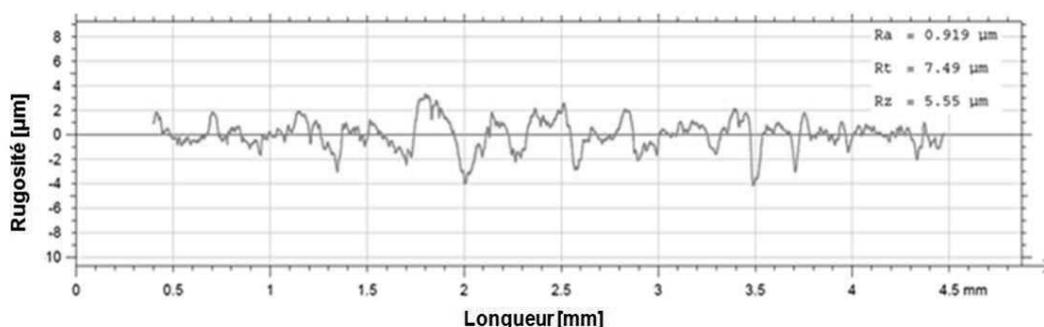


Figure III. 10. Evolution de la rugosité de la surface de la cavité du système de micro-fluidique fabriqué par lithographie et DRIE.

Les deux moules possédant les systèmes micro-fluidiques avec différents motifs élaborés par les procédés de micro-fabrication électronique ont été analysés en terme de qualité de surface avec la mesure de la rugosité du wafer en silicium. Le résultat est illustré dans

Figure III. 10. Une rugosité de surface de cavité égale à  $0,919 \mu\text{m}$  a été obtenue garantissant la qualité de la réplcation de la surface par coulage de silicone.

### III. 3. Elaboration des inserts de moule métallique par le procédé d'estampage à chaud

#### III. 3. 1. Description du procédé

Avant de commencer le procédé de mise en forme, les mélanges élaborés (chapitre II) ont été broyés et tamisés afin d'obtenir des granulés fins et homogènes pour faciliter l'étape de réplcation. Premièrement, l'un des inserts des outillages précédemment élaboré, par EDM ou par micro-fabrication électronique, est monté sur le plateau fixe de l'équipement d'estampage. L'espace entre les deux plateaux est rempli avec les granulés de mélange. Puis le plateau mobile vient comprimer les granules de mélange pour obtenir une réplique en polymère fortement chargés en poudres, Figure III. 11.

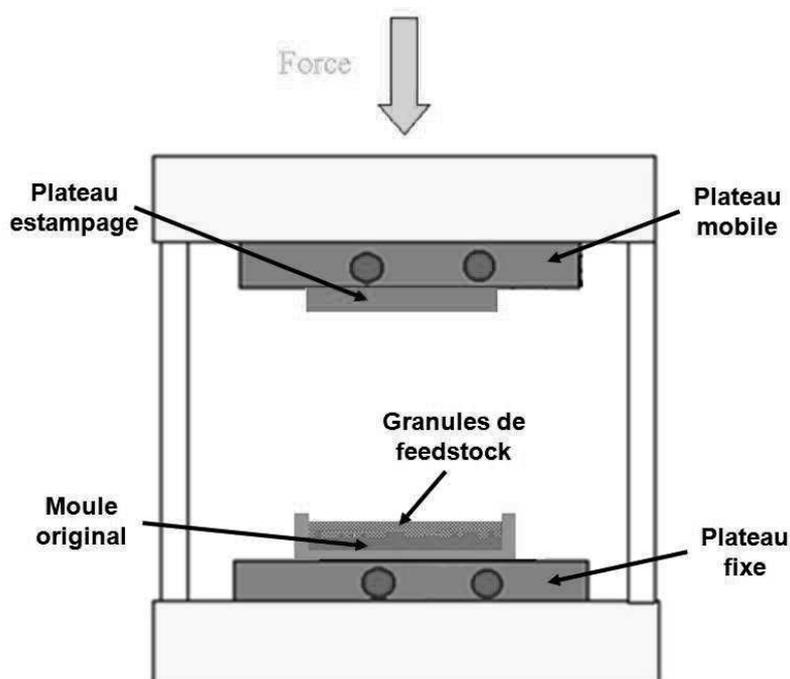


Figure III. 11. Description du cycle d'estampage à chaud pour l'élaboration des inserts.

Le cycle imposé pendant l'étape d'estampage à chaud est écrit, Figure III. 12. Le plateau mobile descend jusqu'à toucher le mélange et impose une pression initiale ou pré-charge égale à  $0,1\text{kN}$ . Les deux plateaux sont ensuite chauffés, quand la température atteint la

température de mise en forme, une force est appliquée sur les granulés; sous l'effet de la pression et de chaleur, les microcavités de l'outillage sont remplis par le mélange visqueux et après une période de maintien, les deux plateaux sont refroidis par le système de circulation d'eau, la température de moule descend progressivement jusqu'à une température de démoulage où la rigidité de réplique est suffisante de garder la forme répliquée et d'éviter la déformation. Après le démoulage, la réplique avec son motif répliqué a été obtenue. Les paramètres de procédé sont récapitulés au Tableau III. 2.

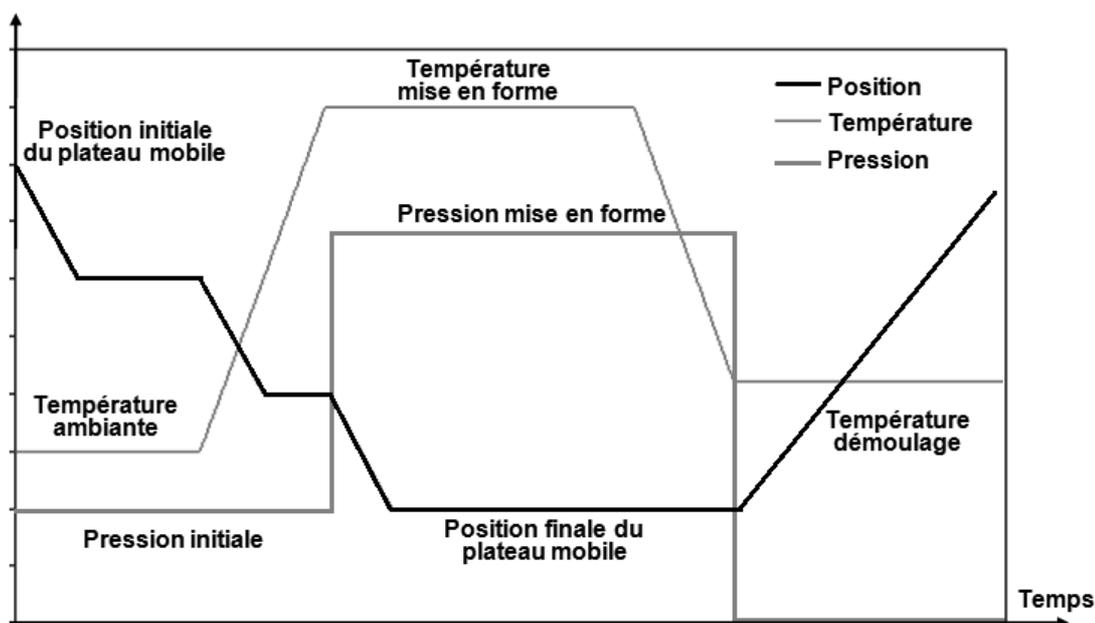


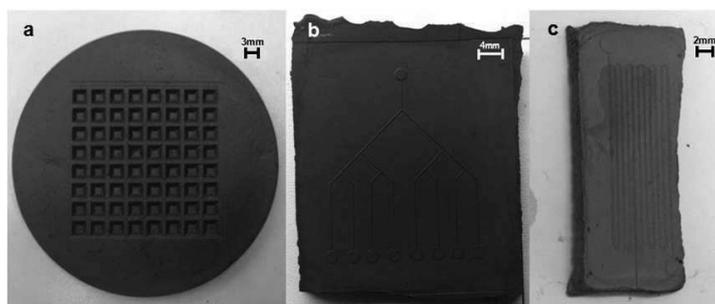
Figure III. 12. Schéma d'évolution du cycle d'estampage à chaud en terme du pilotage de la température, de la pression et de la position du plateau mobile.

Tableau III. 2. Paramètres optimaux imposés conduisant à l'obtention d'inserts d'outillages sans défauts.

Paramètres de procédé	Valeur
Température d'estampage	130-190°C
Pression initiale (Pré-charge)	0.5kN
Pression d'estampage	0,1-0,5kN (Moules micro-fluidiques) 1-5kN (Moule avec des microcavités pyramidales)
Vitesse d'estampage	0,1mm/s
Temps de maintien	60s
Température de démoulage	20-50°C

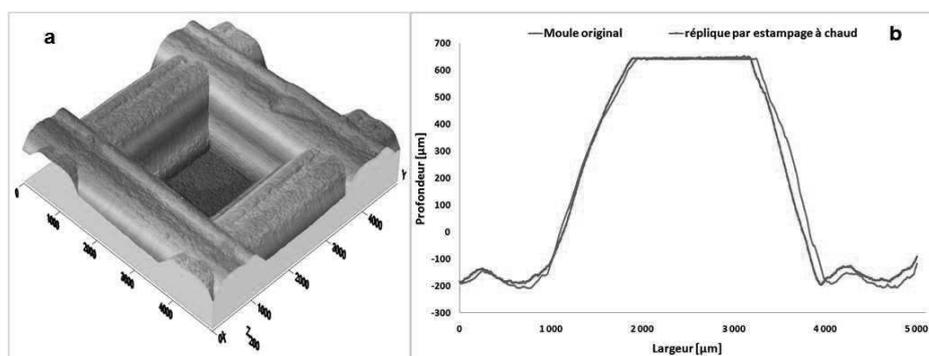
### III. 3. 2. Caractérisation des inserts élaborés par estampage à chaud

Après le procédé de mise en forme, différentes répliques micro-structurées avec différentes nuances de mélanges ont été obtenues, Figure III. 13. Afin d'évaluer les qualités dimensionnelles et géométriques des réplifications par estampage à chaud et étudier l'influence des paramètres de procédé, une caractérisation des inserts d'outillages a été effectuées.



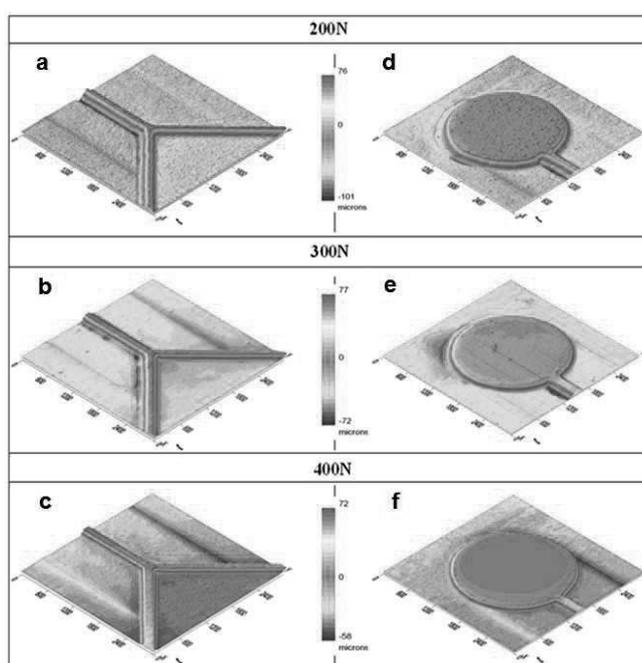
**Figure III. 13.** Répliques obtenues par le procédé d'estampage à chaud à partir de différentes nuances de poudres métalliques (a) avec le motif d'une série de microcavités pyramidales pour une nuance de poudre de FeNi (taux de charge en poudre: 60%), (b) avec le motif micro-fluidique divergent pour la nuance de Co-WC (taux de charge en poudre: 38%), (c) avec le motif micro-fluidique de forme parallèle pour la nuance d'acier inoxydable de 316L (taux de charge en poudre: 60%).

Des mesures comparatives de profil 2D et des contours 3D ont été réalisées en utilisant la microscopie mécanique à balayage (MMB). Les résultats sont illustrés dans les figures suivantes. La Figure III. 14 montre le contour 3D et le profil 2D de la cavité répliquée par estampage à chaud avec la poudre de nuance d'acier inoxydable 316L possédant un taux de charge volumique de 60% en utilisant l'insert possédant les cavités pyramidales. La réplification complète de cet insert a été réalisée, il indique que le procédé d'estampage à chaud est utilisable pour la réplification de microstructure avec des polymères chargés de poudres métalliques.



**Figure III. 14.** (a) Comparaison des contours 3D de cavité répliquée par l'estampage à chaud avec la nuance de l'acier inoxydable 316L (taux de charge: 60%), (b) Comparaison des profils 2D de cavité de l'outillage original et de la réplique.

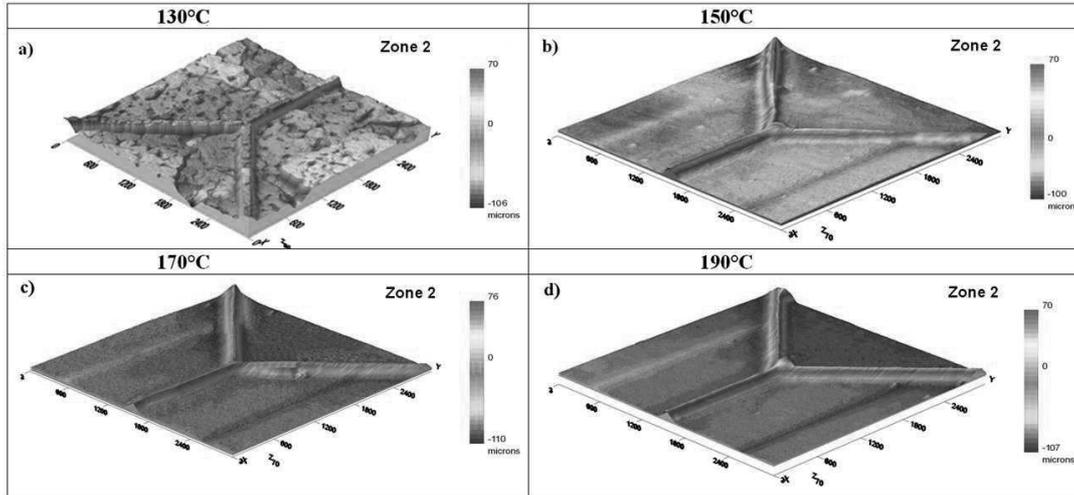
Les résultats de la Figure III. 15 révèlent l'influence de l'effort de compression sur la qualité finale de la réplcation en utilisant le procédé d'estampage. Plus l'effort est important et plus le mélange de poudres remplit progressivement les cavités du moule élastomérique souple possédant la forme du système de micro-fluidique pour une température constante de mise en forme imposée à 180°C. Ainsi, pour une température de mise en forme correctement définie, en augmentant l'effort de compression, le remplissage des microcavités du moule est facilité et la qualité de la réplcation est aussi améliorée. Par ailleurs, il est trouvé que les surfaces des répliques sont lisses ( $R_a < 1 \mu\text{m}$ ) et que la rugosité décroît avec l'augmentation de l'effort d'estampage. Ce résultat indique que l'augmentation de l'effort d'estampage est favorable pour diminuer la rugosité de surface des répliques pendant le procédé d'estampage à chaud.



**Figure III. 15.** Mesures topographiques 3D des micro-canaux et des microcavités obtenues (unité:  $\mu\text{m}$ ) pour les répliques avec la nuance de FeNi8% (taux de charge: 62%) avec les moules micro-fluidiques des deux configurations n° 2 (a, b, c) et 1 (d, e, f), par le procédé d'estampage à chaud sous différentes charges d'estampage.

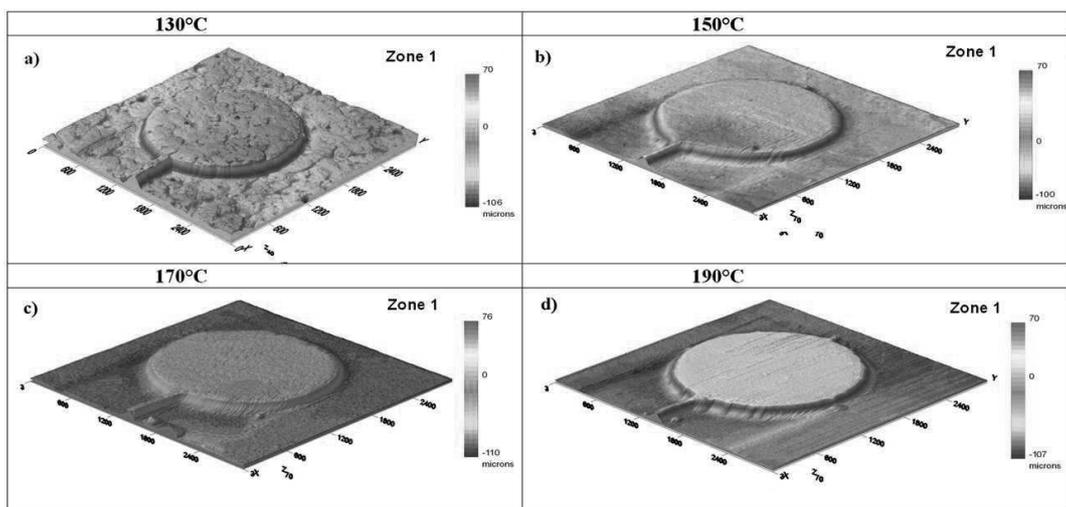
Dans le procédé d'estampage à chaud, la procédure expérimentale a été exécutée à différentes températures de 130 à 190 °C, l'influence de la température de mise en forme sur la qualité de réplcation a été étudiée par comparaison de la variation dimensionnelle des répliques et de la qualité du transfert de motif. Les Figure III. 16 et Figure III. 17 correspondent respectivement aux contours 3D de micro-canaux et des réservoirs répliqués à différentes température avec les outillages micro-fluidiques utilisés dans les deux configurations. Dans les Figure III. 16a et Figure III. 17a, il est observé que les surfaces des motifs en relief sont très rugueuses. Ce phénomène est probablement dû à la fusion partielle du système des liants. Quand la température de mise en forme est égale à 130°C, le SA et le PW sont déjà à l'état liquide, mais le PP est à l'état visqueux (la température de fusion du PP

est d'environ 160°C). A cette température, le système des liants ne peut pas offrir la fluidité suffisante au mélange ce qui entraîne des difficultés de remplissage pendant de procédé d'estampage. Le taux de remplissage des cavités augmente avec l'augmentation de la température de mise en forme quand la température est inférieure de 170 °C.



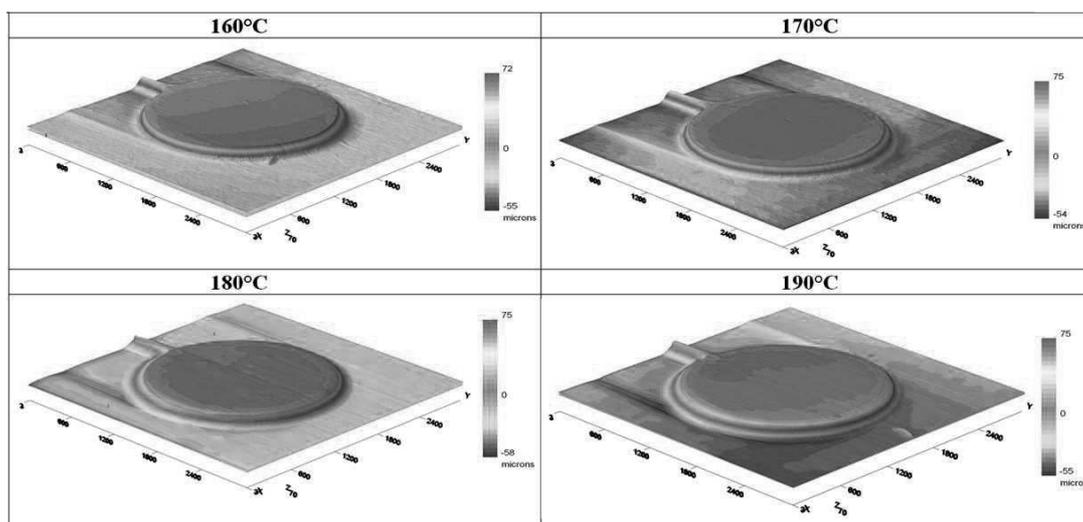
**Figure III. 16.** Evolution de la topographiques 3D des micro-canaux (unité:  $\mu\text{m}$ ) mesurés sur les répliques en fonction de la température de mise en forme par le procédé d'estampage à chaud pour la nuance de Co-WC (taux de charge de poudres: 44%) avec l'outillage de micro-fluidique en configuration n° 2.

Après une série d'essais, il a été constaté que la température de mise en forme influence fortement le taux de remplissage final et la rugosité de la surface des microcavités répliquées. Cette tendance est observée directement dans la Figure III. 16. Ces résultats sont en accord avec d'autres études sur des outillages de micro-fluidiques en utilisant la même nuance de poudre, Figure III. 17.



**Figure III. 17.** Evolution de la topographiques 3D des micro-canaux (unité:  $\mu\text{m}$ ) mesurés sur les répliques en fonction de la température de mise en forme par le procédé d'estampage à chaud pour la nuance de Co-WC (taux de charge de poudres: 44%) avec l'outillage de micro-fluidique en configuration n° 1.

Ils sont dus à la variation de fluidité des liants à différentes températures de mise en forme pendant le procédé de l'estampage à chaud qui peut affecter le remplissage du mélange dans les cavités du moule. Par conséquent, à 190 °C, le mélange peut être poussé plus facilement par les liants vers les cavités du moule et mieux les remplir. En plus, la rugosité de surface ( $R_a$ ) mesurée à la base des cavités a fortement diminué à partir de la température de fusion pour le PP, puis la valeur reste stable à des températures plus élevées et au-delà de 170 °C, Figure III. 18.



**Figure III. 18.** Evolution de la topographies 3D des micro-canaux (unité:  $\mu\text{m}$ ) mesurés sur les répliques en fonction de la température de mise en forme par le procédé d'estampage à chaud pour la nuance de 316L (taux de charge de poudres: 64%) avec l'outillage de micro-fluidique en configuration n° 1.

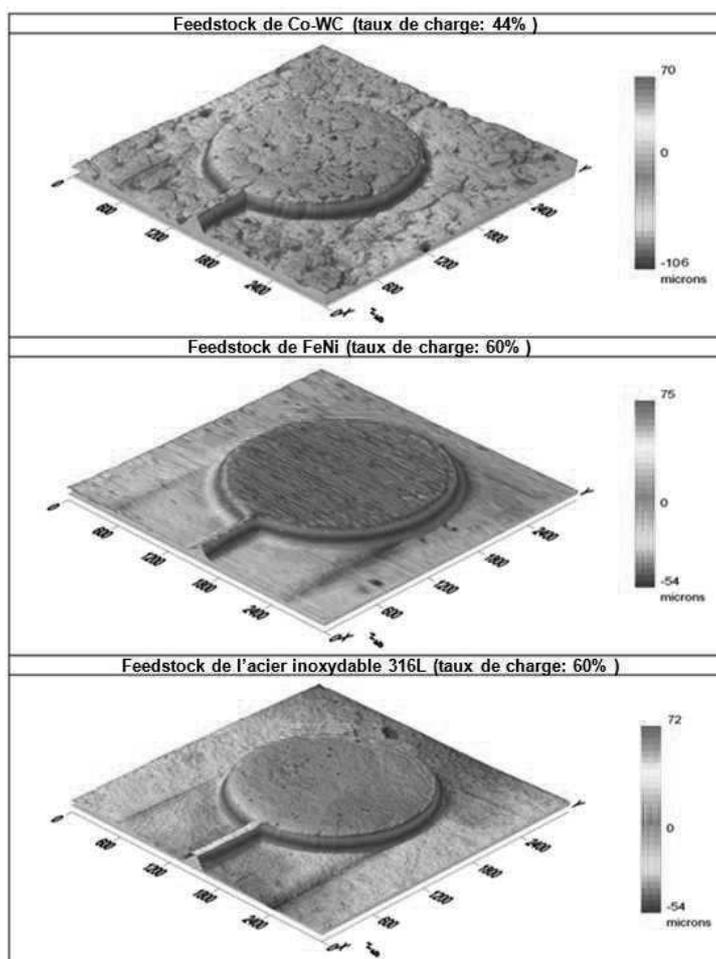
Les résultats des mesures de topographies sur les répliques de cavités pour les trois nuances de mélanges sont illustrés dans la Figure III. 19. Il est évident que la réplique obtenue avec la nuance de Co-WC est significativement la plus rugueuse que celle obtenue avec les deux autres nuances de Fe et de 316L qui est probablement du à la valeur de la viscosité des mélanges. Cette tendance a été aussi observée dans l'évolution des couples de mélange et de l'analyse rhéologique dans le chapitre II. Par conséquent, ce résultat confirme que le mélange de Co-WC avec les taux de charge de 42 à 44% n'a pas une fluidité suffisante pour réaliser la réplique par l'estampage à chaud. Jusqu'à présent, la méthode la plus simple pour diminuer la viscosité du mélange de Co-WC est d'abaisser la viscosité des liants en augmentant la température de mise en forme au-delà de 190 °C. Cependant, ce n'est pas une solution pérenne en effet les liants commencent à se dégrader à cette température. La seconde solution possible est de développer une nouvelle formulation plus adaptée à cette poudre spécifique. La formulation finale adoptée est d'utiliser le mélange de Co-WC avec un taux de charge égal à 38%. Cela peut conduire à réduire la viscosité de mélange et améliorer le taux de remplissage des cavités et la qualité de surface des répliques.

Pour évaluer la qualité de la réplique par estampage plus finement, les profils topographiques 2D des cavités répliquées ont été mesurés et comparés en utilisant une

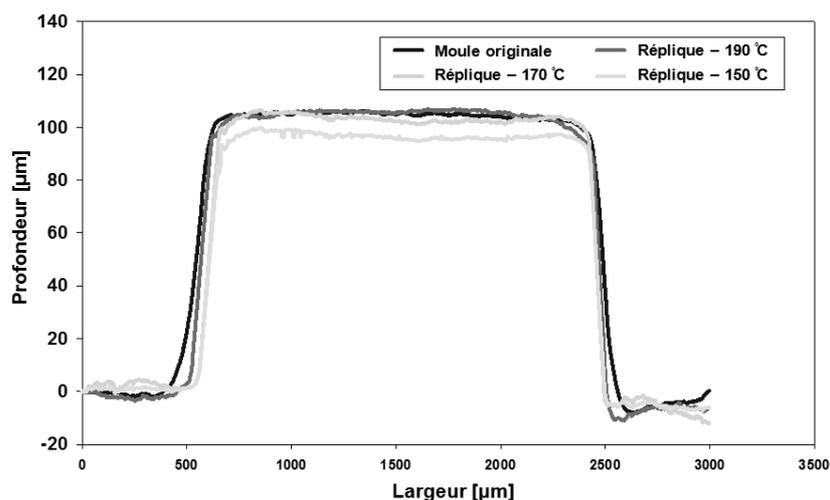
microscopie mécanique à balayage (MMB). Dans la Figure III. 20, les profils topographiques 2D de cavités répliquées à différentes températures avec une force de compression imposée de 400N avec l'outillage du système micro-fluidique en configuration 1 ont été comparés. La section mesurée est montrée dans Figure III. 8b). Il est observé que pour le même effort de compression imposé la profondeur de remplissage de la cavité augmente avec l'augmentation de la température.

### Conclusion:

Par la caractérisation des répliques réalisées par estampage à chaud avec différents nuances de mélanges et à différentes conditions de mise en forme, on peut conclure que l'effort de compression et la température de mise en forme ont une influence importante sur la précision de la réplification finale, ils peuvent déterminer l'exactitude de la qualité de la réplification. On peut aussi obtenir une réplification de précision élevée sans l'utilisation du vide en utilisant la charge et la température adéquate dans le processus d'estampage à chaud.



**Figure III. 19.** Comparaison des mesures topographiques 3D des cavités des répliques (unité:  $\mu\text{m}$ ) répliquées avec les trois nuances par le procédé d'estampage à chaud obtenue avec une température de mise en forme égale à 130 °C et une force de compression de 400 N.



**Figure III. 20.** Comparaison de l'évolution des profils topographiques 2D pour les cavités répliquées avec la nuance de FeNi (taux de charge: 60%) par le procédé d'estampage à chaud obtenues à différentes températures pour l'outillage en configuration 1 dans la direction XX définie figure III. 8b.

### III. 3. 3. Déliantage et densification des inserts de moules

Après le procédé de mise en forme par estampage à chaud, les répliques pour les différentes nuances polymères/poudres ont été obtenues le procédé de métallurgie sera utilisé pour obtenir les inserts de moule final. Dans ce procédé, l'élimination des liants polymériques sera réalisée par déliantage thermique et la densification des poudres sera faite par diffusion à l'état solide sur les répliques. Les équipements utilisés et les protocoles utilisés des étapes de déliantage et de densification seront présentés dans les paragraphes suivants.

#### III. 3. 3. 1. Présentation des équipements de déliantage et de densification

Dans ces travaux, deux équipements ont été utilisés respectivement pour le procédé de déliantage et de densification, Figure III. 21. Une étuve de laboratoire est utilisée pour le procédé de déliantage thermique qui réalise le chauffage par convection et est équipé d'un ventilateur pour l'homogénéisation de la température. Les caractéristiques de cette étuve sont résumées dans le Tableau III. 3.

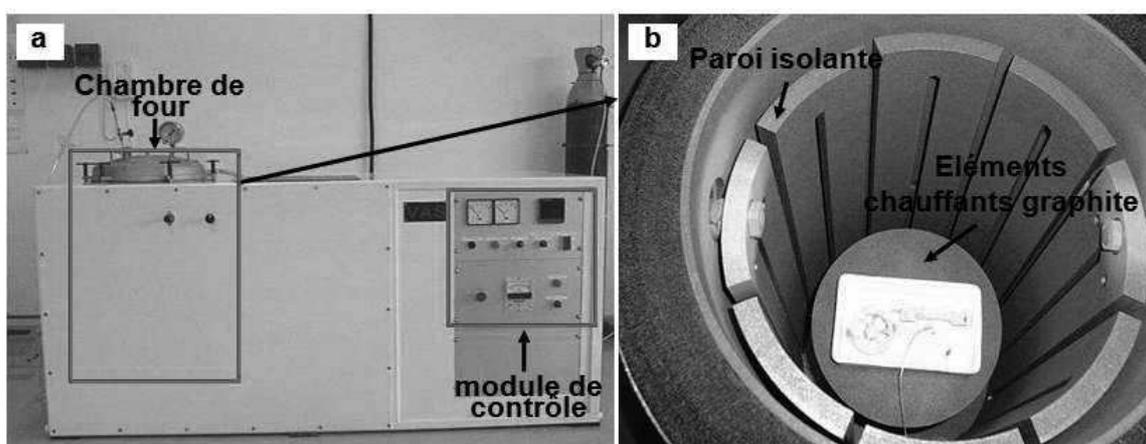


**Figure III. 21.** Etuve de laboratoire utilisé pour déliantage.

**Tableau III. 3.** Caractéristiques principales de l'étuve de laboratoire.

<b>Température maximale</b>	300 °C
<b>Volume maximale</b>	27 L
<b>Gaz de la Circulation</b>	Air/Argon
<b>Débit maximal de gaz</b>	200 cm <sup>3</sup> /min
<b>Précision de la température</b>	±0,2 °C

Pour le procédé de densification, un four de laboratoire est utilisé pour réaliser la densification des poudres, Figure III. 22. Il possède une température maximale de densification égale à 1850 °C et est équipé d'un élément chauffant en graphite. Par ailleurs, il peut offrir une atmosphère de frittage sous vide primaire et secondaire, qui favorise l'élimination de gaz dans les répliques produits et diminue la présence des défauts produit par l'expansion du gaz dans les pores à l'intérieur de réplique lorsque le frittage est effectué dans une gamme de température trop élevée [Raw\_1996]. Dans le Tableau III. 4, ses principales caractéristiques sont résumées.

**Figure III. 22.** Four utilisé pour l'étape de densification (a) et vue de la chambre du four (b).**Tableau III. 4.** Caractéristiques principales du four de densification.

<b>Température maximale</b>	1850 °C
<b>Volume maximale</b>	50 L
<b>Atmosphère</b>	Circulation de gaz : argon, hélium ... Vide primaire 10 <sup>-3</sup> mbar; vide secondaire 10 <sup>-5</sup> mbar
<b>Support des composants</b>	Plaques en céramique
<b>Paroi du four</b>	Graphite

### III. 3. 3. 2. Cycles de déliantage et de densification utilisés

Pour les procédés de répliation utilisant le mélange (polymère/poudres), après la mise en forme, le procédé de la métallurgie des poudres est nécessaire. Les cycles de déliantage et de densification deviennent des choix importants pour obtenir des composants sans défauts [Ost\_1989, Ger\_1996]. Un cycle approprié permet de conserver la forme avec un retrait isotrope et d'obtenir un maximum de densité afin d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques et physiques des composants après les deux étapes de déliantage et densification. Dans cette partie, les deux procédés et leurs cinétiques concernés seront présentés.

#### 1) Présentation de l'étape de déliantage thermique

Pour l'élimination des liants de la réplique, il existe quatre méthodes principales de déliantage: déliantage thermique, déliantage catalytique, déliantage par solvants et déliantage supercritique [Tru\_1997, Kru\_1993, Yan\_2003, Che\_2013, Oma\_2003, Bor\_2002, Cha\_1995] en fonction des différents systèmes des liants employés. Dans cette thèse, le système des liants utilisé est un système multi-ingrédients thermoplastiques à base de cire (PP/PW/SA) par conséquent le procédé de déliantage thermique est retenu. C'est une méthode populaire pour éliminer les liants polymériques des répliques par décomposition thermique, Figure III. 23.

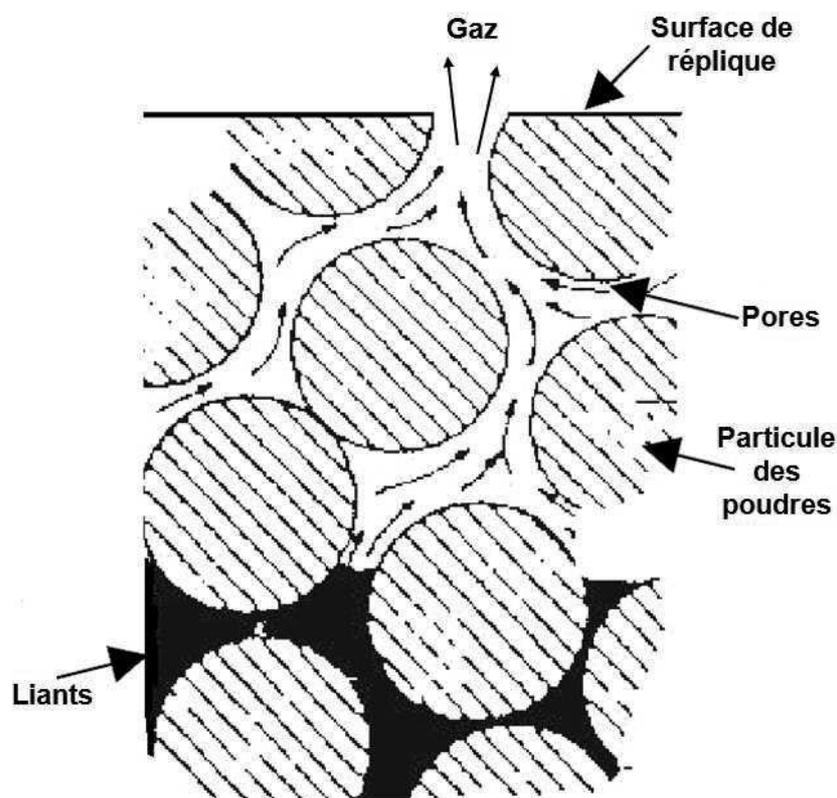
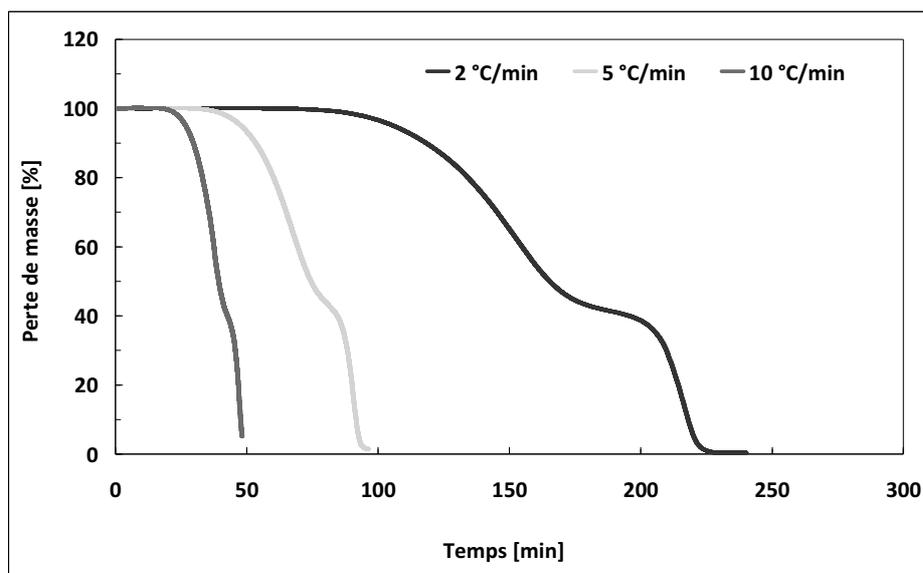


Figure III. 23. Schéma d'élimination des liants lors de l'étape de déliantage thermique.

Au cours de l'étape de déliantage thermique, les liants ayant la masse moléculaire la plus basse sont généralement décomposés par l'évaporation d'où l'effet d'accélérateur à basse température. La force capillaire déplace les liants liquides du centre du composant vers la surface extérieure où l'évaporation se produit. Lorsque les liants ayant la masse moléculaire la plus basse sont éliminés, la décomposition des liants ayant la masse moléculaire supérieure et plus élevée se produira à une température supérieure, la chaîne moléculaire est ainsi décomposée en des ingrédients ayant une masse moléculaire plus basse et sont ensuite éliminée [Thi\_2001]. En raison de l'élimination des liants, des pores sont produits entre les particules de poudres.

Dans nos travaux, pour déterminer le cycle cinétique de déliantage, le système des liants avec la formulation (PP/PW/SA: 40/55/5) a été testé avec l'analyseur thermogravimétrie à différentes cinétiques sous balayage d'argon. Les résultats des tests ATG sont récapitulés à la Figure III. 24, il est observé que les liants polymériques sont tous éliminés à une température au delà de 500 °C (voir Figure II. 10), ceux-ci quelque soit vitesse de chauffage imposée; par conséquent, la température finale de déliantage a été déterminée. Par ailleurs, considérant que les liants ayant la masse moléculaire la plus basse se décomposent avant ceux ayant la masse moléculaire élevée, le procédé de déliantage est divisé en deux étapes: de la température ambiante à 300°C et de 300 à 500 °C (la décomposition du PP commence à environ 340°C).

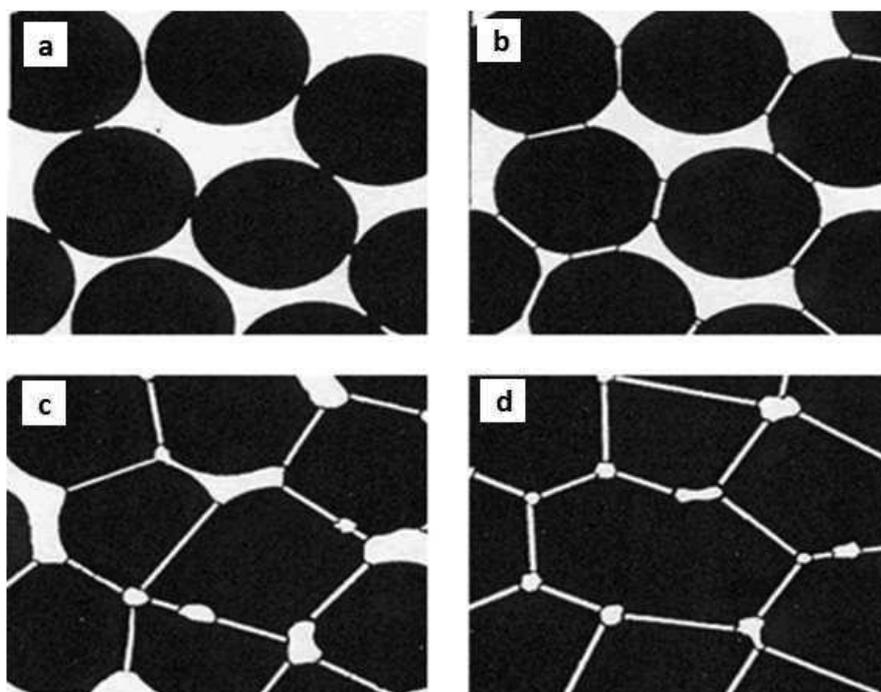
La Figure III. 24 illustre la variation de masse en fonction du temps pour différents vitesses de chauffage obtenue sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA : 40/55/5). Une augmentation de la cinétique de chauffage provoque une accélération des phénomènes. Les données obtenues fournissent des informations très précieuses pour les cycles de déliantage.



**Figure III. 24.** Effet de la cinétique de la vitesse sur les courbes d'évolution de masse en fonction du temps sur une formulation mélangé de liants (PP/PW/SA: 40/55/5).

## 2) Présentation de l'étape de densification

Après l'étape de déliantage thermique, les liants polymériques sont tous éliminés. Avec l'augmentation de la température, les poudres métalliques restantes seront densifiées. En général, les procédés de densification peuvent être divisés en deux types: densification en phase solide ou en phase liquide. La densification à l'état solide se produit lorsque les poudres sont densifiées entièrement dans un état solide à la température finale de densification, tandis que la densification en phase liquide se produit lorsqu'une phase liquide est présente dans les nuances de poudres [Ber\_2008, Cor\_2000]. En plus de ces deux types de densification, il existe encore des autres méthodes, comme le frittage en phase liquide transitoire, frittage flash et frittage à micro-ondes etc [Alm\_2005, Cor\_2001, Ste\_2013, Yad\_2003, Bao\_2013, Ver\_2003]. Dans cette thèse, le frittage à l'état solide a été utilisé. Figure III. 25 est le schéma du procédé de densification. Elle montre clairement l'évolution des particules de poudres pendant l'étape de densification: (a) Poudres libres (Début de la production de la liaison). (b) Phase initiale (Retrait de volume des pores). (c) Phase intermédiaire (Formation des joints de grains sur leurs contacts). (d) Phase finale (Pores deviennent plus lisses) [Guz\_2004].

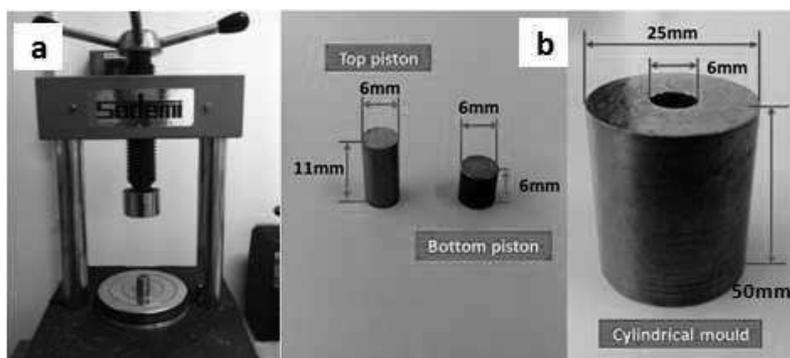


**Figure III. 25.** Schéma de l'étape de densification en phase solide.

## 3) Optimisation des étapes de déliantage et de frittage

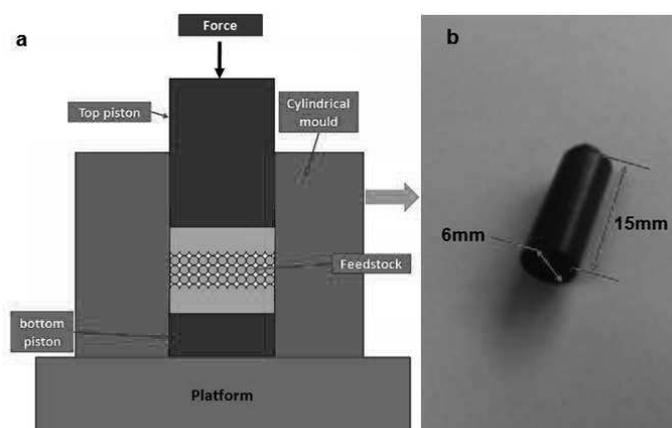
Dans le procédé de déliantage et de densification, la qualité de composant final dépend fortement de leurs cycles cinétiques. Parmi les paramètres du procédé, la vitesse de chauffage est un facteur très important, parce que la qualité des composants obtenus est sensible à la vitesse de chauffage. Par conséquent, une étude de la vitesse de chauffage pour les deux étapes a été effectuée pour optimiser les cycles de déliantage et de densification.

Avant de commencer l'optimisation de cycle de déliantage et de densification, des composants cylindriques ont été réalisés par compactage à froid à l'aide d'une presse de compactage manuelle élaborés avec les mêmes nuances de mélanges métalliques (PP/PW/SA: 40/55/5 + Poudres (60%)) obtenues après granulation et tamisage, Figure III. 26a.



**Figure III. 26.** Présentation de l'équipement de compactage (a) et de l'outillage employé (b).

Dans le procédé de compactage à froid, premièrement, l'outillage sera rempli par les particules de mélange et fermé par deux pistons métalliques aux deux extrémités, Figure III. 26b. Le moule ainsi rempli sera mis sur le plateau de l'équipement de compactage et sous l'effet de la force de compression les particules seront combinées et un composant cylindrique possédant une longueur égale à 15mm et un diamètre égal à 6mm est obtenu, Figure III. 27.



**Figure III. 27.** Schéma du procédé de compactage à froid (a) et composant cylindrique obtenu (b).

Après l'étape de compactage à froid, les composants obtenus seront déliantés et densifiés. Selon les études de déliantage et de densification précédentes, les cycles de déliantage et de densification utilisés sont composés de trois sous phases:

- Phase 1 (de 25°C à 300°C): la plupart des liants (SA et PW) sera éliminé,
- Phase 2 (de 300°C à 500°C): le reste des liants (PP) sera éliminé.

- Phase 3 (de 500°C à 1360°C): les microparticules métalliques seront combinées et les grains métalliques se produisent.

Dans les cycles de déliantage et de densification, Figure III. 28, la vitesse de chauffage de chaque sous phase est l'un des facteurs principaux de ces étapes: une vitesse trop rapide va provoquer la déformation de composant, des distorsions géométriques et l'absence apparente de fissures; une vitesse trop lente va allonger la durée du procédé et augmente le coût de fabrication et diminuer l'efficacité de production. Afin d'étudier l'influence de la vitesse de chauffage pour le cycle de déliantage et de densification, trois vitesses différentes (0,1, 5, 10 °C/min) ont été sélectionnées pour chaque sous phase, les combinaisons des vitesses de chauffage sont montrées au Tableau III. 5.

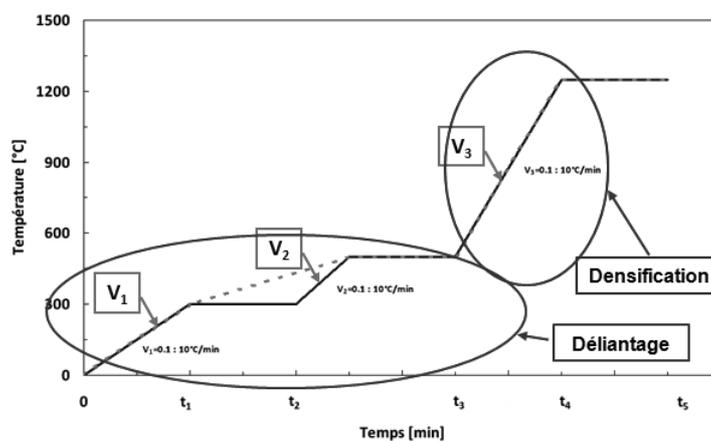


Figure III. 28. Schématique des sous cycles des étapes de déliantage et de densification.

Tableau III. 5. Combinaisons des vitesses des sous cycles des étapes de déliantage et de densification.

1 [°C/min]	2 [°C/min]	3 [°C/min]	4 [°C/min]	5 [°C/min]	6 [°C/min]
V <sub>1</sub> =10	V <sub>1</sub> =10	V <sub>1</sub> =5	V <sub>1</sub> =1	V <sub>1</sub> =0.1	V <sub>1</sub> =0.1
V <sub>2</sub> =10	V <sub>2</sub> =5	V <sub>2</sub> =5	V <sub>2</sub> =10	V <sub>2</sub> =10	V <sub>2</sub> =5
V <sub>3</sub> =10	V <sub>3</sub> =10				

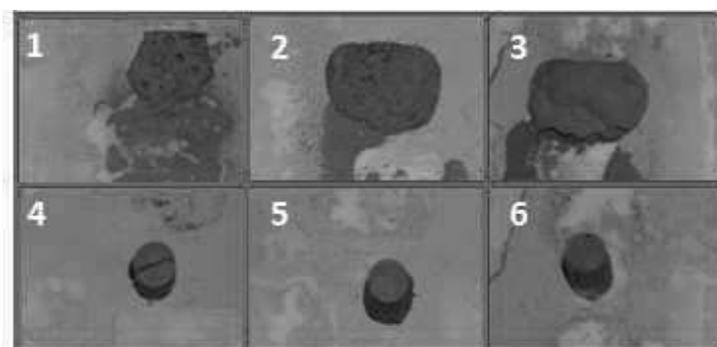


Figure III. 29. Composants densifiés obtenus pour les six cycles testés de déliantage et de densification.

Avec différentes combinaisons de vitesses, six cycles de déliantage et de densification ont été déterminés, le procédé de déliantage et de densification a été effectué avec tous les cycles, les résultats obtenus sont illustré à la Figure III. 29.

On peut trouver que la vitesse de chauffage pour la sous phase 1 est la plus importante qui influent sur le maintien de la forme de composant et au-delà de 0,1 °C/min, c'est difficile d'éviter les défauts, la vitesse de la sous phase 1 doit être bien contrôlé au dessous de cette vitesse. Les vitesses de chauffage des sous phases 2 et 3 ont moins d'influences sur la qualité des composants déliantés et densifiés. Pour des vitesses rapides, quand  $V_2=5$  ou 10 °C/min, il n'existe pas de différence visible sur la qualité final du composant. Avec ces résultats, un cycle optimal de déliantage et de densification a été déterminé; par ailleurs, un ajustement approprié est aussi nécessaire pour les différentes nuances de poudres.

### **III. 3. 4. Caractérisation des inserts de moules densifiés**

Après les procédés de déliantage et de densification, différents inserts d'outillages métalliques finaux ont été obtenus. Pour évaluer la qualité finale des répliques métalliques et étudier l'influence des paramètres procédés pendant le déliantage et la densification, la caractérisation des inserts obtenus a été effectuée par la mesure du retrait géométrique, la mesure de la dureté Vickers, la détermination de la densité relative, la détermination de la qualité de surface et des observations microscopiques de la structure résultante des répliques finales.

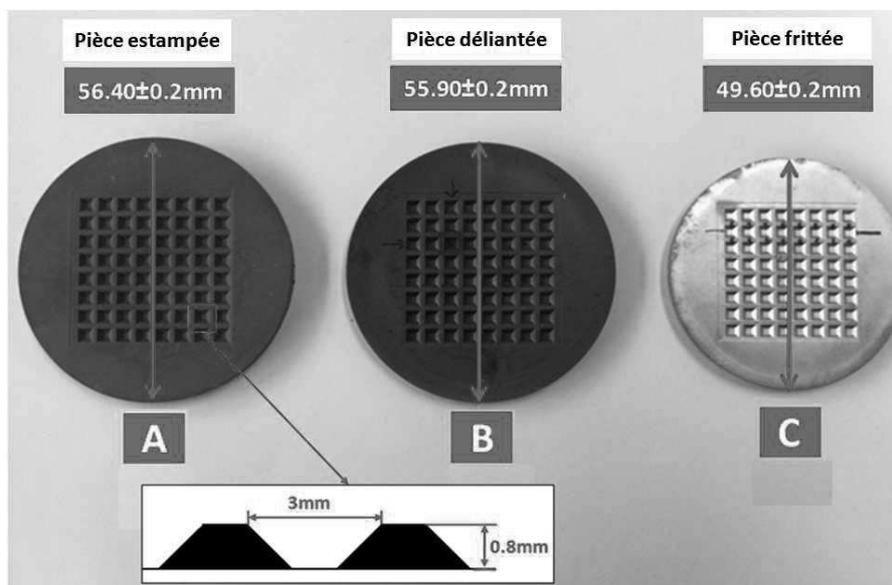
#### **III. 3. 4. 1. Mesure du retrait géométrique**

Au cours des étapes de déliantage thermique et de densification, les répliques estampées vont suivre l'élimination des liants, l'obtention des liaisons entre les particules des poudres métalliques, puis la formation des grains et ainsi la densification conduit à leurs variations dimensionnelles. En général, la variation des dimensions d'une réplique génère un retrait anisotrope de la réplique entre déliantage et la densification.

#### **■ Analyses des répliques micro-structurées avec une série de cavités pyramidale**

La Figure III. 30 montre les photos des répliques micro-structurés avec une série de cavités pyramidales à différentes étapes de procédé. L'analyse de ces photos montre des composants micro-structurés bien répliqués sur l'insert de l'outillage métallique sans défauts quelque soit l'étape du procédé. Par ailleurs, le retrait dimensionnel des répliques après le procédé de densification est important, tandis que la variation dimensionnelle après déliantage est négligeable.

L'évolution des retraits dimensionnels pour les répliques finales pour la nuance d'acier inoxydable 316L est présentée au Tableau III. 6 (toutes les valeurs sont issues de la moyenne de 10 mesures successives).



**Figure III. 30.** Photographies des répliques réalisées avec la nuance d'acier inoxydable 316L après les différentes étapes de la chaîne d'hybridation: (a) composant estampé à 190 ° C, (b) composant délianté obtenu à 500 ° C et (c) composant densification obtenu à 1150 ° C.

Les mesures de la variation de l'épaisseur et du diamètre des répliques métalliques sont obtenues avec un pied à coulisse et conduisent à un retrait de 11 à 15% qui est une valeur typique du procédé MIM. Les pourcentages de retrait de la largeur et de la profondeur des cavités pyramidales sont mesurés avec un profilomètre mécanique et égaux à 14-23%.

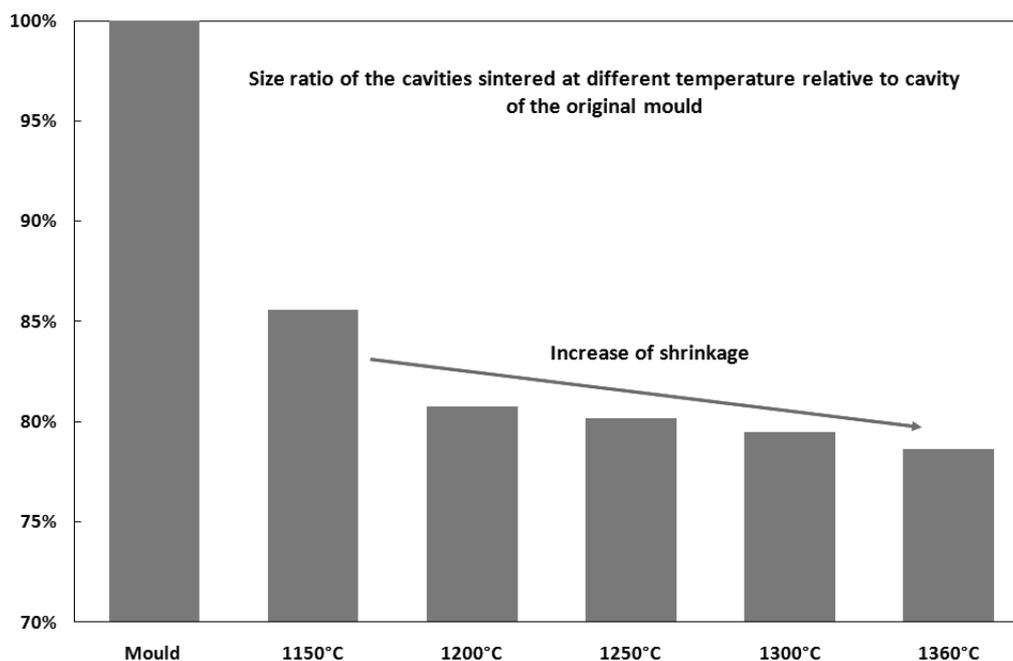
**Tableau III. 6.** Comparaison dimensionnelle entre l'insert estampé et densifié obtenu pour la nuance de d'acier inoxydable 316L et une température finale de densification de 1200°C (taux de charge: 62%, d50=3.4 µm).

Dimension de l'insert estampé (mm)				Dimension de l'insert délianté et densifié (mm)			
Diamètre	Epaisseur	Cavité pyramidale		Diamètre	Epaisseur	Cavité pyramidale	
		Largeur	Hauteur			Largeur	Hauteur
57±0.2	4±0.1	3±0.01	0.8±0.01	46.7±0.2	3.2±0.1	2.4±0.01	0.6±0.01

Pour étudier, l'influence du taux de charge en poudres et la température finale de densification, ainsi que la nuance de particules de poudres métalliques au retrait dimensionnel de répliques densifiés, la microscopie mécanique à balayage (MMB) a été utilisée pour obtenir des profils 2D des cavités des répliques (toutes les mesures ont été répétées 4 fois sur 5 cavités aléatoires et les résultats sont des valeurs moyennes).

**Influence du taux de charge en poudres:** Les profils 2D des répliques pour la nuance d'acier inoxydable 316L poudres possédant des taux de charge volumique en poudres de 56% à 64%, densifiées à 1150 °C, ont été mesurées et comparées. On constate que le retrait des cavités des répliques densifiées est dans la gamme de 15% à 22% et que le profil de la cavité des répliques élaborés avec la charge de 56% conduit au retrait le plus grand et que celui de 64% conduit au retrait le plus faible. A partir des ces résultats, on peut conclure que le retrait des répliques diminue avec l'augmentation du taux de charge volumique en poudre.

**Influence de la température finale de densification:** Par ailleurs, afin d'étudier l'effet de la température finale de densification sur la variation dimensionnelle des répliques, les profils 2D des répliques pour la nuance d'acier inoxydable 316L avec le même taux de charge de 60%, densifiées à différentes températures finale de densification dans la plage de 1150 °C à 1360 °C, ont été également mesurées et comparées. Sur la Figure III. 31, on constate que la taille des répliques densifiées par rapport à la cavité de l'insert de l'outillage diminue avec l'augmentation de la température de densification, ce qui signifie que la température finale de densification plus élevée augmente la densité finale et le retrait des répliques.

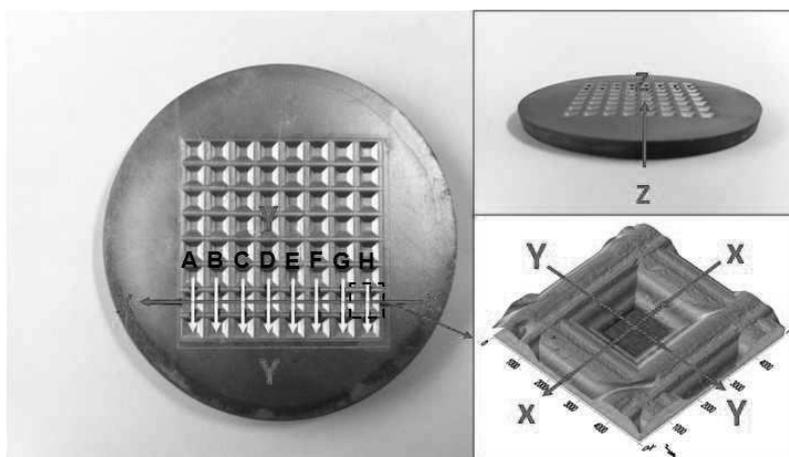


**Figure III. 31.** Evolution dimensionnelle du retrait des cavités pyramidales des répliques métalliques élaborées avec 62% de volume de poudres d'acier inoxydable de 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ), densifiées à différentes températures de 1150 à 1360°C.

**Influence de la taille des particules:** La même méthode a été également utilisée pour étudier l'influence de la granulométrie et de la morphologie des poudres sur le contrôle dimensionnel des répliques densifiées, où les mesures des différents profils 2D des répliques densifiées à 1250 °C avec les mélanges de différentes nuances de poudres métalliques possédant le même taux de charge volumique en poudre égal à 58% ont été comparés.

La réplique de la nuance de FeNi8%, possédant une forme des particules irrégulières et une taille moyenne des particules de 5  $\mu\text{m}$ , a subi un retrait de 20 à 22% supérieure à la nuance de celle de l'acier inoxydable 316L, particules sphériques de 3,5  $\mu\text{m}$ , a conduit à un retrait de 18 à 20%. La réplique de l'acier inoxydable 316L (particules sphériques de taille de 16  $\mu\text{m}$ ) a le retrait le plus petit de 15 à 17%. Par conséquent, une conclusion peut être obtenue: avec les mêmes conditions de procédé, les particules de poudres plus fine et possédant une granulométrie plus fine et une forme irrégulière conduisent au retrait le plus important sur la réplique densifiée.

Pour le procédé MIM, le retrait uniforme est une information importante pour évaluer la qualité de répliques après les étapes de déliantage et de densification. Afin d'étudier l'homogénéité le retrait dimensionnel des répliques finales, le retrait des répliques densifiés à 1200 °C de la nuance de poudre d'acier inoxydable 316L (3,5  $\mu\text{m}$ ) avec un taux de charge de 60% ont été mesurées et comparées dans différentes directions à l'aide de la microscopie mécanique à balayage (MMB), Figure III. 32.



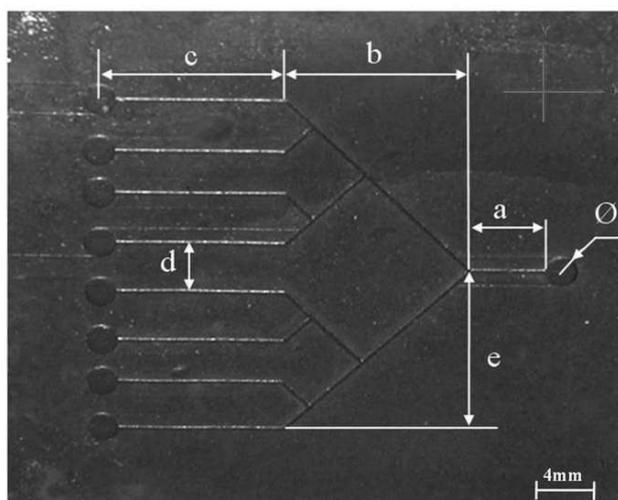
**Figure III. 32.** Répliques métalliques obtenues avec la nuance d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) avec le taux de charge en poudre égal à 60% et définition des directions et des points de mesure.

L'analyse des résultats montrent que les profils 2D de chaque cavité dans les deux directions sont sensiblement identiques ce qui signifie que le retrait de la réplique est uniforme dans directions X-X et Y-Y après le procédé. L'évolution du retrait mesuré est dans la plage de 15 à 20%. Le retrait a également été mesuré dans le sens de l'épaisseur (Z-Z), mais il est dans la gamme de 20 à 25%. Les résultats indiquent que les étapes de déliantage et de densification génèrent un retrait isotrope dans la direction radiale. Un retrait anisotrope dans le sens radial et le sens axial pour répliques finales densifiées.

#### ■ Analyses des répliques micro-structurées avec les systèmes micro-fluidiques

Pour les répliques métalliques micro-structurées avec les systèmes micro-fluidiques, les mêmes méthodes d'études ont été utilisées. Les analyses de la variation dimensionnelle ont été effectuées sur des répliques densifiées pour les trois nuances de mélanges possédant différents taux de charge solide en poudres: de 60 à 64% pour l'acier inoxydable 316L, de 40

à 44% pour le Co-WC et de 56 à 60% pour le Fe-Ni, respectivement. Concernant la structure micro-fluidique, différentes positions de mesure sur la réplique densifiée du système micro-fluidique ont été définies pour réaliser les mesures, Figure III. 33.



**Figure III. 33.** Définition des positions de mesure sur le système micro-fluidique pour les répliques finales densifiées.

Avec l'aide de la microscopie mécanique à balayage (MMB), les répliques élaborées avec les différentes nuances de poudres et possédant différents taux de charge en poudres ont été caractérisées. Les résultats sont donnés dans le Tableau III. 7. Par rapport à l'insert du wafer en silicium, la variation dimensionnelle après les étapes de déliantage et de densification est plus importante. Les retraits dans la longueur et la largeur des répliques micro-structurées ont montrés des tendances similaires. Par exemple, dans les répliques de Co-WC, les valeurs de retrait sont égales à environ 21 et 24%. Toutefois, il est aussi trouvé que la largeur et la hauteur des répliques métalliques finales diminuent graduellement avec l'augmentation de la température finale de densification quelque soit la nuance de poudre.

**Tableau III. 7.** Résultat du contrôle dimensionnel du wafer en silicium et les répliques métalliques densifiées mesurées sur les différentes positions de mesure.

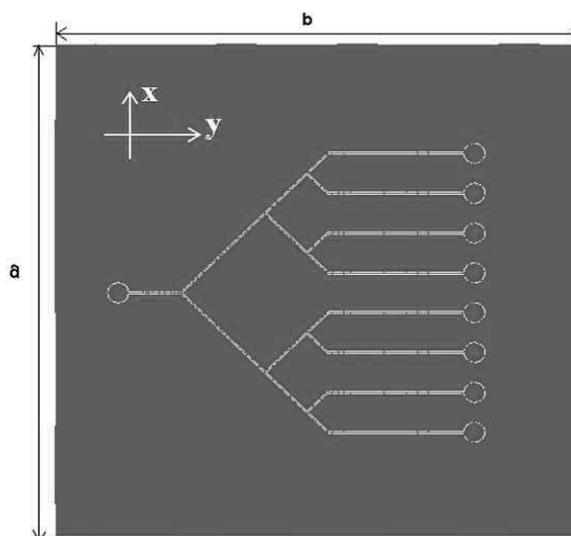
Position de mesure [mm]	Wafer silicium original	Répliques micro-fluidiques densifiées							
		Acier inoxydable 316L 1250 °C-10 °C/min			Fe-Ni 8% 1200 °C-10 °C/min			Co-WC 1000 °C-10 °C/min	
		60 %	62 %	64 %	56 %	58 %	60 %	38 %	40 %
∅	2	1.60±0.01	1.66±0.01	1.72±0.01	1.56±0.01	1.64±0.01	1.68±0.01	1.52±0.1	1.56±0.1
a	6	4.92±0.01	5.04±0.01	5.16±0.01	4.74±0.01	4.98±0.01	5.04±0.01	4.56±0.1	4.74±0.1
b	14	11.34±0.01	11.48±0.01	11.90±0.01	10.92±0.01	11.34±0.01	11.90±0.01	10.78±0.1	11.06±0.1
c	14	11.10±0.02	11.62±0.02	12.32±0.02	10.78±0.02	11.48±0.02	11.76±0.02	10.78±0.2	11.20±0.2
d	4	3.24±0.01	3.36±0.01	3.48±0.01	3.12±0.01	3.28±0.01	3.40±0.01	3.04±0.1	3.16±0.1
e	14	11.48±0.02	11.62±0.02	12.18±0.02	11.06±0.02	11.34±0.02	11.76±0.0 2	10.50±0.2	10.92±0.2

Dans notre application, l'étape de densification est réalisée en phase solide, la température de densification pour la nuance de Co-WC est limitée à des températures comprises entre 900 et 1050 °C par opposition à l'étape de densification réalisée en phase liquide à une température plus élevée pour cette nuance. En général, cette température est au delà de 1280 °C, à laquelle elle est favorable pour réduire la taille des pores, améliorer la dureté et la densité et faire évoluer la microstructure et la taille de grain [Sun\_2003, Siv\_2007, Cho\_2010]. La présence de cette phase provoque une déformation des structures micro-fluidiques et sa disparition lorsque la température augmente. Les résultats montrent que l'apparition de la phase liquide partielle est étroitement associée à l'élaboration d'une forme géométrique déformée. Considérant que le retrait après densification est le plus important des deux étapes et que celui de déliantage est négligeable comparé à celui de densification, l'étude des paramètres de procédé pendant l'étape de densification est très importante et significative. Cette étude a été réalisée après avoir optimisé les cinétiques de déliantage. Pour étudier l'influence de la cinétique de densification sur la variation dimensionnelle des répliques densifiées, la longueur et la largeur des répliques densifiées obtenues pour différentes cinétiques ont été mesurées, Figure III. 34. Les résultats des mesures dimensionnelles en fonction des 3 nuances de poudres, de différents taux de charge et de différentes cinétiques sont illustrés dans Tableau III. 8.

**Tableau III. 8.** Evolution du retrait dimensionnel des répliques densifiées dans la direction y-y obtenus pour différentes cinétiques et différents taux de charge en poudres.

	Taux de charge en poudre								
	Acier inoxydable 316L			Fe-Ni 8%			Co-WC		
	60 %	62 %	64 %	56 %	58 %	60 %	38 %	40 %	42 %
<b>Température finale de densification</b>	1250 °C			1200 °C			1000 °C		
<b>Vitesse de chauffage [°C/min]</b>	<b>Retraits mesurés [%]</b>								
<b>5</b>	10.1	9.7	9.7	10.9	10.7	10.5	14.1	13.5	13.1
<b>10</b>	9.9	9.6	9.8	11.2	10.7	10.6	14.3	13.7	13.2
<b>15</b>	9.6	9.9	9.7	11.3	10.8	10.7	14.2	13.7	13.1

Il est observé que le cycle de densification réalisé avec la vitesse de chauffage de 15 °C/min a une tendance de générer le retrait maximum dans la direction Y-Y, qui sont respectivement égaux à 9,7%, 10,7% et 13,1% correspondant aux nuances d'acier inoxydable (64%), de FeNi8% (60%) et de Co-WC (40%).



**Figure III. 34.** Vue de dessus de la réplique micro-fluidique.

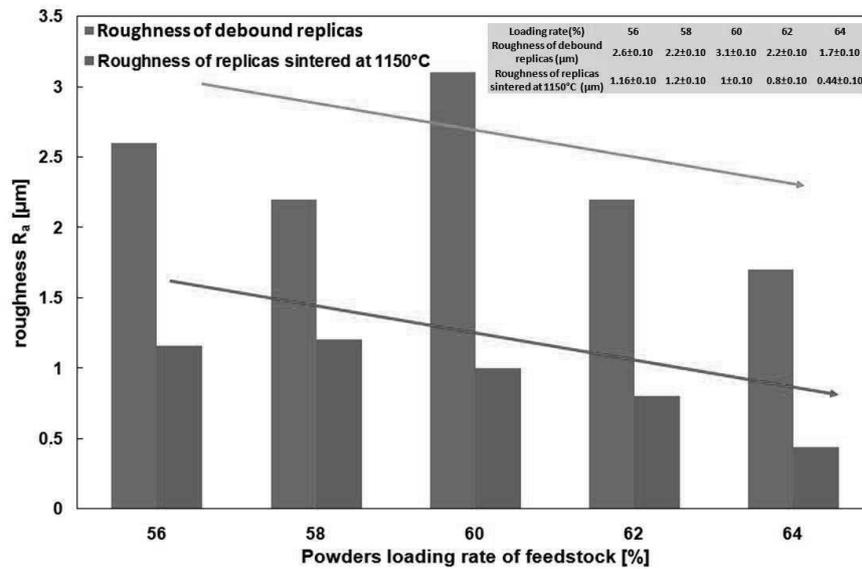
Dans cette partie, les principaux paramètres affectant la variation dimensionnelle de réplique métallique finale ont été étudiés et ceux-ci incluent le taux de charge solide, la nuance de poudres, la température finale de frittage, la vitesse de chauffage et la morphologie des particules; par ailleurs, d'autres facteurs pourraient être pris dans l'étude, comme les ingrédients des liants et leurs proportions, les procédés et protocoles de mélangeage, la conception de l'outillage et les paramètres de mise en forme, le comportement rhéologique des mélanges chargés et les paramètres énergétiques et environnementaux. Parmi tous ces facteurs étudiés, les plus sensibles sont le taux de charge solide en poudres et la conception de l'outillage [Loh\_1996].

### III. 3. 4. 2. Détermination de la qualité des surfaces obtenues

Pour déterminer la qualité des surfaces des répliques obtenues après déliantage et densification, des mesures de rugosité ont été effectuées sur le fond des cavités répliquées à partir de différentes nuances de poudres métalliques avec différents taux de charge et pour différentes températures finale de densification (toutes les mesures ont été répétées 4 fois à 5 par cavité et de manière aléatoire). Par comparaison des valeurs moyennes mesurées, on constate que:

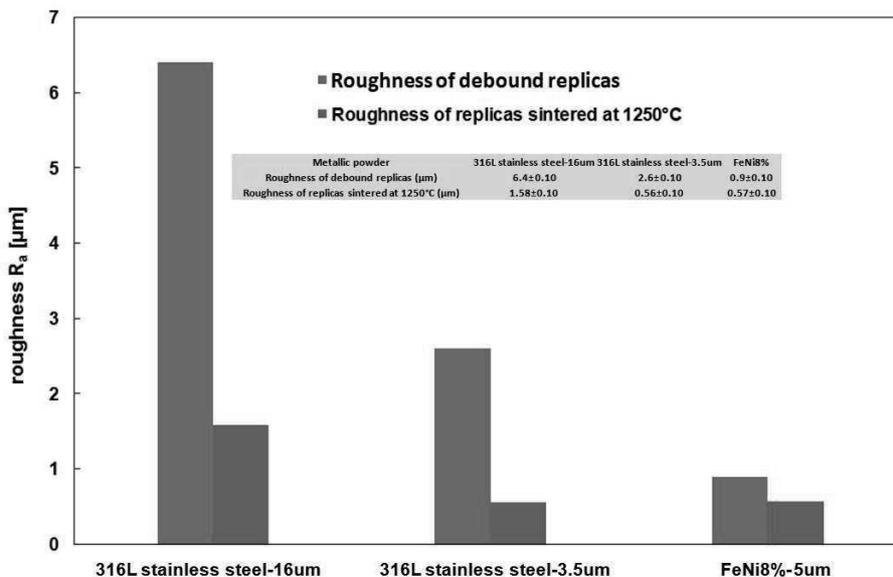
- 1) la rugosité de la surface des répliques après déliantage est supérieure que celle après densification, la densification des particules de poudre permet de diminuer les pores produits pendant le déliantage et améliorer la qualité de la surface des répliques;
- 2) à la même température finale de densification, la rugosité de la surface de répliques densifiées diminue avec l'augmentation du taux de charge en poudre, Figure III. 35. Un taux de charge plus élevé en poudre signifie que la distribution des poudres est plus dense dans la

réplique qui permet de réduire l'espace entre les particules et améliore la capacité de densification des poudres métalliques;



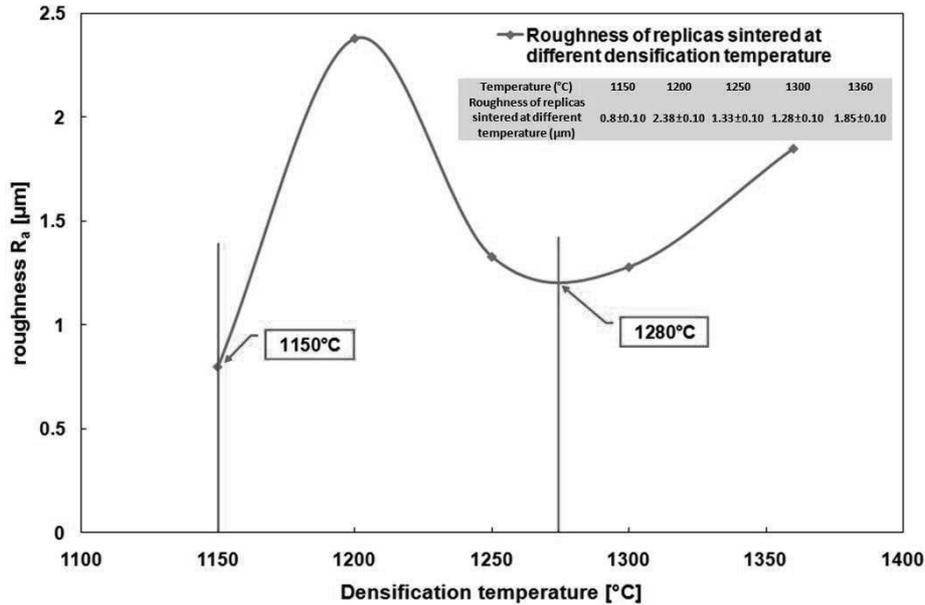
**Figure III. 35.** Evolution de la rugosité  $R_a$  en fonction du taux de charge pour la nuance de poudre d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) pour les répliques déliantées à  $230^\circ\text{C}$  et densifiées à  $1150^\circ\text{C}$ .

3) pour les répliques élaborées avec le même taux de charge en poudre et densifiées à la même température finale, la rugosité de la surface dépend fortement de la nuance des poudres métalliques, les répliques élaborées avec les poudres les plus fines correspondent aux valeurs de rugosité les plus faibles. Par ailleurs, les répliques obtenues avec les particules de poudre de forme irrégulières (par exemple: FeNi8%) possèdent une rugosité plus faible après déliantage; cependant, la forme irrégulière des particules n'a pas démontré une influence évidente sur la rugosité de répliques après densification, Figure III. 36;

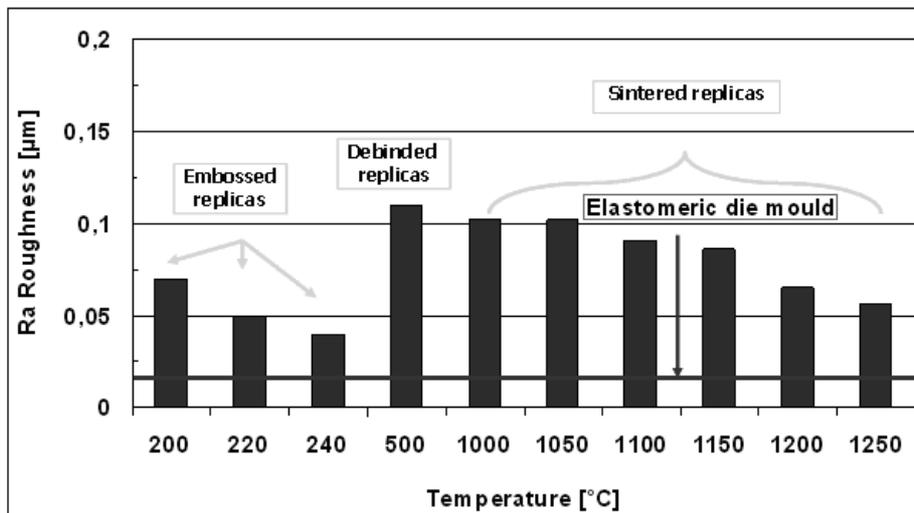


**Figure III. 36.** Evolution de la rugosité  $R_a$  en fonction de la nuance des poudres pour les répliques déliantées à  $230^\circ\text{C}$  et densifiées à  $1250^\circ\text{C}$ .

4) L'évolution de la rugosité de répliques élaborées avec le même type de poudre à taux de charge en poudre identique et densifiées à différentes températures ne montre pas une évolution linéaire avec la température finale de densification. La Figure III. 37 montre que la rugosité la plus faible est obtenue pour une température de densification égale à 1150 ou 1280 °C.



**Figure III. 37.** Evolution de la rugosité  $R_a$  en fonction de la température finale de densification pour les répliques élaborées avec des poudres d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) avec le taux de charge en poudre égal à 62%.



**Figure III. 38.** Evolution de la rugosité de surface ( $R_a$ ) pour les répliques micro-fluidiques en FeNi8% avec le taux de charge égal à 60% obtenue à différentes étapes de procédé de la chaîne d'hybridation.

La Figure III. 38 illustre l'évolution de la rugosité de surface des répliques micro-fluidiques élaborées pour la nuance de FeNi8% pour l'ensemble des étapes de la chaîne

d'hybridation des procédés. Il est observé que la rugosité de surface maximale est égale à environ 0,12µm obtenue à l'issue de l'étape de déliantage qui est beaucoup plus faible que celle des répliques réalisées en utilisant l'outillage obtenu par EDM qui conduit à une rugosité d'environ 2 µm. La qualité de la surface initiale de l'outillage est aussi très importante et influence fortement la qualité finale de surface répliquée.

### III. 3. 4. 3. Mesure de la densité

Dans ces travaux, la densité des répliques densifiées a été mesurée par la méthode d'Archimède. Selon le rapport de la masse de réplique dans l'air et dans l'éthanol pur, la densité hydrostatique peut être calculée par la relation (1):

$$\rho_{hyd} = W_{air} \times 0.7888 / (0.99983 \times (W_{air} - W_{fluid}) - 0.0012) \quad (1)$$

Où  $W_{air}$  et  $W_{fluid}$  sont respectivement le poids d'échantillon dans l'air et dans liquid,  $\rho_{hyd}$  est la densité relative. Les Figure III. 39 et Figure III. 40 illustrent les résultats des densités mesurées pour les répliques densifiées en poudres d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu m$ ) et celles représentent l'évolution de la densité en fonction de la température finale de densification et celle en fonction des taux de charge solide. On constate que la densité des répliques finales (avec le taux de charge de 62%) augmente de 7,52 à 7,67 g/cm<sup>3</sup> lorsque la température finale de densification augmente de 1150 à 1360 °C. La densité maximale des répliques est obtenue à 1360 °C pour une valeur de 97% de la densité théorique de l'acier inoxydable 316L. Il est aussi obtenu que la densité des répliques finales à 1250 °C passe de 7,24 à 7,64 g/cm<sup>3</sup> lorsque le taux de charge solide passe de 56 à 64% avec la densité maximale égale à 96% de la densité théorique.

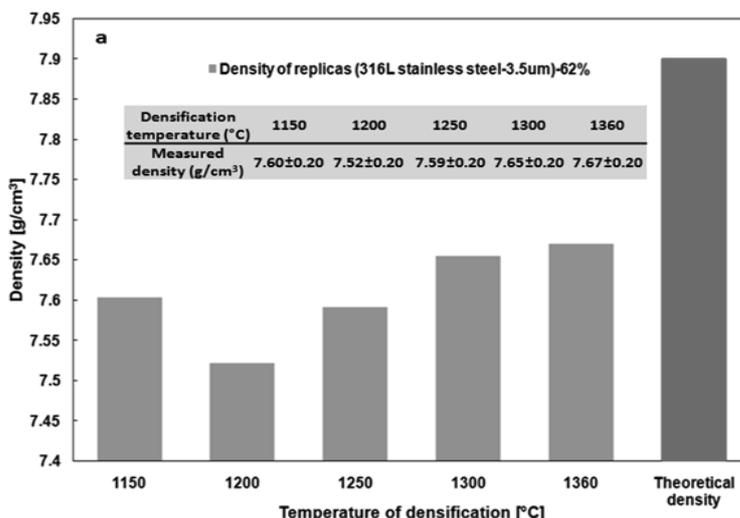
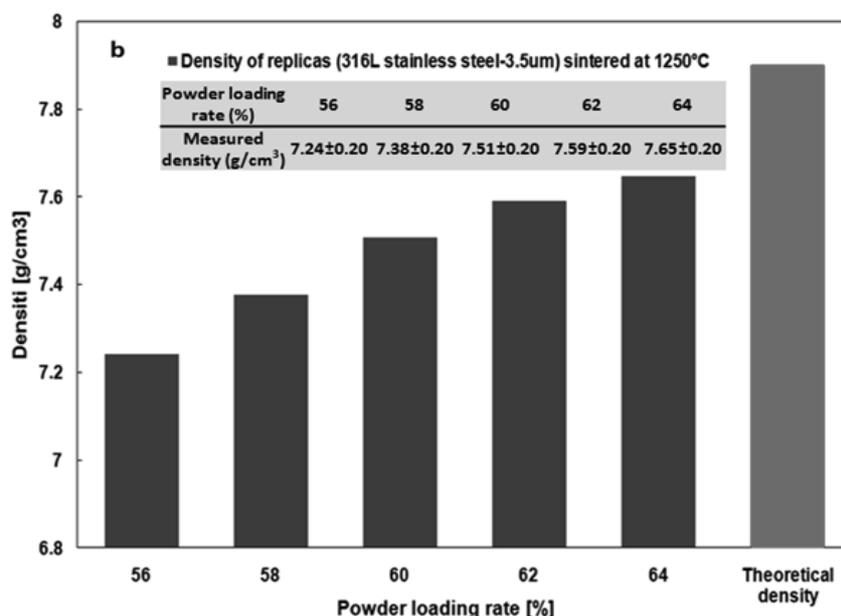
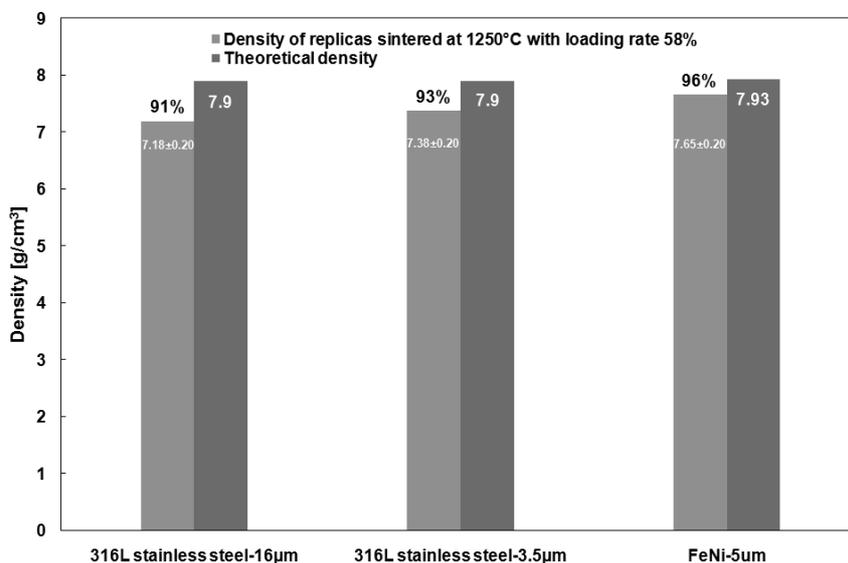


Figure III. 39. Evolution de la densité pour des répliques densifiées en poudres d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu m$ ) avec le taux de charge égal à 62%, densifiées à différentes températures finales de densification.

Avec les résultats obtenus, on peut conclure que l'augmentation du taux de charge en poudre et l'augmentation de la température finale de densification augmentent la densité finale des répliques densifiées.



**Figure III. 40.** Evolution de la densité pour des répliques élaborées en poudres d'acier inoxydable 316L ( $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) densifiées à 1250 °C pour différents taux de charge en poudres variant de 56 à 64%.



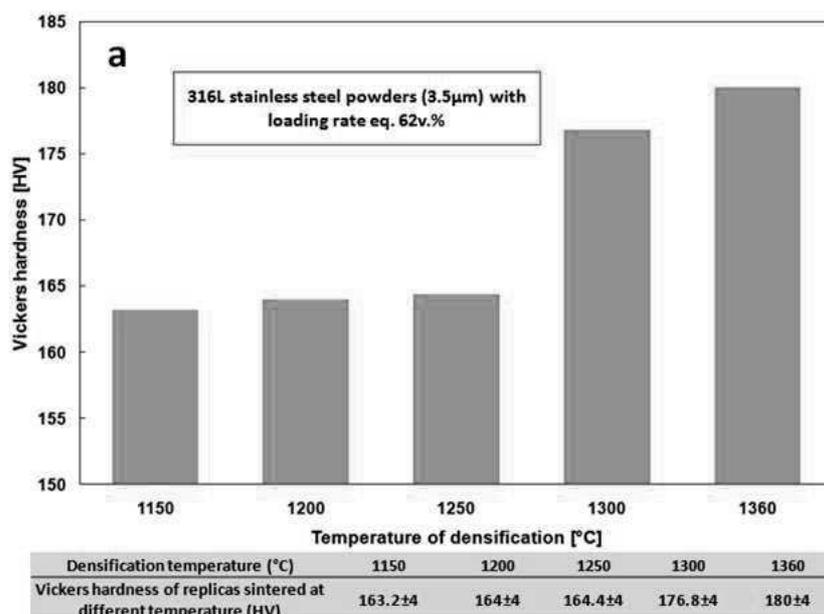
**Figure III. 41.** Comparaison de la densité des répliques obtenues avec différentes nuances de poudres possédant un taux de charge identique (58%) et une température finale de densification 1250 °C.

Les densités mesurées sur les répliques élaborées à partir des nuances de poudre d'acier inoxydable 316L (16µm et 3,5µm) et de FeNi8% (5µm) avec le même taux de charge de poudre de 58% densifiées à 1250 °C sont illustrées dans la Figure III. 41. Les résultats montrent que les répliques obtenues à partir des poudres d'acier inoxydable 316L et de

FeNi8% peuvent atteindre respectivement 91, 93 et 96% de leurs densités théoriques. L'influence de la taille et de la morphologie de poudres a été illustrée: une granulométrie plus fine et de forme irrégulière conduisent à des répliques finales possédant une densité plus élevée au cours de l'étape de densification. Pour les répliques de la nuance de Co-WC avec le taux de charge en poudre égal à 36-42% et une température de densification finale de 900 à 1050 °C conduisent à des densités relatives mesurées au-dessus de 95% de la densité théorique.

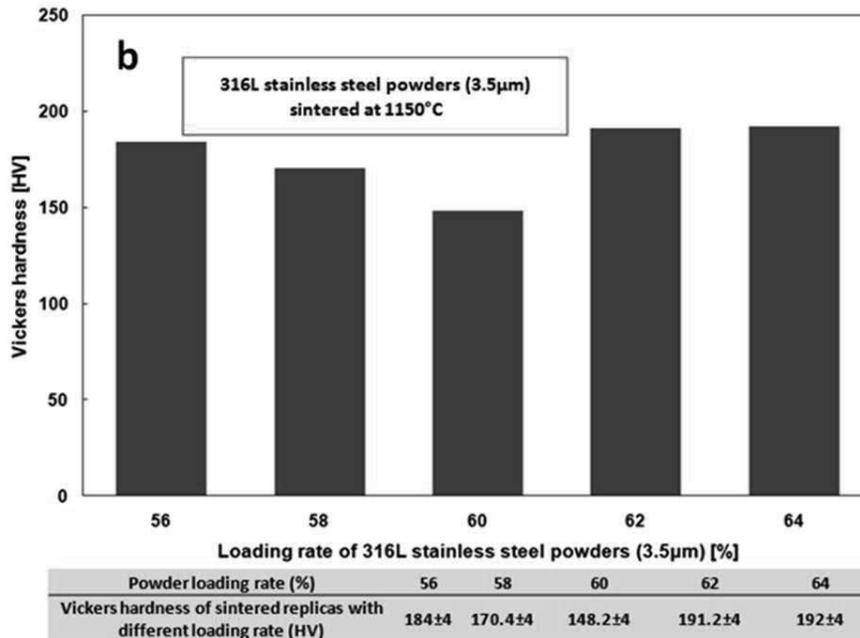
### III. 3. 4. 4. Détermination de la dureté

La dureté est considérée comme un paramètre important pour évaluer les propriétés mécaniques d'un composant métallique. Dans cette étude, toutes les zones de mesure de répliques finales ont été polies en utilisant des pâtes de diamant avec les diamètres de particules égales à respectivement 3 $\mu$ m et 0,1 $\mu$ m à une vitesse de rotation égale à 150 tour/min. Un second polissage a été effectué en utilisant une pâte de diamant avec un diamètre de particules égale à 0,1 $\mu$ m durant environ 20 s. La dureté Vickers a été mesurée sur la zone polie des répliques densifiées avec une charge appliquée de 10 kg pour une durée de maintien de 10 s. Chaque mesure a été réalisée cinq fois pour toutes les répliques, les résultats sont illustrés dans les Figure III. 42-Figure III. 45. La Figure III. 42 illustre l'effet de la température finale de densification sur la dureté Vickers de répliques élaborées en poudres d'acier inoxydable 316 L (3,5 $\mu$ m) avec le taux de charge en poudre égal à 62%. Il est observé que la dureté augmente progressivement de 163 à 180 HV avec l'augmentation de la température finale de densification de 1150 à 1360 °C. On conclut que l'augmentation de la température finale de densification augmente la dureté Vickers de répliques densifiées.



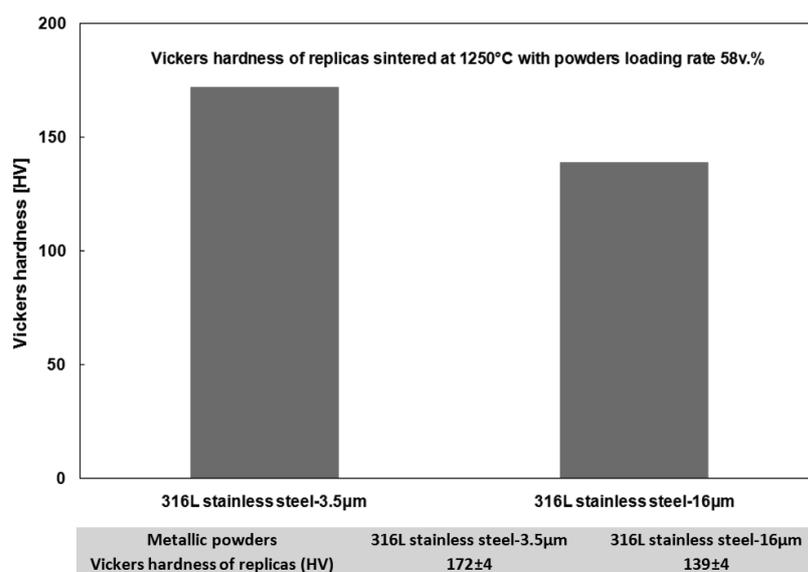
**Figure III. 42.** Evolution de la dureté Vickers des répliques densifiées pour différentes températures finale de densification de 1150 à 1360°C.

La Figure III. 43 illustre l'évolution de la dureté Vickers de répliques densifiées à 1150 °C pour différents taux de charge solide variant de 56 à 64%. On constate que la variation du taux de charge en poudre n'a pas d'influence significative sur la dureté Vickers de répliques densifiées.



**Figure III. 43.** Evolution de la dureté Vickers des répliques métalliques densifiées à 1150 °C pour différents taux de charge en poudres variant de 56 à 64%.

L'influence de la taille de particule sur la dureté de répliques élaborées à partir de poudres d'acier inoxydable 316L pour deux granulométries des poudres employées a été comparée Figure III. 44. Les poudres métalliques les plus fines favorisent l'augmentation de la dureté Vickers des répliques densifiées.



**Figure III. 44.** Comparaison de la dureté Vickers de répliques métalliques élaborées en poudres d'acier inoxydable 316L pour différentes tailles de particules.

Afin d'étudier l'homogénéité de la dureté des répliques densifiées, une seconde campagne de test a été effectuée, pour cela 9 points ont été choisis dans les directions horizontale et verticale sur la zone polie de réplique densifiée, Figure III. 45. Les résultats des mesures de dureté Vickers sont illustrés Figure III. 46 et Figure III. 47.

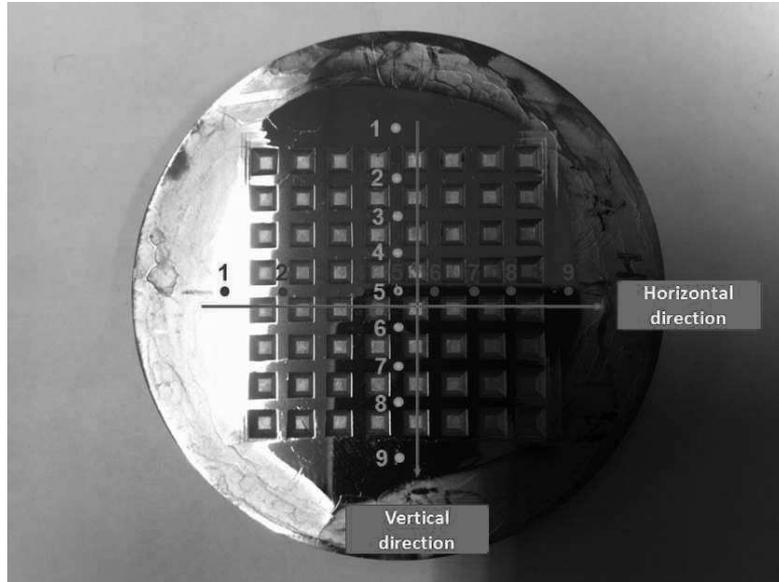


Figure III. 45. Schéma de distribution de la position des points de mesure sélectionnés.

La distribution de la dureté pour les répliques densifiées n'est pas homogène, elle présente une tendance de l'augmentation le long de la direction radiale vers le centre de la réplique.

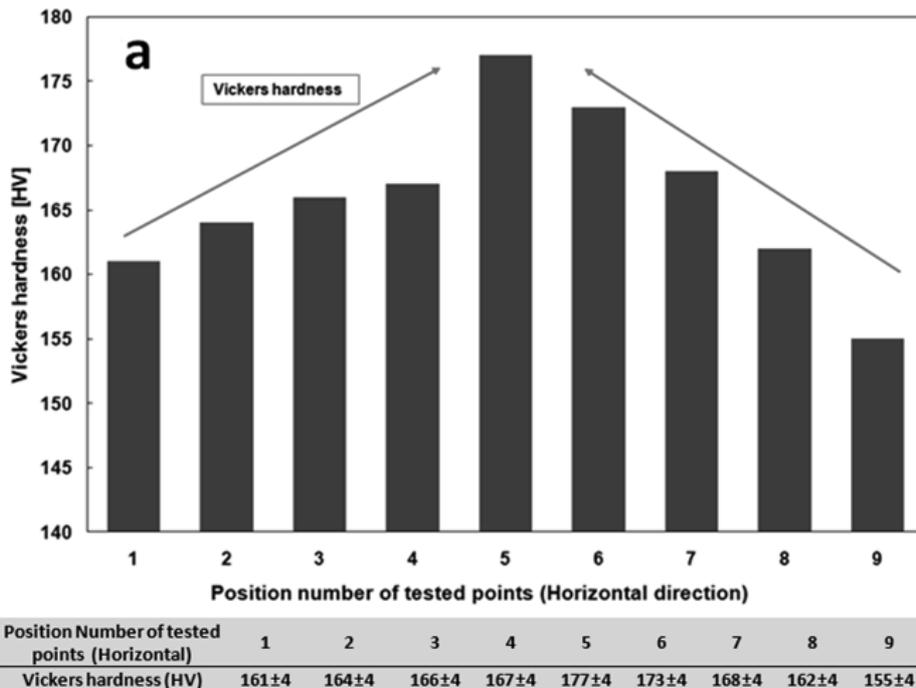


Figure III. 46. Distribution de la dureté Vickers de répliques dans la direction horizontale.

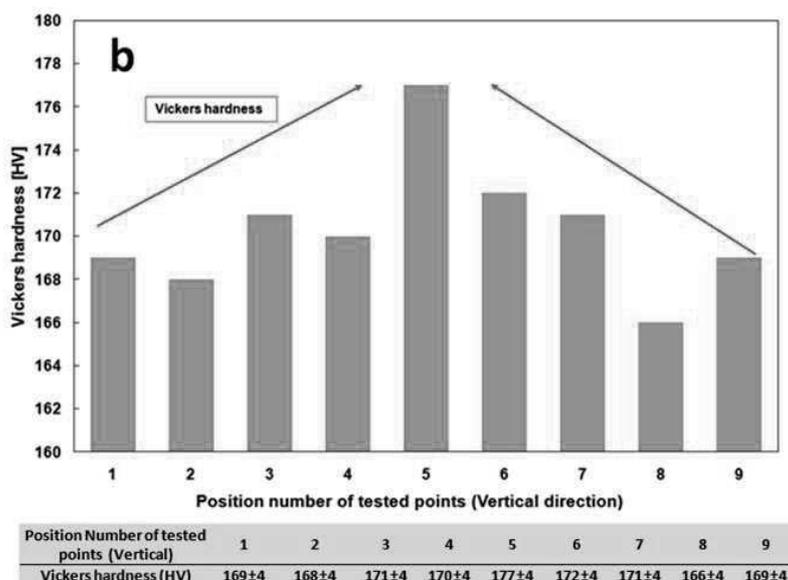


Figure III. 47. Distribution de la dureté Vickers de répliques dans la direction verticale.

### III. 3. 4. 5. Observation microscopique

Pour étudier la microstructure des répliques densifiées finales, la microscopie optique a été utilisée. L'observation a été réalisée sur la section transversale des répliques polies. Les Figure III. 48 et Figure III. 49 montrent l'évolution microscopique de la structure interne des répliques finales élaborées respectivement pour les poudres d'acier inoxydable 316L et de FeNi8% et densifiées à différentes température.

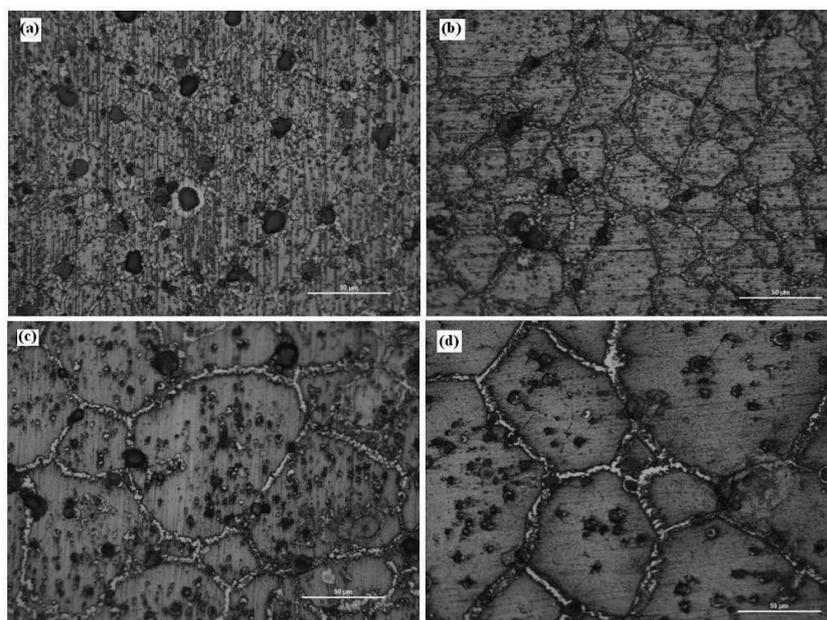
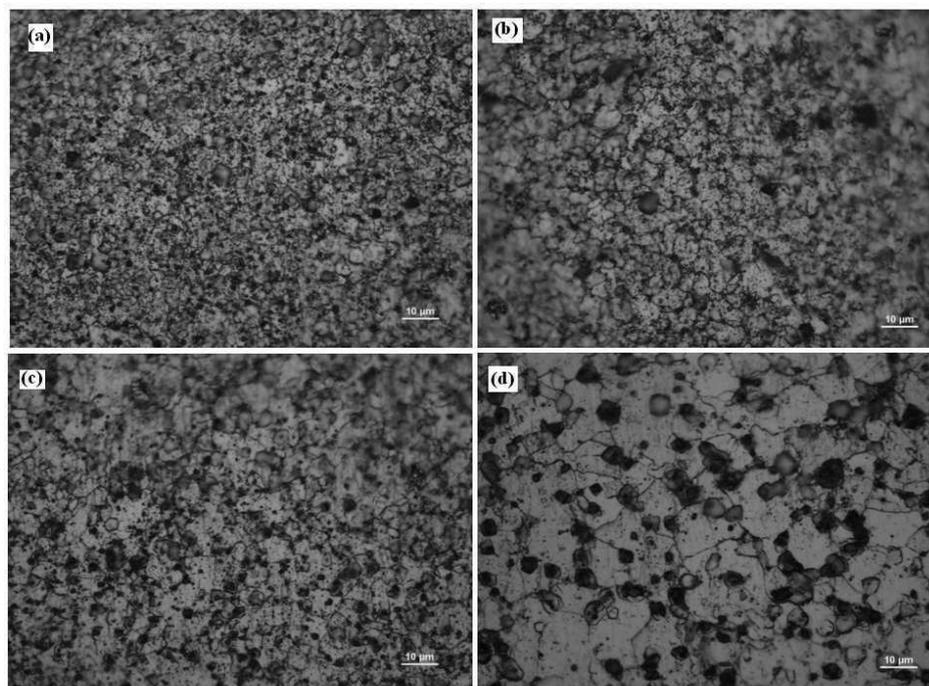


Figure III. 48. Micrographies optiques des répliques densifiées en poudres d'acier inoxydable 316L avec le taux de charge égal à 62% et densifiées à différentes températures: (a) 1150 °C, (b) 1250 °C, (c) 1300 °C et (d) 1360 °C.

Dans Figure III. 48, il est observé que: A la température finale de frittage égale à 1150 °C, des petits grains métalliques sont déjà constitués, une quantité considérable de pores est présent avec la forme irrégulière; ce qui indique que la réplique n'est pas densifiée proprement. Après frittage à la température de 1250 °C, les grains métalliques sont devenus plus grands que ceux à la température de 1150 °C, cependant la taille des pores est devenue plus petite. A une température finale de frittage plus élevée de 1300 °C, les grains métalliques continuent à croître, des pores plus réguliers avec la taille plus petite sont présents, une densification plus élevée est réalisée. A 1360 °C et au-dessus, les microstructures interne de réplique sont devenues plus dense, et moins de pores minuscules ont été trouvés. Les résultats similaires ont été aussi trouvés pour les répliques fabriquées en FeNi8% dans Figure III. 49. Par conséquent, on peut conclure de ces résultats que l'augmentation de la température finale de frittage favorise la densification des poudres métalliques et la diminution des défauts pendant le procédé de frittage solide, cela s'est produit en raison de l'élimination de pores par la diffusion des joints et du volume de grains métalliques à la température plus élevée [Kos\_2005].



**Figure III. 49.** Micrographies optiques des répliques fabriquées en poudres de FeNi8% avec le taux de charge égal à 58% et frittées à différentes températures: (a) 1150 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C et (d) 1300 °C.

### III. 4. Conclusion

Dans ce chapitre, une nouvelle chaîne d'élaboration des inserts d'outillages métalliques a été établie par l'introduction d'une autre étape de mise en forme dans le procédé de moulage par injection de poudres (PIM). Pour cette chaîne, l'étape de mise en forme de

moulage par injection du procédé PIM a été substituée par l'étape d'estampage à chaud. Différents procédés de fabrication ont été ainsi utilisés et hybridés pour réaliser des outillages originaux et micro-structurés pour une nuance spécifique de poudre et après l'étape de densification, la réplique métallique finale est obtenue.

Après les investigations expérimentales et les analyses thermo physiques et mécaniques, la faisabilité de cette chaîne de fabrication a été testée et validée pour les différents mélanges et nuances élaborées par exemple pour les poudres d'acier inoxydable 316L, de Fe-Ni8% et de WC-Co.

Dans ces travaux, différentes méthodes de caractérisation ont été effectuées pour évaluer la qualité de réplique et étudier l'influence des propriétés de poudres et des paramètres de différents procédés. Les principaux résultats obtenus sont:

1) Par comparaison de la qualité des répliques réalisées par différents procédés depuis un outillage en acier ablaté par EDM en passant par l'élaboration d'un outillage souple en élastomère obtenue par hybridation de différentes méthodes de micro-fabrication (par photolithographie, gravure ionique réactive profonde (DRIE) et coulage (casting)), il est montré que la qualité de surface de moule original influence très fortement la qualité de surface de réplique, surtout pour la réplique obtenue après le procédé d'estampage à chaud.

2) Pour le procédé d'estampage à chaud, la température et la pression sont les facteurs principaux influençant la précision de réplique. En effet, l'utilisation d'une température et d'une pression plus élevées conduisent à un meilleur remplissage des microcavités de l'outillage. Lorsque la température de mise en forme est supérieure à la température de fusion de système des liants polymérique, elle montre moins d'influence sur la précision de la réplique. De plus, l'utilisation d'un taux de charge plus faibles en poudres favorise aussi le remplissage de cavité de l'outillage.

3) Dans le procédé de déliantage et de densification, la vitesse de chauffage et la température finale de densification imposent la qualité de la réplique métallique finale obtenue. L'utilisation d'une vitesse de chauffage trop élevée entraîne le fluage et la déformation de la réplique. L'imposition d'une température finale de densification trop faible génère une porosité trop élevée et une densité trop faible de la réplique métallique diminuant les propriétés physiques et mécaniques.

4) La nuance, la morphologie et la granulométrie des poudres employées, ainsi que le taux de charge de poudres choisie influencent directement toutes les étapes de la chaîne d'hybridation développée. Les poudres avec une taille de particule plus petite et un taux de charge plus élevé améliorent le résultat de la qualité de la densification et de la surface final de la réplique obtenue. L'utilisation d'un taux de charge de poudre plus élevé a permis l'obtention de répliques densifiées avec 96% de la densité théorique.

A la fin de la mise en place de la chaîne d'hybridation, les contributions aux développements expérimentaux couplés aux analyses mécaniques et thermo-physiques conduisant à l'obtention d'inserts d'outillages micro-structurés obtenus sans défauts avec les propriétés escomptés.

## Chapitre IV: Micro réplique en continu de dispositifs micro-fluidiques en polymères thermoplastiques

### IV. 1. Introduction

Ces dernières années, parmi les nombreux procédés de micro-réplique des polymères thermoplastiques, l'estampage à chaud s'est imposé comme un procédé de prototypage très efficace pour l'élaboration de composants de tailles micrométriques [Bec\_2000, Hec\_2004]. Ce procédé de réplique est couramment employé pour l'élaboration des microcomposants ou la micro-structuration de grandes surfaces en polymères thermoplastiques [Kaf\_2010, Hec\_2001, Jen\_2012]. Les applications potentielles incluent entre autre les systèmes optiques, la micro fluidique, les bio-puces, les composants micromécaniques [Kas\_2013, Gor\_2011, Cho\_2013, Yeh\_2006].

La mise en forme par estampage à chaud est essentiellement fondée sur la compression à chaud d'une plaque de polymère à l'état viscoplastique sur une empreinte de moule micro-structurée. La topographie de surface du moule est reproduite sur le support thermoplastique lors du remplissage des empreintes micrométriques. Récemment, ce procédé est devenu un procédé mature pour la réplique des micro-pièces en polymère de très petites dimensions dont les dimensions sont de l'ordre de la fraction de millimètre. D'ailleurs, l'estampage à chaud présente l'avantage de travailler à basse température (au-dessus de leur température de transition vitreuse pour un polymère amorphe soit à leur température de fusion pour un polymère semi-cristallin), mais en-dessous de la température de dégradation thermique. Dans ce procédé, on utilise souvent un semi-produit sous forme de film ou de plaque de polymère à l'état viscoplastique. De plus, l'avantage de l'estampage à chaud est de pouvoir reproduire sur des films thermoplastiques des structurations de taille nanométrique avec des épaisseurs uniformes en changeant facilement la forme de l'insert du moule. De plus, la mise en forme avec des pressions faibles de ce procédé conduit à utiliser des outillages avec des matériaux plus conventionnels (coûts d'outillages et de fonctionnement plus faible), où plusieurs nuances de polymères ont été employées pour la réplique d'une centaine de dispositifs sans dégradation de ces outillages. Des détails de surface de taille micrométrique voir nanométrique peuvent également être reproduits de façon fiable. En contre partie, il faut signaler les coûts élevés liés aux recyclages des déchets et des cycles de chauffage/refroidissement relativement lents. Toutefois, en raison d'une cadence de production très lente, il nous semble intéressant de s'orienter vers des méthodes plus rapides et moins coûteuses comme celles du procédé de laminage circulaire.

L'estampage à chaud est un procédé de micro-réplique par déformation thermoplastique d'un film mince en polymère ou polymère chargé à l'état viscoplastique

entre deux cylindres micro-structurés, tournant en sens inverse [Vel\_2010, Yeo\_2009, Ahn\_2009]. Cette déformation est obtenue par écrasement en continu au passage d'un film mince entre deux rouleaux contrarotatifs, porté à une température rendant le matériau pâteux. En raison de ce mouvement de rotation et de la compression générée par les cylindres en acier à axes horizontaux, il se produit une réduction en continu de l'épaisseur initiale en obligeant le matériau à remplir les microcavités présentes à la surface des rouleaux. Ce procédé est bien adapté à la production de masse. Un champ d'application potentiel de ce procédé est le domaine de la micro-fluidique, qui est une technologie habilitante pour notre institut sur les systèmes de puce [Yeo\_2010, Ng\_2009, Vel\_2011]. Les dimensions typiques des canaux micro-fluidiques en laboratoire sur les demandes de puces sont de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  ou de plusieurs 100  $\mu\text{m}$ .

Ce chapitre est consacré à la présentation d'une approche fondée sur une comparaison entre deux procédés de mise en forme (laminage circulaire et estampage à chaud) pour la réplique de microstructures sur un substrat en polymère ou polymère chargé de micro ou nanoparticules dans l'objectif d'obtenir des démonstrateurs fonctionnels présentant une bonne résolution spatiale et verticale. Nous fixant comme objectif, la mise en place du procédé dans nos locaux et la détermination des paramètres principaux qui contrôlent le procédé laminage circulaire afin d'évaluer leurs incidences sur la qualité des pièces estampées à chaud. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des matériaux thermoplastiques retenus avant leur mise en œuvre. Trois polymères thermoplastiques semi-cristallin et amorphe ont été employés en préalable à cette étude comparative. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le procédé de mise en œuvre en analysant les différents paramètres clés le contrôlant. Pour cette raison, une extrudeuse a été spécialement adaptée pour réaliser ces expériences. Notre objectif était de trouver les conditions de mise en œuvre optimales assurant de bonnes précisions et de résolutions importantes lors de l'élaboration de systèmes micro-fluidique en continu par micro-calendrage. Enfin, dans un dernier temps, nous nous sommes focalisés sur une comparaison entre ces deux procédés (estampage à chaud et laminage circulaire), en vue de l'obtention de répliques de motifs micro-fluidiques de taille et forme géométrique déterminée avec une précision et une résolution importante. Ces essais permettent d'appréhender l'influence des différents paramètres matériau/procédé sur la qualité des résultats, grâce aux potentialités de la microscopie mécanique à balayage (MMB), ainsi qu'aux données surfaciques et volumiques extraites des données expérimentales de ce procédé de mise en forme spécifique.

## **IV. 2. Propriétés des matériaux polymères utilisés**

Dans cette étude, trois types de polymères thermoplastiques, dont leurs propriétés sont résumées dans le Tableau IV. 1, ont été respectivement mis en forme par les deux procédés d'estampage à chaud et de laminage circulaire. Il s'agit des nuances de Sabic<sup>®</sup> et Topas<sup>®</sup> sous

forme de granulés. Les deux polymères utilisés: polypropylène (PP) et le polyéthylène à basse densité (LDPE) sont de type semi-cristallin de grande diffusion. Leurs indices de fluidité à l'état fondu, respectif, mesuré à 230°C sous une masse de 2,16kg est de l'ordre de 11 et 23g/10min. Les températures de transition vitreuse et de fusion sont respectivement égales à -10°C et 160°C et -60°C et 140°C. Le troisième polymère utilisé est un polymère amorphe (COC 5013) connu fourni par Topas<sup>®</sup>, de densité de 1,02 et possède une température de transition vitreuse de 135°C. Cette matière fait preuve d'excellentes propriétés mécaniques (très bonne résistance aux chocs) et chimiques (meilleure résistance aux agents chimiques que le polycarbonate). Il offre aussi de bonnes propriétés thermiques et d'excellentes propriétés optiques y comprise la transparence.

Pour appréhender l'écoulement à l'écrasement au passage d'un film thermoplastique entre deux rouleaux contrarotatifs, c'est-à-dire pendant le remplissage par écrasement des microcavités, une estimation de la valeur de la viscosité dans les conditions expérimentales est nécessaire. Ce travail fournit les valeurs de viscosité sur le premier plateau newtonien (c'est à dire à faible cisaillement). Cela permet de caractériser le comportement du polymère lors de l'extrusion. Sachant que les cisaillements réels dans les filières d'extrusion sont bien plus importants. Les polymères sont étudiés par rhéométrie rotative MARS III à faible cisaillement compris entre  $10^{-2}$  et  $10^2 \text{ s}^{-1}$ , bien adapté à l'étape de remplissage des cavités par compression (rhéométrie déjà décrite dans le chapitre II).

**Tableau IV. 1.** Caractéristiques des matériaux polymères mis en forme.

Nuances de thermoplastique	Polyéthylène - basse densité (LDPE)	Polypropylène (PP-EP548N)	Cyclo-oléfine copolymère (COC 5013)
Densité	0.919	0.892	1.02
Température de transition vitreuse [°C]	-60	-10	135
Température de fusion [°C]	140	160	-
Conductivité Thermique [W/mK]	0.33	0.18	0.15
Chaleur spécifique [ $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ]	1900-2300	1700-1900	-
Indice de fluidité (MFI) [g/10min]	[230 °C/2.16 kg]: 23	[230 °C/2.16 kg]: 11	[260 °C/2.16 kg]: 48

La Figure IV. 1 représente l'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du cisaillement pour les trois différents polymères testés à une température égale à 260°C. Pour l'ensemble des échantillons, on remarque qu'à faible taux de cisaillement on atteint un plateau newtonien. La viscosité, au niveau de ce plateau pour PP, COC et LDPE, est d'environ 462.4 Pa.s, 72.1 Pa.s et 148.4 Pa.s, respectivement. Le comportement est ensuite

rhéofluidifiant sans instabilité pour des taux de cisaillement plus élevés, ce qui montre que les polymères sont extrudables.

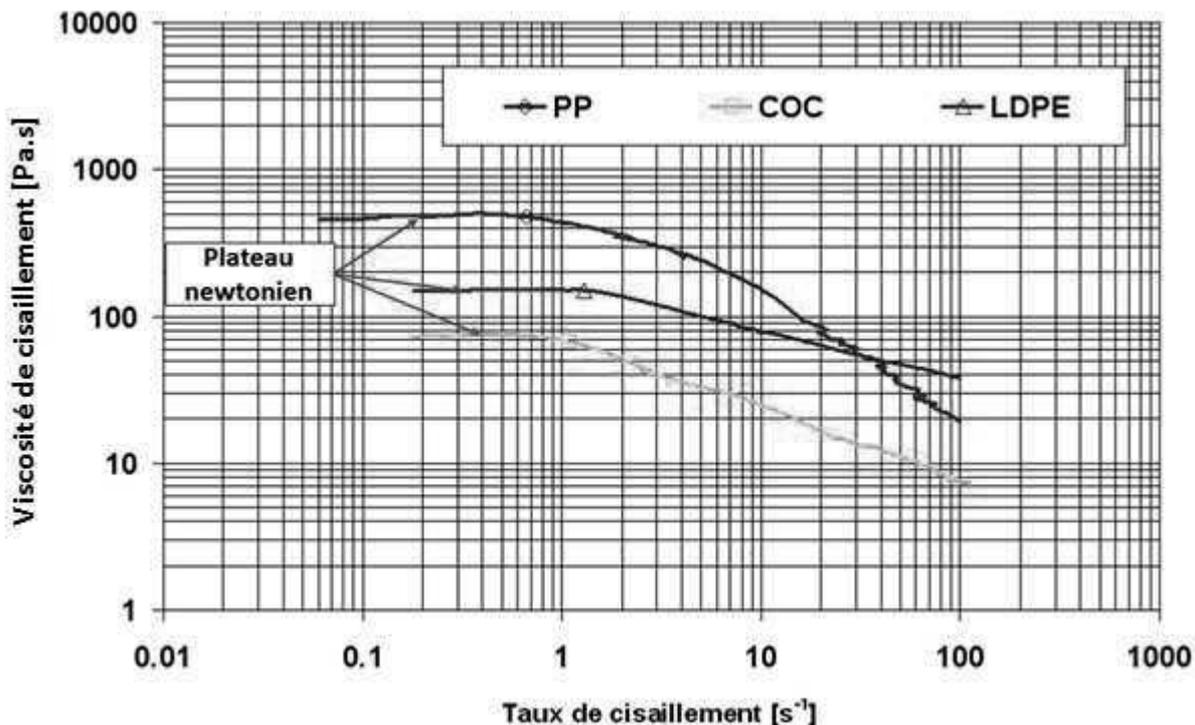


Figure IV. 1. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction des taux de cisaillement des trois nuances de polymères testés à 260°C (résultats obtenus en géométrie cône/plan  $\varnothing 35 \times 1^\circ$ ).

### IV. 3. Protocole expérimental du procédé laminage circulaire

#### IV. 3. 1. Présentation de l'extrudeuse mono-vis

La partie du procédé de laminage circulaire de ce travail de thèse a été réalisée sur une extrudeuse mono-vis ( $L/D_1=30$ ,  $D_1=12\text{mm}$ ) possédant un capteur de pression et un thermocouple placés à la sortie de filière. De plus, l'extrémité de l'extrudeuse possède une ouverture latérale pour l'emplacement du capteur de pression. La Figure IV. 2 montre l'emplacement du thermocouple et du capteur de pression. Le capteur utilisé dans nos essais est de type DYNISCO dont la pression maximale tolérée est de  $50\text{MPa} \pm 1\text{MPa}$ .

La température du fourreau est réglée au moyen de colliers sur 3 zones plus la régulation de la filière, fonctionne de  $25^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$ . La trémie est également réglée par un bain thermostaté empêchant le polymère de fondre de façon trop précoce dans la trémie. Le dispositif expérimental utilisé est celui présenté sur la Figure IV. 3.

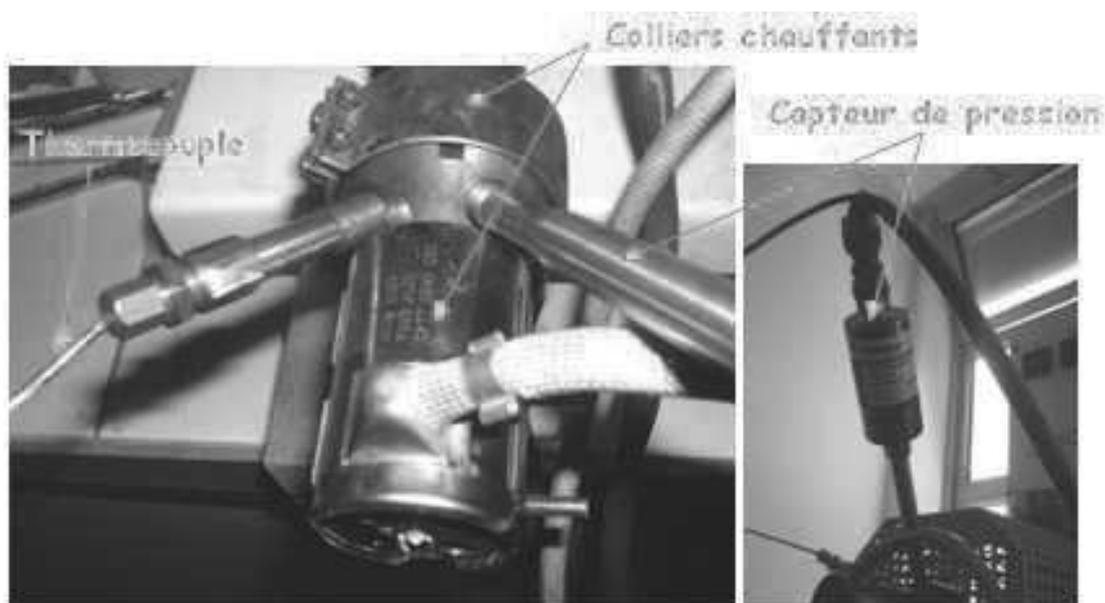


Figure IV. 2. Nez de buse instrumenté avec un thermocouple et un capteur de pression.

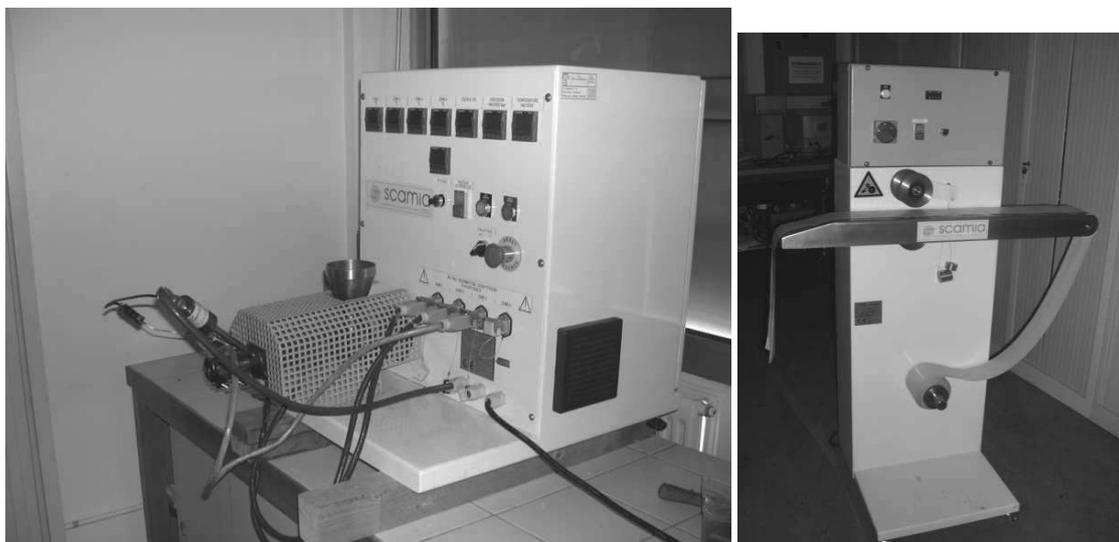


Figure IV. 3. Extrudeuse mono-vis utilisé et adaptée au procédé de roll to roll.

### IV. 3. 2. Description du procédé laminage circulaire

Le polymère est introduit sous forme de granules par la trémie et convoyé par la vis pouvant tourner dans notre cas, à une vitesse variant de 0.1 à 100tr/min. Sous l'action conjuguée de la vis et de la chaleur fournie, le polymère fond graduellement et se transforme en fluide viscoélastique puis circule à travers une filière. A la sortie de celle-ci, le polymère est transporté, fondu à l'aide d'un convoyeur à bande pouvant avancer à une vitesse variant de 0.1 à 1m/min (soit avec un convoyeur à bande souple ou en papier). Puis le substrat thermoplastique est écrasé entre deux rouleaux afin obtenir un film thermoplastique micro-structuré.

Dans cette étude, la forme finale est figée grâce à un jet d'air soufflé uniformément à la fois sur le rouleau micro-structuré et le film mince. Les deux cylindres du convoyeur sont entraînés par un moteur électrique et le réglage de leur position respective s'effectue à l'aide d'une vis de pression commandée manuellement ou mécaniquement. Le principe général est décrit sur la Figure IV. 4.

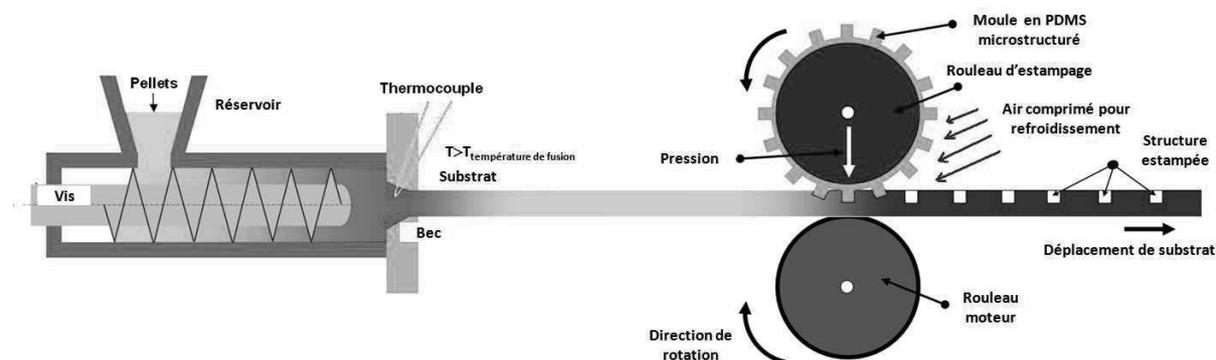


Figure IV. 4. Schéma de principe du procédé laminage circulaire adapté sur l'extrudeuse mono-vis.

Le moule flexible en PDMS (décrit dans chapitre III) avec une surface micro-structurée obtenu par casting, a été assemblé sur un cylindre métallique avec un bon accrochage mécanique entre le moule en PDMS et le rouleau (voir la Figure IV. 5).

Dans cette analyse expérimentale, une caméra infrarouge Cedip Jade III équipée d'un objectif d'agrandissement de G3 et une résolution spatiale élevée de 30µm avec une résolution thermique de 20mK a été utilisée. A l'aide de cette camera, nous avons pu évaluer le champ de température de la surface d'un film thermoplastique extrudé à travers une filière, par la mesure de son rayonnement dans une bande spectrale de l'ordre de 2 à 15mm. Cette caméra a été installée sur un portique au dessus de la bande transporteuse afin de filmer le substrat thermoplastique en 4 points de contrôles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ ) indiqué sur la Figure IV. 5.

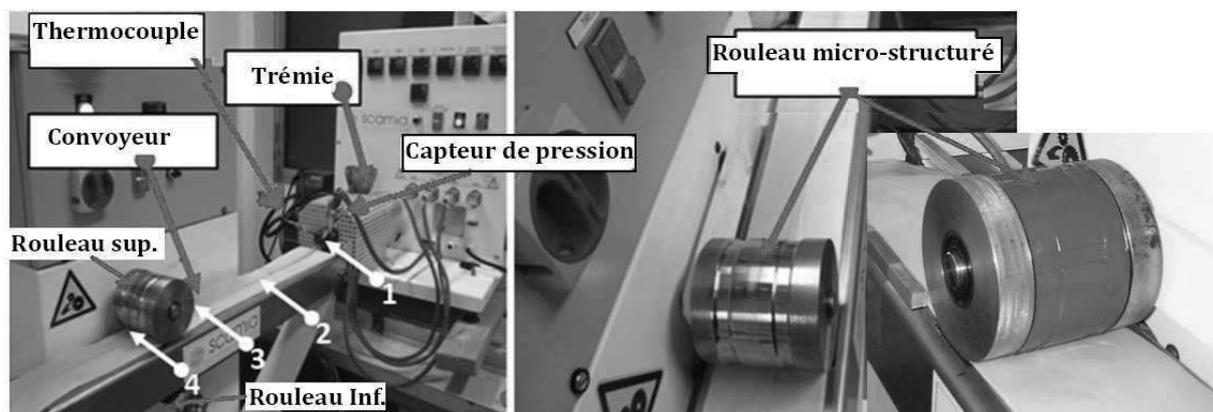


Figure IV. 5. Mise en place et description de l'équipement utilisé pour le procédé de laminage circulaire.

### IV. 3. 3. Description de la filière plate

Dans ces travaux, une filière plate composée de deux demi-cylindres a été conçue et réalisée par fraisage dans nos locaux, de longueur  $L$  égale à 100mm, la section d'entrée est de largeur  $b_1 = 4\text{mm}$  et d'épaisseur  $e_1 = 1\text{mm}$ , sa section de sortie est de largeur  $b_2 = 40\text{mm}$  et son épaisseur  $e_2$  est de 1mm. La Figure IV. 6 représente le schéma de la filière plate. La conception de cet outillage, en assemblage de deux demi-cylindres, avec 4 vis de serrage pour assembler les deux demi-cylindres et minimiser les fuites matière.

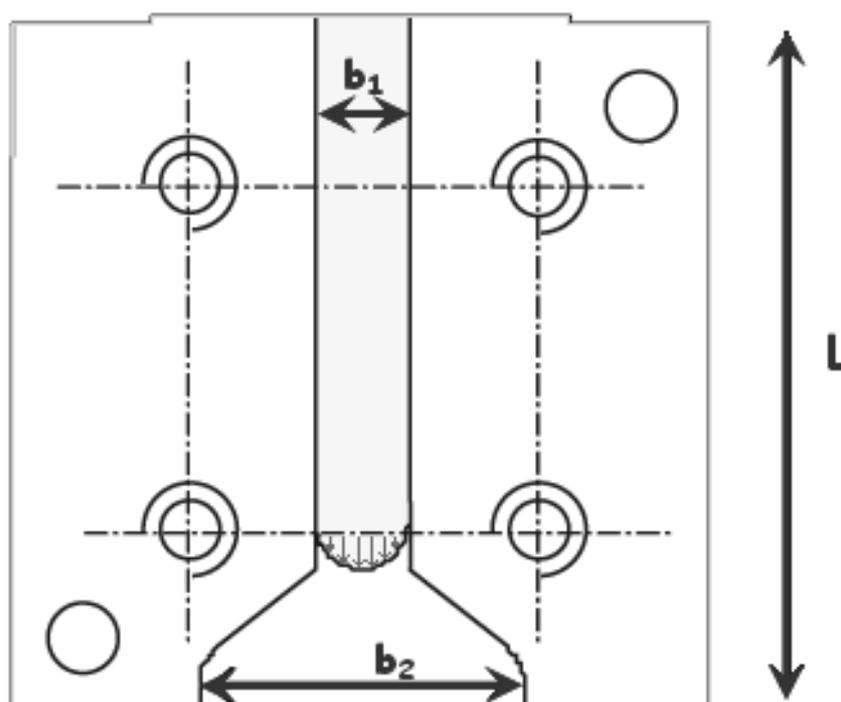


Figure IV. 6. Schéma en coupe de la filière plate.

### IV. 3. 4. Description des paramètres d'extrusion

Les essais d'extrusion ont été réalisés avec le nez de buse qui est muni d'un thermocouple ainsi qu'un capteur de pression mesurant la température et la pression de la matière en sortie de canal. Les polymères ont été étuvés à  $80^\circ\text{C}$  pendant 4h avant les essais pour supprimer toute trace d'humidité. Le polymère est ensuite extrudé sous forme de film, à l'aide d'une filière plate, de 1mm d'épaisseur et de 40mm de large en sortie. Les paramètres d'extrusion sur lesquels nous avons travaillé lors des différentes campagnes de manipulations effectuées ont été les suivants: la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse, la vitesse de rotation et la pression d'écrasement du rouleau, la température de chauffage du fourreau et la température de refroidissement du rouleau micro-structuré. Le Tableau IV. 2 récapitule les conditions d'extrusion des différents polymères thermoplastiques.

**Tableau IV. 2.** Définition des paramètres d'extrusion utilisée.

Paramètres expérimentales	Valeur
Température d'extrusion [°C]	180-260
Vitesse de rotation de la vis [Tr/min]	10-100
Vitesse de rotation du rouleau [m/min]	0.1-0.8
Pression d'écrasement [MPa]	0.2-0.5

## IV. 4. Résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'impact des différents paramètres possibles, décrits dans les paragraphes précédents, sur la qualité de réplique par roll laminage circulaire en présence de trois grades de polymères thermoplastiques. L'objectif est d'être capable de régler les paramètres opératoires, pour obtenir les conditions expérimentales souhaitées en termes de débit, de température matière, de couple ou de viscosité et par conséquent de niveau de pression. Cette étude débute par la présentation de l'évolution des champs de températures en fonction de diverses conditions expérimentales lors de l'extrusion des différents polymères puis continue par l'étude de l'évolution du remplissage des cavités du moule.

### IV. 4. 1. Analyse infrarouge

Les cartographies thermiques permettent de suivre pendant la phase d'extrusion, les variations du champ de température au sein du film thermoplastique en fonction des conditions appliquées.

Les images thermiques enregistrées en mi-chemin du trajet parcouru (point 2, Figure IV. 5) correspondant aux champs de température dans le substrat thermoplastique extrudé à une température égale à 260°C pour une vitesse de rotation de la vis imposée égale à 60tr/min et une vitesse de rotation du rouleau micro-structuré variant de 0.2 à 0.5m/min, sont présentées dans les Figure IV. 7 et Figure IV. 8. Ces mesures nous permettent d'ajuster les conditions opératoires afin d'arriver à homogénéiser la température matière soit sur la largeur du film ou bien le long du trajet parcouru, c'est-à-dire de la sortie du nez de buse jusqu'à l'arrivée au rouleau micro-structuré. On constate l'existence d'une répartition de la chaleur non homogène dans la largeur de la bande extrudée. En effet, l'échange thermique avec l'environnement débute de l'extérieur vers l'intérieur avec un refroidissement plus lent dans le substrat en COC par rapport au deux autres polymères semi-cristallins.

Néanmoins dans les mêmes conditions, nous observons bien l'apparition d'une distribution de température différente dans les trois polymères résulte des valeurs différentes de leur conductivité thermique et leur chaleur spécifique.

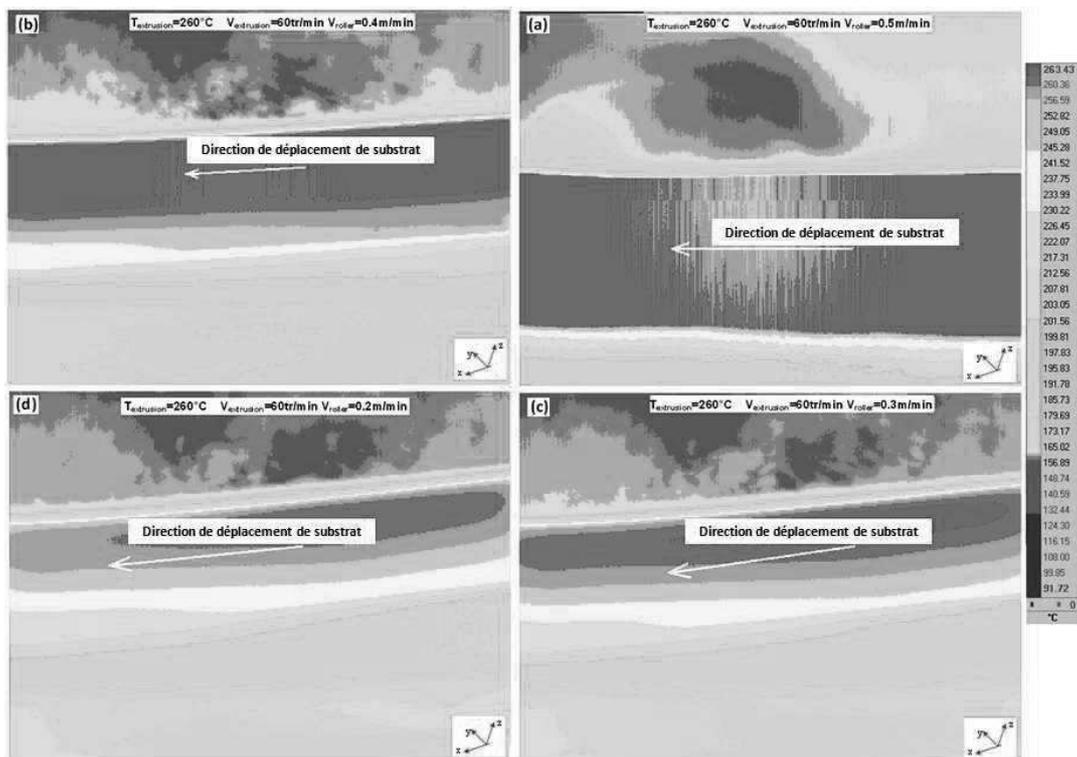


Figure IV. 7. Cartographie mesurée sur un substrat en polypropylène à mi-parcours, extrudé à une température de 260°C et vitesse de rotation de la vis de 60tr/min (les cartographies ont toutes la même échelle colorimétrique de température).

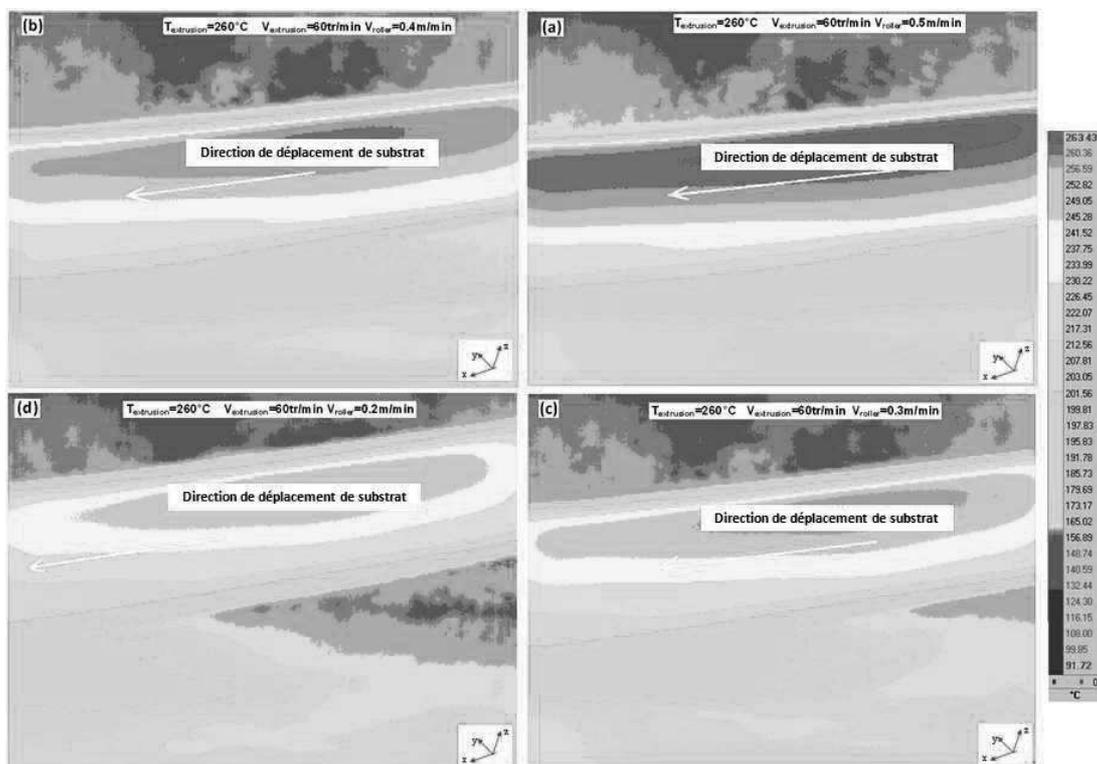
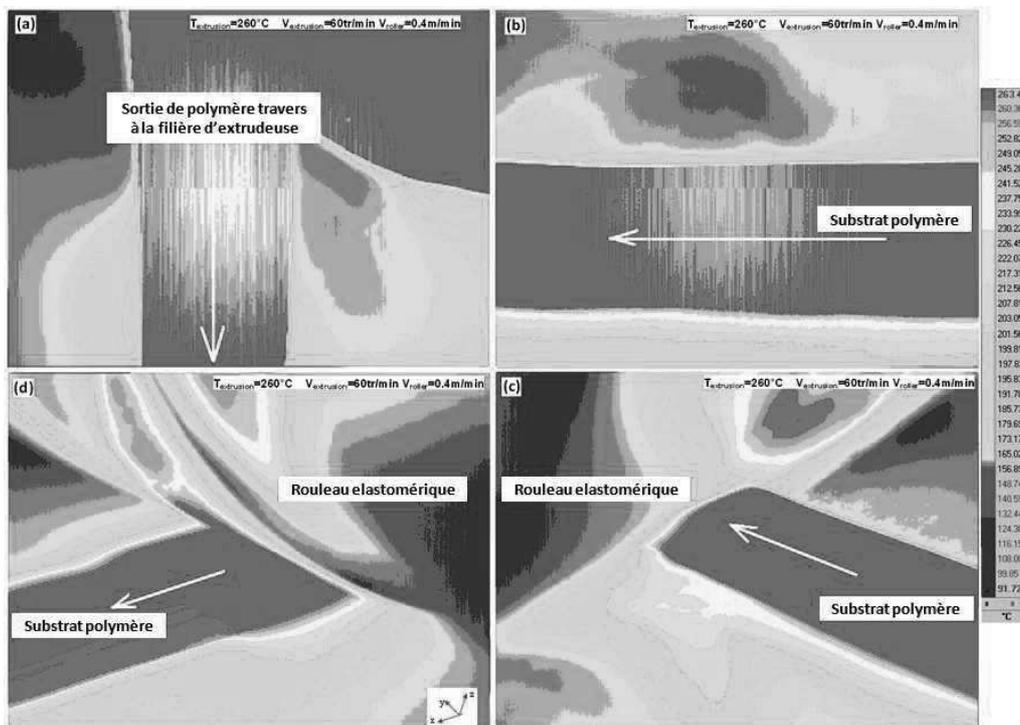


Figure IV. 8. Cartographie mesurée sur un substrat en polyéthylène à basse densité à mi-parcours, extrudé à une température de 260°C et vitesse de rotation de la vis de 60tr/min (les cartographies ont toutes la même échelle colorimétrique de température).

Des cartographies thermiques pour un film en polypropylène mesurée dans quatre différentes zones du trajet parcouru par les matières extrudées (Figure IV. 5) permettent de mettre en évidence l'évolution de température pendant la phase d'extrusion. Les analyses thermiques, correspondant à une extrusion à une température de consigne égale à 260°C pour une vitesse de rotation de la vis égale à 60tr/min et une vitesse de rotation du rouleau micro-structuré de 0.4m/min, sont présentées dans la Figure IV. 9a) et d). La température déterminée confirme néanmoins parfaitement l'ordre de grandeur des mesures thermiques obtenues par les thermocouples. Néanmoins dans ces conditions, l'homogénéité du champ de température obtenu paraît malgré tout acceptable.

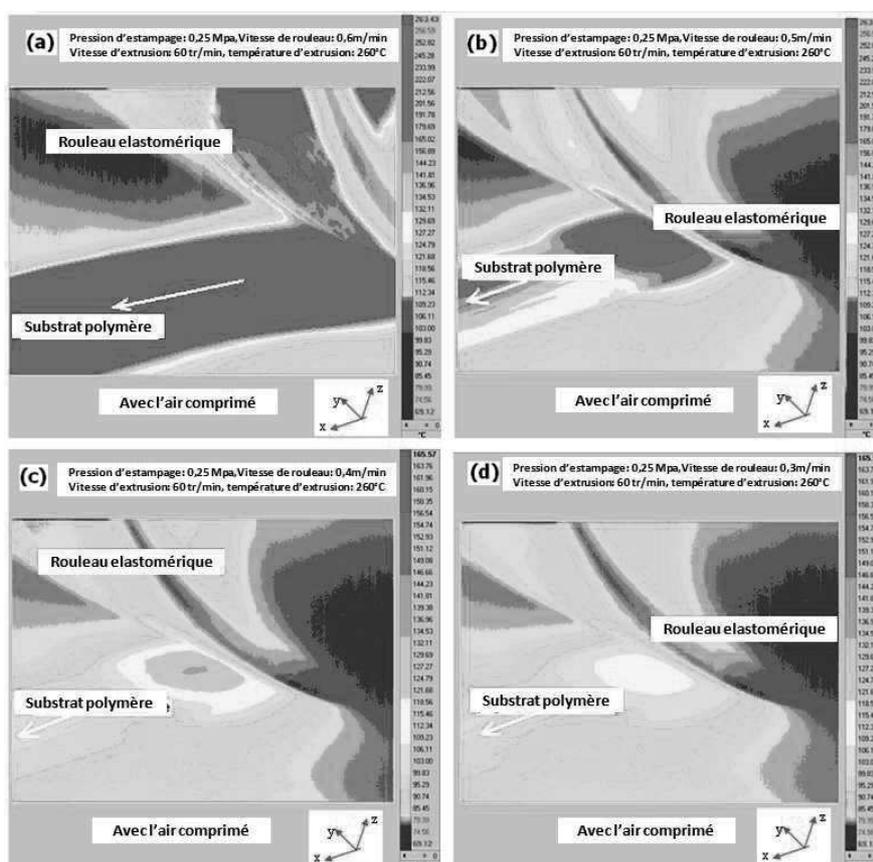
En se référant à la Figure IV. 9c et d, on a remarqué un bon transfert thermique entre le rouleau micro-structuré et la bande de polymère, on a considéré cet échauffement comme un effet indésirable car il ne permet malheureusement pas de mieux maîtriser les conditions de refroidissement du film thermoplastique et ne facilite pas le figeage des formes micro-structurées imprimées après estampage par le rouleau. D'où l'ajout d'un système de refroidissement sous forme de jet d'air sous pression positionner dans la zone 4 (Figure IV. 5).

En s'intéressant maintenant à la phase de refroidissement en fonction de la vitesse de rotation du rouleau micro-structuré. On cherche ici à déterminer, par thermographie infrarouge, la température générée par auto-refroidissement par air sous pression injecté en fonction de la vitesse de rotation du rouleau.



**Figure IV. 9.** Cartographie mesurée sur un substrat en COC 5013, extrudé à une température de 260°C et vitesse de rotation de la vis de 60tr/min : (a) sortie de la filière (zone 1), (b) mi-parcours (zone 2), (c) et (d) pendant l'écrasement du substrat thermoplastique entre les deux rouleaux.

La Figure IV. 10 montre une mesure thermique réalisée au cours de l'écrasement du film thermoplastique correspondant à une compression de 0.25MPa réalisée à une température et une vitesse d'extrusion égale à 260°C et 60tr/min, respectivement et une vitesse de rotation du rouleau variant de 0.3 à 0.6m/min. À ce stade, l'air comprimé a été injecté directement en zone 4 (Figure IV. 5), pour refroidir le polymère et le rouleau micro-structuré. On remarque que jusqu'à 0.4m/min, la température mesuré par IR ne dépasse pas les 120±5°C, 95±5°C et 110±5°C pour un substrat en PP, LDPE ou COC, respectivement. Elles sont considérées relativement froides. On peut également noter que la distribution de la température est relativement localisée et quasiment symétrique dans les trois polymères.



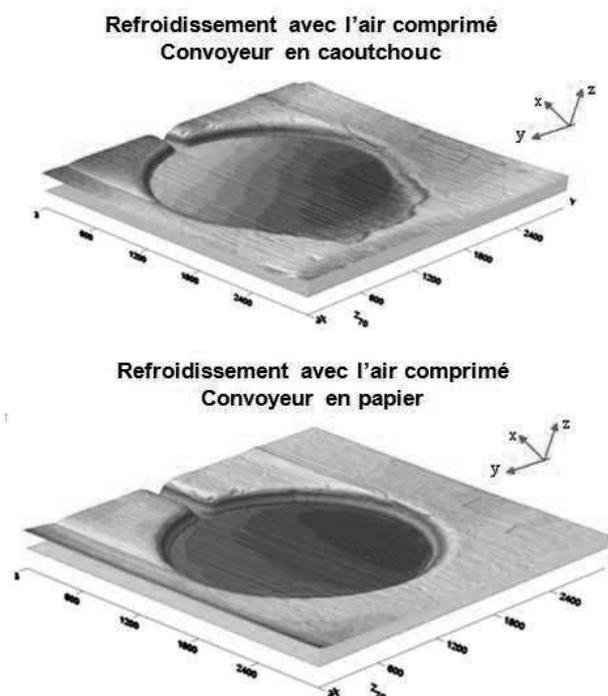
**Figure IV. 10.** Cartographie mesurée sur un substrat en COC 5013, extrudé à une température de 260°C et vitesse de rotation de la vis de 60tr/min (avec ou sans refroidissement à l'air comprimé).

Au-delà d'une vitesse d'avancement de 0.4m/min, les températures maximales mesurées à la sortie du rouleau micro-structuré augmentent fortement. Bien que les cylindres de micro-réplcation puissent s'échauffer lorsqu'une bande de polymère chaude passe entre ces deux rouleaux, on a rendu compte qu'à faible vitesse de rotation, on a pu atteindre 110±5°C dans le COC et 95±5°C dans le rouleau. La diffusion thermique diminue largement la température du film mince et la matière peut être figée rapidement.

A titre d'exemple, on peut observer un échauffement maximum particulièrement important de l'ordre de 260±3°C pour le COC à 0.6m/min, très localisé à la sortie du rouleau. Ceci peut être simplement expliqué par un temps de passage très rapide avec un échange de

chaleur suffisamment faible. Le substrat thermoplastique n'a pas pu échanger de chaleur avec le rouleau micro-structuré, refroidi à l'air comprimé, puisque le substrat se retrouve presque à la même température de l'autre côté. A une vitesse de 0.5m/min, le refroidissement dans le polymère et dans le moule sont moins importants que précédemment.

Par ailleurs, pour compléter cette étude, des micro-répliques ont été obtenues par écrasement, effectuées à l'aide de deux types de convoyeurs (papier ou caoutchouc). L'intérêt est d'appliquer à nos extrudats des frottements différents. Après 5 minutes de rotation à la vitesse de 60tr/min, un échantillon est prélevé. La mesure à l'aide de microscopie mécanique à balayage indique une déformée du système micro-fluidique dans le sens du déplacement, la forme est belle et bien étirée vers l'avant avec des répliques caractérisés par des rugosités très faibles de l'ordre de quelques nanomètre. La visualisation par MMB d'une zone du système micro-fluidique, obtenue par laminage circulaire à l'aide de deux types de convoyeurs est représentée dans Figure IV. 11a) et b). On constate que la vitesse de déplacement du substrat thermoplastique est plus élevée au dessus (contact rouleau/polymère fondu) qu'au dessous (rouleau/convoyeur en caoutchouc), ce qui provoque une accumulation de matière et l'étirement du film thermoplastique pendant le mouvement de rotation des deux rouleaux. L'utilisation du convoyeur en papier a fait disparaître ces défauts visuels puisque en retrouve la forme circulaire des réservoirs (Figure IV. 11b).



**Figure IV. 11.** Cartographies des répliques en COC 5013, descriptives d'une partie du système micro-fluidique après mise en forme par laminage circulaire avec deux types de convoyeurs : (a) caoutchoutique, (b) papier (température d'extrusion: 260°C, Vitesse de rotation de la vis: 60tr/min, vitesse du convoyeur: 0.4m/min, pression de compression: 0.25MPa).

## IV. 4. 2. Influence des paramètres opératoires sur le taux de remplissage

Dans le procédé de laminage circulaire, en plus de l'influence des caractéristiques des matériaux utilisés et la qualité de l'outillage, les paramètres du procédé sont des facteurs influents qui déterminent la qualité de la réplique. Pour nos travaux, trois paramètres du procédé (température d'extrusion, la pression du rouleau et la vitesse du rouleau) ont été choisis pour étudier leurs influences sur la qualité de réplique par laminage circulaire. Cette étude se focalise sur l'étude de trois paramètres en utilisant séquentiellement une température d'extrusion variant de 160 à 260°C, puis une pression de rouleau dans la plage de 0,2 à 0,5 MPa, et enfin une vitesse de rouleau évoluant de 0,1 à 0,6 m/min afin d'étudier les effets de ces trois paramètres.

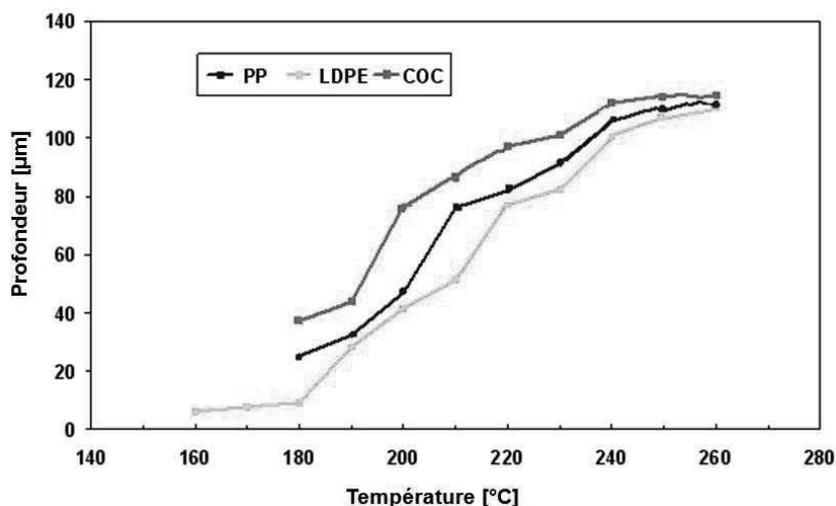
### IV. 4. 2. 1. Effet de la température d'extrusion

Les effets de la température d'extrusion sur l'efficacité du transfert de la profondeur répliquée pour le dispositif du micro-canal sont étudiés.

L'étude se focalise sur l'efficacité du transfert de la profondeur pour le micro-canal répliqué. Il est défini par le rapport de la profondeur de micro-canal répliqué divisé par la hauteur de micro-canal du moule élastomérique. Ce rapport est moyenné à partir de cinq mesures successives.

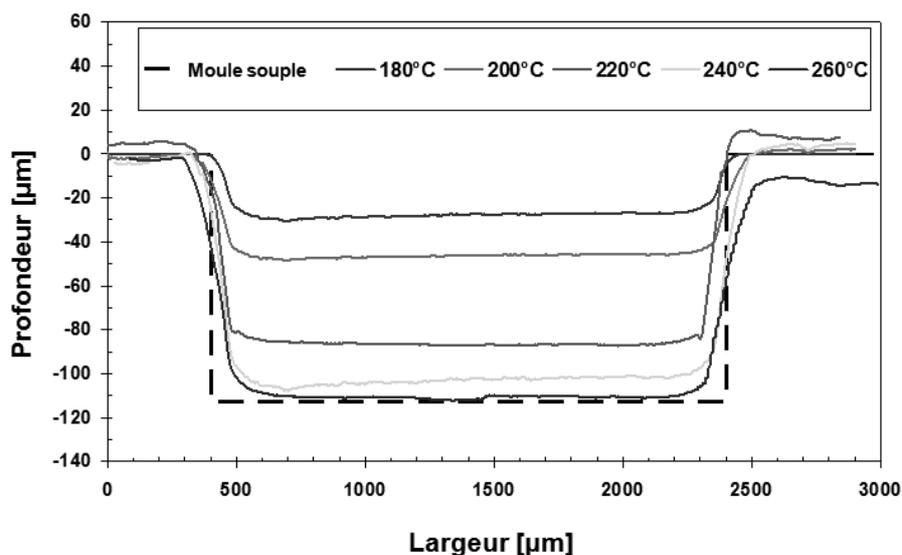
Les résultats en terme d'influence de la température de réplique sont illustrés Figure IV. 12. Pour le substrat COC, la profondeur obtenue du micro-canal répliqué évolue de  $37,3 \pm 0,9$  à  $109,8 \pm 1,9$   $\mu\text{m}$  entre 160 et 260 °C, Figure IV. 12. Lorsque la température de compression du rouleau a dépassé le seuil de 240°C, la profondeur de micro-canal répliqué a atteint la profondeur du micro-canal de l'outillage (110  $\mu\text{m}$ ). Lorsque la température d'extrusion est ajustée entre 160 et 180 °C, la qualité de la réplique est faible, l'efficacité du transfert de la profondeur est seulement de 10 à 50%, selon les différents polymères utilisés dans les tests de réplique. Par exemple, lorsque la température d'extrusion a dépassé le seuil de 220 °C, le substrat COC a dépassé son point de  $T_g$  (température de transition vitreuse), ce qui entraîne un remplissage plus facile des cavités de l'outillage par le COC fondu. Quand les polymères sont chauffés au dessus de 260°C, ils présentaient une tendance à coller sur l'outillage du rouleau, qui cause une difficulté au démoulage générant une discontinuité de réplique.

Les phénomènes expérimentaux similaires sont observés pour les 2 autres nuances de PP et LDPE lors de la réplique des micro-canaux (Figure IV. 12). Quand la température de compression a dépassé les 220°C, une efficacité du transfert de la profondeur pour micro-canaux répliqué atteint ( $107,7 \pm 1,7$   $\mu\text{m}$ ) soit 98% en utilisant le PP ou LDPE.



**Figure IV. 12.** Effet de la température d'extrusion sur la profondeur de micro-canal pour les 3 nuances de polymères lors de l'extrusion des films polymériques (hauteur du micro-canal du moule élastomérique: 110 µm).

L'évolution de la profondeur de micro-canaux répliqués en fonction de la température de compression étudiée sur la gamme des températures de 180 et 260 °C sur une largeur de section d'un canal est étudiée, Figure IV. 13 (la pression et la vitesse de rouleau égale est respectivement imposée à 0,35 MPa et 0.4m/min). La température est l'un des paramètres les plus importants dans le processus de laminage circulaire. Si la température du film polymère est trop faible, le polymère est trop visqueux et ne pourra par remplir correctement les cavités de l'outillage élastomérique et par contre si la température est trop élevée une perte de forme peut être aussi rencontrée après le démoulage de la microstructure répliquée.

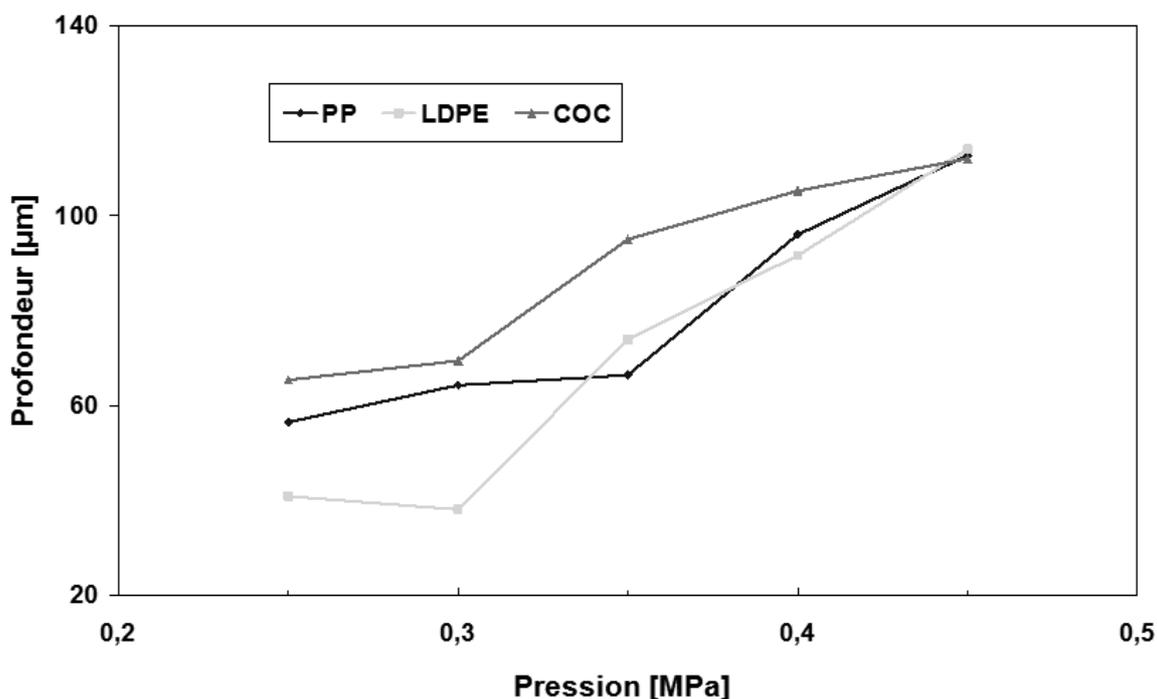


**Figure IV. 13.** Effet de la température d'extrusion sur le profil d'une section transversale d'une cavité pour le film PP lors de l'extrusion des films polymériques (pression 0,35 MPa et la vitesse du rouleau 0,4 m/min, hauteur de micro-canal du moule élastomérique: 110 µm).

Si la température du film polymère est trop élevée (près de la température de dégradation), il peut détruire la structure de la chaîne moléculaire de polymère et générer plus de défauts lors de la réplcation. Par exemple, la profondeur de micro-canal réplqué du substrat COC diminue de 76,8 à 37.3 $\mu\text{m}$  lorsque la température d'extrusion est abaissée de 200 à 180 °C.

#### IV. 4. 2. 2. Effet de la pression du rouleau de mise en forme

La pression est un autre paramètre important dans le procédé de laminage circulaire. Si la valeur de la pression est trop faible, cela conduira à un remplissage incomplet des cavités de l'outillage élastomère. D'autre part, si la pression imposée est trop élevée cela va générer des contraintes résiduelles dans les produits finaux qui conduisent à la déformation du produit après le démoulage. Dans ces travaux, cinq valeurs différentes de la pression imposée lors de l'estampage ont été utilisées (0,25, 0,30, 0,35, 0,40 et 0,45 MPa) pour étudier l'efficacité du transfert de la profondeur des micro-canaux et de la géométrie réplquées.



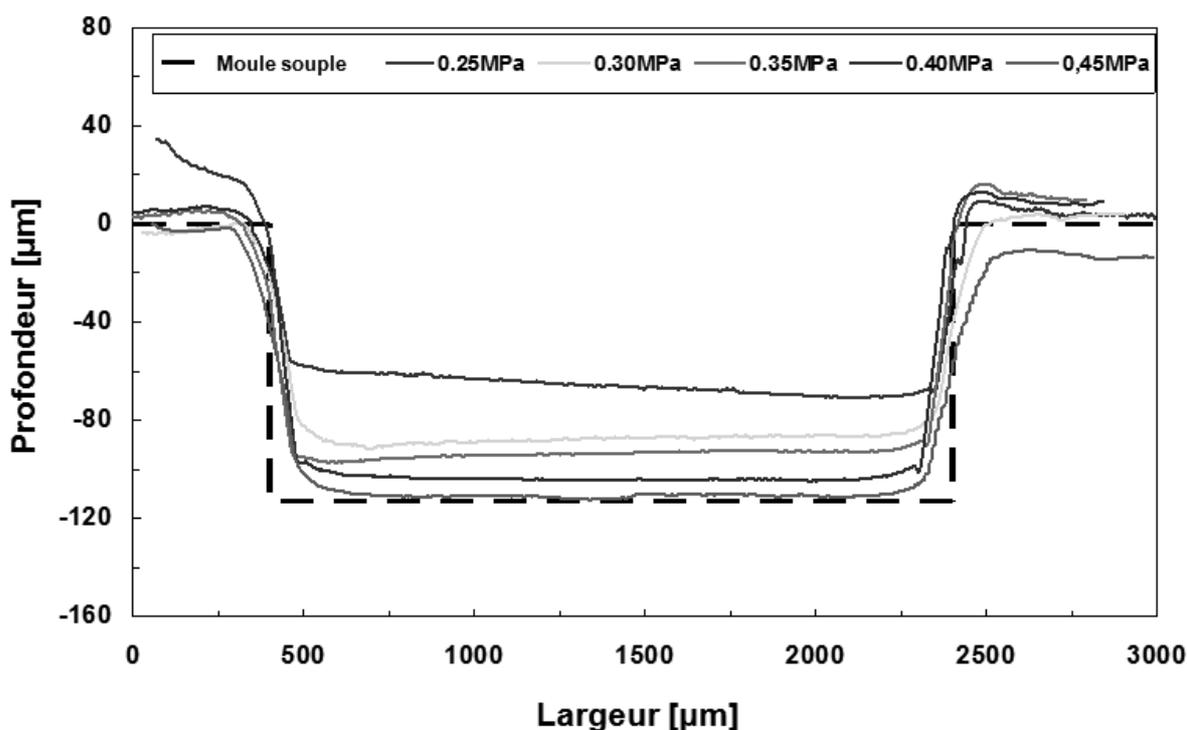
**Figure IV. 14.** Effet de la pression d'extrusion sur la profondeur de micro-canal pour les 3 nuances de polymères lors de l'extrusion des films polymériques (hauteur du micro-canal du moule élastomérique: 110  $\mu\text{m}$ ).

Une vitesse optimisée égale à 0,3 m/min avec une température d'extrusion de 240 °C ont été utilisées pour étudier les effets de la pression. L'effet de la pression imposée lors de l'estampage sur l'efficacité du transfert de profondeur sur le remplissage de différents substrats thermoplastiques réplqués est étudié, Figure IV. 14. Une valeur du transfert de la

profondeur égale seulement à 59,4% ( $65,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ ) a été atteint pour une pression minimal de 0,25 MPa. Elle augmente progressivement à 63% ( $69,4 \pm 1,6 \mu\text{m}$ ), puis 86,4% ( $95,2 \pm 0,9 \mu\text{m}$ ) et 95,6% ( $105,2 \pm 1,33 \mu\text{m}$ ) lors de l'augmentation de la pression de 0,3 à 0,4. Le maximum d'efficacité du transfert de la profondeur est égale à 100% soit ( $109,4 \pm 1,6 \mu\text{m}$ ) à la pression maximale imposée de 0,45 MPa.

L'évolution de la profondeur du canal répliqué pour différentes pressions imposées lors de l'estampage est étudiée et illustrée, Figure IV. 15. En gardant les autres paramètres constants (température et vitesse de rouleau), il est évident que la profondeur de canaux répliqués augmente de 65,4 à 86,4  $\mu\text{m}$  lors de l'augmentation de la pression imposée de 0,1 à 0,5 MPa. Une pression d'estampage plus élevée favorise l'écoulement plus rapide du polymère.

Dans Figure IV. 15, il est observé que la profondeur du canal répliqué a augmenté avec la croissance de la pression de l'estampage. Les motifs des micro-canaux sont apparus lorsque la pression du rouleau a dépassé 0,15 MPa, et la profondeur de micro-canaux a augmenté avec la pression du rouleau. Une pression du rouleau supérieur à 0,25 MPa conduit à une profondeur d'environ 65,4  $\mu\text{m}$  (59,4%). La pression faible et le chauffage insuffisant peuvent entraîner des répliques incomplètes. Dans ces travaux, bon transfert de motif de micro-canaux a été réalisé à la pression maximale de 0,45 MPa.



**Figure IV. 15.** Effet de la pression du rouleau sur le profil de section transversale d'une cavité pour le substrat COC (Paramètres constants: la température et la vitesse du rouleau est égale respectivement à 240 ° C et 0,3 m/min).

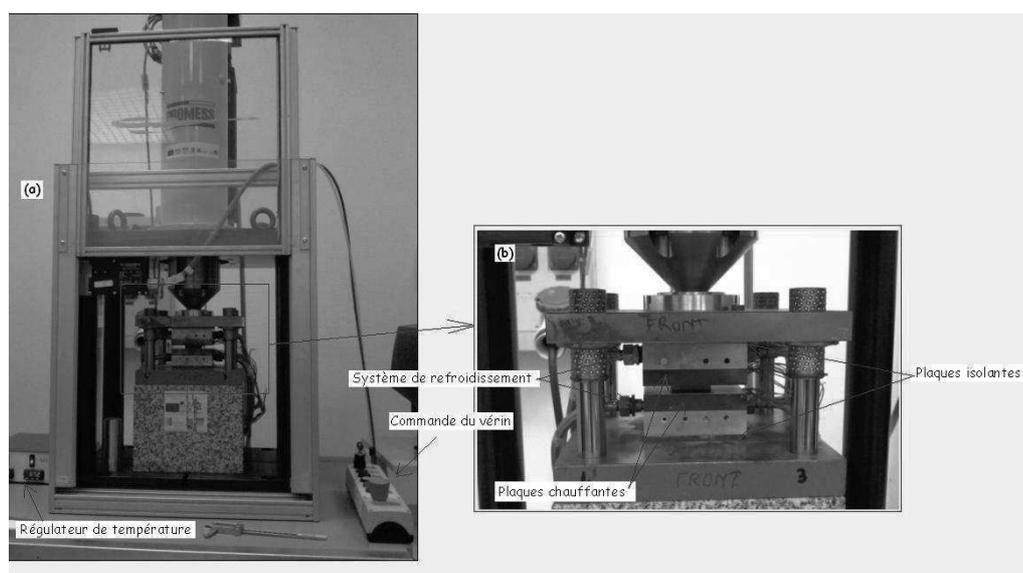
## IV. 5. Analyse comparative quantitative des deux procédés de réplcation (estampage à chaud et extrusion calandrage laminage)

Cette analyse a eu pour objectif de comparer l'efficacité de réplcation de deux procédés de mise en forme de deux principaux procédés étudiés au cours de cette thèse de doctorat (estampage à chaud et extrusion laminage), pour l'élaboration de systèmes micro-fluidiques en vue d'obtenir des composants possédant des précisions dimensionnelles importantes et des tolérances serrées. Le cyclo-oléfine copolymère (COC 5013) a été retenu dans cette étude comparative pour réaliser les essais de réplcation de motifs de taille et forme géométrique escomptée.

Différents paramètres expérimentaux associés à la forme des empreintes, ainsi qu'aux paramètres de procédé vont permettre, via les caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux testés, de mieux appréhender le remplissage de microcavités à l'aide de la microscopie mécanique à balayage (MMB).

### IV. 5. 1. Réplcation d'un système micro-fluidique par estampage à chaud

L'estampage à chaud des polymères thermoplastiques a été réalisé sur la presse chauffante décrite à la Figure IV. 16. Elle dispose d'un système pneumatique permettant d'appliquer une pression comprise entre 0 à 4.5 bars. La compression peut être réalisée à une température contrôlée, comprise entre la température ambiante et 250°C. Dans cet équipement, les deux plateaux sont réglés séparément en température et sont équipés de résistances chauffantes et d'un thermocouple.

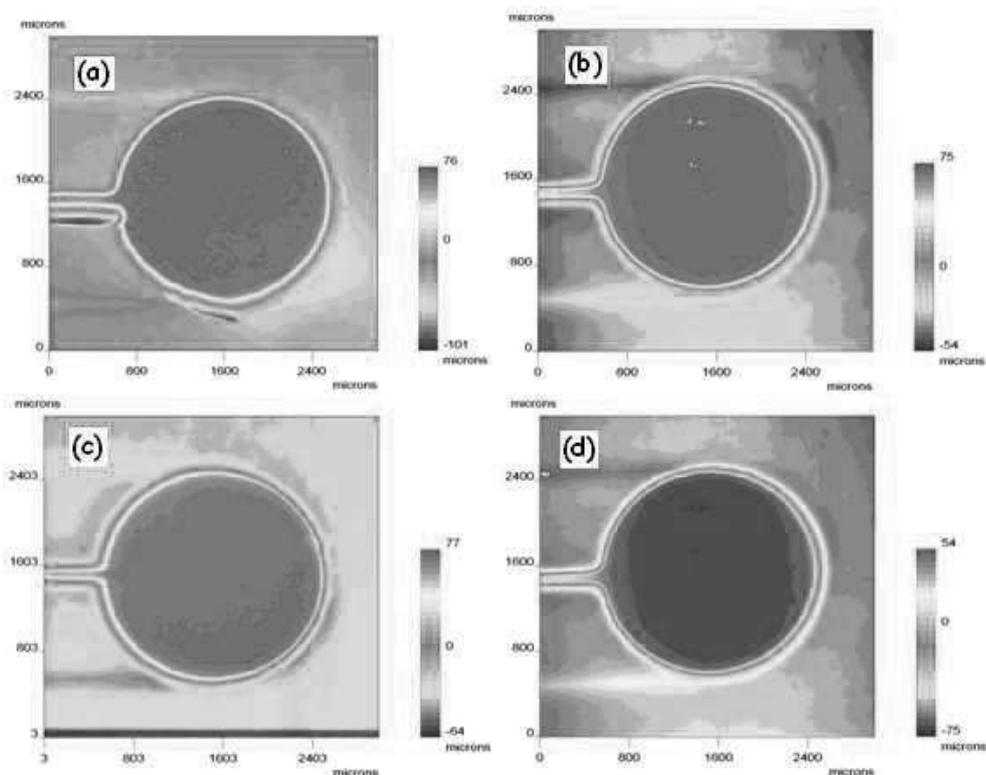


**Figure IV. 16.** Description de l'équipement d'estampage à chaud, (a) vue générale et (b) détails de l'outillage.

Une série d'essais de mise en forme par estampage à chaud sur des plaques de polymères (COC 5013) de dimensions égale à 60x30x1mm a été réalisée en utilisant l'outillage décrit dans le chapitre III (voir Figure III. 4), par application d'une pression égale à 4 bars, pour une température de mise en forme et d'un temps de maintien fixés respectivement à 170 - 190°C et à 10 minutes. A la fin des essais de réplcation, l'état de surface des échantillons réplqués et ainsi que celui de l'empreinte des outillages utilisés, ont été analysés comme cela a été effectué précédemment à l'aide d'un microscope mécanique à balayage (MMB).

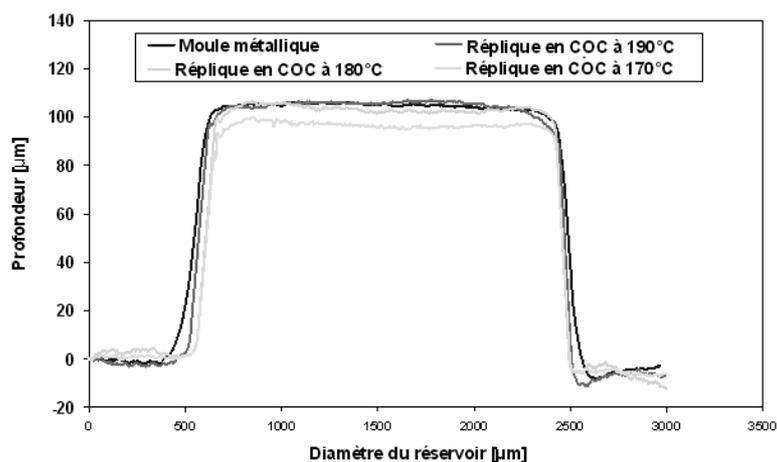
Dans un premier temps, on se propose d'analyser les résultats expérimentaux obtenus, de comparer puis d'analyser la morphologie et l'état de surface des répliques par rapport aux données qualifiant l'outillage. Dans un second temps, l'influence des procédés de mise en forme sur la qualité finale de réplcation est étudiée.

Différents essais expérimentaux ont été réalisés afin de pouvoir optimiser le remplissage des cavités. A titre d'exemple, la Figure IV. 17 représente les étapes du remplissage des cavités du moule obtenues par MMB. Ces photographies montrent un remplissage progressif qui s'effectue dans des conditions correctes. La qualité de reproduction relatée à ces évaluations comparatives en termes d'aspect dépend de la température sélectionnée pour que le remplissage du polymère en fond de cavité soit conforme aux attentes.



**Figure IV. 17.** Courbes de niveaux descriptives des répliques en cyclo-oléfine copolymère 5013 obtenues descriptives d'un réservoir d'un système micro-fluidique après la mise en forme par estampage à chaud pour différentes températures imposées: (a) 170°C, (b) 180°C, (c) 190°C et (d) 200°C.

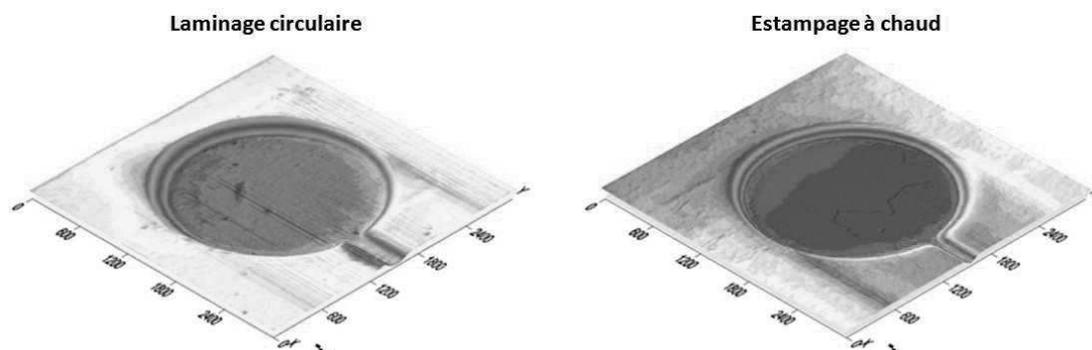
La Figure IV. 18 montre à l'aide de données profilométriques, les profils 2D liés aux répliques en COC 5013 et de l'outillage du système micro-fluidique obtenus pour une pression imposée de l'ordre de 4 bar pour différentes températures. On retrouve le fait que plus la température de mise en forme augmente, plus le taux de remplissage augmente, permettant ainsi de conduire à des répliques de forme géométriques conformes à l'original. La température de mise en forme augmente progressivement par palier de 10°C de 170 à 190°C. L'amélioration du taux de remplissage est due et liée à la variation de la fluidité du polymère dont la viscosité varie en fonction de la température.



**Figure IV. 18.** Profil 2D d'un réservoir de l'outillage du système micro-fluidique et des trois répliques en COC 5013 correspondante à différentes températures de mises en forme variant de 170 à 190°C.

#### IV. 5. 2. Elaboration des répliques par l'estampage à chaud et par extrusion calandrage laminage

Les répliques d'une même empreinte du système de micro-fluidique ont été réalisées à titre comparatif soit par l'estampage à chaud, soit par l'extrusion calandrage laminage avec la même nuance du polymère thermoplastique COC, Figure IV. 19.



**Figure IV. 19.** Cartographies 3D comparatives illustrant le faciès des répliques des empreintes correspondantes obtenues par les deux procédés de micro-répllication par soit l'estampage à chaud (180°C) et par laminage circulaire (260°C).

Les détails de remplissage obtenus sont équivalents pour les deux procédés, ces détails apparaissant sur chacune des deux figures suivantes sont identiques. On peut relever que le remplissage à l'aide du polymère COC 5013 fournit un faciès quasi équivalent à celui de l'outillage.

## IV. 6. Conclusion

Dans ce chapitre intitulé « Micro réplique en continu de dispositifs micro-fluidiques en polymères thermoplastiques » la mise en place et l'étude du procédé d'extrusion laminage en continu (roll to roll) est réalisée. L'originalité est l'utilisation d'outillage souple en élastomère possédant des motifs de systèmes micro-fluidiques.

Après avoir présenté les différentes nuances de polymères retenus et l'équipement d'extrusion mélangeage développé dans une configuration d'extrusion laminage, les paramètres influents du procédé sont étudiés afin d'obtenir en continu des bandes structurées avec des inserts de systèmes micro-fluidiques.

L'homogénéité du champ thermique tout au long du procédé de mise en forme est étudiée à l'aide d'une caméra thermique. L'influence des paramètres du procédé (température de mise en forme, pression d'application, ...) pour l'ensemble des nuances des polymères thermoplastiques retenues est étudiée en termes d'évolution du remplissage des microcavités du système de micro-fluidique.

Les répliques d'une même empreinte du système de micro-fluidique ont été réalisées à titre comparatif pour les deux procédés de micro-réplique soit par l'estampage à chaud, soit par l'extrusion calandrage laminage avec la même nuance de polymère thermoplastique COC 5013.

Les détails de remplissage obtenus sont équivalents pour les deux procédés de micro-réplique utilisés. On peut relever que le remplissage à l'aide du polymère COC 5013 fournit un faciès quasi équivalent à celui de l'outillage du système de micro-fluidique.

# **Chapitre V: Elaboration et caractérisation de différents mélanges de nano-composites à base de polymères thermoplastiques et de nanotubes de carbone. Electrodes en nano-composites pour applications en micro-fluidique.**

## **V. 1. Introduction**

Les principales fonctions micro-fluidiques sont basées sur des procédés hydrodynamiques, chimiques, électriques, optiques, acoustiques, ou encore magnétiques. Les champs électriques offrent de nombreuses possibilités permettant de couvrir la plupart des nécessités exprimées par les laboratoires sur puce. Par exemple les fonctions de détection et d'analyse peuvent être réalisées par électrochimie (ampèremètre, impédancemétrie). L'utilisation de la force électrique est également intéressante pour manipuler des fluides (phénomènes électro hydrodynamiques) mais aussi des particules (phénomènes électrocinétiques).

L'application de champs électriques dans un canal micro-fluidique requiert l'intégration d'électrodes de taille micrométrique. Celles-ci peuvent être réalisées par plusieurs approches dépendant du choix du matériau et de la géométrie. Les électrodes les plus utilisées sont métalliques ou en silicium. Elles peuvent cependant présenter un certain nombre de limites telles que leur coût, la durée des procédés de réalisation, les phénomènes d'oxydation mais également leur intégration étanche en micro-canal. L'ensemble de ces contraintes a ainsi justifié le développement et l'utilisation de matériaux moins conventionnels tels que les nano-composites pour des applications micro-fluidiques. L'objectif recherché est de réaliser quelques fonctions sur des puces micro-fluidiques de quelques cm, soit un outil innovant permet de mener rapidement de nombreuses analyses. Un système portable plus évolué et utilisable dans des domaines aussi différents que la chimie, la santé ou la production d'énergie.

L'introduction de particules de taille nanométrique (nano-fils, nanotubes de carbone et nanoparticules) dans une matrice de polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées ou nouvelles (mécaniques, électriques, optiques) [Ban\_2007, End\_2008, Hon\_2002, Slo\_2004, Thi\_2009, Yan\_2005]. On parle alors de nano-composites dont la conception suscite un intérêt croissant dans des domaines allant de la recherche fondamentale à leur utilisation industrielle. Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit dans cette dynamique d'intégration de matériaux non conventionnels en systèmes micro-

fluidiques. On vise à mettre en avant l'utilisation d'électrodes en matériau nano-composite formé de polymère thermoplastique rendu conducteur par l'ajout de nanotubes de carbone.

L'utilisation de nano-composites dans des dispositifs micro-fluidiques présente ainsi plusieurs avantages: Les nano-composites élaborés sont compatibles avec les procédés technologiques habituellement utilisés pour la mise en forme des systèmes micro-fluidiques (injection, laminage circulaire, estampage à chaud...), ils présentent l'avantage de pouvoir être collé sur puce, de manière étanche et irréversible, leur intégration est rapide à mettre en œuvre, le carbone est un matériau inerte chimiquement donc présentant une grande stabilité.

Dans ce chapitre, les recherches sont focalisées sur l'intégration et l'utilisation des nanotubes de carbone dans les polymères thermoplastiques dans l'élaboration et la caractérisation de systèmes nano-composites de type NTC/polymère thermoplastique. En raison de la très grande rigidité des NTC, ainsi que de leurs excellentes propriétés électriques et thermiques, les nanotubes de carbone sont utilisés premièrement dans nos travaux comme additif de renfort mécanique pour accroître les performances structurales du nano-composite, et deuxièmement pour la réalisation de matériaux fonctionnels pour accroître les conductivités électrique et thermique des nano-composites développés à base de polymères thermoplastiques.

Les développements réalisés au cours de cette thèse, les NTC sont introduits dans différentes nuances de polymères thermoplastiques lors de l'étape de mélangeage dans laquelle les polymères sont mélangés à l'état liquide avec différents taux de charge de NTC dans l'objectif d'élaborer différentes nuances de nano-composites NTC/polymères thermoplastiques homogènes. Les paramètres influents de la phase de mélangeage sont étudiés en termes d'homogénéité des nano-composites obtenus. L'évaluation de l'homogénéisation des nano-composites développés est réalisée par observation microscopique. De plus, une étude d'optimisation de la dispersion des NTC dans les différentes matrices des polymères thermoplastiques est effectuée pour améliorer la dispersion des NTC dans la matrice thermoplastique.

Différentes caractérisations mécaniques et thermo physiques des nano-composites développés sont réalisées par différentes méthodes en vue d'obtenir leurs propriétés d'écoulements rhéologiques, leurs comportements mécaniques et leurs conductivités thermiques et électriques. Les résultats des propriétés mécanique et thermo-physique sont comparés avec ceux de la matrice du polymère thermoplastique pur afin d'étudier l'évolution des propriétés des nano-composites développés sous l'effet d'ajout et de la fraction des NTC utilisées.

Les nano-composites développés à base de NTC/polymères thermoplastiques sont utilisés dans le procédé de micro-réplication par l'estampage à chaud (hot embossing) pour la réalisation de composants microstructurés.

## V. 2. Description des procédés d'élaboration des nano-composites

### V. 2. 1. Matrices polymères thermoplastiques

Les polymères utilisés comme matrices dans la préparation des nanocomposites sont le polypropylène (PP), le polyéthylène à basse densité (LDPE), le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polycarbonate (PC). Ce sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes largement utilisés au niveau industriel dû à leurs coûts raisonnables, leurs faibles densités et leurs facilités de transformation. Le renforcement de ces thermoplastiques par des charges nanométriques pour formuler des nanocomposites est une approche efficace pour améliorer leurs propriétés structurales, thermiques et mécaniques.

En général, le choix de la matrice a un grand impact sur les propriétés finales de nanocomposites. Toutefois, dans un premier temps, le choix de ces polymères a été basé sur leurs polarités les plus distingués, le PMMA, PS et PC sont des polymères polaires, tandis que le PP et le LDPE sont des polymères non-polaires qui appartiennent à la classe des polyoléfinés. Les caractéristiques thermo physiques de ces polymères sont récapitulés au Tableau V. 1.

**Tableau V. 1.** Caractéristiques thermo physiques des polymères thermoplastiques retenus pour l'élaboration des nano-composites chargés de NTC.

Matériaux	PP EP548N	PC CT306310	PS ST316310	LDPE 2202	PMMA 6N
Fournisseur	SABIC	Goodfellow	Goodfellow	SABIC	PLEXIGLAS
Densité [g/mm <sup>3</sup> ]	0,892	1,2	1,05	0,922	1,19
Température de transition [°C]	-10	140	90	-110	105
Température de fusion [°C]	160	-	-	160-180	-
Conductivité thermique [W/mK]	0,14	0,19-0,22	0,1-0,13	-	-
Indice de fluidité (MFI) [g/10min]	[230°C/2, 16kg]:11	-	-	[190°C/2, 16kg]: 2	[230°C/3,8kg ]: 14,28

## V. 2. 2. Nanotubes de carbone (NTC)

Dans cette étude, les nanotubes de carbone (NTC) avec une pureté de 90% ont été utilisés pour le développement de matériaux structuraux de type nanocomposites. En effet, les NCT utilisés sont de type multi-parois, qui ont été achetés chez Nanocyl® (Belgique) de référence NC7000 sous forme poudre (agglomérés). Les NTC sont caractérisés par un diamètre compris de 15 à 30nm possédant une longueur typique de 1-10 $\mu$ m. La morphologie de ces nanotubes de carbone a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure V. 1).

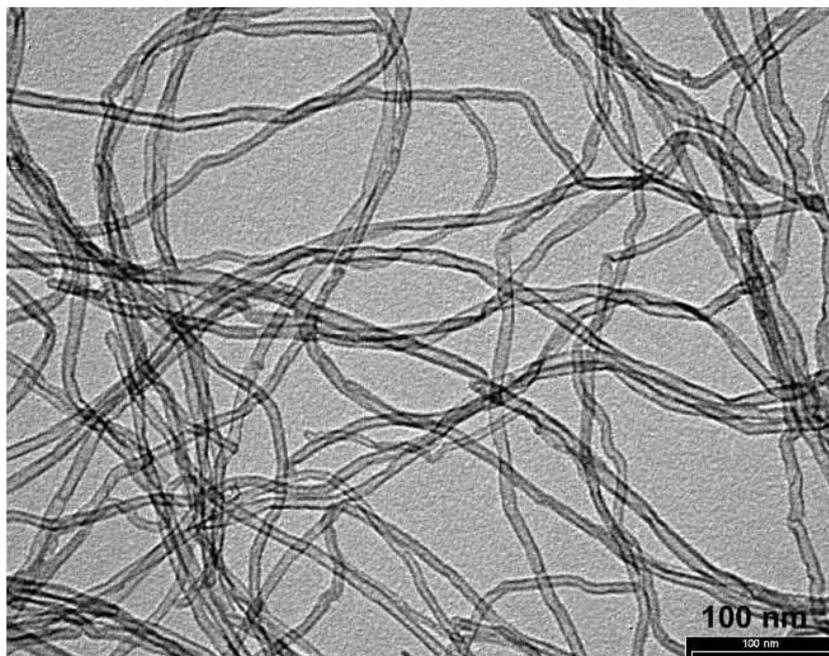


Figure V. 1. Observation MEB des nanotubes de carbone utilisé (MWNT).

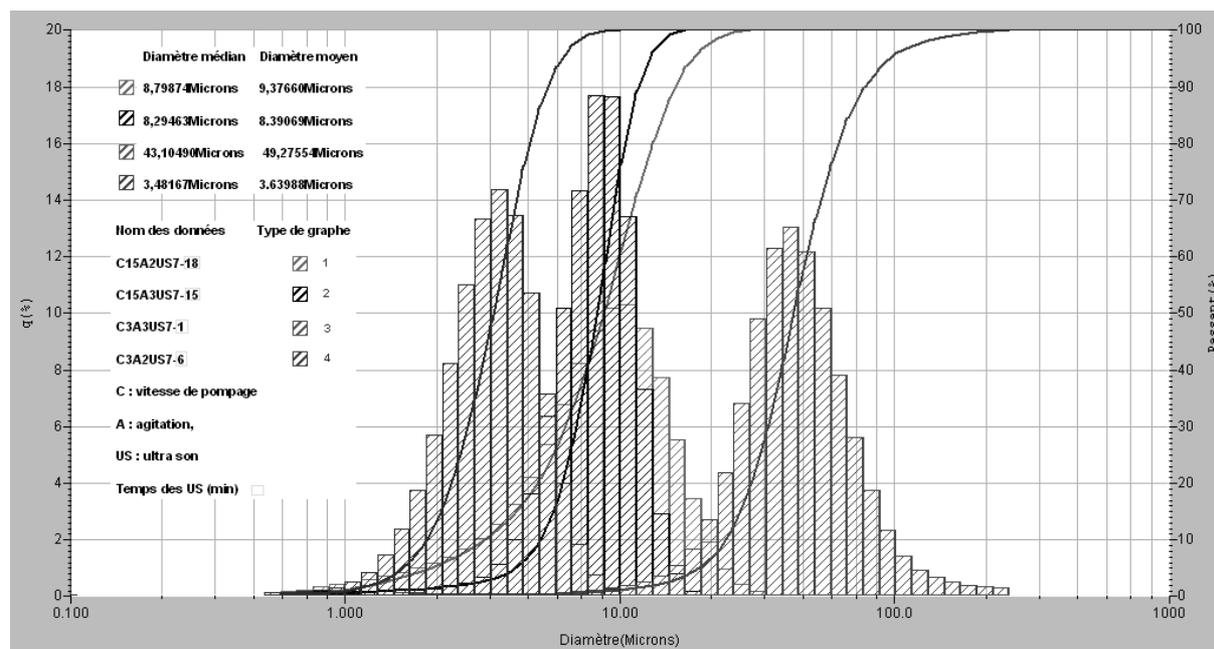
## V. 2. 3. Etat de dispersion des NTC

A l'aide de l'analyseur par granulométrie laser, utilisable en voie sèche ou liquide, la distribution de la taille et de la distribution des NTC est réalisée. De plus, l'influence de la dispersion des NTC dans différents solvants est étudiée.

La Figure V. 2 montre l'évolution de la distribution de la taille des NTC après dispersion dans quatre solutions différentes (liquide vaisselle<sup>1</sup>, solution de dodécylsulfate de sodium<sup>2</sup>, solution d'acétone<sup>3</sup> et d'un mélange acétone-liquide vaisselle<sup>4</sup>). Nous pouvons observer que les diamètres médians et moyens des nanotubes de carbone mesurés sont respectivement égales à 8,80; 8,29; 43,10; 3,48 $\mu$ m et 9,38; 8,39; 49,28; 3,64 $\mu$ m dans les quatre différentes solutions de dispersions testées et comparées. On compare ces résultats de mesure

granulométrie avec le diamètre moyen de 1,5µm correspondant à la fiche matériau des NTC utilisés.

On peut conclure que le solvant mixte du mélange acétone et liquide vaisselle améliore effectivement la dispersion des NTC dans la solution. Les valeurs mesurées élevées de diamètre médian ou moyen des NTC obtenus dans les autres solutions sont dues à l'agglomération des NTC. Ces valeurs ne sont pas les diamètres des NTC mais correspondent à l'agglomération des NTC lors de la dispersion.



**Figure V. 2.** Résultats des mesures de distributions granulométriques obtenues pour plusieurs solvants a) liquide vaisselle, b) utilisation d’une solution de SDS c) acétone et d) d’un mélange liquide vaisselle-acétone.

Des tests de dispersion des NTC purs dans l’eau distillée à température ambiante ont été préparés et comparés avec ceux dispersés dans quatre solutions différentes. La Figure V. 3 illustre le résultat de la dispersion de la solution obtenue dans différents les milieux testés (eau, acétone, SDS et acétone + liquide vaisselle).

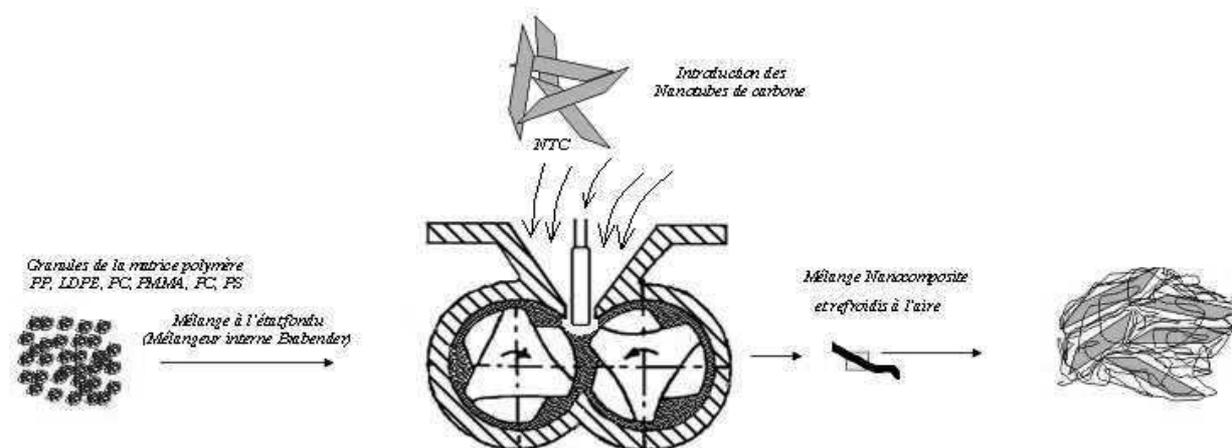


**Figure V. 3.** Comparaison des dispersions obtenues des NTC respectivement dans (a) l’eau, (b) acétone, (c) SDS et (d) acétone + liquide vaisselle.

## V. 3. Elaboration des composites NTC/polymères thermoplastiques

### V. 3. 1. Définition du protocole expérimental

Dans cette étude, nous avons utilisé cinq matrices polymères différentes. Les matrices polymères utilisées dans la préparation de ces nanocomposites sont PP, LDPE, PC, PS et PMMA dont les caractéristiques physiques sont données dans le Tableau V. 1. Les nanotubes de carbone (NTC) dispersés dans ces matrices sont ceux décrites, en termes de préparation, dans le paragraphe V. 2. 2 de ce chapitre. Les fractions massiques utilisées varient entre 0,01 à 5wt% pour la série de nanocomposites à matrice PP et PC, afin de définir l'influence de la concentration en NTC, et un taux de charge de 0,1wt% a été choisie pour les autres matrices afin d'étudier la dispersions dans des matrices polaires et apolaires.



**Figure V. 4.** Présentation du protocole de préparation des différents nanocomposites.

**Tableau V. 2.** définition des paramètres d'élaboration des mélanges tous les systèmes nanocomposites

Matériaux	Taux de charge [wt%]	Température [°C]	Vitesse de rotation [tr/min]	Temps de mélangeage [h]
PP+ NTC	0.01 à 5	180- 260	10 - 100	1 à 3
LDPE + NTC	0.1	180	10	3
PS + NTC	0.1	180	10	3
PMMA + NTC	0.1	180	10	3
PC + NTC	0.1 à 5	260	10-100	3

Avant la réalisation des mélanges, tous les produits ont été séchés à une température de 60-70°C. Les nanocomposites à base de PP, LDPE, PS et PMMA chargé par les nanotubes de carbone ont été réalisées dans les mêmes conditions de préparation. Tandis que les nanocomposites à base de PC à différents taux de charge d'NTC sont préparées dans les mêmes conditions. Cependant, les étapes principales de préparations de tous les systèmes nanocomposites sont illustrées sur la Figure V. 4.

Comme illustré dans la Figure V. 4, des granules de polymère, à l'état solide, ont été mélangé à l'état fondu avant l'introduction des nanotubes de carbone dans le mélangeur préchauffée à la température choisie pour la préparation de nanocomposites. Cependant, au cours de l'introduction de la matière thermoplastique, la vitesse des vis a été fixée à 10 ou à 100tr/min. Néanmoins, le temps de mélange est chronométré à partir de l'introduction totale de la matière où la vitesse de vis est à la vitesse désirée pour chaque mélange. Puis, un pourcentage en masse de nanotubes de carbone varie entre 0,01 à 5wt% a été introduit dans le mélangeur interne avec celle de la matrice polymère. Une fois le temps de mélange est écoulé (3h), la matière mélangée refroidie à la température ambiante est récupérée. Les conditions de préparations pour chaque série de nanocomposites sont résumées dans les Tableau V. 2.

Tous les mélanges de nanocomposites obtenus ont, ensuite, été moulés par injection dans un outillage ayant des formes et dimensions spécifiques pour les tests de caractérisations des propriétés des nanocomposites développés.

### **V. 3. 2. Elaboration de nanocomposites NTC/polymère thermoplastique**

Dans cette étude, l'équipement utilisé dans l'élaboration de ces nanocomposites est le mélangeur Brabender<sup>®</sup> de type Plastograph EC W50EHT, déjà présenté au chapitre II. Cet appareil a été spécialement conçu pour mélanger des échantillons de volume faible (55cm<sup>3</sup>), idéal pour tester des additifs coûteux, ou rares, et donc permet de réaliser de nombreux essais en un minimum de temps. Il est possible de faire varier trois principaux paramètres lors du mélangeage en prenant en considération la température de fusion de chaque polymère et la stabilité thermique de chaque produit : la vitesse de rotation des vis, le temps et la température de mélangeage.

Le mélangeur Brabender<sup>®</sup> est composé principalement de deux rotors tournant en sens contrarotatif et d'une chambre de mélange dans laquelle la matière est introduite. La cuve du mélangeur est composée de trois parties, les deux premiers résidents dans le mélangeur provenant de l'espace entre la vis et la cuve (zones 1 et 2). C'est là que l'essentiel de la déformation élongationnelle et de cisaillement apparaît. C'est également là que l'incorporation et la dispersion sont les meilleures. La troisième, située dans l'espace entre les vis (l'entrefer), dépend essentiellement des propriétés du polymère thermoplastique. Le mélange peut librement circuler entre les deux vis et passer de l'une à l'autre partie de la

chambre. La géométrie des deux vis va donc modifier l'écoulement du polymère ainsi que les effets distributifs ou dispersifs du mélange (voir Figure V. 5). Le croisement des deux flux de matière dans cette zone centrale, a peut être pour conséquence de perturber la dispersion et l'orientation des NTC dans la matrice thermoplastique ce qui a pour conséquence d'affecter les performances des nanocomposites.

Pour analyser l'effet de la géométrie du mélangeur sur la qualité de dispersion des NTC dans une matrice thermoplastique, une étude quantitative et qualitative du processus de mélangeage et son efficacité (écoulement et la dispersion des NTC) a été réalisée.

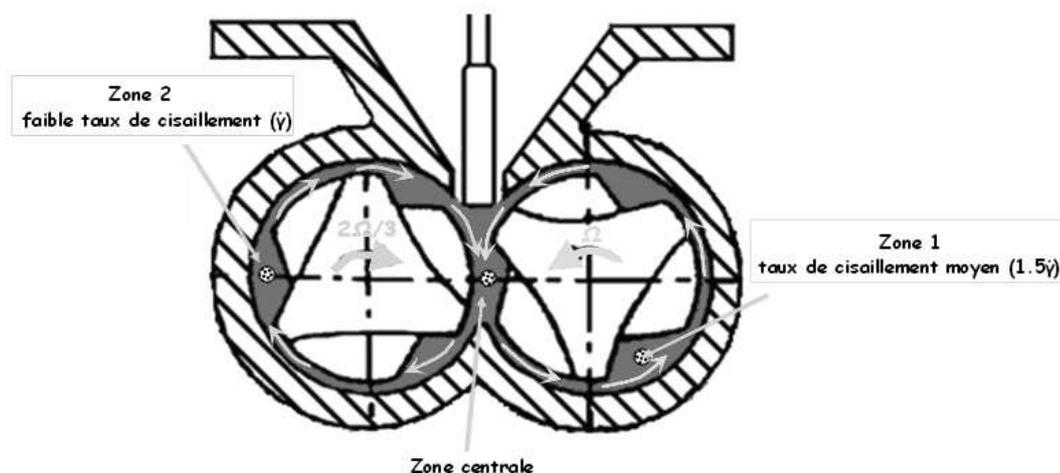


Figure V. 5. Vue en coupe du mélangeur Brabender bi-vis pour visualiser les différentes zones de mélange.

### V. 3. 3. Résultats et discussions

Afin de comprendre l'effet des nano-charges sur le mécanisme de mélange des nanocomposites pour différentes fractions massiques, l'évolution des courbes de mélangeage ont été étudiées. La Figure V. 6 montre l'évolution du couple de mélangeage en fonction du temps des nanocomposites PP/NTC. La Figure V. 6 montre un premier pic qui correspond à l'introduction du polypropylène dans le mélangeur Brabender puis une augmentation du couple correspondant à l'introduction des nanotubes de carbone. Le mélange s'homogénéise après 20 minutes de mélangeage suivi d'une chute progressive du couple à nouveau pour atteindre un deuxième palier. La chute du couple traduisant un phénomène de destruction en petites particules des agglomérats sous l'effet du cisaillement des rotors et par cavitation. Il peut s'expliquer aussi par des ruptures concernant les longues chaînes de polymères. Les tests de dégradation thermique présentés dans le chapitre II prouvent bien que le polypropylène ne subit aucune dégradation à 180°C durant 3h puisque sa perte de masse est négligeable, voir nul. On remarque logiquement que plus le pourcentage d'NTC est élevé, plus les valeurs du couple final sont importantes car plus la

viscosité du mélange final est élevée. La chute initiale du couple est elle aussi dépendante de la quantité d'NTC introduite. Elle est plus rapide pour un pourcentage de NTC faible.

La Figure V. 7 présente l'évolution du couple de mélangeage obtenue avec différents systèmes pour un taux de charge de 0.1wt%. On peut constater que plus la viscosité est faible, plus le mélange s'opère rapidement et plus on atteint le régime permanent rapidement. La rhéométrie confirmera ce résultat.

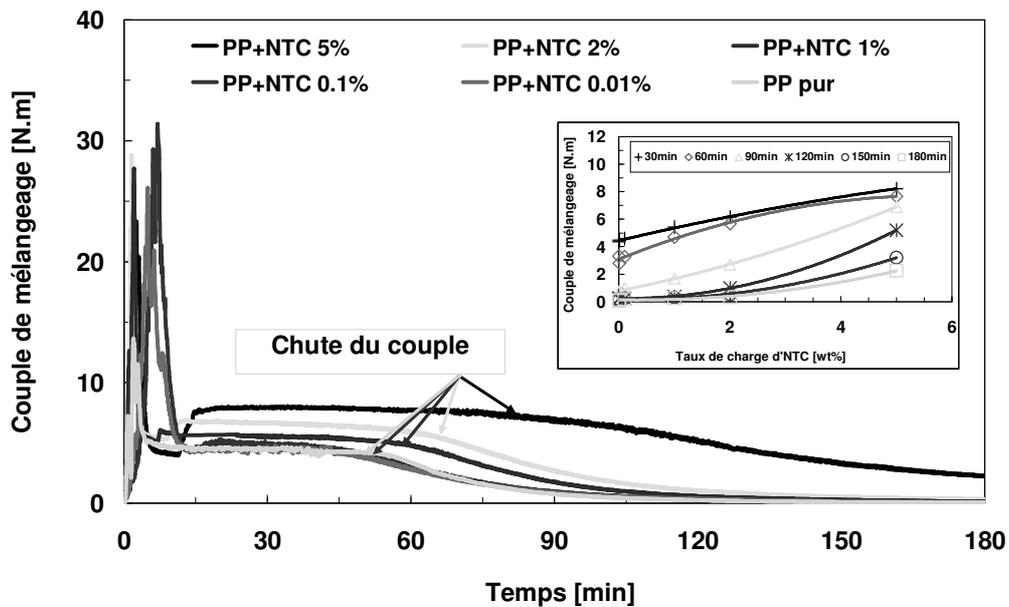


Figure V. 6. Evolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction de la quantité d'NTC introduite dans une matrice en polypropylène mélangée à 10 tr/min à une température de 180°C.

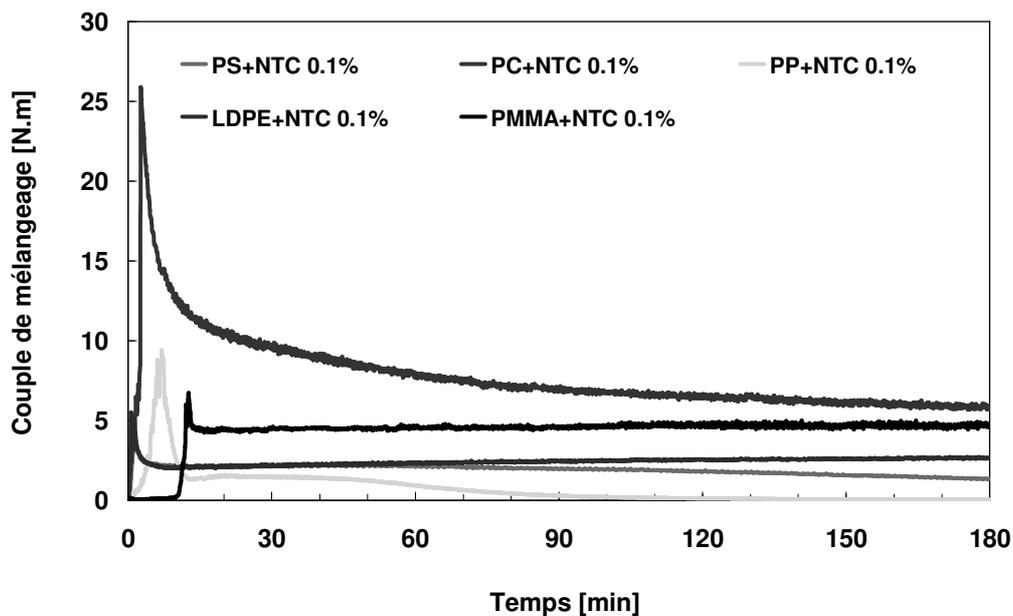


Figure V. 7. Evolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction du temps de mélangeage obtenus pour différents polymères à taux de charge égale à 0.1wt%, élaborée à 260°C et 10tr/min.

## **V. 4. Caractérisation de l'état de dispersion des NTC dans une matrice thermoplastique**

Un bon état de dispersion des charges au sein de la matrice est un élément crucial pour avoir de bonnes propriétés dans le matériau. Mais comment arriver à caractériser cet état de dispersion? Il est apparu assez rapidement que vouloir caractériser l'état de dispersion par une seule méthode n'était pas envisageable. Nous avons donc réalisé trois types d'analyses sur des nanocomposites PP/NTC: microscopies MEB, analyse thermogravimétrique (ATG), mais également des tests en rhéologie en petites déformations.

Les études en microscopie ne permettent pas facilement de quantifier l'état de dispersion mais plutôt une approche locale, qui donne un aspect très qualitatif de la présence ou de l'absence d'amas d'NTC de grande taille. La thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant d'observer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Dans cette analyse, l'observation d'un changement de comportement traduit par un écart des courbes d'ATG de différents échantillons prélevés du même mélange, permettent de qualifier l'état de dispersion des charges dans nos mélangeages. Elle sera attribuée à une mauvaise dispersion des NTC dans une matrice thermoplastique. Enfin, la rhéologie peut être aussi un outil puissant pour déterminer l'état de dispersion d'une charge dans une matrice thermoplastique. En effet, l'évolution du module élastique ( $G'$ ) à faible fréquence est étroitement liée à l'état de dispersion des nano-charges. Une augmentation de ce module indique une interaction charge/polymère importante ou bien, plus simplement, une gêne à la mobilité des chaînes de polymères. De plus, les analyses en rhéologie aux petites déformations sont facilement réalisables.

### **V. 4. 1. Etude de la morphologie du réseau d'NTC dans la matrice thermoplastique**

La microstructure et la dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice polymère sont très cruciales afin de réaliser des matériaux nanocomposites à haute performance. La technique du MEB a été utilisée pour évaluer la morphologie et l'état de la dispersion des NTC dans les nanocomposites. A ce fait, des photographies du MEB ont été prises à différentes fractions massique des nanotubes de carbone et à différents niveaux de grossissement pour différents nanocomposites.

La Figure V. 8 montre des images MEB obtenues à partir des faciès de rupture des mélanges de nanocomposites de PP/NTC contenant des fractions massiques de NTC de 0,1 et 5 %. Les nanotubes de carbone percolant électriquement apparaissent en contraste clair, alors que la matrice isolante est sombre ce qui nous permet de distinguer facilement les

NTC. Les analyses MEB montrent qu'il n'y a pas vraiment de chemins de percolation lorsque la concentration en NTC est faible. Par contre la conduction électronique est assurée pour des concentrations en NTC plus élevées. En effet, la dispersion aléatoire et la structure froissée des NTC sont des facteurs importants pour l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux nanocomposites. Ceci a indiqué que les NTC peuvent être dispersés au sein de la matrice PP via le procédé de mélange à l'état fondu.

Afin d'évaluer l'état de la dispersion des NTC dans le même mélange, nous avons observé des faciès de rupture de nanocomposites au MEB prélevés dans deux zones différentes. La Figure V. 9 représente deux photographies typiques obtenues par MEB, montrent que les nanotubes de carbone sont totalement exfoliés et relativement bien dispersés dans la matrice en polycarbonate (PC) chargé de 5wt%, mais avec une certaine tendance à l'agrégation.

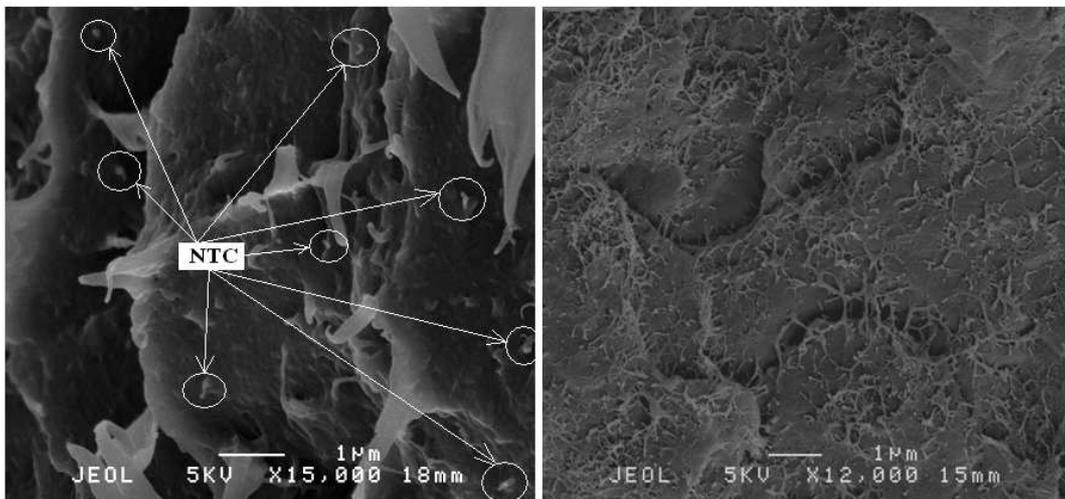


Figure V. 8. Images MEB des faciès de rupture des nanocomposites PP/NTC sans l'assistance de molécules amphiphiles et chargé en NTC (a) de 0.1wt% et (b) 5wt%.

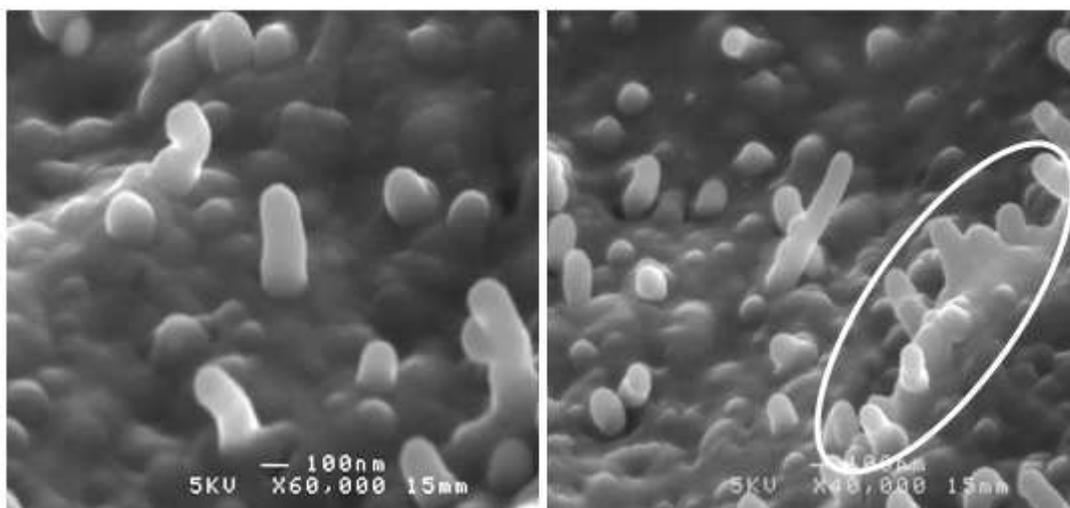
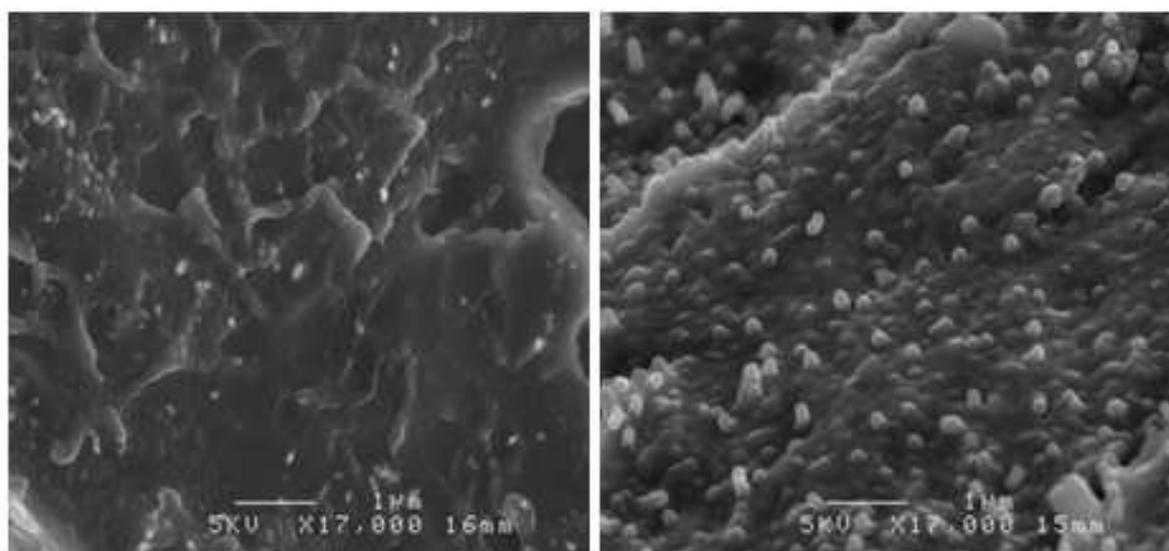


Figure V. 9. Image MEB des nanocomposites PC/NTC à 5wt% en masse, élaborés par mélangeur interne à 260°C et 100tr/min : (a) zone 1 et (b) zone centrale (échelle 100nm).

Pour le mélange provenant de la zone 2, les nanotubes de carbone possèdent une meilleure dispersion avec un sens orientation unique sous l'effet essentiellement de la déformation élongationnelle et de cisaillement exercé par les vis sur le mélange. Tandis que l'échantillon prélevé dans la zone centrale (voir Figure V. 5), ou le mélange PC/NTC passe de l'une à l'autre partie de la chambre, est caractérisé par une orientation aléatoire des NTC avec la formation d'agrégats dans certaines zones, ce qui a pour conséquence d'affecter les performances des nanocomposites.

L'image MEB de la Figure V. 10 montre un faciès de rupture des nanocomposites PC/NTC renforcés avec deux différents taux de charges. L'observation de la microstructure par analyse MEB montre qu'au contraire, à 10tr/min, les NTC semblent plus séparées les unes des autres et présentent également un certain alignement dans le sens de l'écoulement dans le mélangeur.



**Figure V. 10.** Image MEB des nanocomposites PC/NTC élaborés par mélangeur interne à 260°C et 10tr/min : (a) 1wt% (b) 5wt% (échelle 100nm).

#### **V. 4. 2. Stabilité thermique des nanocomposites PP/NTC par thermogravimétrie**

Nous avons élaboré des nanocomposites PP/NTC à différents taux de charge de nanotubes de carbone. Les propriétés des nanocomposites sont susceptibles de dépendre de l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère, et cet état de dispersion dépend des paramètres d'élaboration des nanocomposites tels que la température de mélangeage, vitesse de rotation des vis ainsi que la durée de mélangeage. La qualité de dispersion des NTC dans une matrice thermoplastique dépend aussi de la géométrie de la chambre de mélangeage et profils géométriques des vis du mélangeur. Une étude quantitative et qualitative de ce processus de mélange et son efficacité a été réalisée.

#### V. 4. 2. 1. Protocole expérimental

Dans cette étude, la stabilité thermique des nanocomposites PP/NTC a été analysée avec une thermo-balance Setaram STA 409 de Thermo-Fisher. Les mesures ont été réalisées sous balayage d'argon, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. La quantité de produit utilisée pour les analyses de polymères et les nanocomposites PP/NTC est toujours de l'ordre de 50mg suspendu à la thermo-balance à l'aide de fil de platine. Le but de ce test est de rétablir les bonnes conditions de préparation des nanocomposites polymères à base d'NTC, d'évaluer l'état de dispersion et de comprendre l'effet de dispersion des NTC sur la stabilité thermique des nanocomposites polymères.

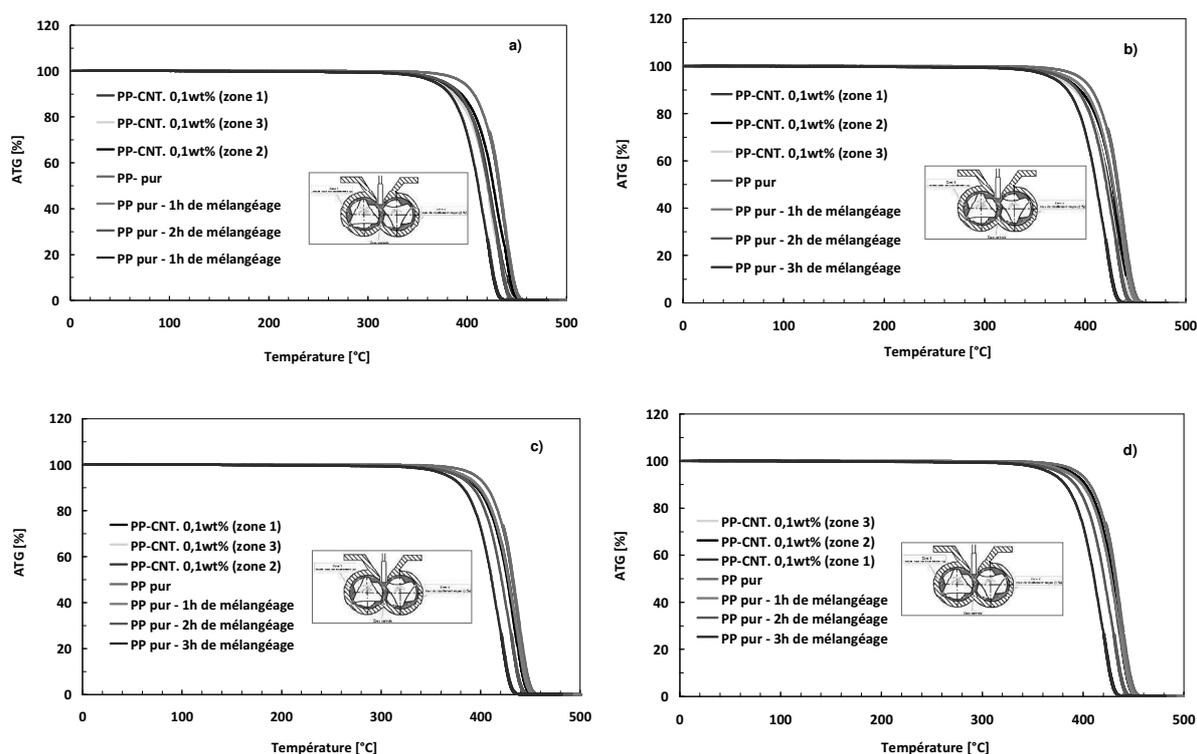
#### V. 4. 2. 2. Résultats et discussions

La Figure V. 11 montre le comportement du polypropylène à son état initial, du polypropylène pur à différentes durées de mélangeage et enfin du mélange PP/NTC chargé de 0.1wt%. D'après la Figure V. 11, le polypropylène pur commence à perdre la masse à une température de l'ordre de 280°C selon un processus de dégradation en une seule étape, comme nous l'avons déjà vu au chapitre II. Les courbes ATG montrent la même allure, mais décalée vers des températures plus basses.

Nous avons comparé aussi l'homogénéité de nos mélanges et la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice thermoplastique en fonction de la vitesse de rotation des deux vis ainsi que la température de mélangeage. Différents échantillons provenant du même nanocomposites ont été prélevés dans trois zones différentes (voir Figure V. 5). A titre d'exemple, pour les nanocomposites élaborés à une température de mélangeage et une vitesse de rotation des vis de 260°C et 100tr/min, respectivement, les échantillons prélevés dans les trois zones présentent des courbes de perte de masse semblable avec un décalage d'environ de 5°C, signe d'une mauvaise dispersion des NTC dans le même mélange. Il a été constaté aussi que l'homogénéité dans le même nanocomposite PP/NTC est la meilleure dans les deux zones 1 et 2, avec une meilleure dispersion des NTC dans la zone 2, due à la différence de vitesse de rotation des deux vis. Dans ces zones, l'écoulement est gouverné essentiel par la déformation élongationnelle et de cisaillement, ce qui améliore l'orientation des charges NTC dans les nanocomposites. Tandis que l'échange de matière dans la zone centrale, provoque par conséquence des perturbations dans l'écoulement du polymère ce qui à comme effet direct sur la dispersion et l'orientation des NTC. Il affecte les performances des nanocomposites. La rotation des vis peu entrainé la désagrégation, par cavitation des nanoparticules.

Les résultats obtenus sur la Figure V. 11, montrent une importante amélioration du comportement des nanocomposites élaborés à une température de mélangeage et une vitesse de rotation des vis de 180°C et 10tr/min, respectivement. L'écart entre les trois

courbes de perte de masse diminue avec la diminution de la vitesse de rotation et la température de mélangeage. Une basse température de mélangeage signifie une viscosité élevée de la matrice thermoplastique, qui se traduit par un moins d'agitation des NTC dans la zone centrale de la cuve de mélangeage. On notera simplement que les courbes ATG des échantillons PP/NTC prélevés des trois zones du même mélange sont parfaitement confondues. Cela est un premier témoignage de l'amélioration de la dispersion des NTC dans la matrice polypropylène à basse température pour des vitesses de rotation faibles. Les pertes de masse de ces mélangés sont du même ordre de grandeur. Nous pouvons conclure que le mélange effectué dans ces conditions est homogène avec une bonne dispersion des nano-charges. Ces résultats confirment les observations déjà réalisées par analyse MEB.



**Figure V. 11.** Evolution des courbes d'ATG obtenues sous argon du PP seul et du système PP/NTC obtenu sur des matériaux mélangés à : (a) 260°C et 100tr/min, (b) 260°C et 10tr/min, (c) 180°C et 100tr/min et (d) 180°C et 10tr/min.

### V. 4. 3. Mesures rhéologiques dynamiques

#### V. 4. 3. 1. Protocole expérimental

Les mesures rhéologiques ont été évaluées pour étudier le comportement viscoélastique des nanocomposites, afin de quantifier l'état de dispersion des nano-charges au sein des matrices polymères et d'estimer le niveau d'interaction entre les nano-charges et les chaînes polymères. Cependant, ces mesures ont été effectuées sur les nanocomposites PP/NTC qui

ont été élaborés par mélange à l'état fondu. Dans cette étude, les mesures rhéologiques dynamiques ont été réalisées sur un rhéomètre rotatif HAAKE MARS III en géométrie plan/plan.

Ces tests ont été effectués dans les mêmes températures de mise en œuvre des nanocomposites PP/NTC à une déformation imposée de 2.5% et sous balayages en fréquence entre 0,1 et 100Hz, afin de déterminer le module élastique ( $G'$ ) pour toutes les nanocomposites PP/NTC.

#### V. 4. 3. 2. Résultats et discussions

La Figure V. 12 montre l'évolution du module de conservation ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour le PP non chargé et ses nanocomposites pour un taux charge des NTC de 0.1wt%. Il est clair que la réponse des échantillons prélevés dans différentes zones du même mélange sous cisaillement oscillatoire sont très dépendantes des conditions de mise en œuvre des nanocomposites. Les courbes d'ATG confirment ce résultat. Finalement, on obtient un réseau homogène avec une dispersion correcte de nano-charges dans la matrice en polypropylène à une température de mélangeage de 180°C et une vitesse de rotation des vis égale à 10tr/min.

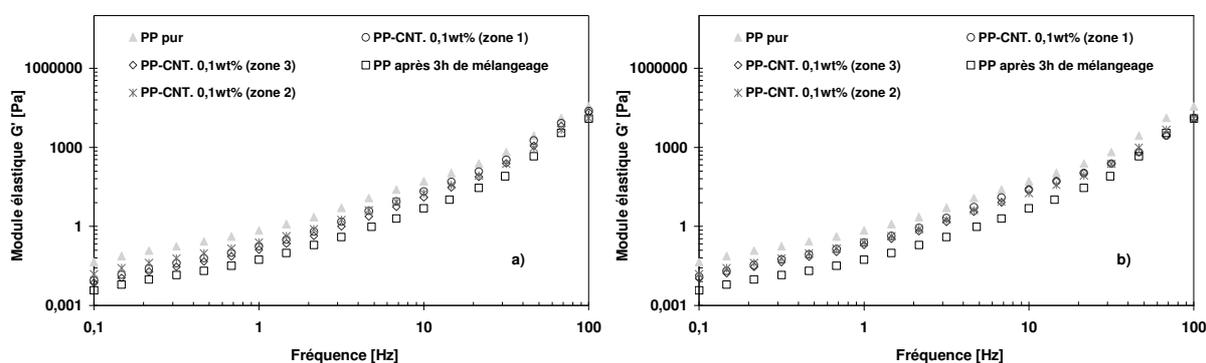


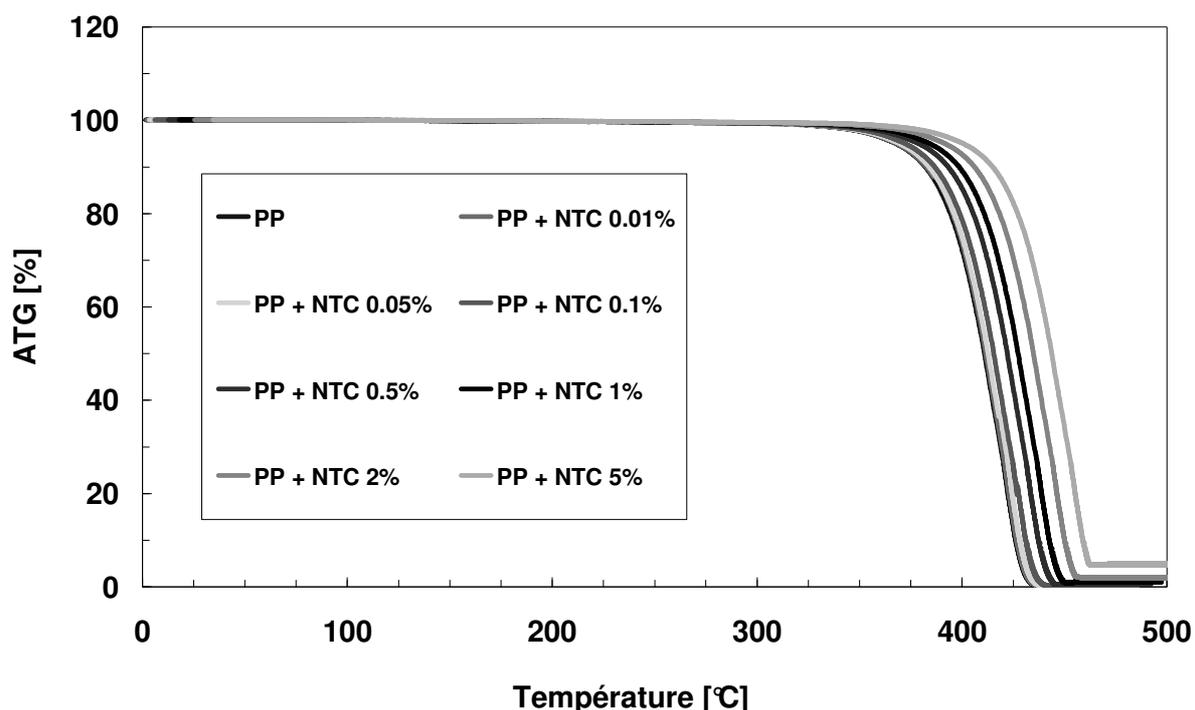
Figure V. 12. Variation du module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour PP seul et du système PP/NTC 0.1wt%, obtenu sur des matériaux mélangés à : (a) 260°C et 100tr/min et (b) 180°C et 10tr/min.

### V. 5. Propriétés des nanocomposites à matrice thermoplastique

#### V. 5. 1. Stabilité thermique

La stabilité thermique du PP non-chargé et ses nanocomposites avec différentes fractions massiques des NTC a été étudiée par la détermination de leurs pertes de masses durant le chauffage en utilisant l'ATG. Dans la Figure V. 13, l'évolution des courbes de pertes

de masse de tous les échantillons sont mesurés à une vitesse de chauffage de 10°C/min et sous une atmosphère d'argon. Les résultats obtenus révèlent que la décomposition du PP non-chargé et ses nanocomposites se produit en une seule étape avec une température maximale de décomposition plus grande que 400°C, la masse de résidu correspond exactement à la masse des NTC incorporé dans la matrice PP (voir Figure V. 13). Ces résultats montrent que l'incorporation des NTC seuls dans la matrice PP peut retarder la dégradation de cette dernière. Il y a une augmentation de la stabilité thermique du PP en partie par la limitation des mouvements des chaînes du PP par les NTC lors de sa dégradation. Dans ce cas, la stabilité thermique a été améliorée de plus de 30°C pour seulement 5wt% d'NTC.



**Figure V. 13.** Evolution des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour les nanocomposites PP/NTC à différents taux de charge des NTC (0.01 à 5wt%) à une vitesse de chauffage de 10°C/min et dans un environnement d'argon).

**Tableau V. 3.** Résumé des températures ( $T_{5\%}$  et  $T_{20\%}$ , correspondent à une perte de masse de 5 % et 20 % dans les courbes de l'ATG pour les nanocomposites PP/NTC à différentes fractions massiques d'NTC (0,01 à 3wt%).

Fraction du NTC	PP	PP-NTC 0.01%	PP-NTC 0.05%	PP-NTC 0.1%	PP-NTC 0.5%	PP-NTC 1%	PP-NTC 2%	PP-NTC 5%
$T_{5\%}$	428.84	429.37	430.70	433.64	439.94	445.324	452.74	461.67
$T_{20\%}$	422.40	422.97	424.43	427.55	433.50	438.80	446.30	455.20