

Réalisation de composants micro-structurés par moulage par injection de microsphères de verre

M.SAHLI^a, T. BARRIÈRE^a, J-C. GELIN^a

^a. FEMTO-ST Institute, Applied Mechanics Dept., CNRS UMR 6174, ENSMM, 25030 Besançon cedex, France

Résumé :

L'objectif principal des travaux relatés, est centré autour de la maîtrise des différentes étapes du procédé de fabrication et en particulier de celle associée à la préparation des mélanges possédant une bonne injectabilité. A partir de poudres et de différents liants, des mélanges ont été élaborés et caractérisés par rhéométrie capillaire. Des analyses thermogravimétriques ont également été réalisées afin de déterminer les bonnes conditions de mélangeage, d'injection et de densification. Dans le présent article, l'influence de la température de densification sur l'évolution de la microstructure, de la rugosité des composants, du retrait et des pertes de masses ont été analysés et représentés.

Abstract:

The main objective of this article is to control of the various stages of the manufacturing process and in particular that associated with the preparation of mixtures with good injectability. From powders and binders, the mixtures were prepared and characterised by capillary rheometer. Thermo-gravimetric analysis was also conducted to determine the best mixing conditions, injection and sintering. In this section, the effect of sintering temperature on the microstructure evolution, the roughness surface, shrinkage and weight loss were analysed.

Mots clefs: poudres de verre, moulage par injection, densification, rhéologie

1 Introduction

La réalisation de dispositifs micro-fluidiques en verre, à la fois pour le prototypage et la fabrication de dispositifs à plus grande échelle, présente des défis dans de nombreux domaines, tant sciences que technologiques. Actuellement différentes technologies sont utilisées tels que celles issues de la microélectronique (grqvure, DRIE...), et le micro-usinage de précision (ultrasons, laser,...). D'autres techniques peuvent être aussi utilisées pour la fabrication de ces composants comme celles de moulage par injection de poudres métalliques (MIP) [1,2]. Le procédé (MIP) s'est imposé ces dernières années comme un procédé économique pour la fabrication de composants de formes complexes avec une bonne résistance mécanique. Les applications potentielles incluent entre autres les bio-puces et les composants micromécaniques. Ce procédé comprend quatre étapes successives : la préparation d'un mélange de poudres et de liants, l'injection du mélange pour donner la forme du composant réalisé, le déliantage par voie thermique pour retirer le liant qui a servi de fluide porteur, et enfin la densification par diffusion à l'état solide pour aboutir à la géométrie du composant ainsi que les propriétés mécaniques. Un certain nombre de recherches ont déjà récemment publiés pour étudier le procédé MIP. Tay et al. [3] ont réalisés avec succès la fabrication de micro-roues dentées à partir d'une poudre d'acier inoxydable. L'analyse structurale révèle une différence de tailles de grains entre le cœur et les dents. Cette importante croissance des grains est due à la présence des oxydes après densification. Liu et al [4] ont aussi pu réaliser avec succès des composants avec des plots cylindriques de même hauteur et de section différente, de bonne qualité. Il a été observé une très forte densité relative dans les microstructures à faible diamètre. Concernant la fabrication de composants structurés à base de poudres de verre en utilisant le procédé MIP, peu d'études ont été réalisés dans ce domaine, mais de nouvelles approches ont été proposées récemment [5,6]. Le but des travaux relatés est de réaliser des recherches expérimentales relatives aux différentes conditions de mélangeage de poudres de verres, de moulage par injection, de déliantage et de densification adaptées aux MIP. Ces investigations sont nécessaires à la réplique correcte des composants en tenant compte du retrait final, des pertes de masse et l'effet de la température de densification sur les microstructures résultantes.

2 Matériaux et procédures expérimentales

2.1 Matériaux

Les microsphères de verre utilisées dans cette étude ont été fournies par la société Sovitec[®], et ont une taille moyenne proche de 20 μ m avec une densité égale à 2.5g/cm³. La morphologie de ces poudres a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et analysé par un spectromètre par dispersion d'énergie (EDS) afin de vérifier la composition chimique (Fig. 1). Les caractéristiques physiques des liants sont présentées dans le tableau 1.

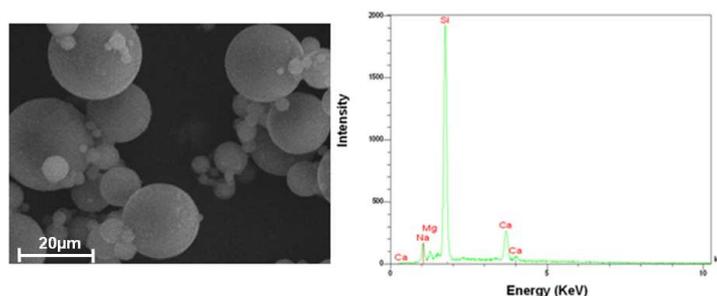


FIG. 1 – (a) Micrographie MEB des microsphères de verre, (b) spectre obtenu par EDS sur un échantillon de poudres de verre.

Tableau 1. Caractéristiques thermomécaniques des liants polymériques.

Liants	Densité	Température de fusion [°C]	Température de dégradation [°C]
Acide Stéarique (AS)	0.89	70	160-300
Cire paraffine (PW)	0.91	60	190-340
Polypropylène (PP)	0.90	160	410-520
Polyéthylène basse densité (PEFD)	0.92	120	390-500

Tableau 2. Différentes formulations proposées.

Formulations	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
Liants	PP (Aldrich)+PW+ AS	PEFD +PW+ AS	PP (Goodfellow)+PW+ AS

2.2 Procédure expérimentale

2.2.1 Elaboration des mélanges

La mise au point des mélanges, suite au choix d'une formulation, est effectuée à l'aide d'un mélangeur Brabender[®]. Il est constitué d'un système bi-vis contrarotatives relié à un capteur de mesure de couple. Les mélanges sont dans un premier temps élaborés avec trois différentes formulations et pour différents taux de charge dans une fourchette de 40 à 75% en volume de poudre de verre. Les mélanges sont préparés à partir de microsphères de verre et de liants. Le liant est introduit dans le mélangeur, à une température égale à 165°C. Un volume de microsphères de verre est ensuite introduit progressivement au sein du mélange de polymères fondu dans le mélangeur durant 30 minutes. La micrographie de la figure 2 montre une répartition homogène de liant autour des particules de verre.

2.2.2 Caractérisations rhéologiques et analyses thermogravimétriques

Des mesures rhéologiques des mélanges ont été réalisées grâce à un rhéomètre Bohlin[®] capillaire bi-canal. Les mélanges sont extrudés à travers une filière cylindrique à fond plat en carbure de tungstène, avec un rapport longueur/diamètre égal à 16/1. Les mesures de la viscosité de cisaillement ont été effectuées dans une plage de taux de cisaillement comprise entre 10¹s⁻¹ et 10⁴s⁻¹. Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées à des températures comprises entre 25°C et 500°C grâce à une thermo-balance de type Setaram[®] dotée d'une montée de 5°C/min. Ces analyses ont été réalisées principalement pour déterminer la température d'injection et de mélangeage. Pour cela l'étude de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température, ainsi que pour étudier la décomposition des liants du mélange a été réalisée.

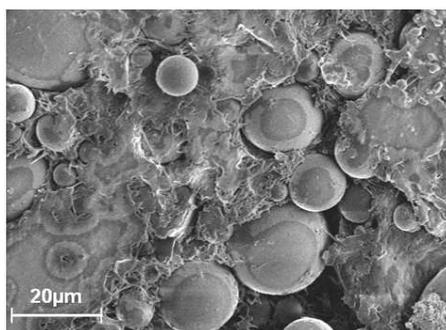


FIG. 2 – Micrographies MEB d'un mélange chargé de 60% de poudre de verre.

2.2.3 Moulage par injection

L'ensemble des essais de moulage par injection ont été réalisés sur une presse d'injection Arburg[®] équipée d'une vis de 15mm, et caractérisée par un volume maximal injectable de 12cm³. Un moule métallique destiné à réaliser des composants en verre a été réalisé par électroérosion. Les cavités du moule sont constituées d'une série de pyramides à base carrée de dimension égale à 3x3mm et d'une hauteur égale à 800µm (Fig. 3).

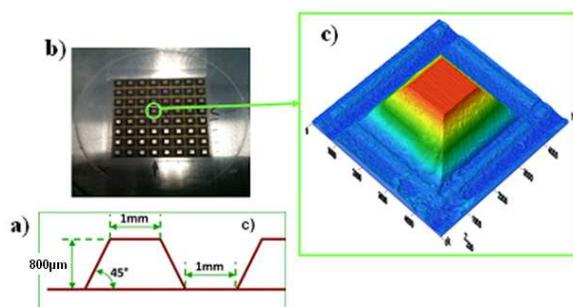


FIG. 3 – Une partie du moule utilisé en moulage par injection : (a) CAO de la géométrie du moule, (b) empreinte métallique et (c) cartographie 3D d'une empreinte du moule.

2.2.4 Délintage et densification

Le déliantage a été réalisée en deux étapes : i) déliantage par solvant ii) déliantage thermique pour éliminer une partie des liants. Les spécimens déliantés obtenus par moulage par injection ont été immergés dans l'hexane à la température ambiante pendant 48h. Ensuite, sous l'effet de la chaleur, une partie de liant s'élimine au cours d'un déliantage réalisé dans une étuve thermique, chauffée à une température égale à 190°C durant 24h. Afin de consolider les pièces déliantées, les échantillons sont densifiés dans un four sous atmosphère contrôlé. Les échantillons ont été placés dans le four et la température a été progressivement augmentée de 3°C/min jusqu'à 300°C suivie d'une seconde montée à 1°C/min jusqu'à 500°C pour éliminer tous les liants résiduels. La densification est réalisée par la suite par l'augmentation de la température entre 600 et 900°C avec une vitesse de chauffage égal à 1°C/min. Cette montée en température très lente permet d'éviter la fissuration des composants lors du départ des liants.

3 Résultats et discussions

3.1 Dégradation thermique

Le résultat de l'analyse thermogravimétrique complète de la perte de masse des mélanges élaborés à partir de la formulation 1 avec un taux de charge de 60% en poudre de verre est illustré sur la figure 4a. Cette analyse montre que la décomposition débute à partir de 180, 210 et 300°C pour les trois composants, l'acide stéarique, la cire de paraffine et le polypropylène, respectivement. On constate bien la présence de deux paliers distincts. La perte de masse débute vers 180-210°C et se termine vers 280°C, que l'on attribue au phénomène de décomposition de petites quantités de l'acide stérique et de la paraffine. Ce résultat met donc en évidence

que la plage des températures d'injection et de mélange doit être inférieure à 230°C afin d'éviter la dégradation d'une partie de liants. Un deuxième palier apparaît vers 300-350°C, et se termine aux environs de 500°C, que l'on attribue à la dégradation totale du polymère, avec une perte de masse maximale de l'ordre de 82.5%. Le résidu est pratiquement stable au-delà de cette température.

3.2 Préparation et caractérisation rhéologique des mélanges

Des mélanges ont été élaborés en continue avec une méthode de chargement incrémentale à partir d'une poudre de verre pour différents taux de charge compris entre 35 à 75% de manière progressive, avec un incrément de 5% à chaque niveau. La courbe d'évolution du couple de mélange en fonction du taux en charge de poudres est illustrée figure 4b. On a observé trois zones : la première zone correspond principalement à des mélanges caractérisés par une valeur de couple très faible, due à un taux de charge en poudre probablement trop bas. Dans la deuxième zone, entre 50% et 60% de taux de charge, le couple commence à augmenter progressivement avec une meilleure homogénéisation. Le taux de charge critique en particule solide a été établi au-delà de 65% (zone III). On peut remarquer aussi que le mélange préparé avec la première formulation présent le couple homogénéisé le plus faible (Fig.5a).

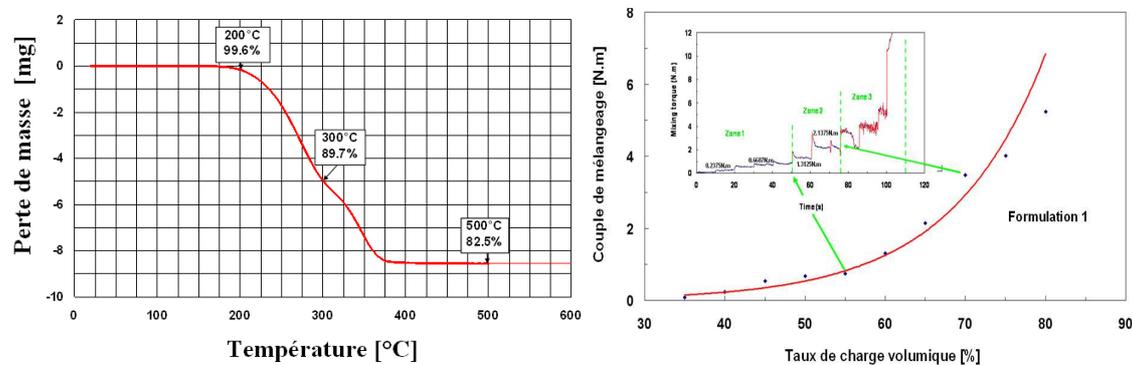


FIG. 4 – (a) Analyses thermogravimétriques (ATG) d'un composant injecté avec un mélange de poudre de verre élaboré avec la formulation 1, (b) évolution du couple de mélangeage en fonction du taux de charge de microsphères de verre.

Des mesures de viscosité de cisaillement ont été réalisées sur les mélanges de poudres de verre à taux de charge égale à 60%, élaborés selon trois formulations différentes (Tableau 2). Les valeurs de viscosité des mélanges réalisés, à partir de la formulation 1 sont plus faibles que celles correspondant aux mélanges réalisés avec les deux autres formulations. Cette tendance est la même que celle observée lors de la mesure de couple de mélangeage. Sur la base des résultats obtenus en rhéologie et les tests de mélangeage (Figs. 5a et b), la formulation originale retenue dans ce qui suit est la première formulation avec un mélange composé de microsphères de verre à 60% avec 8% de polypropylène, 10% de cire de paraffine et 1% d'acide stérique.

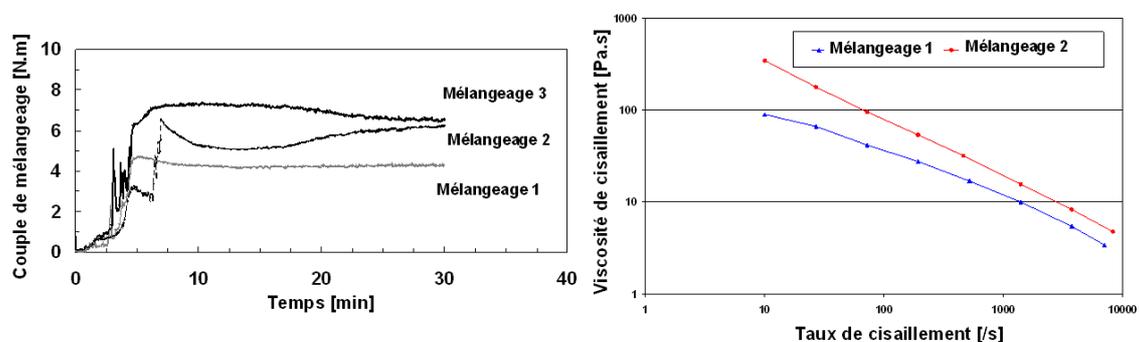


FIG. 5 – (a) Comparaison des couples de mélangeages, pour différents formulations, (b) évolution de la viscosité de cisaillement de mélanges, correspondant à deux formulations différentes à 220°C.

3.3 Moulage par injection

Des composants structurés ont été injectés avec des mélanges réalisés à partir d'une poudre de verre élaborés selon la formulation 1. Après plusieurs essais, on a constaté que le remplissage est moins sensible aux conditions thermiques associés au moule. De plus, le taux de remplissage et la rugosité de surface des répliques sont fortement influencés par la température et la pression d'injection. Cela pourrait être dû à la fluidité de liant qui affecte la mise en forme par moulage par injection. La figure 6 illustre bien l'évolution du remplissage des cavités de moule en fonction de la température. Il a été constaté que l'amélioration de la qualité de réplification est liée à l'augmentation de la température pendant le remplissage du moule. Les conditions correspondantes pour obtenir les répliques sont correctement validées pour la température et la pression correspondant respectivement à 220°C et 80MPa.

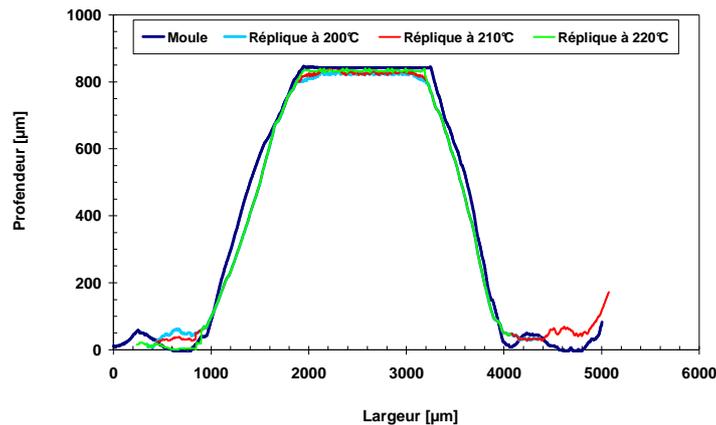


FIG. 6 – Profil 2D des répliques obtenues par moulage par injection pour différentes températures.

3.4 Déliaitage et densification

Des mesures dimensionnelles et de perte de masse ont été réalisées après densification et comparées avec celles relevées sur les composants injectés. A l'injection, le composant mesure 56mm de diamètre et 3mm d'épaisseur. Les parties déliantées sont homothétiques à celles moulées avec un faible retrait d'environ 3% et une perte de masse d'environ 5% sont observées. Les composants densifiés sont soigneusement mesurés afin de déterminer le poids et le retrait. Après l'étape de densification, les composants sont soumis à un important retrait dimensionnel anisotrope de l'ordre de 8 à 10% dans la direction radiale et de 15 à 20% dans l'épaisseur, cela en fonction des taux de chauffage utilisé dans les mélanges d'une part. D'autre part, une perte de masse totale de l'ordre de 20% a été mesurée.

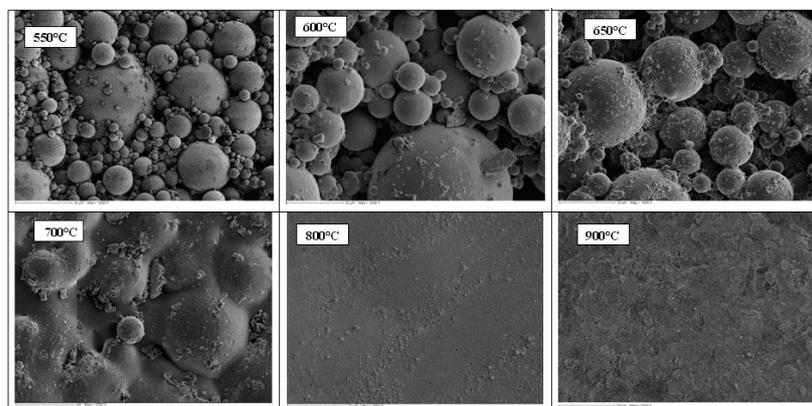


FIG. 7 – Observation microscopique des structures poreuses après l'étape de densification sous air.

Les micrographies (Fig. 7) montrent bien l'évolution de la structure en fonction de la température de frittage. Les observations au MEB, sont effectuées sur des tranches des échantillons frittés sectionnés

transversalement. Grace à cette méthodologie, on observe bien la structure macroporeuse créée par des microsphères de verre et les interconnexions entre chaque pore. Cependant, les valeurs de température entre 550 et 650°C conduisant à une structure macroporeuse insuffisamment densifiée. De plus, la température à laquelle il serait intéressant de réaliser le frittage se situe entre 700°C et 800°C, ce domaine de température permet d'obtenir un retrait maximum donc une densification maximum. A titre d'exemple, la figure 8a représente l'évolution de la densité apparente mesurée par pesée hydrostatique, en fonction de la température de frittage. Des mesures de rugosité ont été effectuées sur les composants densifiés à différentes températures. Les valeurs obtenues ont été comparées aux valeurs des mesures réalisées sur les empreintes de moule métallique. On observe qu'une augmentation de la température de frittage provoque une légère augmentation de la rugosité de surface des matériaux, qui s'accompagne d'un arrondissement des extrémités.

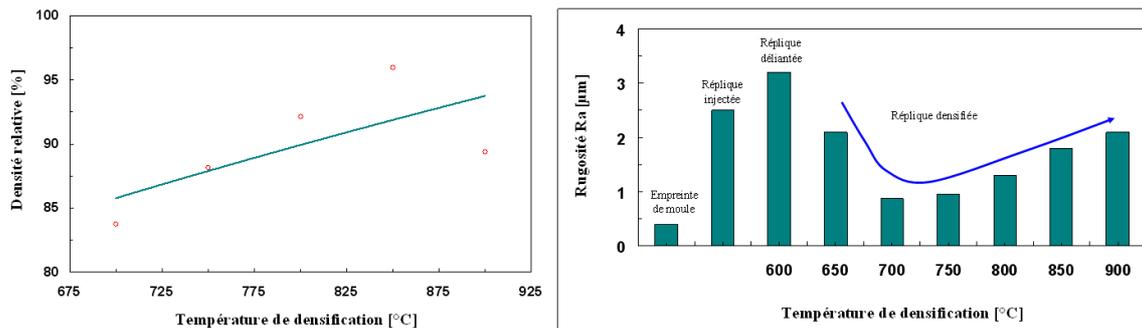


FIG. 8 – (a) Variation de la densité relative en fonction de la température finale de densification, (b) évolution de la rugosité de surface des répliques en fonction de la température de frittage.

4 Conclusions

Cette étude expérimentale a permis de mettre en évidence les principaux paramètres influents pour la réalisation de mélanges de poudres de verre/polymères bien appropriés à l'injection. La formulation des mélanges la plus adaptée a été obtenue en analysant les couples de mélangeages en fonction des taux de charges, et en choisissant les mélanges correspondant aux couples de mélangeage le plus bas associés à des valeurs faibles de viscosités. Il a été vérifié au préalable que les propriétés rhéologiques des matériaux influençaient notablement la qualité finale des composants. Des mesures dimensionnelles, de perte de masse, de densité et de rugosité ont conduit, par adaptation des différents paramètres à l'obtention avec succès de composants de caractéristiques géométriques adéquates, avec un retrait final de l'ordre de 10 à 20% par rapport à la taille de la cavité du moule. La présente étude valide que le moulage par injection de mélanges à partir de poudres de verre et de polymères pourrait être un processus adéquat pour obtenir des composants micro-structurées avec une géométrie correctement défini et des propriétés optiques optimales.

References

- [1] Sahli M., Millot C., Roques-Carmes C., Khan Malek C., Barriere T. and Gelin J.C., Quality assessment of polymer replication by hot embossing and micro-injection moulding processes using scanning mechanical microscopy, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 5851-5861, 2009.
- [2] Li Y., Li L., Khalil K.A., Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels, *Journal of Materials Processing Technology*, 183, 432-439, 2007.
- [3] Tay B.Y., Loh N.H., Tor S.B., Ng, F.L. G. Fu, Lu X.H., Characterisation of micro gears produced by micro powder injection moulding, *Powder Technology*, 188, 179-182, 2009.
- [4] Liu N.H., Loh B.Y., Tay S.B., Microstructure evolution of 316L stainless steel micro components prepared by micro powder injection molding, *Powder Technology*, 206, 246-251, 2011.
- [5] Shilo A.E., Bondarev E.K., Kukhareenko S.A., Sintering of Low-Melting Glass Powders and Glass-Abrasive Composites, *Science of Sintering*, 35, 117-124, 2003.
- [6] Zhu Y.M., Wu X.W. and Li Z.H., Sintering and Crystallization of Glass-Ceramics for Optical Fiber Ferrule, *Key Engineering Materials*, 336-338, 1840-1842, 2007.