UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

CEA Le Ripault

THÈSE présentée par :

Clément LAUTÉ

soutenue le : **XX mois en lettres 200x**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Tours**
Discipline/ Spécialité : Science des Matériaux

Conception et élaboration par fabrication additive de matériaux céramiques à porosité contrôlée – modélisation et propriétés physiques

THÈSE dirigée par :

BELLEVILLE Philippe	Directeur de recherche, CEA LE Ripault, Univ. Tours

RAPPORTEURS :

LERICHE Anne	Professeur, LMCPA, Univ. Polytechnique Hauts-de-France
PATELOUP Vincent	Maître de conférences, IRCER, Univ. Limoges

JURY : ***(directeurs, rapporteurs, examinateurs)***

BELLEVILLE Philippe	Directeur de recherche, CEA LE Ripault, Univ. Tours
LERICHE Anne	Professeur, LMCPA, Univ. Polytechnique Hauts-de-France
ROSA Benoît	Maître de conférences, Polytech,Univ. Tours
ROZES Laurence	Professeur, UPMC, Univ. Sorbonne
PAROLA Stéphane	Professeur, ENS Lyon
PATELOUP Vincent	Maître de conférences, IRCER, Univ. Limoges
PINTAULT Bruno	Ingénieur de Recherche, CEA Le Ripault
SANCHEZ Clément	Professeur, UPMC, Univ. Sorbonne

Table des matières

Introduction générale 9

Chapitre 1 : Étude bibliographique sur la fabrication additive de pièces céramiques 15

I. Généralité sur la fabrication additive céramique 15

I.1. Prototypage rapide et fabrication additive céramique 15

I.2. Procédé d'extrusion de matière 16

I.2.1. Robocasting / direct ink writing 16

I.2.2. Fused deposition modelling of ceramics (FDC) 18

I.3. Procédé par projection de matière 21

I.4. Procédé par projection de liant (Binder jetting) 22

I.5. Procédé de stratification de couche 24

I.6. Procédé par dépôt direct d'énergie 25

I.7. Procédé par fusion/frittage de poudre 27

I.8. Précédé par photopolymérisation 28

II. Stéréolithographie céramique 30

II.1. Réaction de photopolymérisation et formulation associée 30

II.1.1. Réaction radicalaire 30

II.1.2. Réaction ionique 31

II.1.3. Formulation d'une résine photopolymérisable 31

II.1.3.1. Monomères 31

II.1.3.2. Photoamorceurs 33

II.1.3.3. Additifs 35

II.1.4. Degré de polymérisation 35

II.2. Lois de comportement régissant la stéréolithographie céramique 36

II.2.1. Laser UV et polymérisation 37

II.2.2. Application de ses lois aux matériaux céramiques 38

II.3. Résines céramiques et procédé céramique 40

II.3.1. Formulation des résines céramiques 40

II.3.2. Propriétés rhéologiques des résines céramiques 41

II.3.3. Quelques exemples d'impression céramique SLA/DLP 44

III. Structures complexes 46

III.1. Définition d'une structure poreuse 46

III.1.1. Définition générale 46

III.1.2. Focus sur les structures treillis 47

III.1.3. Focus sur les structures lattices TPMS 48

III.2. Propriétés des structures 50
III.2.1. Analyses des propriétés mécaniques des structures 51
III.2.2. Choix du type de structure à partir des données mécaniques 52
III.2.3. Propriétés des structures TPMS 52
III.3. Réalisation des structures complexes par procédé de photopolymérisation 54

IV. Conclusion de l'étude bibliographique 56

Chapitre 2 : Réalisation de structures TPMS 59

I. Outils Numériques 59

I.1. Démarche numérique 59
I.1.1. Définition des structures TPMS 59
I.1.2. Génération des structures 62
I.2. Étude des différentes structures par simulation numérique 62
I.2.1. Influence du « facteur de forme » t sur les structures TPMS 64
I.2.2. Détermination du meilleur compromis thermique et mécanique et du facteur de forme associé 67
I.3. Impression additive et motif des structures 71

II. Réalisation de structures par fabrication additive 72

II.1. Réalisation d'une résine céramique 72
II.1.1. Poudres céramiques utilisées 72
II.1.1.1. Morphologie des poudres 73
II.1.1.2. Analyses complémentaires 75
II.1.1.3. Comportement au frittage des poudres 75
II.1.2. Formulation d'une résine photopolymérisable de silice 77
II.1.3. Caractérisations des résines 78
II.2. Étude de l'élaboration des pièces par stéréolithographie 81
II.2.1. Influence de la vitesse d'impression sur la profondeur de polymérisation 82
II.2.2. Détermination du taux de polymérisation et validation de la caractérisation 84
II.3. Élaboration des céramiques et définition du cycle thermique de frittage 87

III. Étude des propriétés mécaniques et thermiques 89

III.1. Compression libre sur les structures d'intérêts 90
III.1.1. Méthode 90
III.1.2. Étude des propriétés mécaniques 91
III.1.3. Choix de la structure optimale 92
III.2. Études thermiques et ajustement du modèle thermique 93
III.2.1. Problématique et moyens de mesure 93
III.2.2. Étude de la diffusivité d'une pièce treillis 94

III.2.2.1. Pièce et adaptation du cycle de déliantage 94
III.2.2.2. Comparaison des valeurs de diffusivité pour deux méthodes de mesure 96
III.2.3. Étude de la diffusivité d'un pièce TPMS 97

IV. Conclusion 98

Chapitre 3 : Optimisation des propriétés mécaniques 101

I. Étude de la réalisation des résines sur les propriétés mécaniques d'une pièce céramiques 101

I.1. Influence du temps de mélange sur les propriétés rhéologiques de la résine 101
I.1.1. Hypothèse et méthode 101
I.1.2. Étude du temps de mélange sur des résines hautement chargées 102
I.1.3. Impression des pièces TPMS par des résines chargées 108
I.2. Influence de la formulation des résines sur les propriétés des pièces céramiques 109
I.2.1. Étude de l'influence du taux de charge sur les propriétés mécaniques d'une structure TPMS .. 109
I.2.2. Étude de l'influence du taux de nanopoudre sur les propriétés mécaniques d'une structure TPMS 111
I.2.3. Influence d'une résine optimisée sur les propriétés thermiques 113
I.2.4. Étude des microstructures 113

II. Étude de l'influence d'un traitement de surface des poudres sur les propriétés de la résine et les propriétés finales des pièces.....116

II.1. Élaboration et méthode de traitement de surface d'une poudre de silice 116
II.1.1. Étude du temps de greffage sur les poudres de silice par analyse ATG 117
II.1.2. Étude du temps de greffage par analyse FTIR 119
II.2. Influence d'un traitement de surface des poudres sur les propriétés rhéologiques des résines 121
II.2.1. Étude de résines à base de poudre nanométriques uniquement 121
II.2.2. Étude de résines à base de poudre micrométrique uniquement 123
II.2.3. Détermination d'une résine avec un ratio optimisé de nanopoudre 125
II.3. Influence d'un traitement de surface des poudres sur les propriétés mécaniques des pièces finales 126

III. Étude de post-traitement de pièce céramique.....129

III.1. Détermination d'un protocole d'élaboration pour un post-traitement des pièces céramiques 130
III.1.1. Effet de la dilution d'une solution colloïdale sur l'infiltration des pièces céramiques 130
III.1.2. Effet d'un traitement thermique sur les propriétés mécaniques des pièces céramiques et étude des microstructures associées 134
III.1.3. Amélioration du procédé d'imprégnation sur les microstructures des pièces céramiques ... 139
III.2. Analyse d'un protocole optimisé sur les propriétés finales des pièces 141

IV. Propriétés thermiques des optimisations mécaniques 143

V. Conclusion 144

Chapitre 4 : Réalisation d'une pièce de zircone 147

I. Détermination du matériau 148

I.1. Étude du choix d'une zircone stabilisée 148

I.2. Étude des poudres céramiques 150

I.2.1. Étude granulométrique et morphologie de la poudre 8YSZ 150

I.2.2. Analyse complémentaire des poudres 151

II. Formulation d'une résine de zircone 152

II.1. Étude sur le dispersant 152

II.1.1. Détermination d'un dispersant adapté à la poudre de zircone et à son utilisation 152

II.1.2. Optimisation du taux de dispersant 154

II.2. Étude rhéologique des résines de zircone 155

II.3. Optimisation de la formulation de résines photopolymérisables 158

II.3.1. Étude de l'ajout d'un photoabsorbeur 161

II.3.2. Étude du taux de photoinitiateur 162

III. Impression et problématiques 163

III.1. Premières pièces d'impressions et solution d'impression 163

III.1.1. Influence du taux de charge sur l'impression d'une résine de zircone 163

III.1.2. Impression de pastilles 165

III.1.3. Problématique d'impression 168

III.2. Hypothèses et tests pour l'impression des résines chargées zircone 170

III.2.1. Modification du bac de résine de la machine DWS 028J 171

III.2.2. Utilisation d'une résine commerciale 173

IV. Conclusion 174

Conclusion générale et perspectives 177

Bibliographie 181

Annexe 199

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la poursuite de travaux de recherche sur l'élaboration de matériaux architecturés au sein du laboratoire. L'idée est de réaliser des pièces de renfort mécanique pour des isolants thermiques fonctionnant à très hautes températures, car ces isolants sont d'intérêt pour des applications aéronautiques ou spatiales. Ils permettent ainsi de protéger les structures et les composants des objets soumis à des températures supérieures à 1000°C. Les matériaux isolants thermiques répondant à ce niveau de sollicitations possèdent intrinsèquement une faible conductivité thermique, mais également par nature des propriétés mécaniques très faibles. Ces propriétés mécaniques sont limitantes pour l'utilisation de ces matériaux. Ainsi, l'idée maîtresse de ce travail est de concevoir et réaliser un renfort mécanique pour ces matériaux qui nuise le moins possible à leur caractère isolant thermique. Les matériaux les mieux adaptés pour renforcer ces isolants appartiennent à la famille des céramiques. En effet, les polymères à cause de leur faible température de dégradation ne peuvent pas être utilisés dans ce domaine de température, tandis que les métaux ou les alliages ont des conductivités thermiques trop élevées pour l'application. C'est dans ce cadre qu'intervient ce projet de thèse, élaborer des matériaux architecturés céramiques pour les incorporer en tant que renfort mécanique dans des isolants, c'est ce qui est présenté à la figure 1 et issu de précédents travaux (thèse CEA Axel Dieraert, 2020).

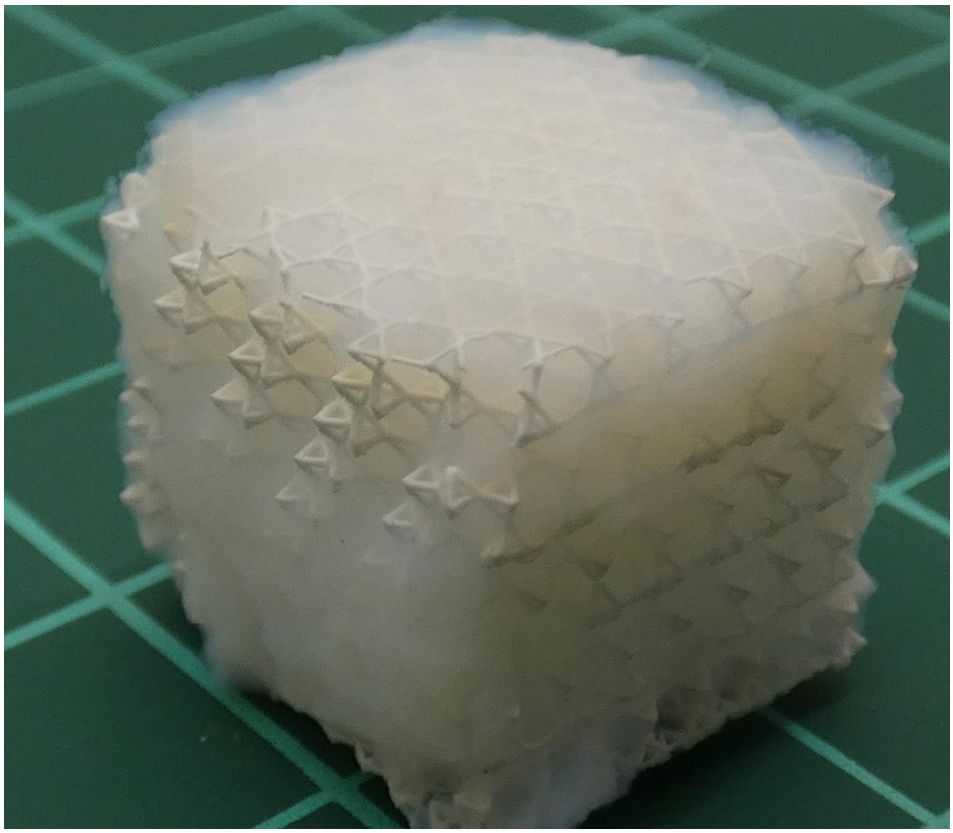


Figure 1 : Exemple d'isolant thermique renforcé par une pièce de renfort céramique complexe

La réalisation de ces pièces de renfort requiert la définition d'une architecture spécifique qui améliore la tenue mécanique des pièces tout en engendrant le moins de perte des propriétés d'isolation. Par souci de simplicité et de flexibilité, nous avons choisi d'élaborer ces renforts à l'aide de la fabrication additive et plus particulièrement la stéréolithographie laser qui est un moyen adapté pour réaliser des matériaux architecturés complexes. La fabrication additive élabore des pièces par ajout successif de matière. Sur ce principe, la SLA (stéréolithographie) consiste à photopolymériser la zone sélectionnée couche par couche d'une résine photopolymérisable, éventuellement chargée. Les pièces complexes d'étude sont conçues et développées au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), Centre du Ripault, et leurs propriétés physiques ont été caractérisées finement afin de justifier de leur intérêt.

Ainsi, les travaux décrits dans ce manuscrit rapportent la conception et l'élaboration par fabrication additive de matériaux céramiques à porosité contrôlée pour servir de renfort mécanique à des isolants thermiques très haute température. L'objectif de cette thèse peut

se résumer par la réalisation d'architectures idéales par fabrication additive avec les meilleures propriétés mécaniques tout en conservant une caractéristique d'isolant thermique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un état de l'art des différents procédés d'élaboration de matériaux céramiques par fabrication additive, particulièrement adaptés à la réalisation des pièces complexes céramiques. Ce même chapitre contient une description détaillée du moyen de stéréolithographie laser utilisé dans cette étude. Puis, dans un troisième temps, les structures complexes seront abordées comme moyen de renfort mécanique, avec un focus sur les structures lattices. Ce chapitre apporte une justification du choix et de l'intérêt de la fabrication additive pour élaborer des structures complexes à porosité contrôlée et apporte un éclairage sur les structures qu'il semble intéressant d'étudier dans cet objectif.

Le chapitre 2 présente dans un premier temps des résultats de simulation suite à la génération de nouvelles structures prometteuses, les structures appelées TPMS (Triply Periodic Minimal Surface), différentes des structures lattices classiquement reportées. Le travail de sélection de ces structures numériques focalise sur quelques structures TPMS intéressantes, en fonction des résultats de simulation de leurs propriétés mécaniques et thermiques. Ces structures sont ensuite élaborées par stéréolithographie SLA à l'aide d'une résine photopolymérisable organique chargée en particules de silice et spécialement formulée pour produire des pièces céramiques de renfort après traitement thermique. Les structures poreuses imprimées sont caractérisées thermiquement et mécaniquement et ces résultats expérimentaux sont confrontés aux prédictions de la simulation réalisée précédemment.

Le chapitre 3 est consacré à l'amélioration des propriétés mécaniques d'une structure TPMS prometteuse. Pour ce faire, trois axes d'améliorations sont explorés. Dans un premier temps, un travail sur le protocole d'élaboration des résines est réalisé pour chercher à augmenter au maximum le taux de charge des résines et ainsi améliorer les propriétés mécaniques. Ensuite, un travail sur un traitement de surface préalable des poudres céramiques est mené. Il permet d'améliorer l'affinité des poudres avec la résine et ainsi d'impacter favorablement les propriétés rhéologiques des résines. Ayant pour conséquence une augmentation du taux de charge et des propriétés mécaniques résultantes. Enfin, le dernier axe d'amélioration est une modification de la microstructure des pièces poreuses imprimées et frittées thermiquement,

obtenue grâce à une infiltration de silice colloïdale dans la microporosité résiduelle des structures, avec à la clé, une nouvelle amélioration des propriétés mécaniques de la pièce.

Enfin, dans le chapitre 4, toujours dans l'idée d'améliorer les propriétés mécaniques de la structure TPMS sélectionnée pour cette étude, un changement de matériau de renfort est exploré en substituant la silice par de la zircone. Ce chapitre est donc consacré à la formulation d'une résine photopolymérisable de zircone compatible avec nos objectifs. La formulation de la résine est adaptée pour la poudre de zircone choisie et des tests d'impression sont menés pour démontrer la faisabilité d'élaboration de pièce en zircone avec le moyen d'impression disponible au laboratoire. Des limitations liées à cet équipement sont discutées en fin de chapitre.

Chapitre 1 : Étude bibliographique sur la fabrication additive de pièces céramiques

I. Généralité sur la fabrication additive céramique

I.1. Prototypage rapide et fabrication additive céramique

Parfois appelée prototypage rapide ou impression 3D, la fabrication additive regroupe tous les procédés de fabrication d'un objet tridimensionnel par ajouts de matière successifs en se basant sur un modèle numérique. [1]

Il existe plusieurs normes décrivant les techniques de fabrication additive, celles le plus souvent citées et utilisées sont les normes ASTM/F2792-12a et ISO 17296. Ces normes indiquent qu'il existe 7 familles de méthode d'impression avec dans chaque cas plusieurs procédés d'impression. Celles-ci sont :

- Techniques de photopolymérisation
- Techniques de fusion/frittage de poudre
- Techniques de projection de liant
- Techniques par laminage/strat
- Techniques de projection de matière
- Techniques d'extrusion de matière
- Techniques de dépôt direct d'énergie

Ces méthodes et les quelques avancées de ces dernières années vont être brièvement présentées pour des matériaux céramiques. Une présentation plus approfondie des techniques de photopolymérisation fera l'objet d'une partie spécifique puisque c'est la technique utilisée dans les travaux présentés dans ce mémoire.

I.2. Procédé d'extrusion de matière

Les procédés d'extrusion de matière regroupent les procédés utilisant des pâtes céramiques ou des filaments chargés céramiques et/ou précéramiques.

I.2.1. Robocasting / direct ink writing

Le procédé de robocasting a été inventé dans les années 90 [2], il est aussi connu sous le nom de « direct ink writing » ou « robot assisted deposition ». Le schéma de la Figure 2 présente ce procédé. Il consiste à construire un objet grâce à l'extrusion d'une pâte céramique passant à travers une buse pour former un cordon et ainsi construire couche par couche l'objet souhaité.

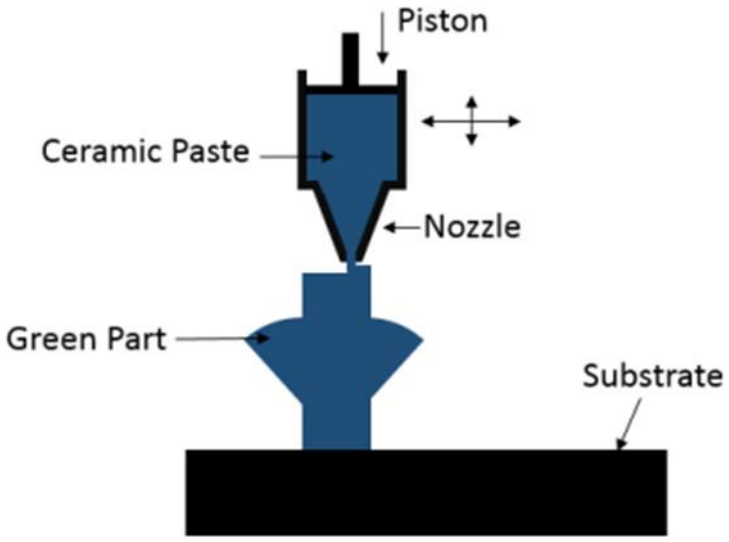


Figure 2 : Exemple de schéma du procédé de robocasting [3]

Le diamètre des cordons varie de quelques centaines de microns [3] à quelques dizaines de microns pour le micro-robocasting utilisant des nanopoudres [4], [5]. Ainsi la taille de cordon permet de modifier la résolution de la pièce, cependant un diamètre faible de la buse nécessite d'appliquer une pression très importante[6]. La pâte céramique requiert ainsi plusieurs conditions rhéologiques pour être imprimée[7]. Une grandeur Ξ a été définie pour caractériser « l'imprimabilité » d'une pâte céramique[8] :

$$\Xi = \frac{\sigma_y^{Dyn}}{\gamma R^{-1} + \rho g h}$$

Équation 1

σ_y^{Dyn} correspond à la contrainte d'écoulement dynamique, γ correspond aux tensions de surface de la suspension, R est le diamètre de la buse, ρ est la masse volumique de la résine, g est la constante gravitationnelle et h est la hauteur d'impression. Ce paramètre $\boldsymbol{\Xi}$, sans dimension, doit être supérieur à 1 pour obtenir une bonne impression, sinon, comme présenté en Figure 3, lorsqu'il est inférieur à 1, la pâte s'effondre. M'Barki et al ont reporté[8] (voir Figure 3) ce nombre en fonction d'A/Ath correspondant au rapport de la taille réelle imprimée en fonction de la taille théorique pour plusieurs taux de charge et taille de buse.

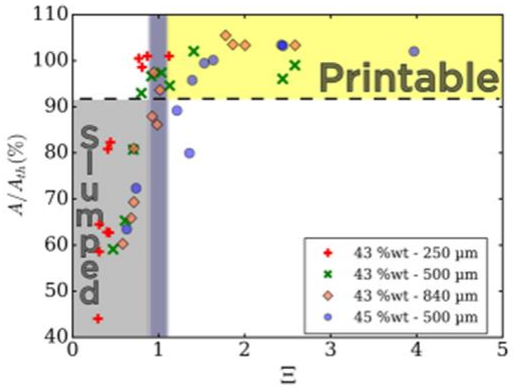


Figure 3 : Ratio après impression entre la taille imprimée et la taille théorique en fonction du facteur d'imprimabilité $\boldsymbol{\Xi}$ [8]

Cependant, ce critère implique d'autres conditions rhéologiques pour avoir une pâte imprimable, comme le caractère rhéofluidifiant de la pâte, un point d'écoulement élevé, une contrainte seuil pour l'empilement de la pâte.

De nombreux matériaux céramiques, tels que de la silice, de l'alumine, de la zircone, des ferrites, des carbures et des nitrures sont imprimables grâce à cette méthode d'impression[9]. Les travaux de Feilden et al [10] font référence dans le domaine de l'impression céramique par robocasting. Des pâtes hydrogel d'alumine et SiC ont été réalisées, caractérisées et imprimées pour produire des pièces en alumine denses à 97% et des pièces en SiC denses à 95%. Les résistances à ruptures ont été testées dans toutes les directions d'impression, les pièces d'alumine ont en moyenne une résistance de 232±27 MPa tandis que celle de SiC est

de 305±60 MPa. Il est à noter que la microstructure et les défauts de ces pièces tels que la porosité résiduelle après le frittage, les bulles dans la pâte ou l'espace présent entre les cordons durant l'impression, impactent les propriétés mécaniques des pièces imprimées.

Récemment des pièces en Si_2N_2O ont été réalisées par Robocasting [11] ; une étude sur les compositions est proposée pour déterminer la meilleure proportion de SiO_2 et de Si_3N_4 pour l'obtention de Si_2N_2O.

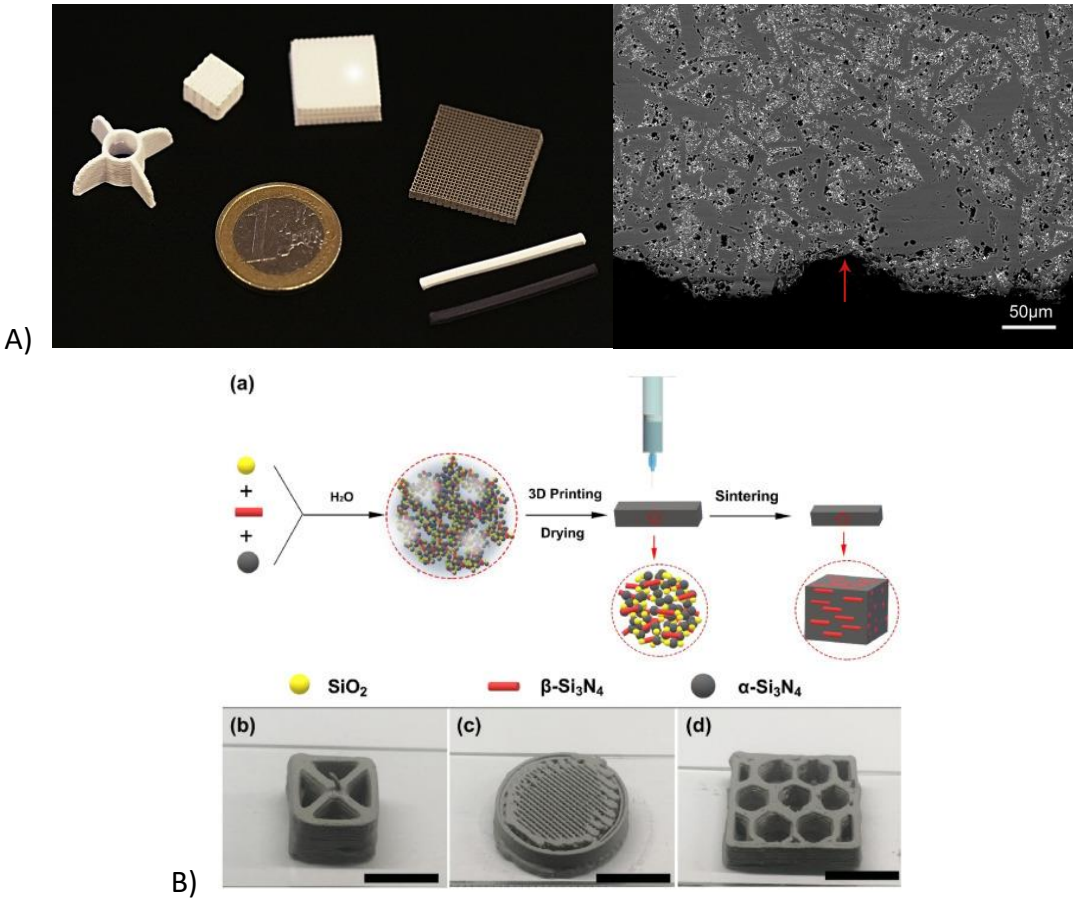


Figure 4 : (A) pièces d'Al_2O_3 et de SiC avec une microstructure du SiC présentée dans les travaux de Feilden. (B) : Présentation du procédé et les pièces en Si_2N_2O.

I.2.2. Fused deposition modelling of ceramics (FDC)

Ce procédé est basé sur les mêmes principes que la FDM (Fused Deposition Modelling) pour les polymères. Une suspension hautement chargée de particules céramiques dans un mélange de liants polymériques est extrudée à l'aide d'une machine FDM. Le taux de charge est compris entre 45% et 65% volumiques. Les filaments sont composés d'une base polymère, d'élastomère, d'un agent de viscosité et d'un plastifiant afin que le fil soit à la fois solide,

flexible et élastique. La base polymère est choisie pour sa température de transition vitreuse suffisamment faible, et permettre, durant son refroidissement, que ce polymère soit solide. Les polymères généralement utilisés sont l'ABS (*Acrylonitrine butadiene styrene*), le PLA (*polylactic acid*), le PA (polyamide) ou le PC (polycarbonate).

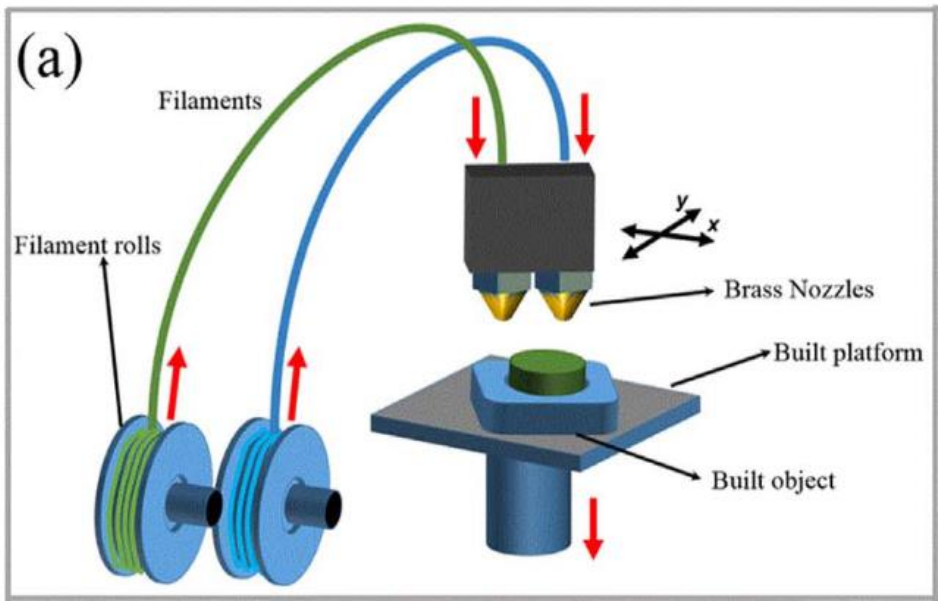


Figure 5 : Exemple de schéma de principe du procédé FDC avec une double tête [12]

Un schéma de principe est présenté Figure 5. Le filament est introduit dans une tête d'impression mobile. Elle chauffe le filament, pour permettre l'impression. Dans certains cas, le filament partiellement fondu est mélangé à l'aide d'une vis[13]. La buse se déplace pour déposer la matière aux endroits souhaités sur le niveau souhaité. Ensuite, la plateforme d'impression se déplace vers le bas pour l'impression d'une nouvelle couche. La résolution verticale est donc déterminée par la distance d'incrémentation de la plateforme d'impression. Cette résolution doit être associée au diamètre de la buse d'impression.

Plusieurs types de matériaux céramiques sont imprimables par cette méthode. Des nitrures ont pu être imprimés. Par exemple, Furong et al [13] ont réalisé des filaments puis des pellets en Si_3N_4 avec de bonnes propriétés mécaniques telles qu'une pression à rupture supérieure à

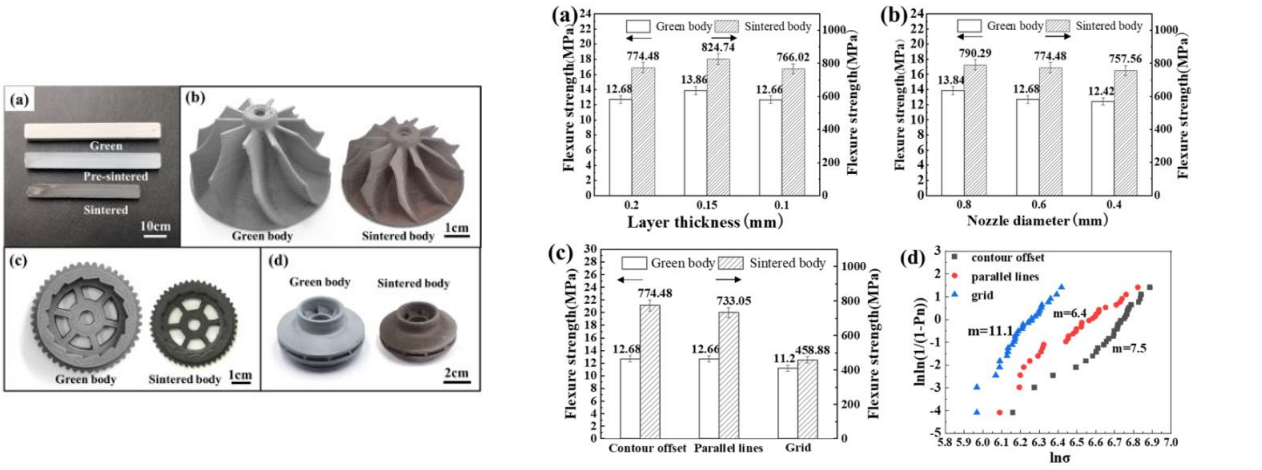


Fig. 8. Flexure strength of green body and sintered body: (a) nozzle diameter 0.6 mm, contour offset path; (b) layer thickness 0.2 mm, contour offset path; (c) layer thickness 0.2 mm, nozzle diameter 0.6 mm; (d)Weibull modulus of the sintered materials.

Figure 6 : Présentation de pièces en Si_3N_4 par FDC avec des résultats d'essais mécaniques [3]

700 MPa. Les filaments sont chargés à 76,5% massiques en Si_3N_4 avec 8,5% d'ajout de frittage (Y_2O_3 et Al_2O_3). Les pièces crues ont des densités de 58% après traitement thermique à 1800°C sous pression d'azote de 2,5 MPa à 99%. Récemment, Sarraf et al avec l'équipe de Paolo Colombo [14], ont réalisé des pièces en mullite par FDC en étudiant l'influence du MgO comme ajout de frittage. Ils ont montré qu'un faible ajout de MgO dans la composition du filament conduit à une phase pure de mullite avec une très bonne densité. En conséquence, les propriétés en flexion 4 points sont bien meilleures, elles sont de 86 MPa contre 26 MPa sans ajout de MgO. Il est également possible de mettre en forme de la zircone par cette méthode [15]. Les propriétés mécaniques des pièces, étudiées en fonction de l'épaisseur des couches, sont également très bonnes et proches de celles obtenues avec des procédés conventionnels d'injection ou de pressage. La densité finale est de 99%. Le taux de charge dans la formulation du filament est de 85% massique.

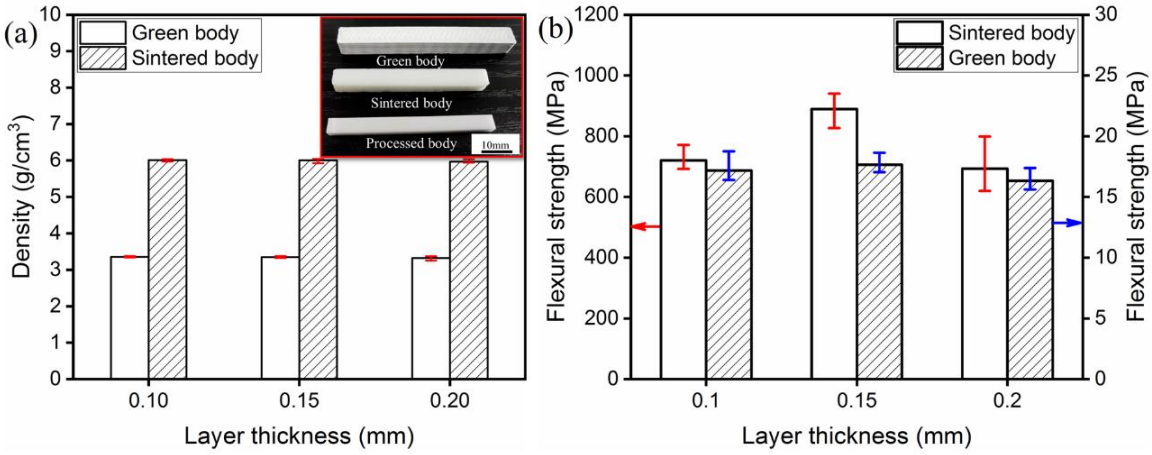


Figure 7 : Propriété mécanique de pièces en ZrO2 par FDC [15]

I.3. Procédé par projection de matière

Ce procédé qui consiste à déposer des gouttelettes de matière est assimilé au dépôt jet d'encre pour les matériaux céramiques, inkjet printing. Un schéma de la méthode est présenté Figure 8. Une suspension céramique bien dispersée et peu chargée, inférieure à 30% vol [16] est déposée soit en continu, soit sur demande. Dans le cas d'un dépôt continu (CIJ pour continous inkjet printing), l'encre est chargée électriquement pour être captée par des électrodes avant d'atteindre la zone d'impression et est ensuite redistribuée à la tête d'impression. Le dépôt direct est plus couramment utilisé, les gouttes sont individuellement générées à l'aide d'une tête d'impression excitée par un actionneur piézoélectrique ou thermique. Plusieurs types d'encre existent : les encres à changement de phase, les encres en suspension et les encres UV. Les encres à changement de phase sont formulées avec un solvant à bas point de fusion. Ainsi celui-ci est mis en température pour être imprimable et lors de l'impression il est refroidi pour se solidifier dans les zones désirées. Les encres en suspensions sont formulées avec un solvant volatil pour s'évaporer rapidement lors de l'impression. Pour faciliter l'évaporation, la zone imprimable est chauffée. Ensuite pour les encres photopolymérisables, les particules sont mises en suspension dans un monomère avec un photoinitiateur (Voir le paragraphe II). Une exposition UV est ensuite faite pour solidifier l'encre et réaliser la pièce. La viscosité des suspensions doit être très faible de quelques dizaines de $mPa.s^{-1}$[17].

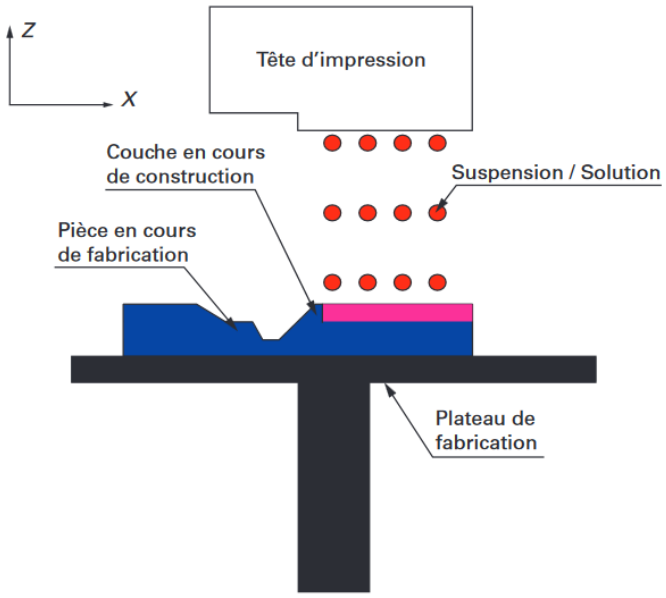


Figure 8 : Exemple de schéma de principe du procédé jet d'encre [6]

La taille des buses de cette méthode est entre 10 et 60µm ainsi, les poudres doivent être d'une taille inférieure au micron dans éviter tous les phénomènes de bouchage et améliorer la stabilité des suspensions[18]. Cette méthode est très utilisée dans l'électronique pour réaliser des pièces et des circuits[6], [12], [18], [19].

Il existe également une autre méthode d'impression par projection de matière, « l'aerosol jet printing » (AJP). À la place de l'encre, un aérosol du matériau est déposé. De fines particules en suspension sont donc transportées dans un gaz. L'aérosol est projeté à des vitesses supersoniques sur la zone d'impression souhaitée[6], [20].

Qu et al ont présenté récemment leurs travaux sur des SOFCs [21]. Des couches commerciales ont été utilisées comme supports et ils ont réalisé deux couches par inkjet printing sur celles-ci : une couche de ferrite de lanthane strontium cobalt (LSCF) pour la cathode et une couche de gadolinium dopé cerine correspondant à l'inter couche de la cellule.

I.4. Procédé par projection de liant (Binder jetting)

Le procédé par projection de liant consiste à déposer des gouttelettes d'un liant sur un lit de poudre céramique. Il fut développé à la fin des années 90 par un groupe de chercheur au MIT. Le lit de poudre peut être issu d'une poudre sèche ou d'une suspension séchée. La méthode

avec la suspension permet d'avoir un lit poudre plus dense qu'à partir de poudre sèche[6], [18]. Cette méthode permet donc de réaliser des pièces finales plus denses, car les pièces crues sont initialement plus denses. Cependant, elle semble très peu utilisée, car les temps d'impression sont très longs puisqu'il faut attendre que la suspension s'évapore pour laisser place au lit de poudre dense [18]. La projection de liant sur lit de poudre sèche est donc plus courante. La Figure 9 illustre ce procédé. Le schéma n'illustre pas le racleur qui alimente en poudre chaque couche. La résolution d'impression correspond à de l'épaisseur de poudre déposée par ce racleur. Certaines caractéristiques de la poudre sont importantes pour avoir une impression et des couches de poudre de bonne qualité. La poudre doit avoir une bonne coulabilité et une bonne mouillabilité avec le liant.

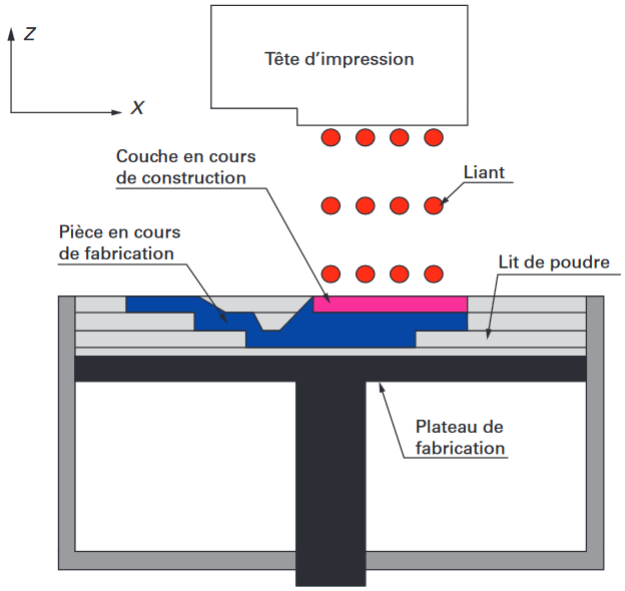


Figure 9 : Schéma de principe du procédé par projection de liant [6]

La coulabilité est régie en partie par la taille de la poudre : plus les poudres sont grosses, plus la coulabilité est élevée. De même la mouillabilité des poudres fines est faible, car elles ont tendance à s'agglomérer, il est donc nécessaire que les poudres ne soient pas trop fines[22]. Cependant, la taille des particules est en compétition avec la capacité de frittages des pièces, il ne faut donc pas avoir de poudre trop grossière. Un compromis doit être trouvé et il est généralement difficile d'obtenir des pièces très denses [23].

Dans les travaux de Du et al [24], une étude pour augmenter la densité des pièces crues en utilisant plusieurs populations de poudre a été réalisée. Ils ont pu atteindre une densité a cru

améliorée de 5% par l'utilisation d'une population bimodale. Les pièces sont présentées dans la Figure 10. En utilisant des poudres plus fines, il est encore possible d'améliorer les densités à cru. Zocca et al ont[25] réalisé par binder jetting des pièces complexes en SiOC à partir de polymère précéramique commercial. Les pièces sont denses à 80%.

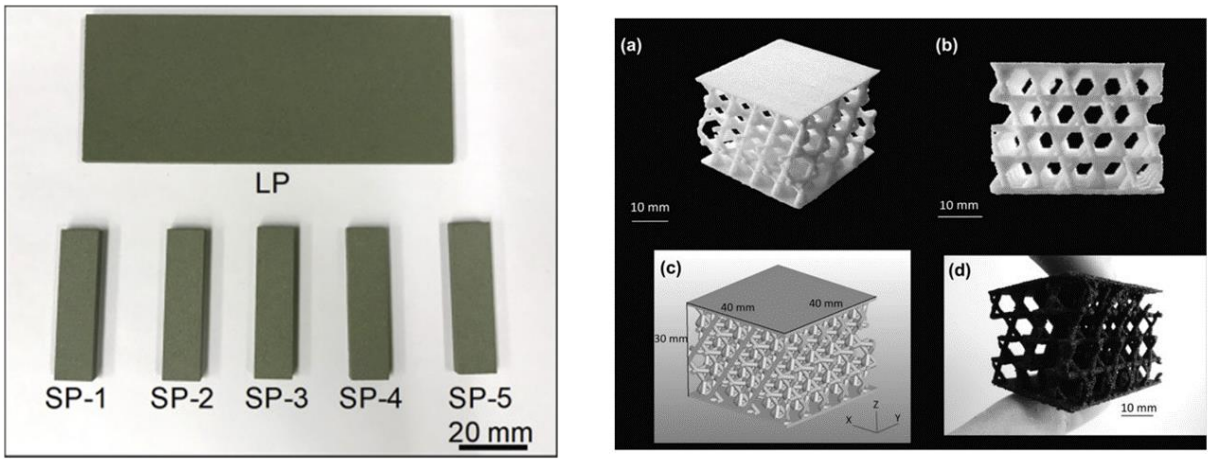


Figure 10 : Pièces crues en Si_3N_4 [24] et pièces en polymère précéramique pour obtenir des pièces en SiOC [25]

I.5. Procédé de stratification de couche

Ce procédé consiste à déposer couche par couche des feuillets de matières. Cette technologie est développée par Helysis (Cubic Technologies, Torrance, CA). Elle est couramment appelée LOM pour « Laminated Object Manufacturing ». Comme illustré dans la Figure 11, pour chaque couche, un rouleau de matière va déposer en continu la matière. Elle est découpée pour composer l'objet désiré. La découpe peut se faire par un laser ou par un cutter tous deux contrôlés par ordinateur. Le plateau d'impression s'incrémente de l'épaisseur des couches pour le dépôt des couches successives. La feuille est légèrement chauffée et pressée pour activer les liants et éviter les délaminations [18]. Avec cette technologie, on peut imprimer directement le matériau voulu et donc de s'abstenir d'un traitement thermique pour évacuer les ajouts d'organiques [16]. Pour réaliser les feuilles de céramiques, il y a dans tous les cas une certaine quantité de liant pour apporter de la plasticité aux rouleaux de feuilles céramiques.

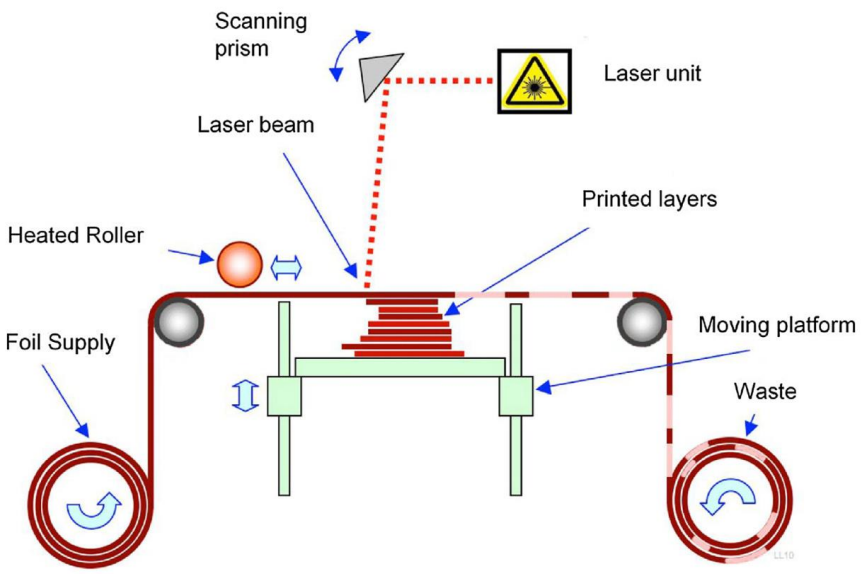


Figure 11 : Exemple de schéma de principe du procédé LOM

Les matériaux imprimables à l'aide de ce procédé sont nombreux. Il est possible d'imprimer du SiC, de l'Al_2O_3, du SiO_2, du Si_3N_4 [26].

I.6. Procédé par dépôt direct d'énergie

Crée dans les années 90, ce procédé consiste à envoyer de la matière et de la faire fondre à l'aide d'une énergie thermique focalisée. Il est parfois appelé procédé LENS® pour Laser Enginerring net shapping. Le schéma de la Figure 12 présente ce procédé. La poudre est transportée jusqu'au point de focalisation du faisceau, généralement un laser, pour créer une ligne de dépôt et ainsi créer l'objet souhaité. La poudre est totalement fondue avant d'être solidifiée sur le substrat. Ainsi plusieurs travaux exploitent cela pour obtenir un eutectique et avoir d'autres phases en présence[27]. Cependant, le point de fusion de certaines céramiques, supérieures à 3000°C ne permet pas leur impression par ce procédé[26].

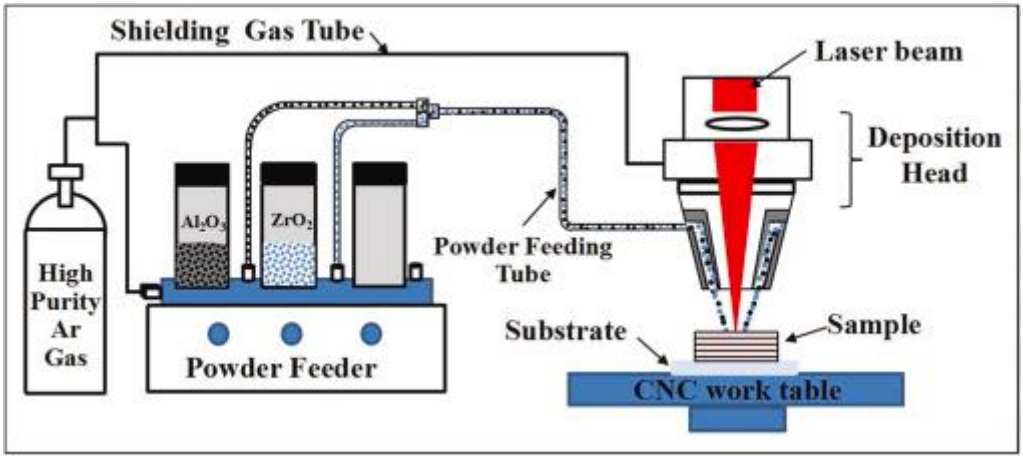


Figure 12 : Exemple de schéma de principe du procédé par dépôt direct d'énergie pour plusieurs matériaux [28]

Les travaux de Balla font référence dans le domaine du dépôt direct d'énergie pour l'impression 3D de céramiques [29], et notamment l'alumine alpha. Les pièces après fabrication ont des densités de 94% et l'analyse par DRX a montré qu'il n'y avait pas de γ-Al_2O_3, composé métastable non désiré, ce qui confirme la robustesse du procédé. Les propriétés mécaniques en compression sont données en fonction de la direction d'impression ; les pièces ont des résistances à la compression de 123 MPa pour la direction d'impression et de 229 MPa dans la direction normale. Ces propriétés sont améliorées avec des recuits.

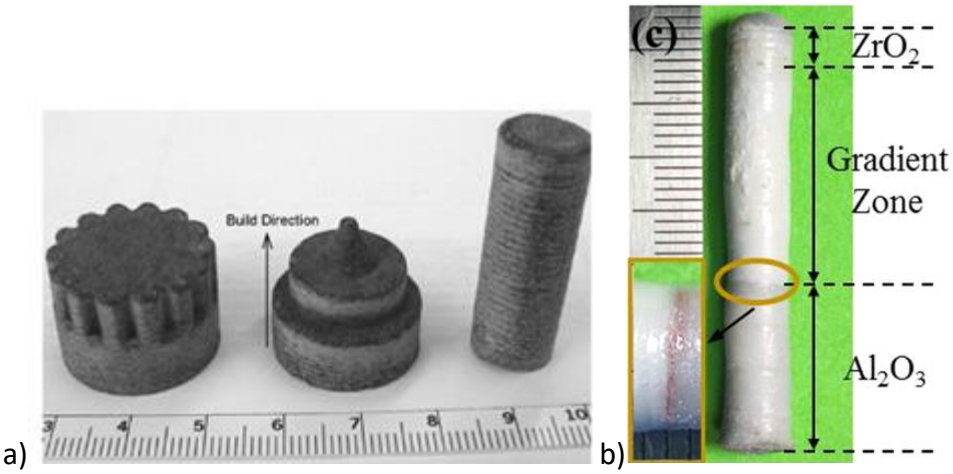


Figure 13 : Pièce d'α-Al2O3 [29] et pièce à gradient de matériaux [28] réalisé par dépôt direct d'énergie

Des matériaux à gradient sont imprimés à l'aide de cette méthode par exemple dans [28] où Wu et al ont réalisé des cylindres à gradient d'Al_2O_3 et de ZrO_2. Les interfaces ont bien été étudiées pour être renforcées, aucune fracture n'est visible. Ils ont obtenu une pression à rupture de 160 MPa.

I.7. Procédé par fusion/frittage de poudre

Ce procédé a été inventé dans les années 80 par Deckard, Beamon et Darrah aux États-Unis. Couramment appelé SLS ou SLM pour selective laser sintering ou selective laser melting, ce procédé permet de réaliser directement la pièce sans étape supplémentaire de traitement thermique ou chimique, car il n'y a pas d'organiques à éliminer. Cela s'appelle un procédé direct. Un diagramme schématique est présenté en Figure 14.

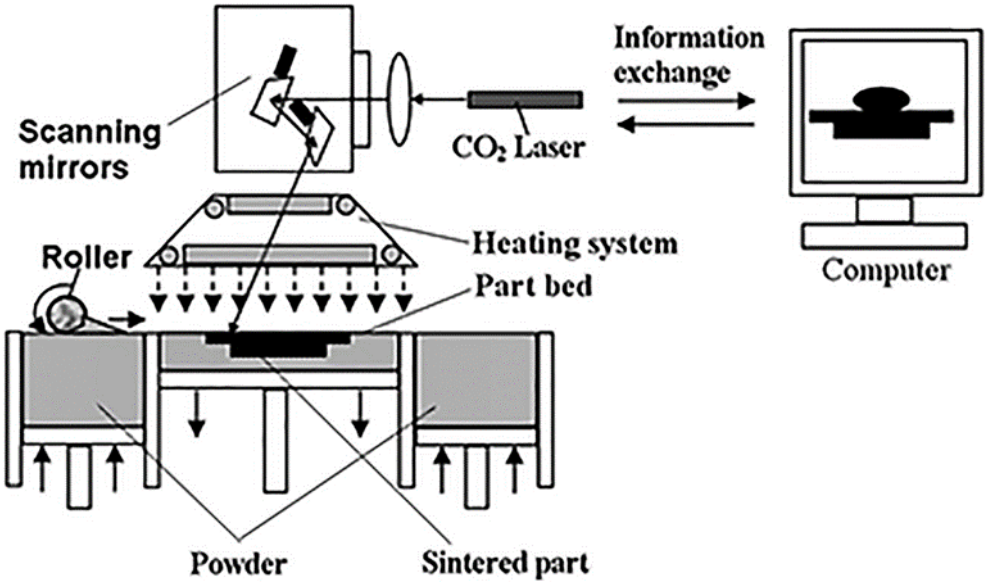


Figure 14 : Schéma de principe du procédé de fabrication SLS

Ce diagramme présente les grandes étapes du fonctionnement de ce procédé. Dans un premier temps, il est nécessaire de déposer une fine couche de poudre sur la zone d'impression à l'aide d'un racleur ou de rouleau. Cette couche mesure entre 50 et 150 µm d'épaisseur. La poudre déposée est compressée et chauffée pour limiter les contraintes thermiques lors de l'élaboration de la pièce. Un faisceau laser vient ensuite fritter ou fondre localement les zones d'intérêt pour construire une couche de la pièce. Une fois cette étape réalisée, le plateau descend entre 50 et 150 µm, correspond à la résolution de l'imprimante en hauteur Z. Puis une nouvelle couche de poudre est à nouveau déposée. Ces opérations sont

réitérées le nombre de fois nécessaire pour réaliser la pièce souhaitée. Une fois la pièce terminée, la poudre en surplus est retirée à l'aide d'un pinceau ou jet d'air. La pièce peut éventuellement subir une étape de post-traitement pour finaliser le frittage et la consolidation. De nombreux travaux ont étudié l'influence des poudres, des paramètres procédé (laser...), des paramètres ambiants (air, température …) sur les pièces finales [29] [30].

Il existe également une version indirecte de ce procédé. Elle peut être employée dans le cas où la céramique n'interagit pas avec le laser. Un polymère liant avec un faible point de fusion est employé pour interagir avec le laser et ainsi pouvoir mettre en forme certaines céramiques. Il est également possible d'utiliser un liant minéral. Cependant, la pièce imprimée doit subir un traitement thermique pour éliminer ce liant puisque la pièce n'est pas réalisée directement[30].

Les travaux de Juste et al [31] ont étudié plusieurs paramètres pouvant influencer la densité de pièces d'alumine. Ils ont réalisé des pièces denses à plus de 90%. Ils ont également démontré qu'un ajout faible de graphite était suffisant pour améliorer la densité des pièces.

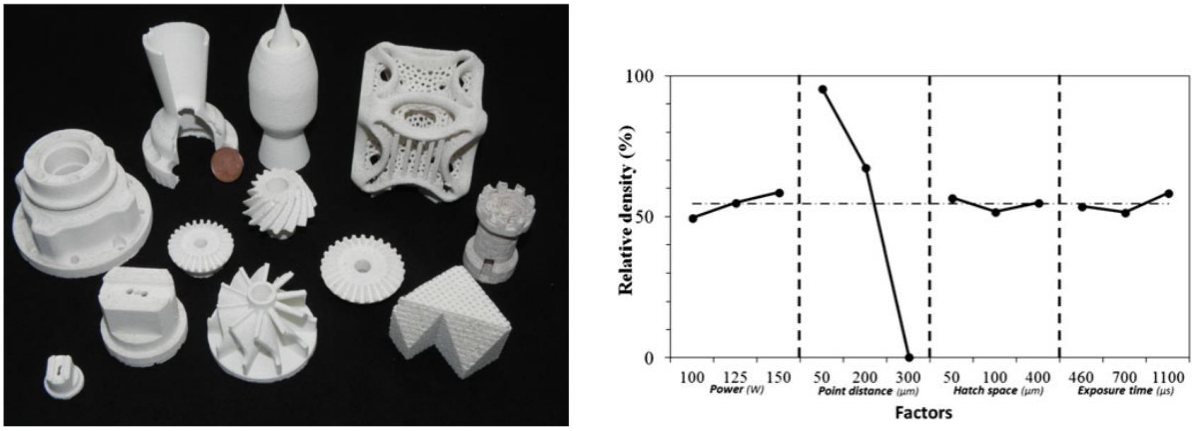


Figure 15 : Pièces d'alumine réalisées par SLM et facteurs d'influence du laser pouvant affecter la densité des pièces finales [31]

I.8. Précédé par photopolymérisation

Le procédé de polymérisation consiste à polymériser un liquide polymérisable couche par couche pour construire un objet. Il existe trois grandes familles de procédé par photopolymérisation. Le procédé de stéréolithographie, le procédé DLP pour digital light

processing et le procédé à deux photons. De nombreux dérivés de ces procédés existent comme la stéréolithographie volumétrique[32], [33] ou le procédé CLIP pour continuous liquid interface production [34].

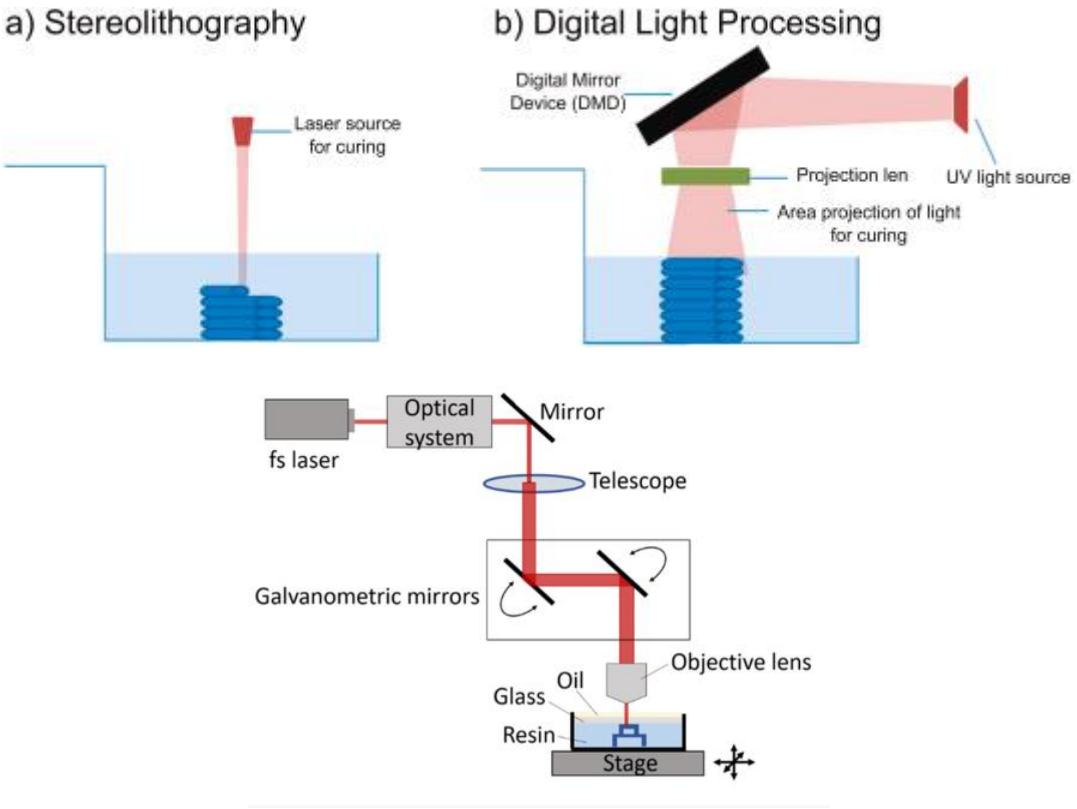


Figure 16 : Schéma de principe des différents procédés par photopolymérisation [35]

La Figure 16 présente les principaux procédés : une source énergétique UV de longueur d'onde généralement comprise entre 405 et 385 nm (parfois 365 nm dans certains cas) vient polymériser la résine sur la zone souhaitée. Dans le cas de la stéréolithographie, un laser est utilisé comme source UV alors que pour la DLP c'est un projecteur qui projette la lumière sur la zone désirée. Un procédé dérivé de la DLP est de plus en plus utilisé, la MSLA pour mask stereolithography [36], [37], qui consiste à utiliser un masque LCD pour bloquer les zones d'impression non souhaitées. Le procédé 2 photons quant à lui travaille dans des longueurs d'onde deux fois élevées et imprime généralement une pièce de taille micrométrique à centimétrique avec des résolutions d'une centaine de nanomètres[37], [38].

Pour les procédés de SLA ou DLP, il existe deux orientations du laser pour construire la pièce dans des directions différentes appelées bottom-up et top-down. L'orientation bottom-up, le

laser se situe par le dessous de le pièce et l'orientation top-down, le laser est par le dessus. Ces méthodes ont chacune leurs avantages[40].

Des détails sur le procédé de stéréolithographie seront donnés dans la suite de cette étude bibliographique.

II. Stéréolithographie céramique

II.1. Réaction de photopolymérisation et formulation associée

Les formulations des résines de stéréolithographie sont composées de monomères, d'oligomères et polymères. Cependant, le composé qui permet une interaction avec une source lumineuse UV, est un photoinitiateur (ou photoamorceur). Il a donc un rôle majeur dans les résines ou les pâtes photopolymérisables. L'étape initiale où ce composé interagit avec la lumière est l'étape d'amorçage. Il existe deux types de réaction d'amorçage selon le photoinitiateur utilisé[41].

II.1.1. Réaction radicalaire

Les réactions de polymérisation se font en plusieurs étapes [41]–[44]. Lors de la première étape (initiation), le photoamorceur (PA) se dissocie en deux radicaux libres sous l'action d'un photon UV. Un radical réagit avec à un monomère disponible (M) pour créer un autre radical. La seconde étape est la propagation où la chaîne polymérique gagne en taille grâce aux autres monomères disponibles. Cette étape de croissance se termine lorsque deux chaînes polymériques radicalaires se rencontrent pour former la chaîne polymérique finale.

Initiation :

$$\mathrm{PA} \underset{\mathrm{h}\nu}{\rightarrow} \mathrm{PA}^{*} \rightarrow \mathrm{R}_1^{\bullet} + \mathrm{R}_2^{\bullet}$$

$$\mathrm{R}^{\bullet} + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{RM}^{\bullet}$$

Propagation :

$$RM^{\bullet} + M \rightarrow RMM^{\bullet}$$

$$RM_n^{\bullet} + M \rightarrow RM_{n+1}^{\bullet}$$

Terminaison :

$$RM_n^{\bullet} + R'M_m^{\bullet} \rightarrow RM_{n+m}R'$$

II.1.2. Réaction ionique

Les réactions de polymérisation peuvent également se produire à l'aide d'une photopolymérisation ionique où un composé réactif ionique est utilisé comme photoamorceur. En stéréolithographie, c'est généralement une polymérisation cationique qui est choisie et le générateur d'acide sensible à la lumière est appelé un « photoacide ». Pour réagir avec ces composés, les monomères ne sont pas des acrylates, mais généralement des éthers vinyliques et des époxydes. Les mécanismes de propagation sont différents selon le monomère choisi. Pour les éthers, c'est une attaque électrophile qui lance la réaction de polymérisation, tandis que pour les époxydes, c'est une attaque nucléophile de l'acide sur l'oxygène de l'époxyde pour ouvrir le cycle. La polymérisation ionique est peu utilisée, car elle est très sensible à l'humidité [44] et elle se poursuit après l'exposition [44].

II.1.3. Formulation d'une résine photopolymérisable

La formulation des résines photopolymérisables correspond à un mélange de différents réactifs qui incluent des monomères, des photoamorceurs, et des additifs.

II.1.3.1. Monomères

Comme décrit précédemment, il existe deux grands types de monomères utilisés en stéréolithographie en fonction de la réaction de photopolymérisation. Les acrylates sont utilisés pour les réactions radicalaires et les monomères de type époxyde et éther vinylique sont utilisés pour les réactions de type ionique. Les acrylates et les méthacrylates sont très couramment utilisés dans la formulation des résines [44]. La Figure 17 présente les principaux monomères acrylate utilisés en stéréolithographie. La réactivité des acrylates est très élevée. Comme présenté, il existe des acrylates avec plusieurs groupes fonctionnels. Plus le nombre fonctionnel augmente, plus le taux de polymérisation augmente et plus les propriétés mécaniques augmentent[44]. Un solvant, appelé solvant réactif, est souvent utilisé dans les

formulations de résines photopolymérisables. Il s'agit d'un acrylate avec un ou plusieurs groupes fonctionnels ayant une faible masse molaire tel que l'HDDA [45]–[47].

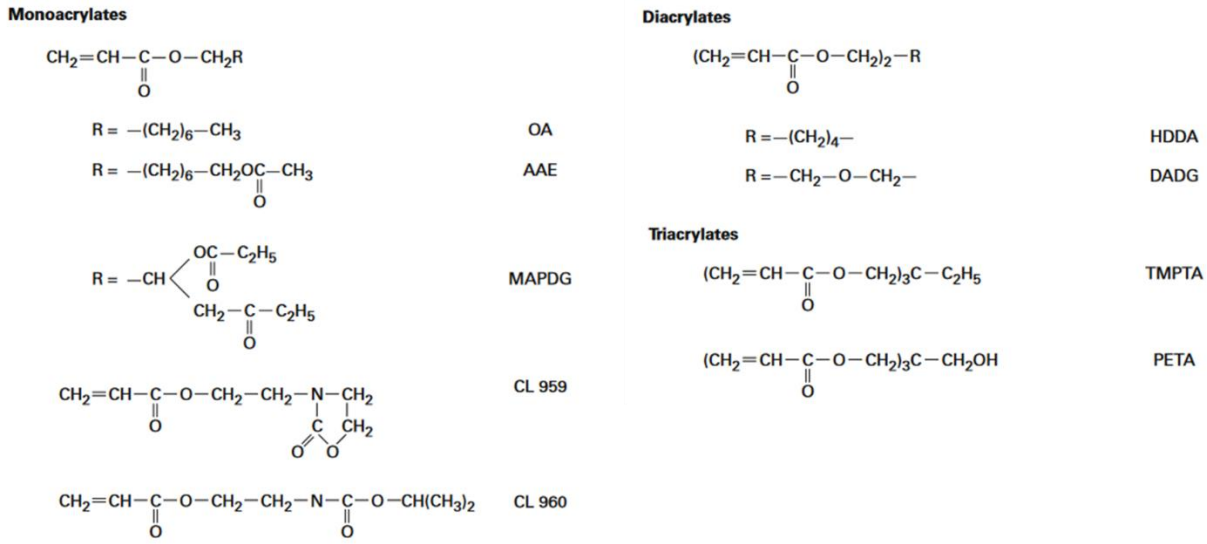


Figure 17 : Exemple de monomère acrylate utilisé en stéréolithographie [48]

Dans la formulation des résines polymères, des oligomères sont très souvent utilisés afin d'obtenir les propriétés chimiques ou mécaniques finales souhaitées. Ils possèdent une longue chaîne et sont donc plus visqueux, ce qui peut rendre leur manipulation difficile, surtout dans le cas d'une formulation des résines chargées par des céramiques[49].

Les composés acrylates ont quelques désavantages comme l'existence d'un retrait lors de l'impression qui peut déformer la pièce ou réduire la précision géométrique finale [32] [34]. Pour limiter ce retrait parfois très élevé, il est possible d'ajouter des composés oligomères qui vont réduire la mobilité des polymères/monomères et ainsi limiter le retrait. De plus, les acrylates ont une forte sensibilité à l'oxygène qui diminue le taux de polymérisation [50], [51].

Pour des réactions ioniques, on utilise des monomères type époxyde et éther vinylique. Ces systèmes ont une faible réactivité par rapport aux acrylates et des composés avec des cycles aromatiques sont souvent ajoutés pour accélérer la réaction[52]. Ils ont également un taux de conversion plus élevé que les acrylates sans inhibition par l'oxygène et n'induisent pas de retrait lors de la polymérisation.

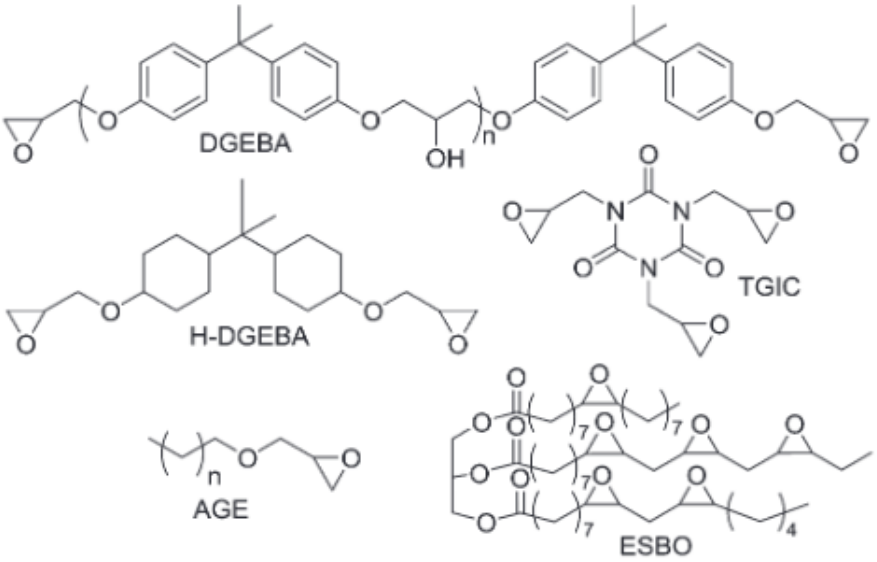


Figure 18 : Exemple de monomère type époxy pouvant être utilisé en stéréolithographie [52]

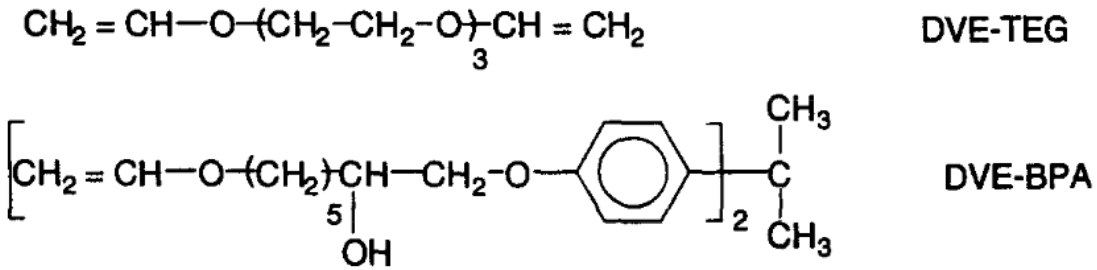


Figure 19 : Exemple de monomère type éther vinylique [47]

II.1.3.2. Photoamorceurs

De la même manière que les monomères, les photoamorceurs sont choisis par rapport à la réaction de polymérisation et sont donc sélectionnés selon le choix du monomère.

Les photoamorceurs radicalaires sont nombreux sur le marché comme on peut le voir en Figure 20. Ce sont principalement des cétones aromatiques.

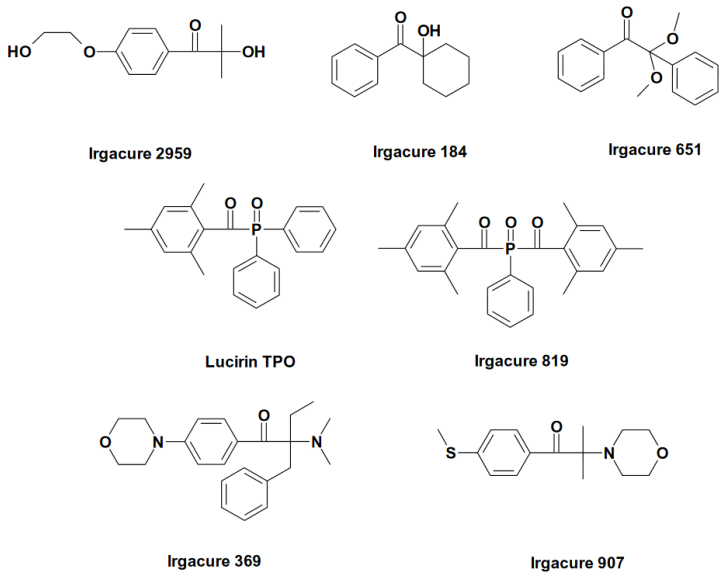


Figure 20 : Exemples de formules chimiques de photoamorceurs radicalaires [53]

La polymérisation de ces photoinitiateurs est divisée en deux types : les types Norrish I et les Norrish type II. Les types I sont des molécules se décomposant en deux radicaux à l'exposition. Les types II sont des molécules ne subissant pas de décomposition, mais qui réagissent avec un donneur d'hydrogène pour initier la formation de deux radicaux [52]. Ces deux mécanismes sont présentés Figure 21.

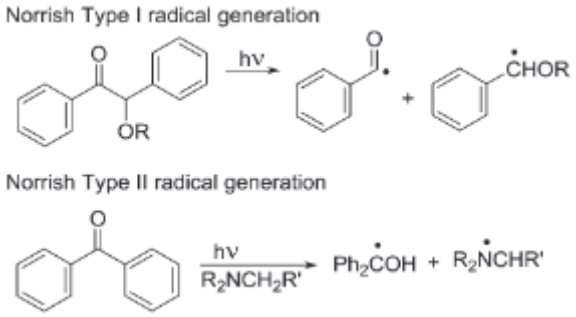


Figure 21 : Mécanismes de photoamorçage radicalaire [52]

Les photoamorceurs cationiques sont utilisés dans le cadre des réactions ioniques. Ce sont des acides de Brönsted, le plus souvent des sels de sulfoniums ou d'iodoniums [52]. Un mécanisme de réaction cationique est présenté Figure 22.

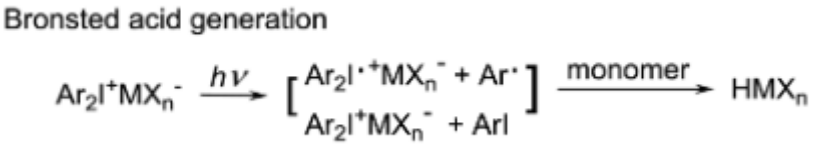


Figure 22 : Réaction d'un photoamorceur cationique et début de polymérisation [52]

II.1.3.3. Additifs

Pour formuler des résines photopolymérisables, des additifs sont souvent ajoutés en faible quantité. Généralement, des absorbeurs UV [46], [54, p.] sont utilisés pour contrôler l'absorption et limiter la diffusion du laser. Ils réduisent la largeur et la pénétration du faisceau de polymérisation [55], [56]. Les photo absorbeurs peuvent être des colorants parfois toxiques comme le Tinuvin ou le Sudan I. Ces derniers étant toxiques, des travaux ont proposé des alternatives à ces composés telles que la β-carotène [55]. Cependant des problèmes de miscibilité peuvent apparaître selon les monomères choisis.

Des diluants peuvent également être utilisés pour ajuster la formulation. Il est question ici de diluant non réactif, sans chaîne fonctionnelle comme des cétones ou des alcools. Ce n'est cependant pas recommandé, car la réaction de polymérisation est impactée. Il est également possible d'utiliser des agents anti-moussants et des modificateurs de viscosité pour ajuster les paramètres rhéologiques de la résine[46].

II.1.4. Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation correspond au taux de monomères transformés lors de la polymérisation dans le cas d'une résine de type acrylate. C'est donc un paramètre pour caractériser la formulation des résines. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le taux de monomères transformés[57]. Cette grandeur est importante dans les systèmes photopolymérisables, car elle a une influence sur les propriétés mécaniques de la résine polymérisée[58]. Le degré de polymérisation ou degré de conversion n'est jamais de 100%, mais est généralement compris entre 40 et 75 % [59], [60]. Il peut être caractérisé par plusieurs méthodes[57] : spectroscopie FTIR ou RAMAN,[58], [61] et récemment le degré de polymérisation de monomères acrylates a été déterminé par DSC [57]. Il se base sur la formule suivante pour déterminer le taux de conversion :

$$DC(\%) = \left(1 - \left(E_p \times \frac{MM}{\Delta H_{pol} \times m_a}\right)\right) * 100$$

Équation 2

Où DC est le degré de conversion, MM est la masse molaire de monomères, m_a est la masse introduite dans la DSC et ΔH_{pol} est l'enthalpie de polymérisation, définie par l'enthalpie de séparation de la double liaison C=C soit 60 kJ.mol^{-1}. E_p correspond à l'énergie obtenue du pic de polymérisation par DSC du polymère résiduel présent dans la pièce photopolymérisée. Les auteurs ont comparé les résultats avec ceux obtenus plus classiquement par FTIR et ont montré qu'ils sont très proches et surtout moins dispersés. Une alternative à la mesure par FTIR est donc proposée.

Le FTIR ou le RAMAN[58]–[60], [62] comparent les liaisons d'intérêt présentes dans la pièce polymérisée et la résine pour renseigner le taux de liaisons présent ou non et conduire au taux de polymérisation.

$$DC(\%) = \left(1 - \frac{R_{poly}}{R_{mono}}\right) \times 100$$

Équation 3

R_{poly} correspond au ratio entre l'aire de la bande centrée autour 1640 cm^{-1} et l'aire d'une bande de référence pour la pièce polymérisée et R_{mono} correspond à ce même ratio, mais sur une pièce non polymérisée, la résine. La bande centrée à 1640 cm^{-1} correspondant à la double liaison C=C des groupements acrylates, il est donc possible de suivre la réaction à l'aide de ce pic. Le pic de référence généralement utilisé est une liaison C-C aromatique centrée à 1720cm^{-1} ou une double liaison C=C aromatique centrée sur 1610 cm^{-1}. Ce choix dépend de la formulation choisie[59].

II.2. Lois de comportement régissant la stéréolithographie céramique

Afin de définir correctement la stéréolithographie et de comprendre au mieux les phénomènes mis en jeu, plusieurs auteurs, notamment Jacobs [63] ont tenté de traduire la polymérisation et l'impression en équations.

II.2.1. Laser UV et polymérisation

Pour définir la polymérisation d'une résine chargée céramique, il convient de définir l'énergie apportée par le laser et le volume impacté dans la résine photopolymérisable. La zone de polymérisation dépend de la forme du spot laser et de son interaction avec la résine. Une représentation commune d'une zone polymérisée est présentée dans la figure ci-dessous.

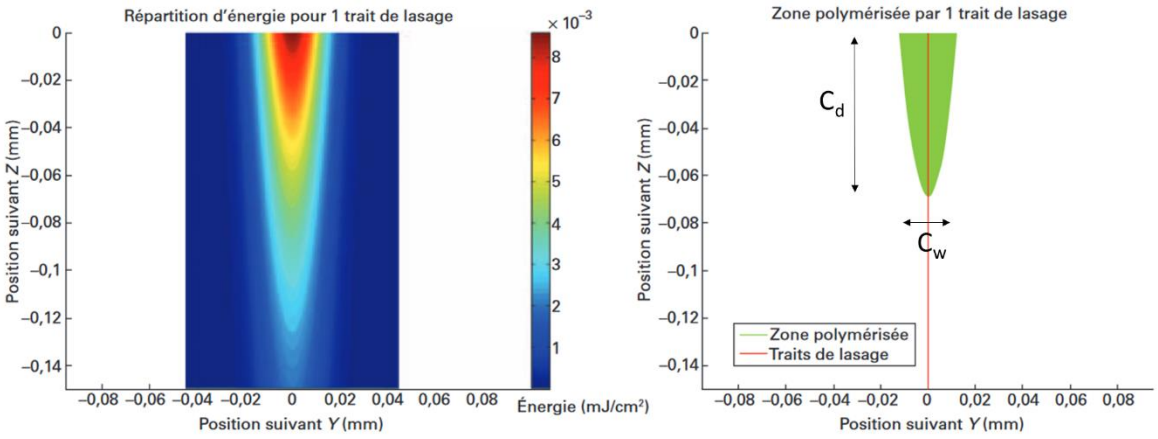


Figure 23 : Représentation de la répartition d'énergie du laser avec la zone polymérisée [6]

C_d représente la profondeur de polymérisation et C_w la largeur de polymérisation. Ce profil parabolique de la polymérisation est dû au caractère gaussien de la majorité des faisceaux laser utilisés pour l'impression par stéréolithographie. En stéréolithographie, la réaction dépend du nombre de photons absorbés par unité de volume. Ainsi, l'exposition définie comme une énergie par unité de surface permet de correctement définir la réaction. La réaction de polymérisation définie précédemment n'est donc initiée qu'à partir d'une certaine valeur de densité d'énergie, appelée densité d'énergie critique E_c. La densité énergétique reçue par la résine est très bien définie par Jacobs [63] dont les travaux font référence.

Le laser irradie la résine et définit la profondeur maximale de polymérisation écrite C_d. Il est donc possible d'après l'équation précédente de définir C_d :

$$C_d = D_p ln\left(\frac{E_{max}}{E_c}\right)$$

Équation 4

Cette équation fondamentale dans le domaine de la stéréolithographie est couramment appelée loi de Jacobs. D_p correspond à la profondeur de pénétration et est fréquemment

utilisé comme un paramètre de sensibilité de la résine à réagir au laser [41]. Et $E_{max}=\frac{P_{totale}}{\omega_0 v_s}\sqrt{\frac{2}{\pi}}$

avec P_{totale} la puissance totale apportéer par un fasceau laser gaussien, ω_0 est le rayon du faisceau laser et v_s la vitesse du laser.

La réactivité d'une résine à la polymérisation peut donc être caractérisée par D_p et E_c.

Il est également possible de décrire la largeur de polymérisation C_w. L'équation de C_w peut être définie par :

$$C_w = \omega_0 \sqrt{2\frac{C_d}{D_p}}$$

Équation 5

Cette description complète des lois de comportement est valable uniquement pour des résines non chargées. En effet, les lois sont plus ou moins modifiées dans le cas d'une interaction UV avec une résine céramique.

II.2.2. Application de ses lois aux matériaux céramiques

Dans le cas des résines chargées, la présence de poudres céramiques modifie l'interaction avec la lumière. Dans l'interaction avec une particule, la lumière peut être réfléchie, réfractée, diffusée, diffractée ou absorbée. Griffith et al [64] prennent en compte ces effets dans l'estimation de la profondeur de pénétration D_p dans la loi de Jacobs.

$$D_p = \frac{2}{3}\frac{d_{50}}{Q.\phi} \; avec \; Q = \frac{h}{\lambda}\Delta n^2$$

Équation 6

où d_{50} correspond au diamètre moyen des particules en micron, ø est la fraction volumique de céramique. Q est un facteur d'efficacité, h est la distance interparticulaire, assimilée à la distribution de taille des particules, λ la longueur d'onde du système d'impression et Δn^2 est la différence d'indice de réfraction au carré entre la poudre et la suspension.

Par des simulations numériques intégrant un facteur d'absorption lié à la présence de poudres, Sun et al [65] ont montré que la profondeur et la largeur de polymérisation

décroissent avec l'absorption. Ceci peut avoir des conséquences sur la qualité de l'impression, notamment quand la profondeur de polymérisation est inférieure à l'épaisseur d'une couche.

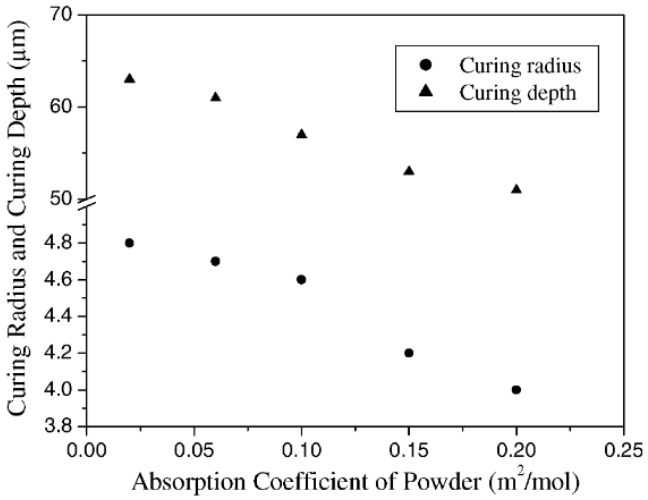


Figure 24 : Profondeur maximale de polymérisation et largeur de polymérisation en fonction du coefficient d'absorption de la poudre[65]

De plus, ils ont également montré qu'un écart important d'indices de réfraction entre la poudre et la résine photopolymérisable n'est pas favorable pour une bonne résolution d'impression. Un écart important entre les indices conduit à une augmentation de la largeur de polymérisation (voir la Figure 25), ce que les auteurs appellent « overgrowth » et qu'on peut traduire par excroissance. Expérimentalement, ce phénomène a été montré dans [50] et [65] et présenté en Figure 25. On verra dans le chapitre 4 de ce mémoire qu'on retrouve ce phénomène avec une résine acrylate chargée d'une poudre de zircone.

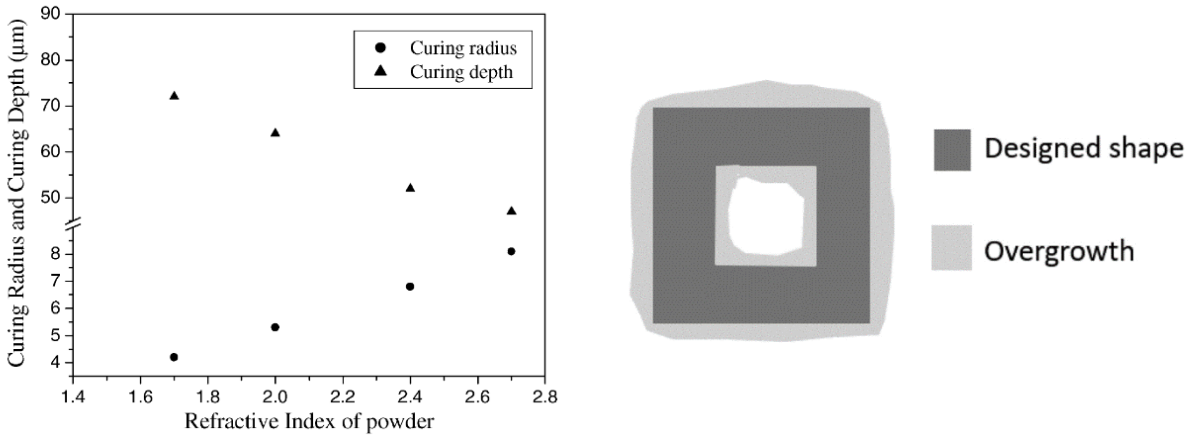


Figure 25 : Profondeur maximale de polymérisation et largeur de polymérisation en fonction l'indice de réfraction de la poudre [65] et phénomène d'excroissance (overgrowth)[66]

En conséquence, il faut impérativement adapter l'exposition pour limiter ces phénomènes lorsqu'une poudre de haut indice est utilisée.

II.3. Résines céramiques et procédé céramique

Les résines céramiques requièrent certaines propriétés pour être imprimables et conduire aux pièces céramiques finales souhaitées.

II.3.1. Formulation des résines céramiques

Pour réaliser une pièce céramique, il est nécessaire d'ajouter à la résine une charge inorganique. Les résines céramiques sont donc principalement composées de la résine photopolymérisable à laquelle on y ajoute un dispersant et une ou des poudres céramiques [67] (voir un polymère céramique). Le dispersant a un rôle important, car il permet de modifier les forces électrostatiques des particules céramiques pour stabiliser la suspension et contribuer à augmenter le taux de charge en particules en gardant une faible viscosité. Une fois réalisée, la pièce subit un traitement thermique de déliantage et frittage afin d'obtenir une pièce céramique.

Deux méthodes d'incorporation des poudres sont illustrées en Figure 26. Une méthode où la poudre et le dispersant sont incorporés directement dans les polymères[68] et une autre où la poudre est traitée dans une suspension pour greffer le dispersant et ensuite l'incorporer dans la résine photopolymérisable [45] :

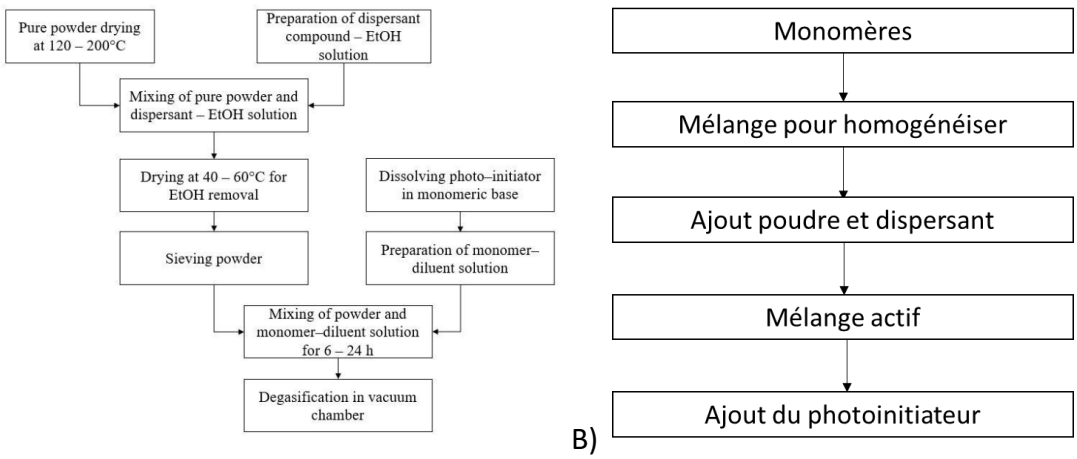


Figure 26 : Méthodes d'élaborations des résines céramiques

L'incorporation des poudres céramiques modifie notablement les propriétés des résines. Comme décrit précédemment, la taille des particules, leur nature, leur répartition granulométrique, le taux de charge influencent la polymérisation, mais cela influence également les propriétés rhéologiques de la résine, ce qui a des conséquences importantes sur l'étape d'élaboration.

II.3.2. Propriétés rhéologiques des résines céramiques

En plus des propriétés de polymérisation abordées précédemment, la maîtrise des propriétés rhéologiques de la résine est fondamentale pour réussir l'impression. De nombreuses publications livrent des informations et des conditions rhéologiques sur les résines de stéréolithographie utilisées en orientation top-down. Hinczewski et al préconisent une viscosité inférieure à 5 $Pa.s^{-1}$ pour un taux de cisaillement de $100s^{-1}$. Le taux de cisaillement est calculé à partir de la vitesse de racleur et de l'épaisseur d'une couche. Griffith et Halloran [64] préconisent 3 $Pa.s^{-1}$ au maximum pour permettre à la résine de s'auto-niveler. Cependant, peu de prérequis sont donnés pour des résines selon l'orientation bottom-up (voir I.8).

Heureusement certaines caractéristiques ne changent pas selon l'orientation du laser utilisé. Dans tous les cas, l'ajout d'une charge céramique influence les propriétés rhéologiques de la résine. Des modèles d'un système avec des particules en suspensions sont très bien décrits dans la littérature [69]. Les travaux de Krieger et de Dougherty font référence dans le domaine pour avoir théorisé la viscosité d'une suspension en fonction du taux de charge [46], [70]. Bae a proposé la relation [71] :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\beta\varphi}{\varphi_{max}}\right)^{-[\eta]\varphi_{max}}$$

Équation 7

Avec η la viscosité de la résine chargée, η_0 la viscosité de la résine seule [η] la viscosité intrinsèque de la résine, φ_{max} est la fraction volumique maximale de particule et φ est la fraction volumique de particule.

β est un facteur d'empilement des poudres donné par la formule :

$$\beta = \left(\frac{d + 2b}{d}\right)^3$$

Équation 8

où d est le diamètre de la particule et b l'épaisseur de la couche adsorbée en surface (couche de Stern, fonctionnalisation de surface …) de cette particule. Bae a tracé l'évolution de β en fonction du diamètre de particule (voir la Figure 27).

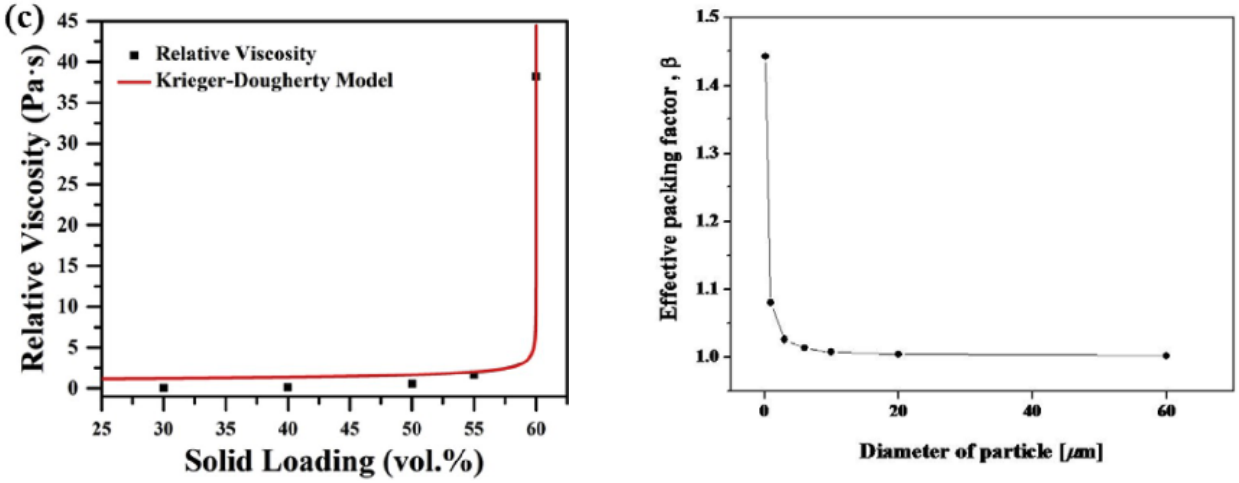


Figure 27 : Augmentation de la viscosité en fonction du taux de charge [68] et évolution du facteur d'empilement [71]

Ainsi, grâce à ces informations, il est possible de dire que plus la taille des particules dans les résines céramiques est faible, plus la viscosité sera élevée à taux de charge constant, car le facteur d'empilement croît. Ensuite, la dispersion des particules a un rôle majeur sur la viscosité des résines. Le dispersant permet d'augmenter le taux de charge des résines en jouant sur la surface des particules. Il existe deux formes de stabilisation, la stabilisation stérique et la stabilisation électrostatique. La stabilisation stérique consiste à séparer les particules par l'adsorption en surface de longues chaînes carbonées. La stabilisation électrostatique consiste à repousser les particules en modifiant le potentiel de surface. Il est également possible d'avoir de la stabilisation électrostérique. Par exemple en Figure 28, la courbe présente l'évolution du taux de dispersant par rapport à la masse de poudre et permet de définir le taux idéal de dispersant pour avoir la viscosité minimale.

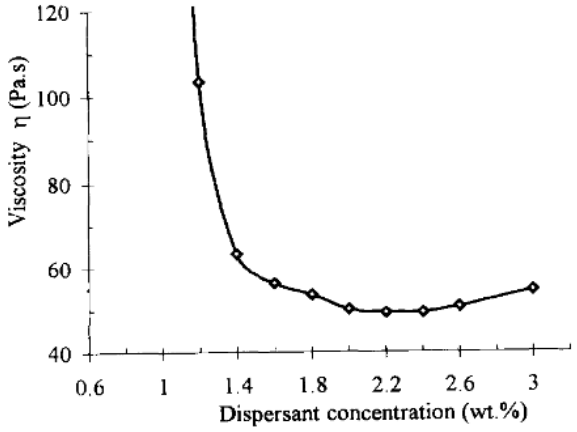


Figure 28 : Viscosité d'une résine SLA en fonction du taux de dispersant [67]

La stabilité est liée aux propriétés rhéologiques des résines. Une suspension stable est caractérisée par une bonne dispersion des particules sans floculation ou sédimentation. La vitesse de sédimentation est une caractéristique importante pour les résines, il faut qu'elle soit faible pour ne pas dégrader les impressions. La vitesse de sédimentation est très bien décrite par Stokes pour les suspensions diluées, et Richardson and Zaki [72]ont ajouté un facteur incluant le taux de charge :

$$v_{RK} = v_{stokes}(1-\varphi)^{4.65} = \frac{d^2(\rho_{solide} - \rho_{fluide})g}{18\eta}(1-\varphi)^{4.65}$$

Équation 9

La vitesse de sédimentation est influencée par le diamètre de particules d, la viscosité de la résine η, la masse volumique de la particule ρ_{solide} , la masse volumique de la résine ρ_{fluide} et le taux de charge φ.

La distribution en taille des particules céramiques influence également les propriétés rhéologiques des résines céramiques. Il est possible d'insérer dans les interstices de grosses particules, des plus petites particules sans modifier les propriétés rhéologiques. Ainsi, Wozniak et al [73] ont étudié plusieurs suspensions polymérisables avec plusieurs tailles de particules et démontrent que la viscosité des résines peut être optimisée en jouant sur la répartition granulométrique des poudres. Ces travaux sont inspirés des travaux théoriques de Farris [74].

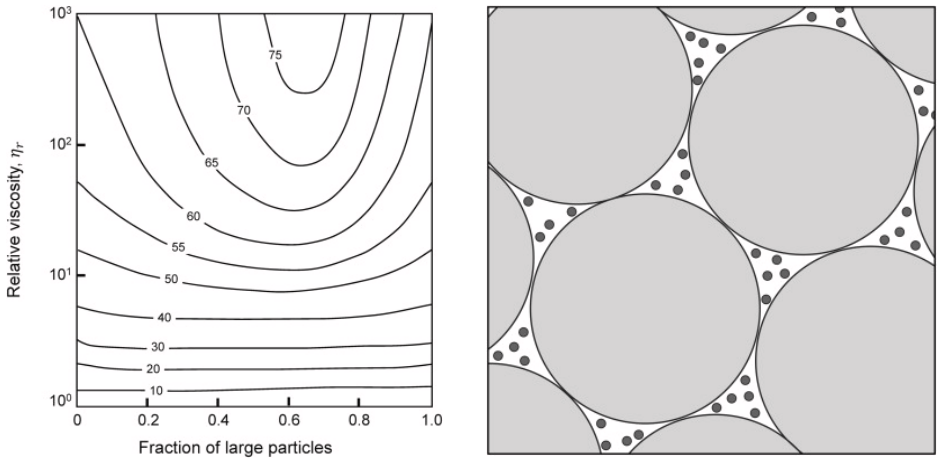


Figure 29 : Viscosité relative en fonction du taux de grosses particules et représentation d'inclusion de petites particules au sein de grosses particules d'un ratio de taille 1 :40 [46]

De plus, selon la formule de la vitesse de sédimentation, à taux de charge identique, l'utilisation de poudres nanométriques rend la suspension plus stable.

La présence d'un racleur de résine dans les systèmes d'impression impose des propriétés rhéologiques spécifiques. Par exemple la viscosité ne doit pas être trop faible [46]. En revanche, en l'absence de racleur, par exemple dans les systèmes type DLP ou SLA en orientation bottom-up, la résine doit avoir un comportement très fluide c'est-à-dire une viscosité faible et un seuil d'écoulement nul ou quasi nul.

II.3.3. Quelques exemples d'impression céramique SLA/DLP

Song et al [75] ont travaillé sur la viscosité d'une suspension polymérisable pour supprimer les supports sur les objets. Les supports (voir la Figure 30) sont des ajouts de matière pour éviter l'affaissement de la pièce lors de sa construction. Ils ont adapté la viscosité grâce à l'ajout de nanoparticules dans la résine. L'orientation du laser n'est pas décrite, cependant, il semble que le système utilisé est un moyen top-down d'après le type de résine utilisée. Les poudres utilisées sont des poudres de zircone, elles sont traitées par de l'APTMS (acryloxypropyl trimethoxysilane) pour avoir en surface des silanes et être compatibles avec la résine. Un dispersant de marque Disperbyk, sans préciser la référence, est utilisé en plus du traitement de surface.

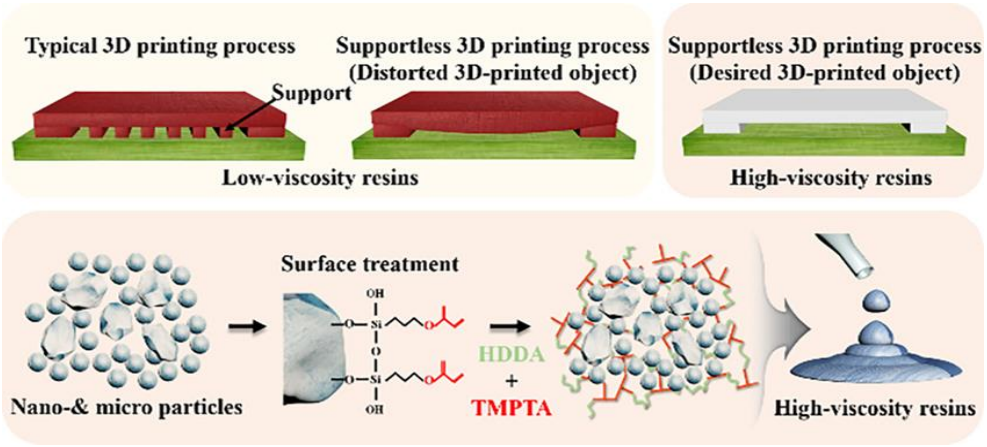


Figure 30 : Présentation des travaux de Song et al [75]

De la même manière, Jang et al [76] ont réalisé une résine à l'aide d'une poudre de zircone traitée en surface par du methyltrimethoxysilane. Ils ont pu réaliser des résines chargées à 56% en volume. Les propriétés des résines ne sont pas indiquées, cependant le procédé employé est selon l'orientation bottom-up ce qui suppose que la résine est fluide.

Huang et al [77] ont fabriqué par DLP des pièces en Si_3N_4. Ils ont obtenu des densités supérieures à 90% après un traitement thermique à 1820°C sous atmosphère réductrice. Cependant, pour imprimer par DLP le Si_3N_4, la poudre a subi un traitement sous oxygène avant l'incorporation dans la résine pour produire de la silice amorphe en surface et ainsi réduire la différence d'indice avec la résine. Les analyses par MEB ont montré que la phase majoritaire est le β-Si_3N_4.

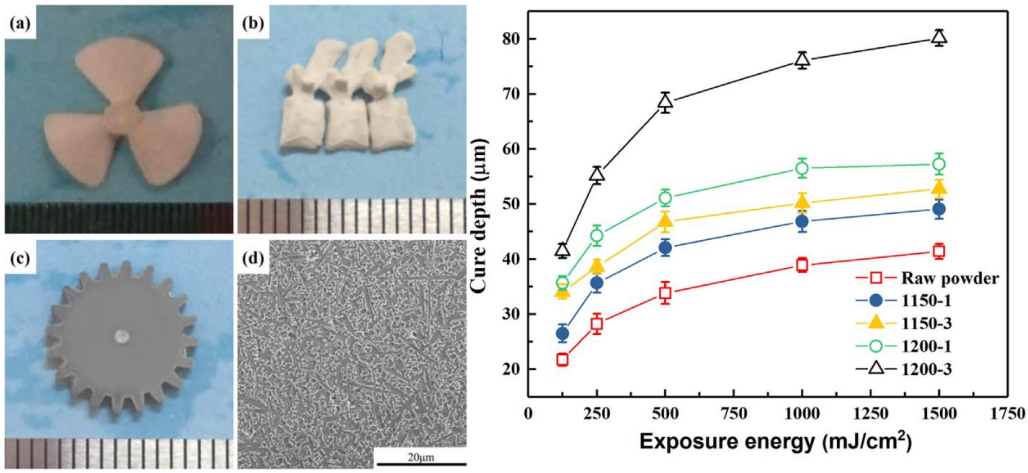


Figure 31 : Pièces de Si_3N_4 et microstructure des pièces et profondeur de polymérisation des résines avec la poudre oxydée en surface [77]

III. Structures complexes

Dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire, les objets d'étude sont des structures complexes avec une grande porosité. On peut parler d'architectures cellulaires qui, idéalement pour les applications visées, sont en céramique, poreuses et résistantes mécaniquement. Dans un premier temps, nous allons présenter différents types de structures poreuses puis les méthodes d'élaboration par fabrication additive de ces structures en se concentrant sur les structures céramiques.

III.1. Définition d'une structure poreuse

III.1.1. Définition générale

Les structures poreuses peuvent être regroupées en plusieurs catégories. Une division des structures en deux catégories, stochastiques ou non (voir la Figure 32) , est proposée dans une revue à partir des travaux de Gibson et Ashby [78].

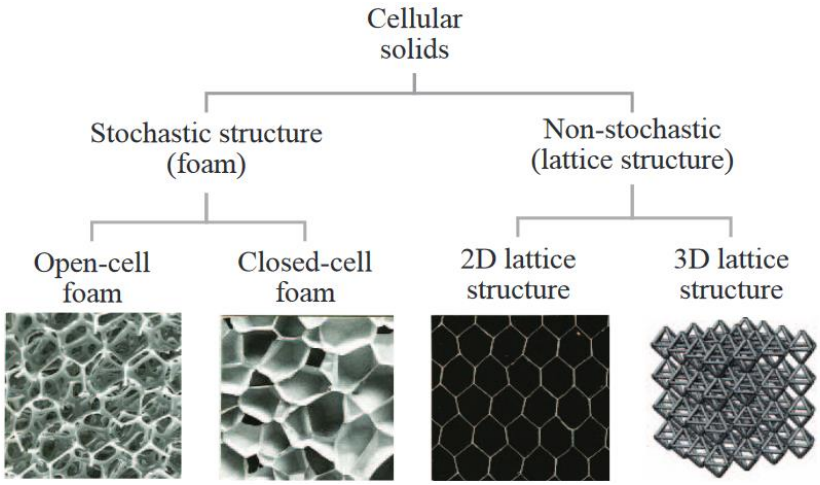


Figure 32 : Présentation d'un classement des structures cellulaires[78]

Dans d'autres travaux[79], [80], ces formes architecturées sont décrites selon trois catégories, les mousses, les nids d'abeilles et les structures lattices.

Ces structures poreuses sont plus généralement appelées structures cellulaires [80]. Ce concept est proposé par Gibson et Ashby [81]. Si la cellule élémentaire de la structure est générée aléatoirement, la structure est alors une mousse. Les structures de type mousse sont très communes dans la nature, par exemple dans les os, le liège ou encore certains bois. Les

structures nid d'abeilles possèdent une cellule élémentaire répétée dans un plan. Plusieurs formes de maillage élémentaire existent comme les formes tétragonales, triangulaires, carrées et hexagonales. Les structures lattices sont des architectures périodiques composées de cellules avec des barreaux ou des surfaces dans l'espace 3D ou 2D.

Une autre classification des structures cellulaires est proposée dans les travaux de Bhate [82], [83] selon trois grandes catégories qui sont les mosaïques, les éléments et la connexion. La mosaïque représente une sous-division de la pièce, le motif élémentaire qui constitue l'objet. L'élément est le type de matériaux de la structure (une surface ou un barreau). La connectivité est la façon dont sont connectés ces éléments.

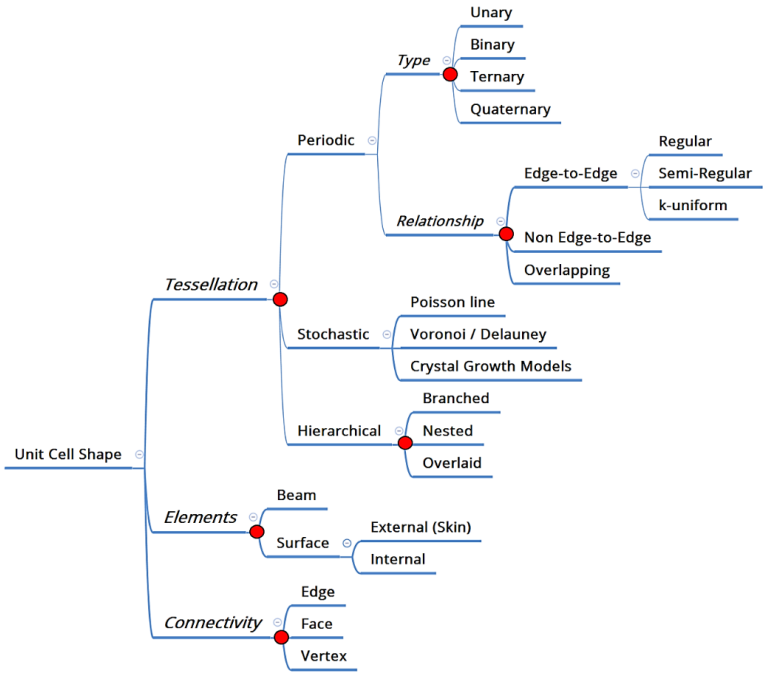


Figure 33 : Classification des structures complexes architecturées proposée par Bhate [82] [83]

Afin de choisir dans ce travail parmi ces nombreux types de structures, il faut s'intéresser aux propriétés physiques de chacune d'elles ainsi que leurs applications.

III.1.2. Focus sur les structures treillis

Les structures lattices à barreau (structures treillis) sont généralement des structures qui sont issues d'inspiration cristallographique, ce sont des structures ordonnées.

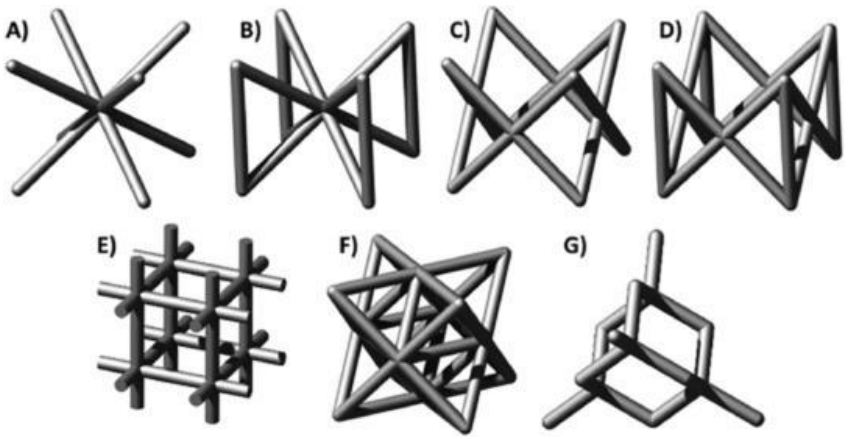


Figure 34 : exemples de structures treillis

On peut décrire ces structures grâce au nombre de Maxwell m, [84] :

$$b - 3j + 6 = m$$

Équation 10

Il dépend du nombre d'entretoises b, du nombre de nœud j. Le nombre de Maxwell doit être supérieur ou égal à 0 pour obtenir une structure valable avec des forces qui s'équilibrent.

III.1.3. Focus sur les structures lattices TPMS

Les structures TPMS pour « triply periodic minimal surface » sont des structures périodiques définies mathématiquement avec des surfaces et non des barreaux [79]. Une surface minimale est définie par un rayon de courbure égal à zéro. Ces structures ont quelques avantages par rapport aux structures treillis. Tout d'abord, elles peuvent être décomposées en une somme de Fourier égale à une constante, ce qui rend leur génération plus simple[85]. La constante est très généralement égale à 0. De plus, les structures sont composées de surfaces, elles sont donc théoriquement lisses. Ainsi, aucun angle ou jonction marqués n'est présent sur la structure. La Figure 35 présente quelques structures TPMS avec leur équation mathématique. Il existe un très grand nombre de structures différentes. Les premières ont été établies dans les années 70 par Schoen [86]. Schoen en a présenté 17. Par la suite, de nombreux travaux se sont inspirés de ces structures pour définir d'autres TPMS [87].

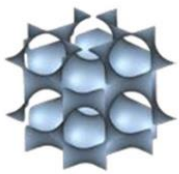
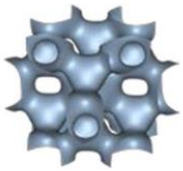
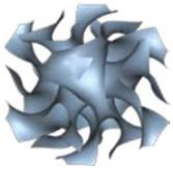
Unit name	Mathematical expressions	3D models
P	$f(x,y,z) = \cos(\omega_x x) + \cos(\omega_y y) + \cos(\omega_z z) = C$	
G	$f(x,y,z) = \sin(\omega_x x)\cos(\omega_y y) + \sin(\omega_z z)\cos(\omega_x x) + \sin(\omega_y y)\cos(\omega_z z) = C$	
D	$f(x,y,z) = \cos(\omega_x x)\cos(\omega_y y)\cos(\omega_z z) - \sin(\omega_x x)\sin(\omega_y y)\sin(\omega_z z) = C$	
I-WP	$f(x,y,z) = 2[\cos(\omega_x x)\cos(\omega_y y) + \cos(\omega_y y)\cos(\omega_z z) + \cos(\omega_z z)\cos(\omega_x x)] - [\cos(2\omega_x x) + \cos(2\omega_y y) + \cos(2\omega_z z)] = C$	
F-RD	$f(x,y,z) = 4\cos(\omega_x x)\cos(\omega_y y)\cos(\omega_z z) - [\cos(2\omega_x x)\cos(2\omega_y y) + \cos(2\omega_x x)\cos(2\omega_z z) + \cos(2\omega_y y)\cos(2\omega_z z)] = C$	
I_2-Y^{**}	$f(x,y,z) = -2[\sin(2\omega_x x)\cos(\omega_y y)\sin(\omega_z z) + \sin(\omega_x x)\sin(2\omega_y y)\cos(\omega_z z) + \cos(\omega_x x)\sin(\omega_y y)\sin(2\omega_z z)] + \cos(2\omega_x x)\cos(2\omega_y y) + \cos(2\omega_y y)\cos(2\omega_z z) + \cos(2\omega_x x)\cos(2\omega_z z) = C$	

Figure 35 : Exemple de structures TPMS avec l'équation mathématique des structures [88]

Ces structures ont été observées plusieurs fois dans la nature, en particulier chez les insectes et les coraux[88], [89].

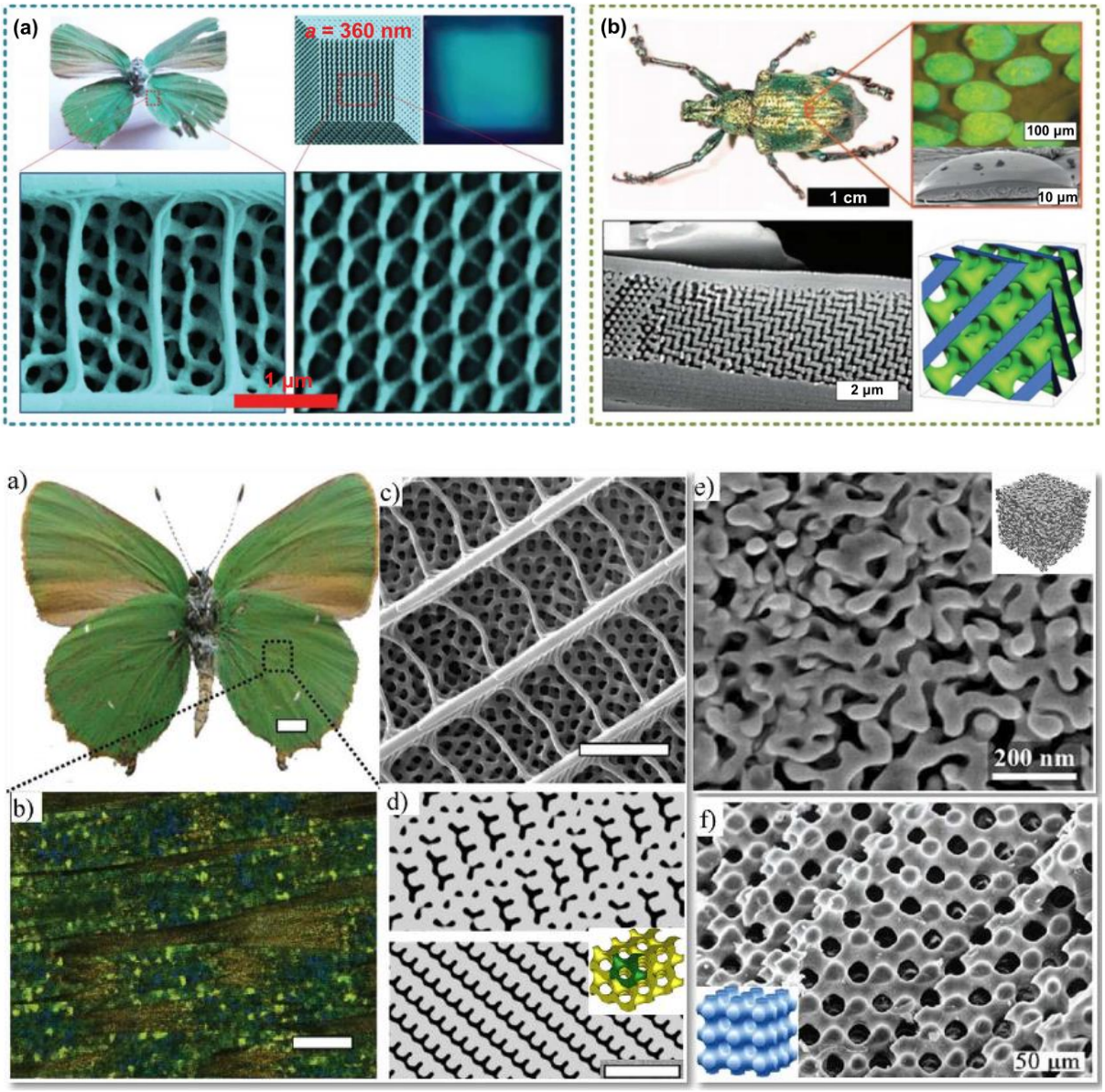


Figure 36 : Représentation de structures TPMS présentes dans la nature [88], [89]

III.2. Propriétés des structures

Afin de rechercher au mieux les structures d'intérêt, il convient d'étudier les propriétés mécaniques et thermiques de ces structures. Des outils de modélisation sont alors nécessaires pour orienter le choix des structures à imprimer et confronter les résultats avec la prédiction numérique.

III.2.1.Analyses des propriétés mécaniques des structures

Les propriétés mécaniques des structures tridimensionnelles ont d'abord été étudiées par Gibson et Ashby dans les années 80 [81], en particulier pour les structures de type mousse. Pour réaliser les mousses, les auteurs ont utilisé du polyuréthane flexible, du polyéthylène flexible et du polyuréthane rigide. Ils ont établi des modèles géométriques pour modéliser les deux types de mousses à cellules ouvertes et à cellules fermées et ils ont établi des lois théoriques en fonction de la forme géométrique de l'élément cellulaire. Ainsi, ils ont décrit une relation entre le ratio du module d'Young de la structure et du constituant et le ratio des masses volumiques de la structure et du constituant :

$$\frac{E}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^n$$

Équation 11

Les paramètres C_1 et n varient en fonction du type de cellule et de son orientation par rapport à la charge appliquée. Dans le cas d'une mousse, C_1 est compris entre 0,1 et 4 et n est proche de 2. Cette équation est très utilisée dans l'étude des propriétés mécaniques de structures.

Ashby [90] décrit en 2006 les paramètres d'un matériau cellulaire qui influencent les propriétés de la structure.

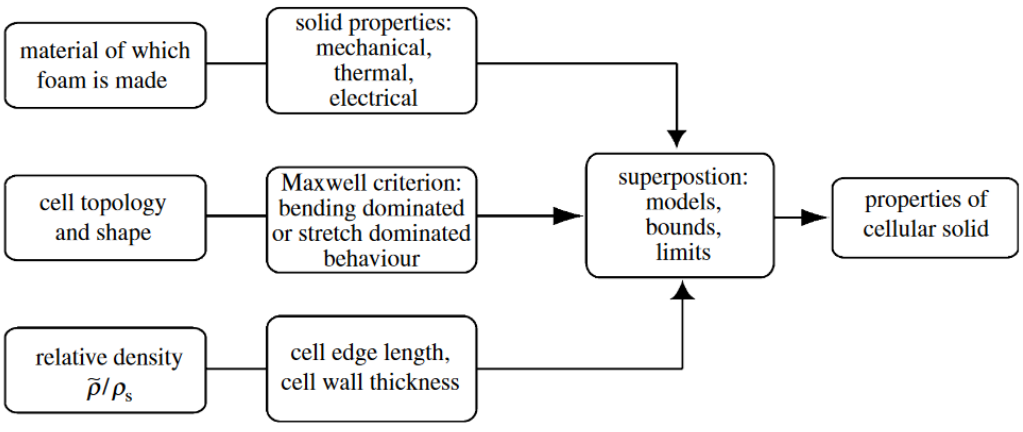


Figure 37 : Caractéristiques pouvant influencer les propriétés des matériaux cellulaires [90]

III.2.2.Choix du type de structure à partir des données mécaniques

De nombreux travaux portent sur les TPMS et les structures lattices. Il est admis que les structures TPMS procurent une meilleure distribution des contraintes par comparaison avec les structures à barreau [88], [89], [91]. Al-Ketan et al [92] ont démontré que les structures en treillis ou en squelette avaient de moins bonnes propriétés mécaniques comme le montre la Figure 38. Dans ces travaux les pièces sont réalisées en métal par SLS.

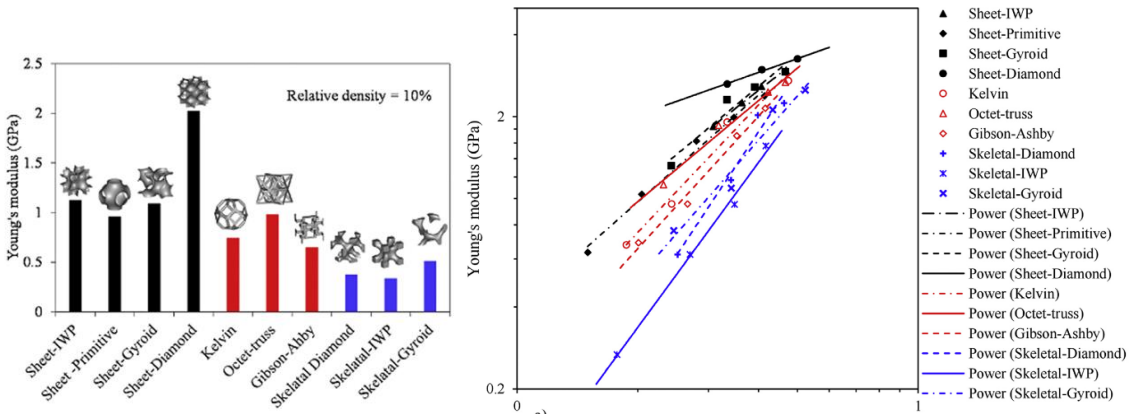


Figure 38 : Comparaison de module d'Young entre les structures treillis et TPMS pour une densité relative de 10% et plusieurs densités relatives [92]

Ainsi les structures TPMS semblent être un choix pertinent comme structure de renfort mécanique.

III.2.3.Propriétés des structures TPMS

De nombreuses équipes travaillent sur structures TPMS, comme les équipes d'Abueidda [93]–[96], de Maskery[97]–[99], Al-Ketan[89], [92], [100].

Sur la base des travaux d'Ashby, Maskery et al [97] ont effectué des calculs de déformation sous charge par éléments finis pour différentes structures TPMS et reporté les courbes du module d'Young réduit en fonction de la densité réduite. Ils ont adapté la formule d'Ashby en fonction de la direction de chargement, car les structures sont anisotropes.

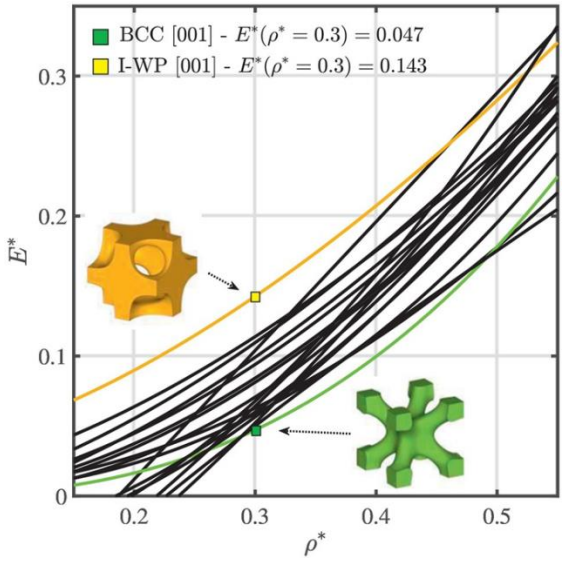


Figure 39 : Module d'Young en fonction de la densité relative pour plusieurs TPMS et selon plusieurs directions d'étude [97]

Ils ont également étudié l'hybridation de structures dans leurs travaux. Ils ont proposé et démontré une solution pour régler le problème d'interface de structure en ajustant de manière simple la densité relative en XYZ pour éliminer les points faibles à l'interface.

Abueidda et al ont étudié dans leurs travaux [93] les propriétés électriques et thermiques de quelques structures TPMS présentées dans la Figure 40. Ces propriétés sont très dépendantes des topologies et des densités. Les structures TPMS ont des conductivités généralement plus élevées (présenté dans la Figure 40) grâce aux connectivités continues entre les surfaces. Cela permet de mieux conduire la chaleur par rapport aux structures treillis [101]. Dans les travaux de Smith et al [102] des structures TPMS sont réalisées en métal par fabrication additive SLM. La conductivité présentée dans la Figure 40 apparaît comme proportionnelle à la densité. Ils ont également étudié l'influence des surfaces et montré que la conductivité thermique est inversement proportionnelle au ratio de surface par unité de volume.

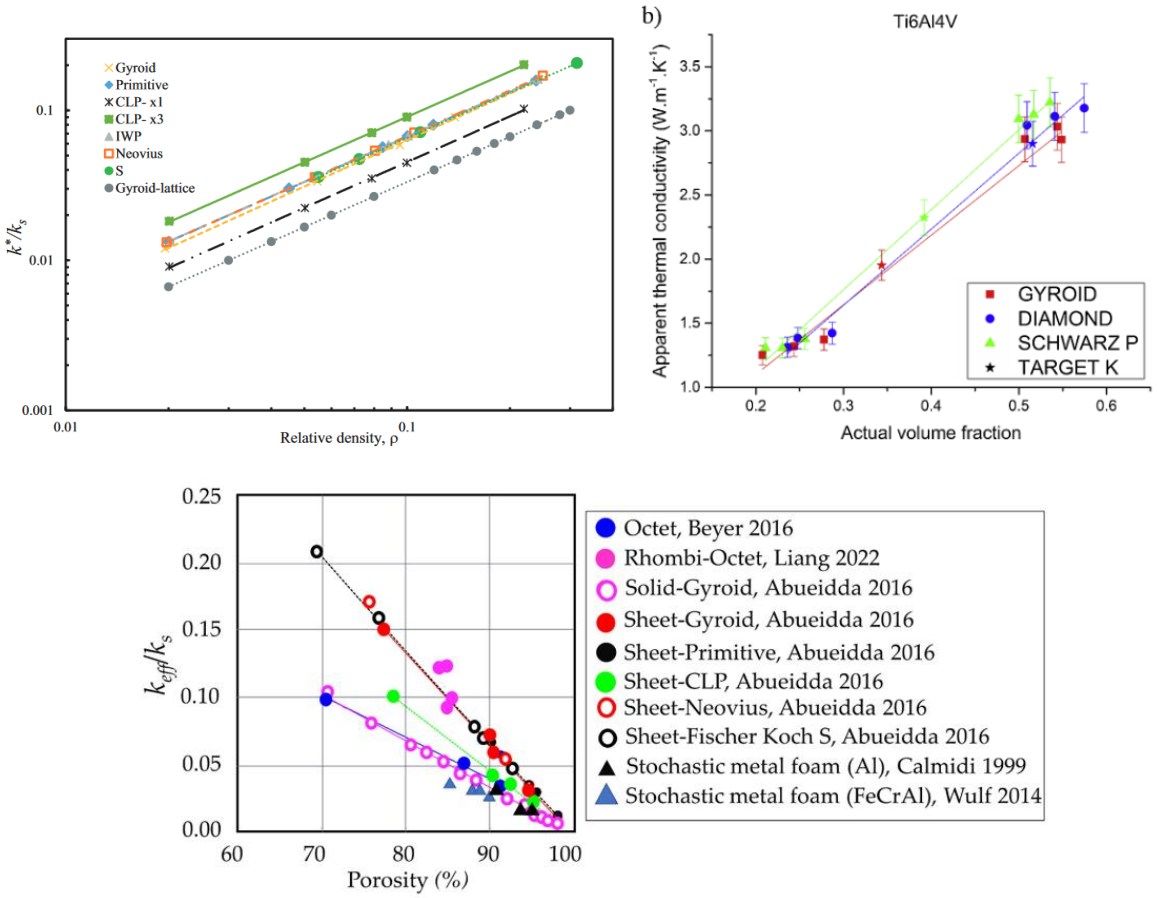


Figure 40 : Conductivité thermique relative en fonction de la densité relative pour quelques structures TPMS [93] ; conductivité relative en fonction de plusieurs structures métalliques imprimées [102] et conductivité relative en fonction de plusieurs topologies de structures [101]

III.3. Réalisation des structures complexes par procédé de photopolymérisation

Zhang et al [103] ont préparé des résines d'alumine avec deux populations de poudre pour étudier les propriétés des pièces finales réalisées par DLP. Ils ont imprimé des pièces types TPMS et ont étudié les propriétés en compression. L'ajout de particules fines d'alumine a permis d'augmenter la densité et les propriétés mécaniques des pièces.

Al-Ketan et al ont réalisé des pièces TPMS en alumine par stéréolithographie [100]. Ils ont réalisé des cylindres avec plusieurs microporosités. Les cylindres font 35 mm de longueur 20 mm de diamètre. La résine est très fluide, ce qui laisse penser que ce procédé ne possède pas de racleur pour homogénéiser la résine pendant l'impression. La résine a un taux de charge

de 42% volumique et possède une viscosité de 0,1 Pa.s^{-1} avec un taux de cisaillement de 10s^{-1}. C'est la structure CLP qui possède les meilleures propriétés mécaniques dans cette étude.

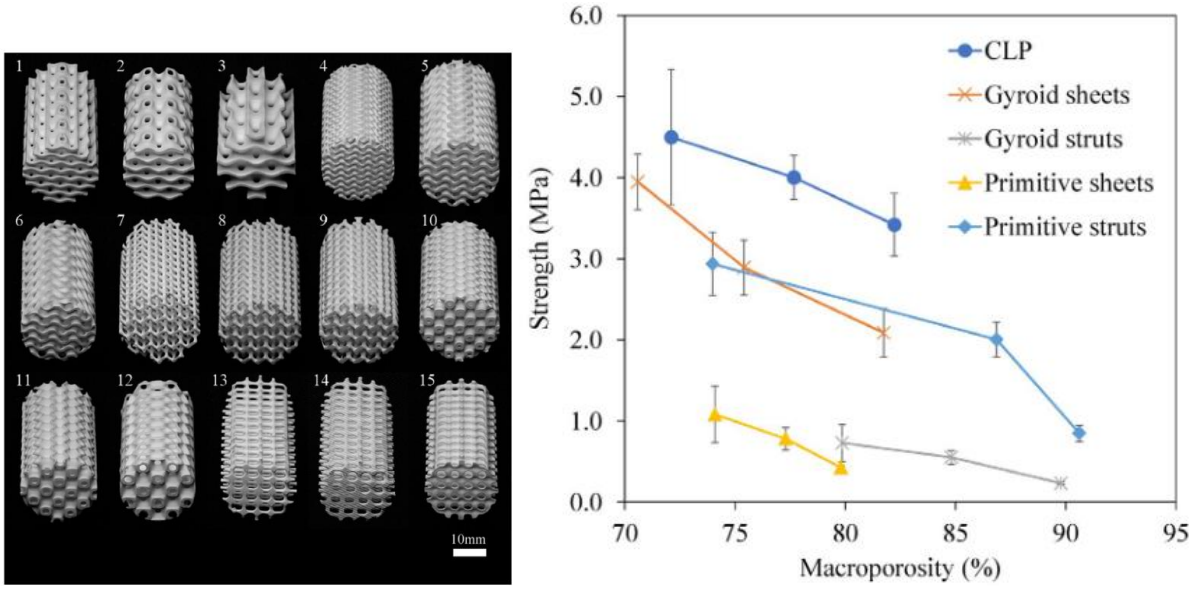


Figure 41 : Pièces d'alumine réalisée par DLP selon l'orientation top-down et pression à rupture des pièces en fonction de la macroporosité[100]

Les TPMS sont souvent étudiées pour leur application potentielle en tant qu'implant osseux [104]–[106]. Dans ce cadre, des pièces en hydroxyapatite avec ajout d'akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$) ont été réalisées par ou DLP[106]. Les structures gyroïdes réalisées avec ajout de 5% ou 10% d'akermanite ont des compressions à rupture supérieure à 2 MPa ce qui suffisant pour permettre d'être dans les critères d'un implant osseux. Leur biocompatibilité a également été améliorée grâce à cet ajout.

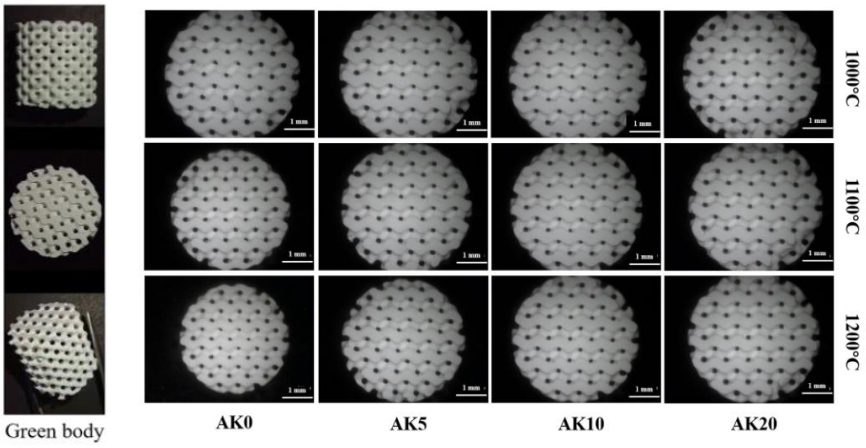


Figure 42 : Pièce en hydroxyapatite avec des ajouts d'akermanite

IV. Conclusion de l'étude bibliographique

Un inventaire des procédés de fabrication additive céramiques avec des exemples d'applications est proposé. Parmi ces procédés, les procédés par photopolymérisation et plus particulièrement la stéréolithographie permettent de réaliser des pièces complexes précises avec toutes les architectures possibles.

Une étude approfondie de la stéréolithographie laser a présenté les différents constituants qui composent une résine photopolymérisable et leurs influences sur les grandeurs caractéristiques d'une résine. Ces grandeurs caractéristiques essentielles sont le degré de polymérisation, la profondeur de polymérisation, la largeur de polymérisation et les propriétés rhéologiques (viscosité, taux de cisaillement).

Une étude des structures complexes a montré que les structures de type TPMS sont parmi les plus prometteuses pour leurs performances. Elles possèdent des propriétés mécaniques élevées par rapport aux structures treillis, mais également une conductivité thermique plus élevée. Peu de travaux de la littérature portent sur ces structures réalisées en céramique par fabrication additive. Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire porteront notamment sur la préparation de pièces céramiques à structures TPMS et sur l'étude de leurs propriétés mécaniques et thermiques en fonction de la formulation de résine utilisée en impression.

Chapitre 2 : Réalisation de structures TPMS

Dans le précédent chapitre, un état de l'art de la fabrication additive de pièces céramiques a été présenté suivi d'une focalisation sur le procédé de stéréolithographie. Un état de l'art concernant les propriétés des structures complexes a été réalisé avant d'aborder ce chapitre dans lequel l'objectif est d'élaborer des structures céramiques complexes de type TPMS (Tripliy periodic minimal surface) définies et choisies à l'aide d'outils numériques.

I. Outils Numériques

I.1. Démarche numérique

Les outils numériques pour mettre en relation les structures et les propriétés physiques correspondantes sont développés au sein du CEA Le Ripault. Dans le cadre de ces travaux, plusieurs outils numériques développés en interne ont été utilisés. Dans un premier temps, les structures d'intérêts sont générées et mises en forme à partir de différents codes. Les propriétés mécaniques sont simulées à l'aide de l'outil Amitex [107] et les propriétés thermiques à l'aide de l'outil Thermivox [108]. Cette démarche est importante pour prédire les propriétés et ainsi focaliser le travail sur les structures d'intérêts.

I.1.1. Définition des structures TPMS

Une structure TPMS pour « triply periodic minimal surface » décrite dans le chapitre 1 est comme son nom le précise, une structure périodique dans les trois dimensions de l'espace [86], [87], [97]. La propriété d'une structure TPMS est sa surface, minimale en tout point. Une surface minimale correspond à une surface minimisant l'aire sous une contrainte, ainsi la courbure moyenne est nulle. De nombreuses représentations de ces structures sont présentes dans la nature et de nombreux types de TPMS existent (voir chapitre 1). Elles peuvent être définies par une relation du type $f(x,y,z)=t$ où les fonctions f sont des fonctions trigonométriques et t est une constante nommée « facteur de forme ». Chaque famille de TPMS possède sa relation trigonométrique et est caractérisée par son facteur de forme. Le facteur de forme est défini dans un intervalle spécifique afin d'avoir une surface continue. Cet intervalle n'est pas un intervalle mathématique, c'est un intervalle défini pour ne pas avoir de

discontinuité de la pièce dans le volume. Les familles de TPMS étudiées dans ces travaux ainsi que l'intervalle de continuité du facteur de forme t sont présentés dans le Tableau 1 inspiré de plusieurs travaux [86], [87], [97].

Tableau 1 : Liste des structures TPMS

Nom	Équation	Intervalle de continuité de t
D	$\cos(X)\cos(Y)\cos(Z) - \sin(X)\sin(Y)\sin(Z) = t$	$[-\frac{\sqrt{2}}{2};\frac{\sqrt{2}}{2}]$
G	$\sin(X)\cos(Y) + \sin(Y)\cos(Z) + \cos(X)\sin(Z) = t$	$[-\sqrt{2};\sqrt{2}]$
I	$2(\cos(X)\cos(Y) + \cos(X)\cos(Z) + \cos(Y)\cos(Z)) - (\cos(2X) + \cos(2Y) + \cos(2Z)) = t$	$[-3;3]$
L	$\sin(2X)\cos(Y)\sin(Z) + \sin(2Y)\cos(Z)\sin(X) + \sin(2Z)\cos(X)\sin(Y) - \cos(2X)\cos(2Y) - \cos(2Y)\cos(2Z) - \cos(2Z)\cos(2X) = t$	$[-0{,}64;1{,}572]$
N	$3(\cos(X) + \cos(Y) + \cos(Z)) + 4\cos(X)\cos(Y)\cos(Z) = t$	$[-0{,}74;0{,}747]$
P	$\cos(X) + \cos(Y) + \cos(Z) = t$	$[-1;1]$
Pv2	$\sin(X)\ \sin(Y)\ \sin(Z) + \sin(X)\ \cos(Y)\ \cos(Z) + \cos(X)\ \sin(Y)\ \cos(Z) + \cos(X)\ \cos(Y)\ \sin(Z) = t$	$[-1;1]$

F	$\cos(2X)+\cos(2Y)+\cos(2Z)$ $+2(\sin(3X)\sin(2Y)\cos(Z)$ $+\cos(X)\sin(3Y)\sin(2Z)$ $+\sin(2X)\cos(Y)\sin(3Z)$ $+\sin(2X)\cos(3Y)\sin(Z)$ $+\sin(X)\sin(2Y)\cos(3Z)$ $+\cos(3X)\sin(Y)\sin(2Z))=t$	$[-\sqrt{2}\,;\sqrt{2}]$
PD	$\sin(X)\sin(Y)\sin(Z)+\cos(X)\cos(Y)\cos(Z)$ $-\cos(2X)\cos(2Y)$ $-\cos(2Y)\cos(2Z)$ $-\cos(2X)\cos(2Z)=t$	[0,09 ; 1,06]
IWP	$\cos(X)\cos(Y)+\cos(Y)\cos(Z)+\cos(Z)\cos(X)$ $=t$	$[-1\,;0]$
CTO	$0.6(\cos(X)\cos(Y)+\cos(Y)\cos(Z)$ $+\cos(Z)\cos(X))$ $-0.4\cos(X)\cos(Y)\cos(Z)=t$	[-0,4 ; 0]
CP	$0.6(\cos(X)+\cos(Y)+\cos(Z))$ $-0.4\cos(X)\cos(Y)\cos(Z)=t$	[-1 ; 0]
K	$0.3(\cos(X)+\cos(Y)+\cos(Z)+\cos(X)\cos(Y)$ $+\cos(Y)\cos(Z)+\cos(Z)\cos(X))$ $-0.4(\cos(2X)\cos(2Y)\cos(2Z))$ $=t$	[-0,65 ; 0]
Gp	$\sin(2X)\cos(Y)\sin(Z)+\sin(2Y)\cos(Z)\sin(X)$ $+\sin(2Z)\cos(X)\sin(Y)=t$	[-0,8 ; 0]
Dp	$0.5(\cos(X)\cos(Y)\cos(Z)+\sin(X)\sin(Y)\cos(Z)$ $+\sin(X)\cos(Y)\sin(Z)$ $+\cos(X)\sin(Y)\sin(Z)$ $-\sin(2X)\sin(2Y)$ $-\sin(2Y)\sin(2Z)$ $-\sin(2Z)\sin(2X)=t$	[0,15 ; 0,5]

I.1.2. Génération des structures

Les structures TPMS de ce travail sont générées à partir d'un ensemble de volumes élémentaires appelés voxels à l'aide d'un code informatique développé en interne au CEA. Cet outil permet de moduler la taille de la maille élémentaire (en voxels, le voxel étant l'équivalent 3D du pixel en 2D), la périodicité (nombres de mailles dans les directions XYZ), la taille des parois et la fonction trigonométrique de la structure. Par souci de simplicité, le code utilise le facteur de forme en pourcentage par rapport à l'intervalle de continuité. Pour certaines structures, t varie de 0% à 100 % ou de -100% à 0%. Par exemple, pour t = -80% pour la structure I, t prend la valeur -2,4.

Les structures sont étudiées en fonction de leur fraction volumique (fvol) correspondant au rapport entre le volume de matière et le volume de la boîte contenant la structure. De manière numérique, cela correspond au rapport entre le nombre de voxels de la structure sur le nombre total de voxels du volume généré. Cette dimension est variable grâce à l'épaisseur et la taille de la maille. L'idée étant de générer des structures très poreuses, nous avons choisi de ne travailler qu'en dessous de 20% de fraction volumique pour permettre au vide d'être comblé ultérieurement par un isolant très haute température de type aérogel. Les fichiers générés sont « gourmands » en volume de stockage : une structure de 400^3 a une taille de 64 Mo et une structure de 800^3 a une taille de 500 Mo et met plus de 10 minutes pour être générée.

I.2. Étude des différentes structures par simulation numérique

Deux outils de simulation des propriétés ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. L'un des outils est Thermivox, développé en interne au CEA, qui utilise les méthodes par différences finies pour simuler les transferts thermiques par conduction. Les propriétés thermiques des composés sont connues ou à définir. Dans le cadre des simulations sur les structures, le matériau a une conductivité de λ_0 = 0,4 W/m/K définie pour une résine commerciale (DWS – DM220) durant de précédents travaux internes[109], [110]. La conductivité du vide des structures numériques est fixée à λ_{vide} = 0,025 W/m/K. Le comportement du matériau est isotrope et sa conductivité est supposée indépendante de la température. Thermivox simule le comportement thermique d'un échantillon soumis à la méthode des plaques chaudes

gardées dont les conditions aux limites sont définies dans le Tableau 2. On déduit du calcul une conductivité globale au sens des milieux continus de la structure simulée.

Tableau 2 : Conditions aux limites pour les simulations thermiques

Face du haut : 303 K	Face du bas : 293 K	Faces sur les côtés : flux nul

L'outil de simulation mécanique Amitex, également développé en interne par Lionel Gélebart, est accessible à tous. C'est un solveur utilisant la transformée rapide de Fourier (FFT) pour des simulations mécaniques non-linéaires sur des milieux hétérogènes. Il est utilisé ici pour estimer le module de compression d'une structure. Les propriétés des structures sont obtenues à partir d'une déformation appliquée sur le matériau. Celle-ci est définie dans la direction z avec une valeur de -0,01 pour simuler une compression. Le matériau est considéré comme élastique linéaire isotrope avec un module d'Young et un coefficient de poisson de E_{solide} = 6,5 GPa et v_{solide} = 0,4. Les propriétés du « vide » doivent aussi être renseignées, elles ont été définies par une valeur 10^4 fois inférieure à celle du matériau d'étude. Elles peuvent également être définies par 0, mais les temps de calcul sont beaucoup plus longs.

Afin de comparer tous les résultats entre eux et de s'abstenir de la nature du matériau, les grandeurs d'étude sont réduites. Le module de compression réduit (Kr) correspond au rapport entre le module de compression calculé de la structure et le module de Young du matériau (E_{solide}). De la même manière, la conductivité réduite est définie de la manière suivante :

$$\boldsymbol{\lambda_r = \frac{\lambda_{structure} - \lambda_{vide}}{\lambda_{matériau} - \lambda_{vide}}}$$

Équation 12

Les résultats proviennent à la fois de ces travaux et de ceux de Sylvain Chupin, Yohann Scaringella-Guerritat, Denis Rochais, Quentin Clairet et d'Arthur Abjean. Une compilation et une comparaison de tous ces travaux ont été faites pour réaliser cette étude[109].

I.2.1. Influence du « facteur de forme » t sur les structures TPMS

Comme décrit précédemment, chaque famille de TPMS possède une équation *f(x,y,z)=t* et *la valeur de t* fait varier les géométries. Une illustration de l'impact de ce facteur de forme est présentée Figure 43. Ces structures sont toutes les deux des TPMS, mais avec un facteur différent, ce facteur change la morphologie des structures et donc leurs propriétés.

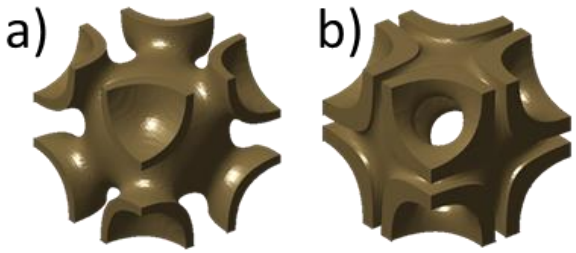


Figure 43 : Représentation de structures TPMS type IWP ayant des facteurs de forme différents, a) possède un facteur t = -40% et b) un facteur t=-80%

L'objectif ici est donc de déterminer pour chaque type de TPMS la valeur du facteur de forme idéale pour les propriétés mécaniques simulées. Pour les 15 structures décrites dans le tableau 1, les simulations ont été conduites avec un facteur de forme t variant de -80% à +80% par pas de 20%. La Figure 44 représente les résultats de la simulation mécanique d'une structure TPMS type P t montre l'impact du facteur de forme sur les propriétés.

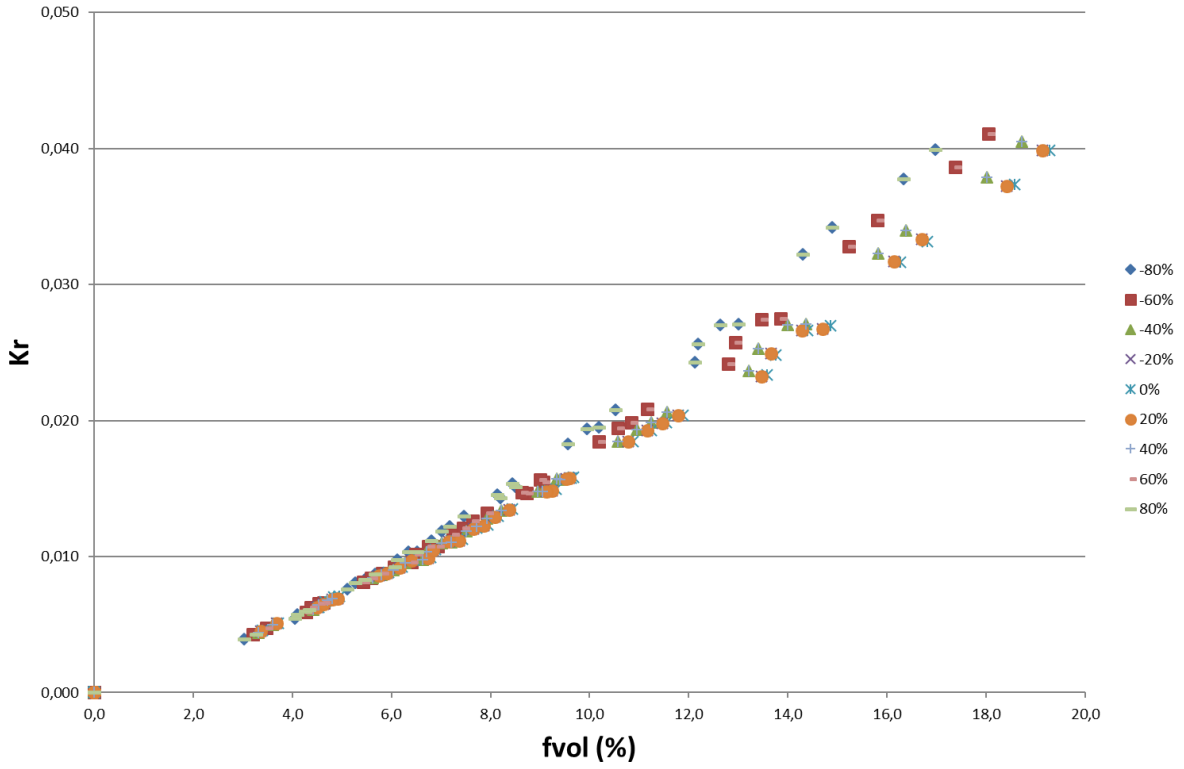


Figure 44 : Module de compression réduit pour une structure TPMS type P en fonction de la fraction volumique et du facteur de forme.

Sur cette courbe, le module de compression de la structure type P augmente avec la fraction volumique, quel que soit le facteur de forme. Le facteur de forme a une influence sur le module de compression réduit : quel que soit la fraction volumique, le module de compression réduit est maximal pour un facteur de forme de -80% ou +80%.

Le tableau suivant reporte les valeurs des facteurs de forme conduisant au module de compression réduit maximal pour les 15 structures TPMS du Tableau 1.

Tableau 3 : Valeurs des meilleurs facteurs de forme pour des propriétés mécaniques

Structure	D	G	I	L	N	P	Pv2	F	PD	IWP	CTO	CP	K	Gp	Dp
Facteur de forme %	0	0	0	20	0	+/- 80	0	0	+80	-60	-60	+/- 80	- 80	- 20	20

De la même manière, les propriétés thermiques sont simulées. Pour l'application envisagée, on recherche la structure avec la plus faible conductivité thermique puisque l'application vise une structure isolante thermique. La Figure 45 présente la conductivité thermique en fonction du facteur de forme pour une structure de type P.

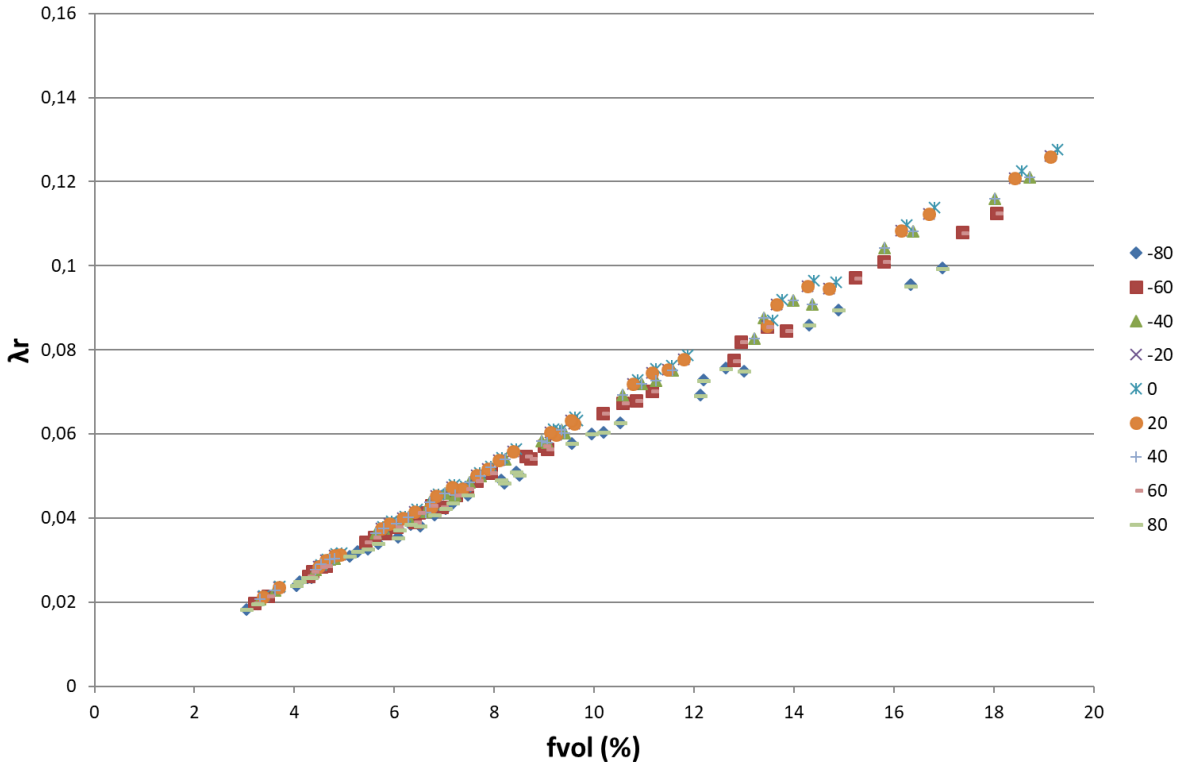


Figure 45 : Conductivité thermique réduite pour la structure TPMS de type P en fonction de la fraction volumique et du facteur de forme

Sur cette courbe, les conductivités thermiques augmentent avec la fraction volumique, quel que soit le facteur de forme. De plus, le facteur de forme a une influence sur les conductivités thermiques réduites. À une fraction volumique donnée, la conductivité thermique minimale est obtenue pour le facteur de forme +/-80%. De la même manière que précédemment, les facteurs de formes optimaux associés au TPMS sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Valeurs des meilleurs facteurs de forme pour des propriétés thermiques

Structure	D	G	I	L	N	P	Pv2	F	PD	IWP	CTO	CP	K	Gp	Dp

Facteur de forme %	-80	+/-80	-80	80	+/-80	+/-80	-80	80	0	0	0	+/-80	-80	-80	80	

Ainsi pour ces deux propriétés, les facteurs de forme optimaux sont globalement différents. Ce résultat est cohérent avec les résultats de certaines publications : lorsqu'une structure possède de bonnes propriétés mécaniques, les propriétés d'isolation thermique ne sont pas optimales [93]. Il a donc été montré que le facteur de forme avait une vraie influence sur la structure TPMS et les propriétés de celles-ci. Ce résultat ne permet cependant pas de choisir une structure idéale à étudier. Un compromis doit être trouvé pour déterminer la structure et le facteur de forme associé si on souhaite une optimisation simultanée des propriétés des propriétés mécaniques et des propriétés thermiques.

I.2.2. Détermination du meilleur compromis thermique et mécanique et du facteur de forme associé

L'objectif est de déterminer la structure optimale possédant le module de compression le plus élevé possible pour renforcer l'isolant et la conductivité thermique la plus faible pour éviter de dégrader les propriétés d'isolation thermique. Un indice est calculé en prenant en compte ces deux grandeurs physiques simulées selon l'équation suivante :

$$I_{E-\lambda} = \left\{\frac{K_{calculé}}{E_0} + (1 - \frac{\lambda_{calculé} - \lambda_{air}}{\lambda_{0-}\lambda_{air}})\right\}/2$$

Équation 13

Cet indice est évalué pour chaque type de TPMS. Plus l'indice est élevé, plus la structure est idéale. Le graphique présente l'influence du facteur de forme sur l'indice et permet de déterminer les paramètres idéaux à choisir pour le type de TPMS présenté.

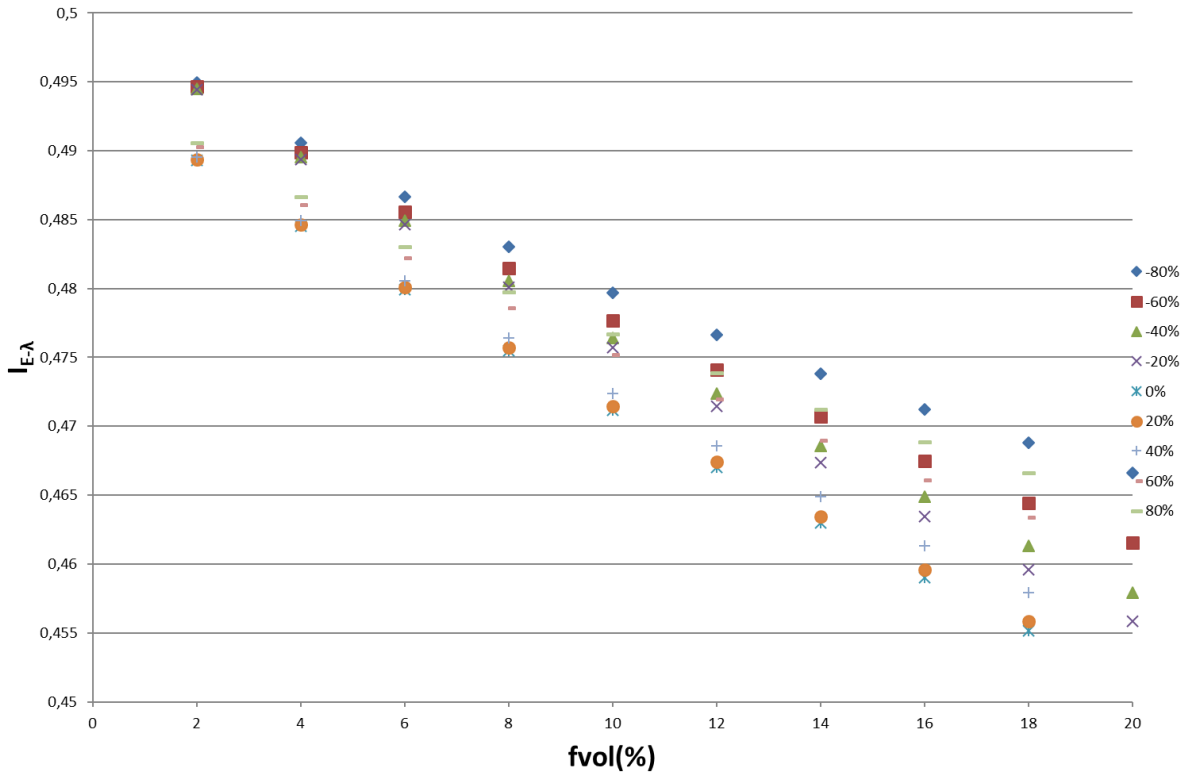


Figure 46 : Indice $I_{E-\lambda}$ pour une structure TPMS type P en fonction de la fraction volumique et du facteur de forme

Ce graphique, contrairement aux deux autres précédents, permet d'évaluer très distinctement le facteur de forme optimal pour ce type de TPMS. En effet, l'indice est maximal, quelle que soit la fraction volumique pour un facteur de forme égale à -80%. Choisir les facteurs de forme n'est cependant pas tout le temps évident, car il existe des structures pour lesquelles le facteur optimal évolue avec la fraction comme illustré dans la Figure 47 : par exemple pour une fraction volumique de 4%, le facteur de forme optimal est -80%. Or à partir de 8% le facteur de forme optimal est égal à 0%. Le facteur est donc choisi pour des fractions volumiques supérieures à 5%. En dessous de 5% de matière, nous partons de l'hypothèse que les structures auront trop peu de matière pour être suffisamment solides et manipulables.

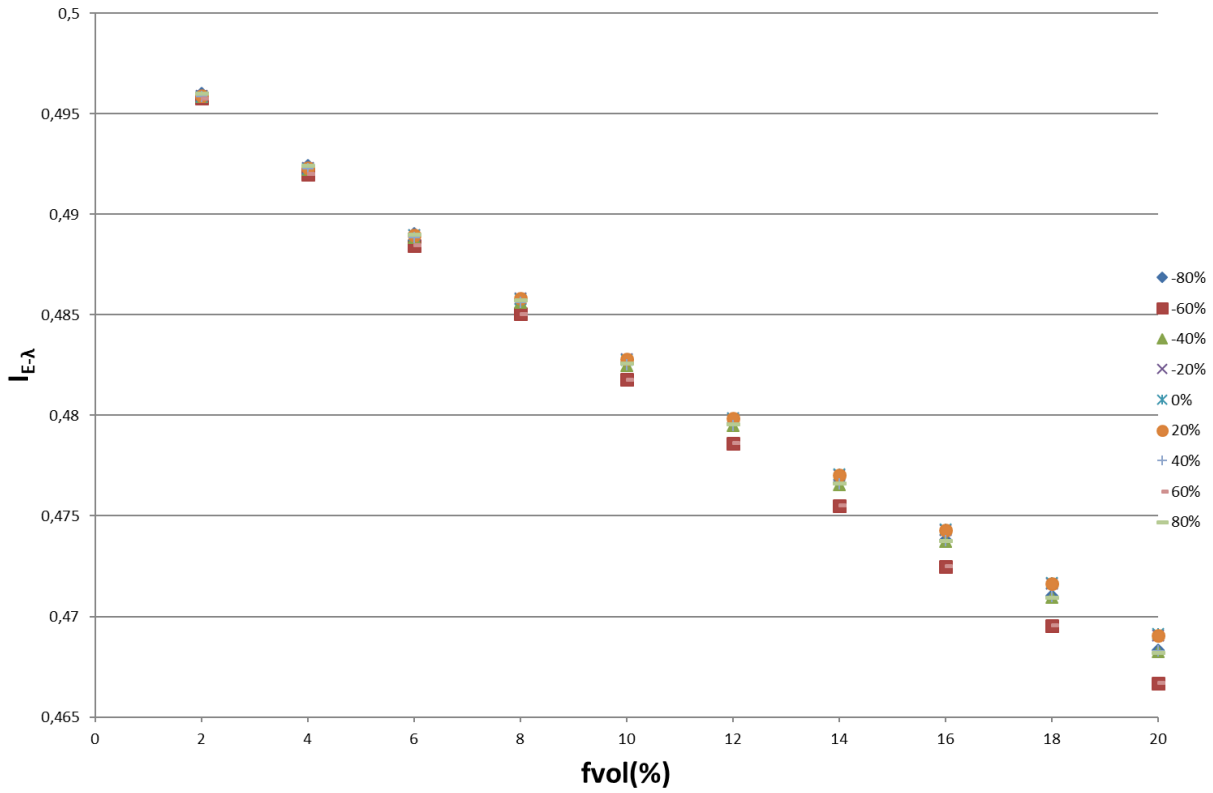


Figure 47 : Indice $I_{E-\lambda}$ pour une structure TPMS type G en fonction de la fraction volumique et du facteur de forme

Le tableau suivant répertorie le facteur de forme optimal pour chaque structure TPMS.

Tableau 5 : Facteur de forme optimal pour un compromis thermique et mécanique

Structure	D	G	I	L	N	P	Pv2	F	PD	IWP	CTO	CP	K	Gp	Dp
Facteur de forme %	0	0	80	40	0	-80	0	0	80	-80	-60	-80	-80	-20	0

Ayant déterminé les paramètres idéaux de chaque TPMS, il est possible maintenant de comparer ces structures entre elles pour déterminer les structures à étudier durant ce projet de thèse. En affichant l'indice calculé associé aux paramètres du Tableau 5, on peut déterminer la meilleure structure. De plus, afin de se comparer aux précédents travaux, l'indice a aussi été calculé pour des structures treillis, la structure Kagome et la structure Kelvin.

Pour les quinze TPMS et les deux structures treillis, l'indice est reporté en fonction de la fraction volumique en Figure 48. Une structure se démarque des autres, la TPMS type IWP-80%. Son indice est le plus élevé pour chaque fraction volumique.

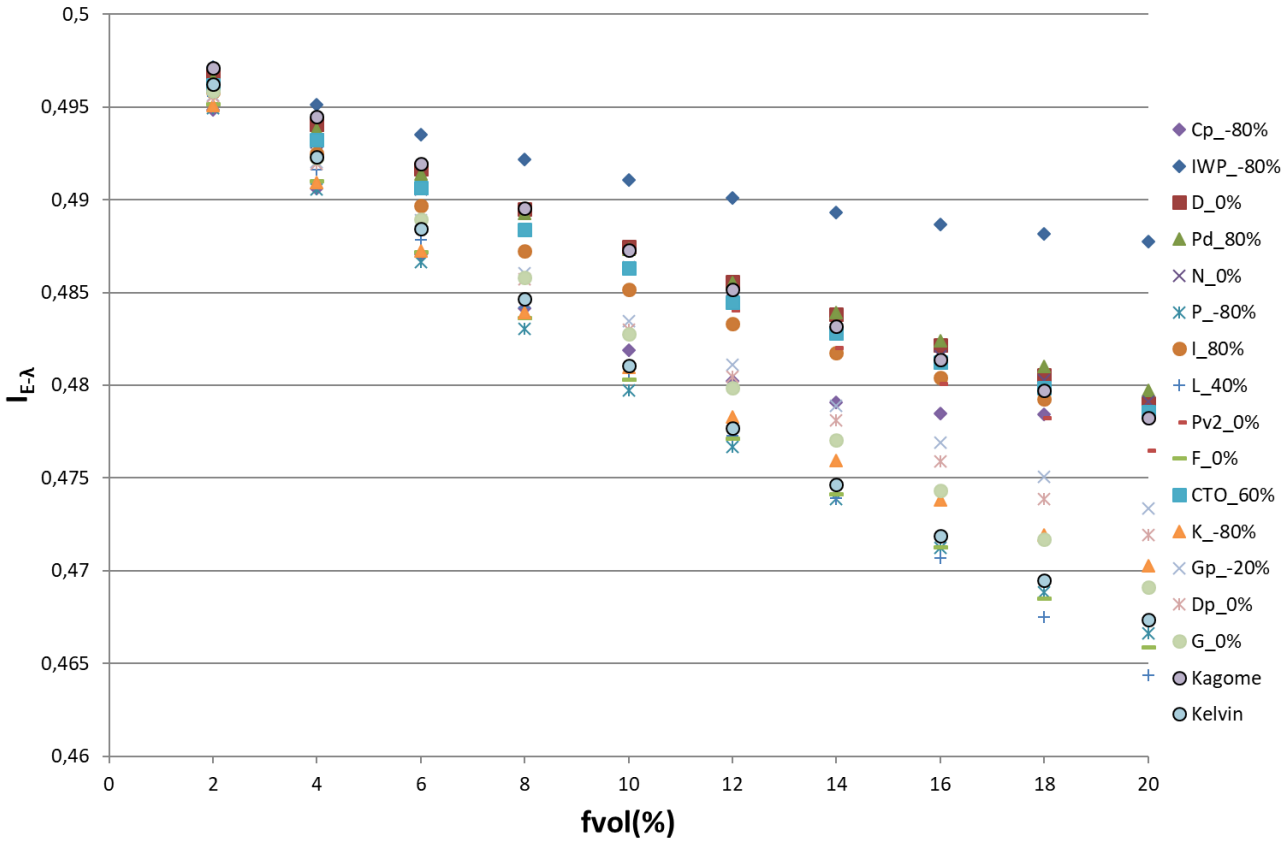


Figure 48 : Meilleur indice $I_{E-\lambda}$ associé à chaque TPMS en fonction de la fraction volumique

Les structures retenues dans le cadre ce travail sont les structures IWP-80%, G0%, N0%, Kagome et Kelvin. Ce choix résulte des considérations suivantes :

- la structure IWP-80% possède le meilleur compromis mécanique/thermique,
- la structure G 0% est une structure très souvent représentée dans la littérature sous le nom de Gyroïde,
- la structure N 0% possède de bonnes propriétés mécaniques, mais de mauvaises propriétés d'isolant thermique,
- les structures Kelvin et Kagome ont été étudiées lors de travaux antérieurs et servent de points de référence.

En représentant les propriétés mécaniques de ces 5 architectures (voir la Figure 49) on se rend compte de l'intérêt des TPMS par rapport aux structures treillis. Ces résultats de simulation sont cohérents avec la littérature ayant déjà comparé d'autres structures TPMS avec des treillis.

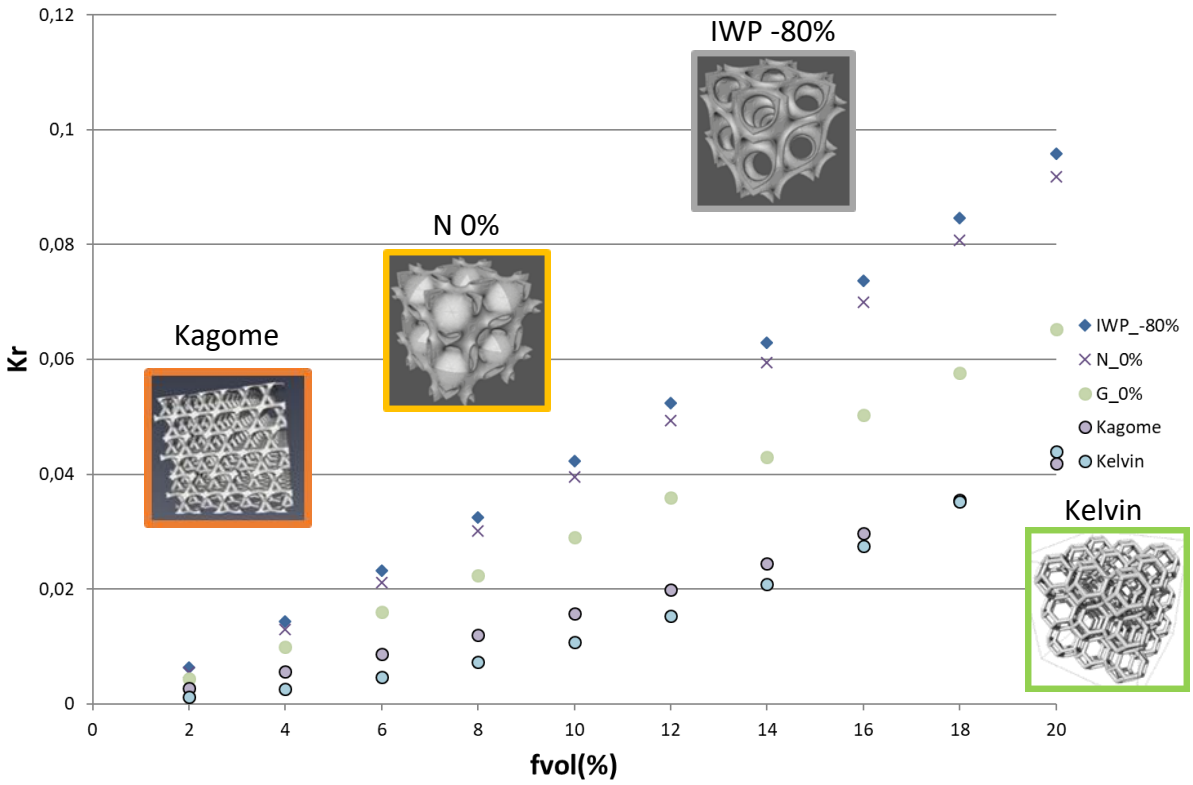


Figure 49 : Comparaison des grandeurs mécaniques et représentation des architectures d'intérêts

I.3. Impression additive et motif des structures

Le comportement thermique et mécanique des objets élaborés a été caractérisé, et les pièces ont été définies selon des critères géométriques en accord avec les résultats de simulation et de la dimension du plateau d'impression. L'impression additive est effectuée par stéréolithographie (SLA) selon l'orientation bottom-up avec une imprimante modèle 028J de la société DWS dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau suivant.

Tableau 6 : Caractéristiques majeures de l'imprimante SLA DWS 028J

Résolution (XY)	17 µm
Longueur d'onde du laser	405 nm
Taille des couches minimales	10 µm
Dimensions d'impression max	6,5 cm x 6,5 cm x 9 cm

Pour les caractérisations mécaniques, c'est-à-dire pour les tests de compression uni axiale, les pièces TPMS imprimées sont cubiques et formées de 2 x 2 x 2 mailles de 1 cm de côté.

Dans le fichier numérique généré pour l'impression, chaque maille de 1 cm^3 contient 200^3 voxels. Certains voxels sont à « 1 » pour représenter les murs de la structure tandis que les autres sont à « 0 » pour représenter le vide dans la structure. Afin de faire varier la fraction volumique de ces pièces seule l'épaisseur des murs varie entre 200 et 700 µm soit entre 4 et 14 voxels.

Les pièces treillis imprimées sur la base des travaux précédents sont cylindriques de hauteur 30 millimètres et de diamètre 20 millimètres. À noter, les résultats de simulation ont été adaptés en conséquence, les pièces numériques sont également cylindriques.

La forme et les dimensions des pièces pour les caractérisations thermiques seront décrites ultérieurement.

II. Réalisation de structures par fabrication additive

II.1. Réalisation d'une résine céramique

II.1.1. Poudres céramiques utilisées

Les poudres céramiques utilisées sont des poudres de silice amorphe identiques à celles utilisées dans la thèse de A.Dieraert [110]. Deux types de poudre sont mis en œuvre dans ce travail :

- une poudre de taille nanométrique (nm) en provenance de GetNanomaterials (Oocap, France) de référence « SiO2-105 » anciennement « SiO2-100-C1 »,
- une poudre de taille micrométrique approvisionnée auprès d'Imerys fused materials (USA) de référence « tecosphere A ».

II.1.1.1. Morphologie des poudres

La distribution en taille des poudres est analysée par granulométrie laser à l'aide d'un appareil zétasizer Nano-ZS de marque Malvern. Les morphologies et les tailles sont étudiées à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage. L'un avec une source électronique tungstène, un JEOL IT100 et l'autre une source FEG, un JEOL JXA-8530F+. Pour les observations, la suspension de poudres dispersées à la sonotrode dans l'éthanol est déposée sur une grille en carbone puis séchée à l'air libre. Les observations ont également été faites en coupe sur des plots de résine polis. Aucune différence notable sur la morphologie n'a été observée.

La distribution en taille des poudres utilisées est présentée Figure 50. La poudre micrométrique est bimodale. La taille médiane est de 1500 nm. La poudre nanométrique est monomodale avec une taille médiane de 260 nm.

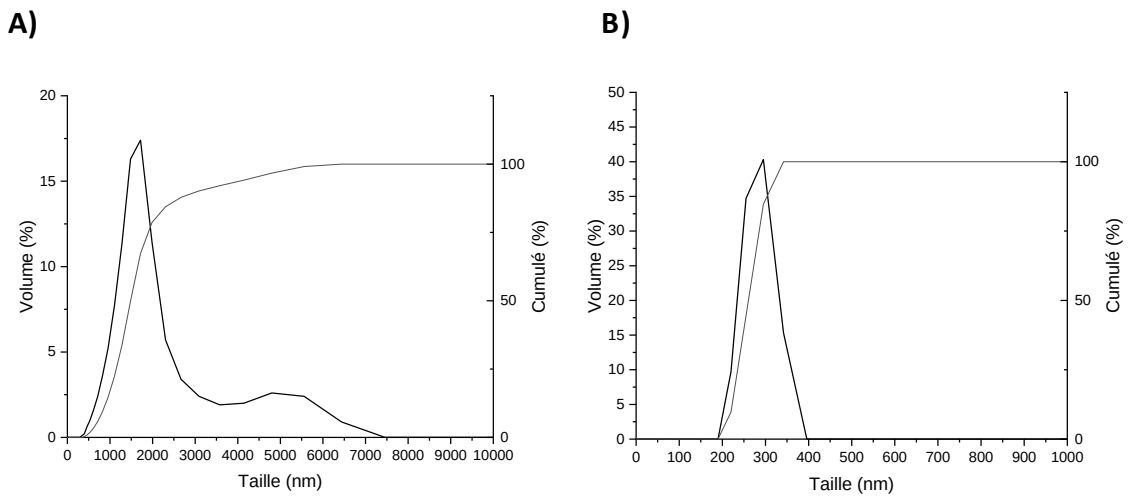


Figure 50 : Distribution en taille des poudres micrométrique (A) et nanométrique (B)

Les observations MEB sont présentées Figure 51. La poudre nanométrique présente une morphologie et une taille cohérente avec les informations du fournisseur puisqu'il indique une silice de taille située entre 50 et 80 nm. Par analyse d'images, la taille moyenne des particules est estimée à 80 ± 3 nm. Sur le cliché MEB au plus faible grossissement, il y a des agglomérats mesurant quelques microns.

La poudre B présente une morphologie cohérente avec la courbe de distribution de taille. Les diamètres de particules sont compris entre 0,6 µm et 10 µm pour les plus fines, les plus grosses particules sont un peu plus grosses que ce que la courbe de distribution granulométrique renseigne. Cet écart peut venir d'une agglomération des particules lors du séchage du solvant.

A)

B)

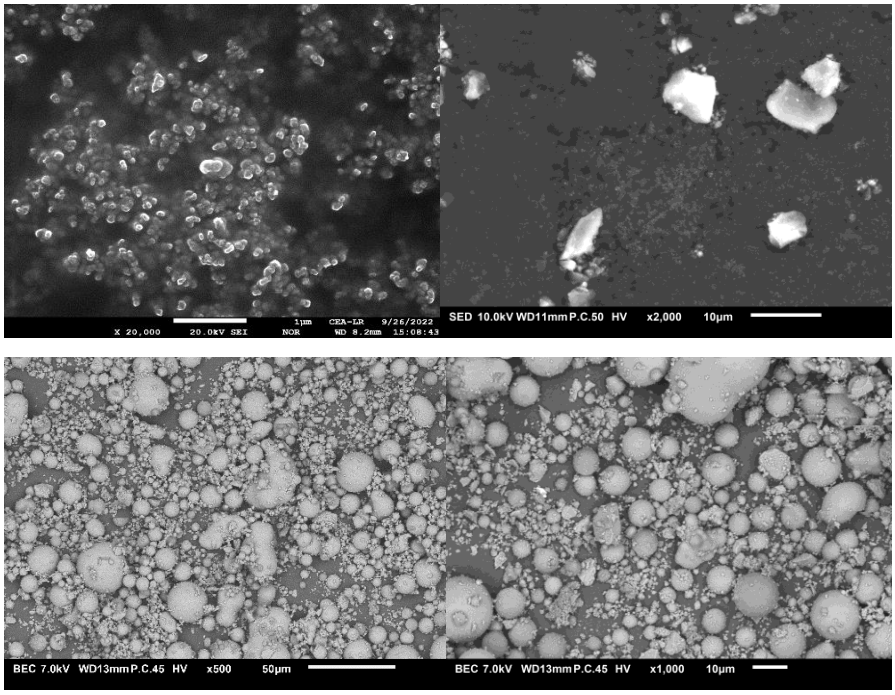


Figure 51 : Observation de la poudre nanométrique à plusieurs grossissements (A) et micrométrique (B) au MEB

II.1.1.2. Analyses complémentaires

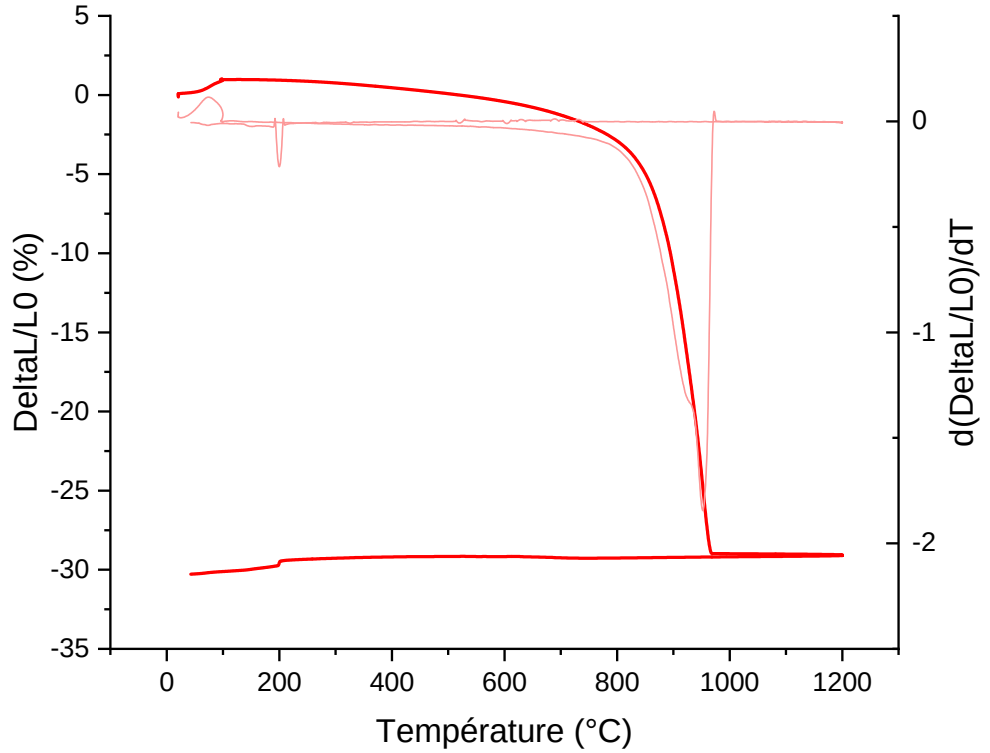
La surface spécifique des poudres a également été mesurée par adsorption d'azote et l'application de la méthode BET. La poudre nanométrique a une surface spécifique de 284 $\pm$ 4 m²/g et celle de la poudre micrométrique est de 2,1 $\pm$0,3 m²/g. Ces résultats sont cohérents avec les certificats d'analyse des fournisseurs. En revanche, le calcul du diamètre de sphère élémentaire correspondant aux surfaces spécifiques de la nanopoudre et de la micropoudre donne respectivement un rayon élémentaire de 5 nm et 650 nm, qui semble donc sous-estimé.

II.1.1.3. Comportement au frittage des poudres

Des analyses dilatométriques sont effectuées sur des pastilles de diamètre 8mm et de hauteur d'environ 5mm. Elles sont mises en forme par pressage uniaxial avec une pression de 250 MPa. Le cycle thermique est le suivant : une rampe de montée à 10°C/min jusqu'à 100°C et palier de 10 min, une rampe jusqu'à 1200°C à 10°C/min avec un palier de 10 min et un refroidissement jusqu'à la température ambiante à 10°C/min. Un traitement pour lisser les courbes est appliqué selon l'algorithme de Savitzky-Golay. Les courbes sont présentées Figure 52**.** La plage de température de frittage est comprise entre 800 et 900°C pour la silice nanométrique, et se caractérise par un fort retrait. Tandis que pour la silice micrométrique, les retraits de frittage sont beaucoup moins marqués aux températures d'analyse. A l'aide des dérivés il est possible de distinguer un début de frittage à 1100°C. Pour la silice micrométrique, il est possible de distinguer un déplacement à partir de 800°C, ce déplacement peut correspondre à la transformation du quartz en tridymite.

Lors du refroidissement, un saut de déplacement est observable à la fois sur les poudres nanométriques et micrométriques, à 210°C et 270°C respectivement, pouvant correspondre à la transformation de phase de la cristobalite cubique en cristobalite tétragonale. Ces transformations de phases sont observables, car elles sont accompagnées de réarrangements structuraux qui provoquent une expansion volumique. Ces changements pourront donc être problématiques et provoquer des défauts macroscopiques dans les pièces.

A)



B)

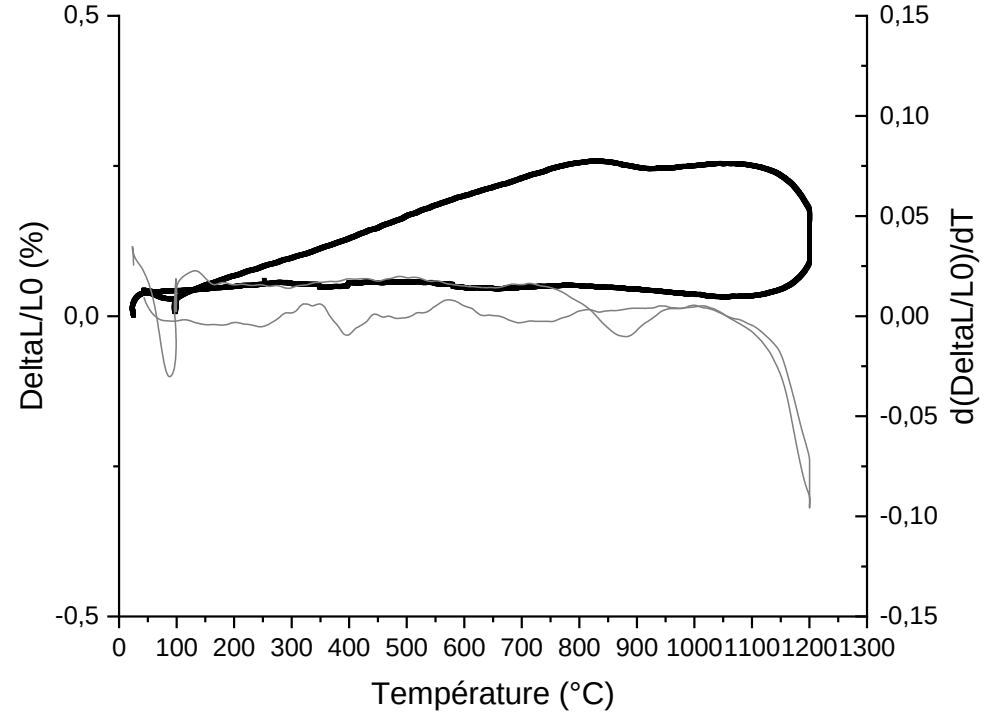


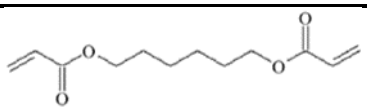
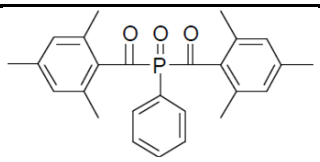
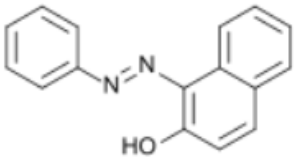
Figure 52 : Courbes dilatométriques des poudres nanométriques (A) et micrométriques (B)

II.1.2. Formulation d'une résine photopolymérisable de silice

La formulation de la résine photopolymérisable est reprise de précédents travaux au cours desquels elle a été optimisée selon un critère de résolution d'impression.

Le procédé de photopolymérisation choisi est une réaction de type radicalaire. Un mélange d'HDDA et de PEG-diacrylate est utilisé selon les proportions définies dans le Tableau 7. Le photoinitiateur utilisé est l'Irgacure 819 à hauteur de 1% massique dans la composition. Enfin, un photoabsorbant, le Sudan I, est utilisé pour focaliser l'absorption du laser UV par la résine et par conséquent améliorer la résolution en XY [55].

Tableau 7 : Description des composés organiques d'une résine photopolymérisable

Composé	**Formule**	**Fonction**	**Proportion (massique)**
1,6-Héxanediol diacrylate (HDDA)		Monomère (diluant réactif)	49,45
Polyéthylenglycol diacryate 700(PEG-diac)		Monomère	49,45
Irgacure 819		Photoinitiateur	1%
Sudan I		Photoabsorbeur	0,1%

Pour réaliser une résine photopolymérisable chargée en silice, les constituants sont incorporés selon un protocole particulier décrit en Annexe. Les proportions finales de la résine utilisée dans ce chapitre sont présentées dans le Tableau 8. Le taux de charge et le ratio de poudres nanométrique et micrométrique ont été optimisés selon un protocole défini en annexe. Dans

la suite du texte la nomenclature des résines définit le taux de charge et la composition en silice. Par exemple, une résine 40%70µm/30nm correspond à une résine chargée à 40% massique en silice, la charge étant composée à 70% massique de poudre micrométrique et 30% massique de poudre nanométrique.

Tableau 8 : Proportion et description de la résine 40%70µm/30nm

Proportion organique (%m)	**60**
1,6-Héxanediol diacrylate (HDDA)	49,45
Polyéthylenglycol diacryate 700(PEG-diac)	49,45
Irgacure 819	1
Sudan I	0,1
Taux de charge inorganique (%m)	**40**
Taux de µm poudre	70
Taux de nm poudre	30
Dispersant (%m par rapport à la masse de poudre ; Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate)	2% massique par rapport à la masse de poudre

Les mélanges sont caractérisés pour vérifier si leur comportement rhéologique est en accord avec le moyen d'impression.

II.1.3. Caractérisations des résines

Les données sont obtenues à l'aide du rhéomètre à vitesse imposée Ares G2 de la marque TA. La configuration adaptée aux résines synthétisées ici est le double cylindre, car les viscosités sont relativement faibles. Une configuration cône/plan n'est pas adaptée et la configuration plan/plan n'était pas possible dans avec les équipements du laboratoire.

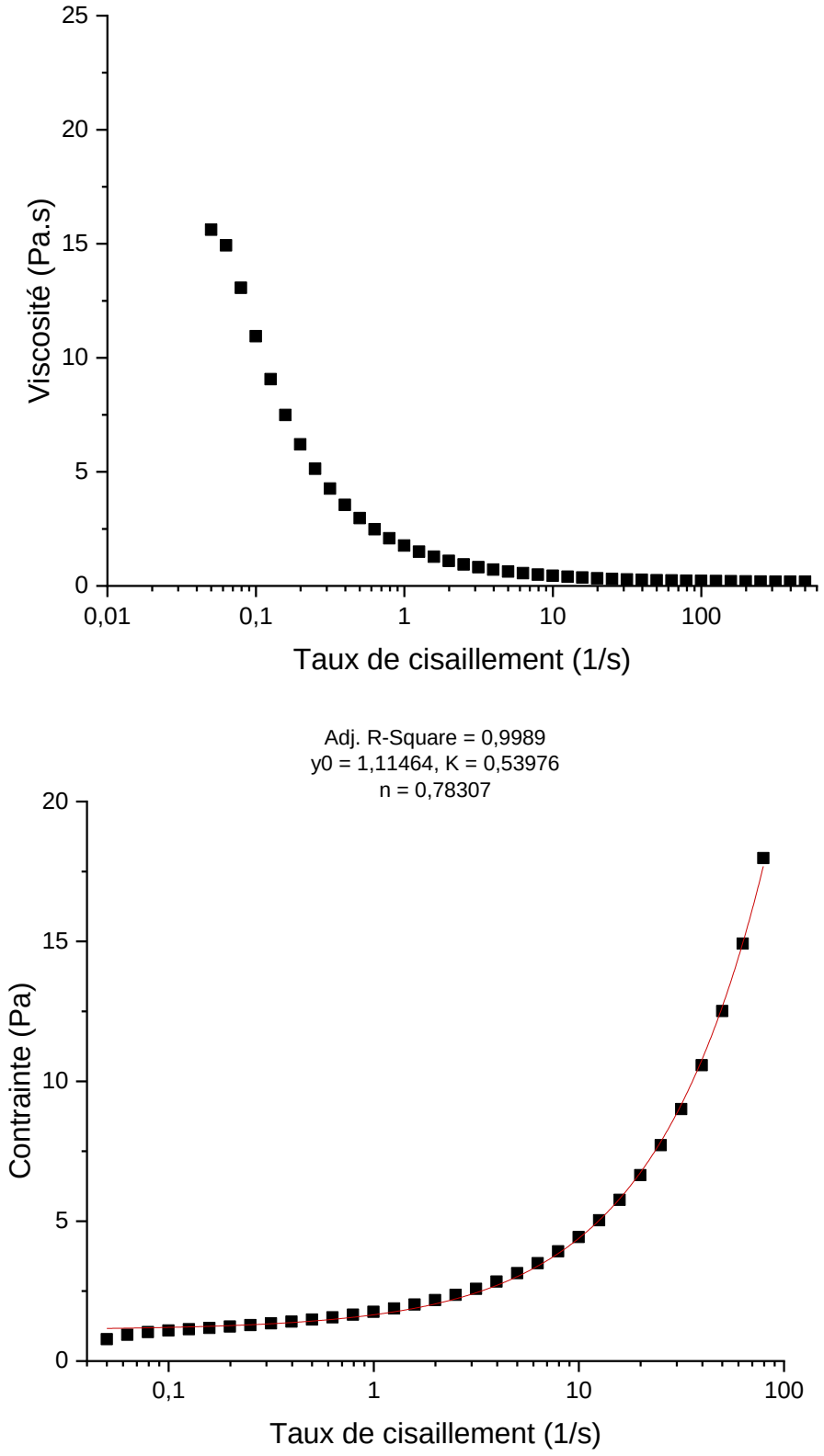


Figure 53 : Courbe d'écoulement et courbe de viscosité de la résine chargée à 40% 70µm/30nm

La résine possède le comportement d'un fluide rhéofluidifiant, car la viscosité décroît en fonction du taux de cisaillement. De plus, elle présente une contrainte seuil d'écoulement, ce qui n'est pas très favorable pour l'impression 3D. Le comportement rhéologique peut être décrit par le modèle d'Herschel-Bulkley :

$$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$$

Avec σ la contrainte d'écoulement en Pa, σ_0 la contrainte seuil en Pa, n est l'indice d'écoulement, K la consistance en Pa.s^{-n} et $\dot{\gamma}$ taux de cisaillement en s^{-1}.

L'ajustement de ce modèle est représenté en rouge sur le courbe d'écoulement Figure 53. La contrainte seuil σ_0 a une valeur de 1,14 Pa, la consistance K une valeur de 0,54 Pa.s^{-n} et l'indice d'écoulement n est égal à 0,78. De plus, la viscosité à 30 s^{-1} reste relativement faible, elle est de 0,30 Pa.s, ce qui est inférieur ou du même ordre de grandeur que les valeurs renseignées dans la littérature pour des impressions de résine en orientation bottom-up[111], [112].

Une mesure en oscillation est utilisée pour caractériser les fluides ayant un comportement viscoélastique pour lesquels la contrainte est fonction de la déformation et de la vitesse de déformation. Ce comportement peut être complexe et décrit par l'association de modèles types tels que ceux de Maxwell, Kelvin-Voigt ou encore Norton.

Lors de ces mesures, la contrainte appliquée à la résine est faible, ce qui correspond aux conditions d'une impression où aucun cisaillement n'est appliqué sur la résine. La mesure donne accès au module complexe G* qui se décompose en une partie réelle G' reliée à la partie élastique du comportement et une partie imaginaire G'' reliée au module visqueux. On déduit de l'évolution de ces modules deux grandeurs (voir la Figure 54) :

- La limite d'élasticité, correspondant à la contrainte nécessaire pour sortir du domaine linéaire appelé LVER (Linear Viscoelastic Region). À partir de cette contrainte, les modules commencent à diminuer. Dans le domaine linéaire, le matériau n'est pas capable de s'écouler.
- La limite d'écoulement, correspondant au point où les modules viscoélastiques G' et G'' sont égaux. Au-delà de ce point si G'' est supérieur G' le matériau a un comportement fluide.

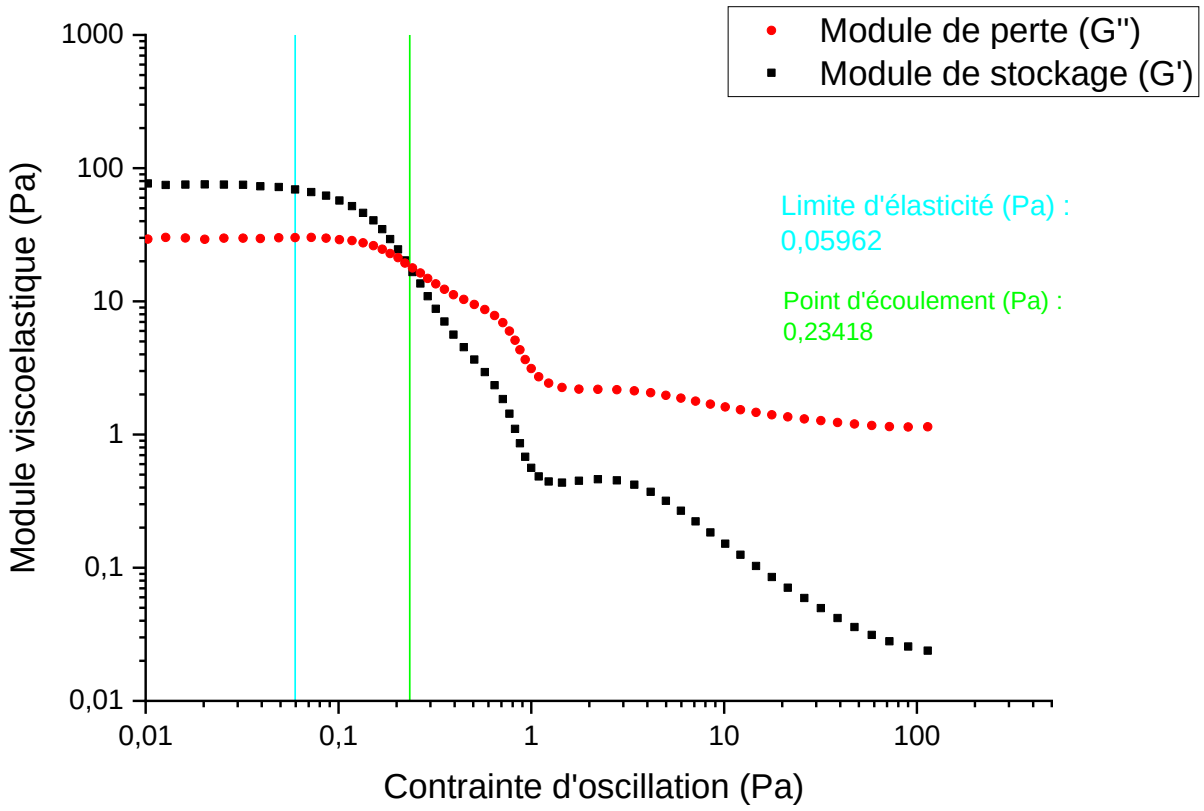


Figure 54 : Mesure viscoélastique en balayage en amplitude de la résine 40%70µm/30µm permettant de déterminer la limite d'élasticité et le point écoulement

Ces valeurs sont faibles par rapport aux autres méthodes d'impression, type robocasting, où on recherche une limite d'élasticité haute et un point d'écoulement élevé compris respectivement entre 25 et 5000 Pa et 10 et 1500 Pa [7]. Peu d'informations sont données dans la littérature à propos des caractéristiques des résines de stéréolithographie, on sait seulement qu'elles doivent être les plus faibles possibles [46].

D'après les précédents travaux [110], on sait que cette résine est adaptée à l'impression par stéréolithographie et correspond donc à un point de fonctionnement pour la suite des travaux.

II.2. Étude de l'élaboration des pièces par stéréolithographie

Après avoir formulé la résine, elle peut être utilisée pour réaliser les pièces par stéréolithographie, dont les paramètres d'impression sont importants à justifier et à déterminer. Des paramètres d'impression ont déjà été définis dans les précédents travaux et sont donc réemployés pour pouvoir se comparer à ces résultats. Ces paramètres sont la vitesse

du laser, la distance entre les passages du laser. La vitesse de laser est définie à 2800 mm/s et la distance entre les passages du laser est définie à 40µm. L'objectif de cette partie est de montrer l'influence de ces paramètres et leur adéquation avec la résine. Des caractérisations en utilisant les lois de Jacobs sont réalisées et les taux de polymérisation sont étudiés (voir chapitre 1).

II.2.1. Influence de la vitesse d'impression sur la profondeur de polymérisation

D'après les formules théoriques, la profondeur de polymérisation est directement reliée à la densité d'énergie surfacique DE_{surf} reçue par la résine. Celle-ci est proportionnelle à la puissance du laser P_0 et inversement proportionnelle à la vitesse du laser v_l et à la distance de passe entre deux passages du laser d_h [58] :

$$\boldsymbol{DE_{surf}} = \frac{\mathbf{P_0}}{\mathbf{d_h} \times \boldsymbol{v_l}}$$

Équation 14

L'imprimante utilisée ne permet pas de contrôler la puissance P_0 ni ne donne accès à la valeur machine. Seules la vitesse du laser et la distance de passage du laser sont des paramètres modifiables. Le facteur dominant entre ces deux grandeurs est la vitesse, en effet celle-ci peut être modifiée entre 100 et 10 000 mm/s tandis que le fabricant recommande de fixer d_h à 40 µm pour résine de silice commerciale. De plus, la distance d_h ne peut varier que de quelques dizaines de microns. Ainsi, elle sera fixée, et on fera varier la densité énergétique en fonction de la vitesse du laser.

La profondeur de polymérisation est déterminée grâce à l'impression de 5 pièces carrées de 5mm de côté. L'impression s'effectue sans plateau, le laser polymérise une couche de résine en fond de bac. Les monocouches imprimées sont directement récupérées dans le bac et leur épaisseur est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse. Les résultats sont présentés Figure 55 en fonction de l'inverse de la vitesse pour rester cohérents avec la loi de Jacobs (voir chapitre1).

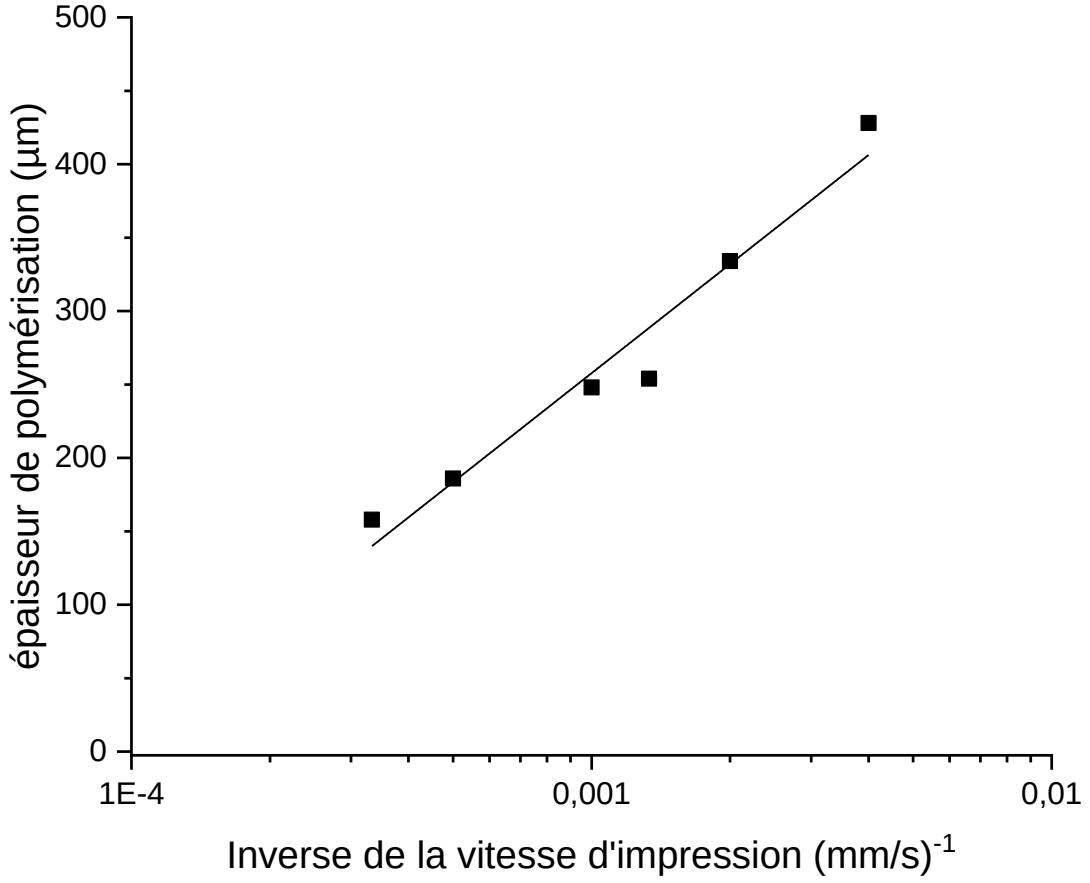


Figure 55 : Courbe de pénétration de polymérisation de la résine 40%70µm/30nm

On remarque que l'évolution est linéaire par rapport au logarithme de l'inverse de la vitesse d'impression. La profondeur de polymérisation est donc proportionnelle au logarithme de la densité d'énergie, ce qui est en accord avec la loi de Jacobs [63]. L'intersection avec l'axe des abscisses permet de définir une vitesse minimale pour déclencher la polymérisation supérieure à 10 000 mm/s.

La vitesse d'impression visée de 2800 mm/s, représentée par le point rouge, correspond à une profondeur de polymérisation de 160µm alors qu'on cherche à déposer des couches de 50 µm. Il est communément préconisé d'avoir une profondeur de polymérisation environ 10 à 35% plus importante que l'épaisseur afin d'éviter d'une part la délamination des couches et d'autre part un phénomène de surrecouvrement dû à une surexposition des couches[113]. Malgré la profondeur de polymérisation de 160 µm représentant plus de 300% de l'épaisseur de couche déposée, aucune surexposition, de délamination ou d'effet de recouvrement n'est observé. Les paramètres d'impression et plus particulièrement la vitesse d'impression choisie

sont donc satisfaisants. Il a également déjà été montré que la polymérisation qu'une couche est influencée jusqu'à 4 couches au-dessus d'elle [58] ainsi en ayant 160µm de profondeur de polymérisation, cette influence est bien montrée. Une couche de 160 µm peut influencer 4 couches de 50µm.

Une étude sur le taux de polymérisation est également réalisée afin de confirmer et compléter les résultats précédents.

II.2.2. Détermination du taux de polymérisation et validation de la caractérisation

Plusieurs méthodes sont employées dans la littérature afin de déterminer le taux de polymérisation d'une résine photosensible. Des méthodes spectroscopiques de types Raman ou FTIR sont souvent utilisées pour cela. Ces méthodes renseignent sur les groupements moléculaires présents dans un milieu. Dans notre cas, nous pourrons comparer les groupements et liaisons présents dans la résine avant polymérisation avec ceux présents après polymérisation [58], [59], [62], [114]–[116]. Plusieurs bandes caractéristiques des résines avant et après polymérisation sont comparées :

- La bande centrée autour 1635 cm^{-1} correspond aux liaisons C=C. L'intensité de cette bande décroît avec la polymérisation [59], [62]. Cela caractérise l'état de polymérisation des monomères.
- La bande centrée autour 1720cm^{-1} correspond aux liaisons C=O des fonctions acrylates. Cette bande n'évolue pas lors de la réaction de polymérisation et sert de référence dans le calcul du taux de polymérisation.

La formulation du taux de polymérisation est donnée par l'équation 4 où R_{poly} correspond au ratio entre l'aire de la bande centrée à 1635 cm^{-1} et l'aire de la bande centrée 1724 cm^{-1} après polymérisation tandis que R_{mono} correspond à ce même ratio avant polymérisation

$$\boldsymbol{C}(\%) = \left(\mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{R_{poly}}}{\boldsymbol{R_{mono}}}\right) \times \mathbf{100}$$

Équation 15

Le taux de polymérisation de la résine chargée est présenté dans le tableau suivant. Il est comparé à celui de la même résine non chargée et celui d'une résine commerciale non chargée fourni pas DWS, elle se nomme DM3000.

Tableau 9 : Valeurs des taux de polymérisation pour différentes résines déduites de la spectroscopie FTIR

Résine	Taux de Polymérisation (%)
40%70µm/30nm	47%
Résine non chargée	55%
Résine commerciale 'DM3000'	68%

En spectroscopie Raman, les groupes caractéristiques étudiés sont les mêmes qu'en FTIR et résonnent aux mêmes nombres d'ondes[114]. Le taux de polymérisation par mesure RAMAN est de 52%. Ce résultat, relativement proche de celui obtenu par FTIR, permet de valider la mesure et le calcul fait à l'aide de cette méthode. Les analyses du taux de polymérisation pourront donc être faites en routine avec le moyen FTIR, plus accessible.

Les taux de polymérisation de la résine 40%70µm/30nm sont inférieurs aux taux de polymérisation de la résine non chargée céramique. Ceci est cohérent avec l'influence des particules sur le taux de polymérisation comme décrit dans le chapitre 1. Cette grandeur peut être influencée par la concentration et par la taille des particules [117]. Les valeurs de taux de polymérisation des résines sont cohérentes avec les valeurs comprises entre 35 et 77% obtenues dans la littérature[60]

II.2.3. Influence d'une post polymérisation sur les pièces imprimées

Puisque la polymérisation n'est pas complète à l'issue de l'impression 3D, elle peut être poursuivie en post-traitement à l'aide d'un four d'insolation UV. Afin de vérifier son impact sur la polymérisation, une pièce ayant subi un cycle de 20 minutes dans un four UV est caractérisée par FTIR. Le degré de polymérisation est comparé à celui de la résine n'ayant pas subi de post-polymérisation.

Tableau 10 : Comparaison du taux de polymérisation d'une pièce ayant subi une post-polymérisation UV de 20 min

Résine	Taux de polymérisation
40%70µm/30nm	47%
40%70µm/30nm_20minUV	42%

L'incertitude sur la mesure est sans doute à l'origine de la diminution observée après traitement UV. Il aurait fallu répéter cette expérience sur d'autres échantillons pour obtenir une valeur statistique. Quoiqu'il en soit cela, montre que le post-traitement n'améliore pas le taux de polymérisation. Cela n'a pas de conséquence étant donné que la tenue mécanique des pièces à l'issue de l'impression est suffisante pour la suite et qu'elles sont manipulables.

Finalement la résine possède des propriétés compatibles avec l'impression 3D : la contrainte seuil et sa viscosité sont faibles. Le taux de polymérisation est suffisant pour assurer la tenue mécanique des pièces. Une structure TPMS IWP a pu être imprimée sans défaut et est présentée Figure 56. Elle possède des parois de 300µm pour un taux volumique de 10%.



Figure 56 : Structure imprimée TPMS IWP -80%

II.3. Élaboration des céramiques et définition du cycle thermique de frittage

À l'issue de l'impression 3D, la tenue mécanique de la pièce est assurée par la partie organique. Le traitement thermique est l'étape suivante qui va la transformer en une pièce purement inorganique. Il se déroule principalement en deux phases : la première est le déliantage correspondant à l'élimination de la phase organique souvent par combustion en atmosphère oxydante. L'étape suivante du frittage apporte de la cohésion au système par la création de ponts entre les particules inorganiques pouvant aller jusqu'à la disparition complète de la porosité interparticulaire. Le traitement thermique de consolidation par frittage s'établit à partir d'analyses thermiques et notamment l'analyse dilatométrique d'une pièce cylindrique imprimée de 8mm de diamètre. Le cycle thermique est le suivant : une rampe à 10°C/min jusqu'à 1200°C suivie d'un palier de 10 minutes et d'une descente en température à 10°C/min. Le résultat de cette analyse ainsi que la dérivée de cette courbe sont présentés Figure 57.

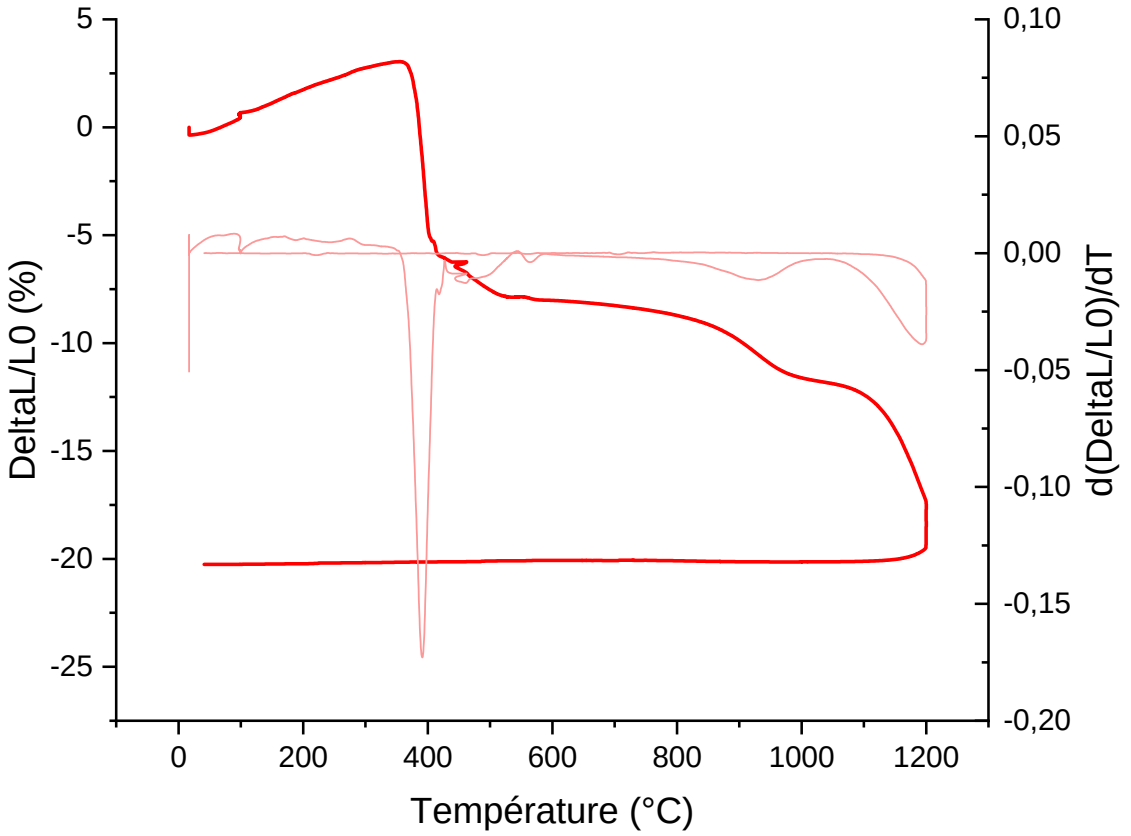


Figure 57 : Analyse dilatométrique effectuée sur un cylindre imprimé issu de la résine 40%70µm/30nm

Entre 20 et 350°C, on observe un phénomène de dilatation, avec une extension linéaire d'environ 5%. Elle est attribuée à la dilatation de la phase organique puisque la silice à un coefficient de dilatation négligeable dans ce domaine de température. Vient ensuite après 350°C une perte dimensionnelle, liée au départ des espèces organiques dans la pièce. Cette perte brutale est donc une étape critique pour conserver l'intégrité de la pièce. Cette perte d'organiques est présente jusqu'à 500°C. De 500°C à 800°C, le retrait est continu et faible. On a vu lors de la caractérisation des poudres de silice que le frittage de la poudre nanométrique débute à relativement basse température. Intervient ensuite un retrait à partir de 800°C avec un maximum de retrait à 900°C. Ce retrait est cohérent avec le frittage de la poudre nanométrique présent dans la pièce (voir Figure 52). Le début de retrait à 1100°C correspond quant à lui au frittage de la poudre micrométrique. Le retrait linéaire global est de 20% tandis que le retrait linéaire dû au déliantage est d'environ 7%.

Suite à ces analyses thermiques, le cycle de température suivant est défini. Il intègre deux paliers à 250 et 500°C pour limiter l'effet du déliantage.

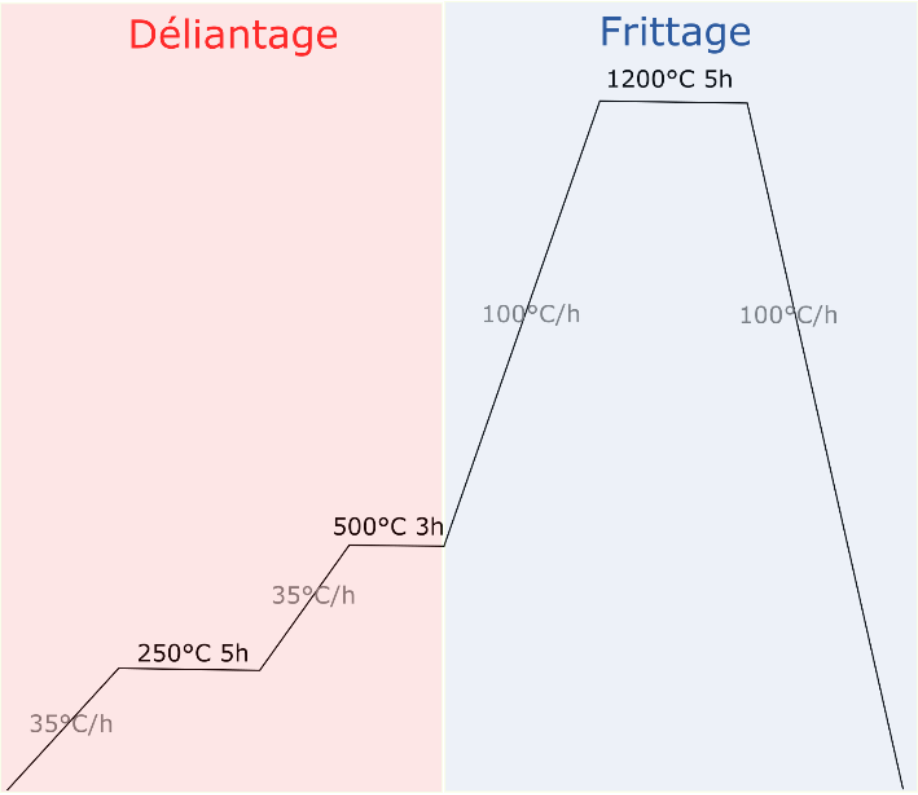


Figure 58 : Cycle thermique proposé pour fritter et délianter les pièces de SLA

III. Étude des propriétés mécaniques et thermiques

L'objectif de cette étude est de caractériser le comportement mécanique et thermique des pièces définies dans la partie I.2.2. Cette étude doit permettre de valider les résultats prédits par la simulation. Pour ce faire, les propriétés des structures et leurs résultats numériques doivent être comparables entre eux. Les grandeurs choisies de comparaison sont la fraction volumique numérique et les densités de chaque pièce. La fraction volumique est une grandeur comparable avec les résultats de simulation et sont issues du même fichier informatique initial pour toutes les structures. Les densités sont adaptées pour les structures céramiques, car elles

tiennent compte des défauts que peut subir une pièce (un manque de matière dans une zone, des fissures ou des défauts au niveau des supports).

III.1. Compression libre sur les structures d'intérêts

III.1.1. Méthode

Les essais en compression libres des structures sont réalisés à l'aide d'une machine Instron modèle 5866 équipée d'un capteur de force de 500N ou 5000N. Les pièces sont disposées dans la direction d'impression et du frittage. Une courbe brute issue d'un essai de compression libre sur une pièce céramique est présentée Figure 59. Elle est représentative de l'allure de la très grande majorité des mesures réalisées. La première observation de cette courbe est qu'il y a une brusque diminution de la force au moment de la rupture de la structure, ceci est caractéristique des matériaux fragiles. À partir de ces résultats, il est difficile de déterminer précisément un module de compression, la courbe est bruitée et les pentes sont différentes les unes des autres après des chutes de force. De plus, déterminer le taux de déformation des structures est complexe, et il est nécessaire de faire plusieurs hypothèses pour approximer des valeurs de déformation.

En conséquence, il est difficile d'avoir une valeur exploitable du module de compression, et la comparaison des structures entre elles est obtenue à partir de la force maximale à rupture. À partir de ces forces, une pression à rupture (Pmax) est calculée en prenant en compte la surface des éprouvettes de compression, cette contrainte est communément appelée seuil de compression (σmax). Les mesures dimensionnelles de la pièce sont prises à l'aide d'un pied à coulisse avec une précision de ±0,01mm.

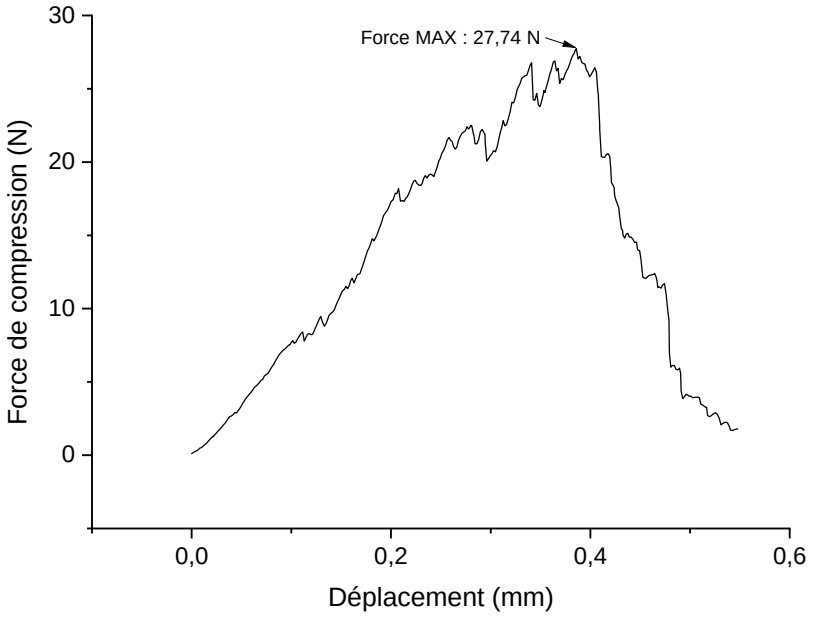


Figure 59 : Courbe de compression d'une structure céramique TPMS IWP -80% 8 voxels d'épaisseur issue de la résine 40%70/30

III.1.2. Étude des propriétés mécaniques

Les structures décrites dans la partie I.3 de ce chapitre ont été élaborées et frittées dans les conditions précédemment décrites. Leurs propriétés mécaniques ont ensuite été mesurées. Afin de réduire le volume de pièces à réaliser et à fritter, seules des pièces faisant une fraction volumique numérique visée de 10%±0,5% sont comparées entre elles. Le résultat issu de ces tests est présenté en fonction de leur densité. La densité est le rapport de la masse de la pièce frittée sur ses dimensions. Avec une fraction volumique visée de 10% sur le modèle numérique, les valeurs expérimentales de densité obtenues pour les différentes structures s'échelonnent entre 0,12 et 0,21. En effet, la densité prend en compte la perte de masse, le retrait dimensionnel lié au frittage et au déliantage et les défauts de la pièce (porosité et fissure). Le résultat de compression des structures treillis est issu de précédents travaux. Ces résultats sont présentés en Figure 60.

On distingue deux populations de points en fonction des pressions maximales à rupture. Les structures G 0%, treillis Kagome et treillis Kelvin forment un groupe avec des pressions maximales à rupture bien moins élevées que les TPMS IWP et N. La valeur maximale de pression à rupture de la structure Gyroïde 0% est de 0,11 MPa. Les structures IWP et N

possèdent les pressions maximales à rupture les plus élevées, avec des pressions supérieures à 0,15 MPa (0,18 MPa pour la structure N0% et 0,17 MPa pour la structure IWP). Il est difficile de strictement comparer ces deux structures entre elles à cause de l'écart de densité. En imposant des épaisseurs similaires, il n'est pas possible d'avoir une fraction volumique numérique égale et donc des densités vraiment comparables. Ainsi d'après ces résultats, on peut classer les structures selon leurs meilleures propriétés mécaniques pour une valeur de fraction volumique ou pour des densités similaires selon : IWP -80% ≈ N0% > G0% > Kelvin ≈ Kagome. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la simulation numérique. Ils respectent l'ordre établi par la simulation pour les propriétés mécaniques.

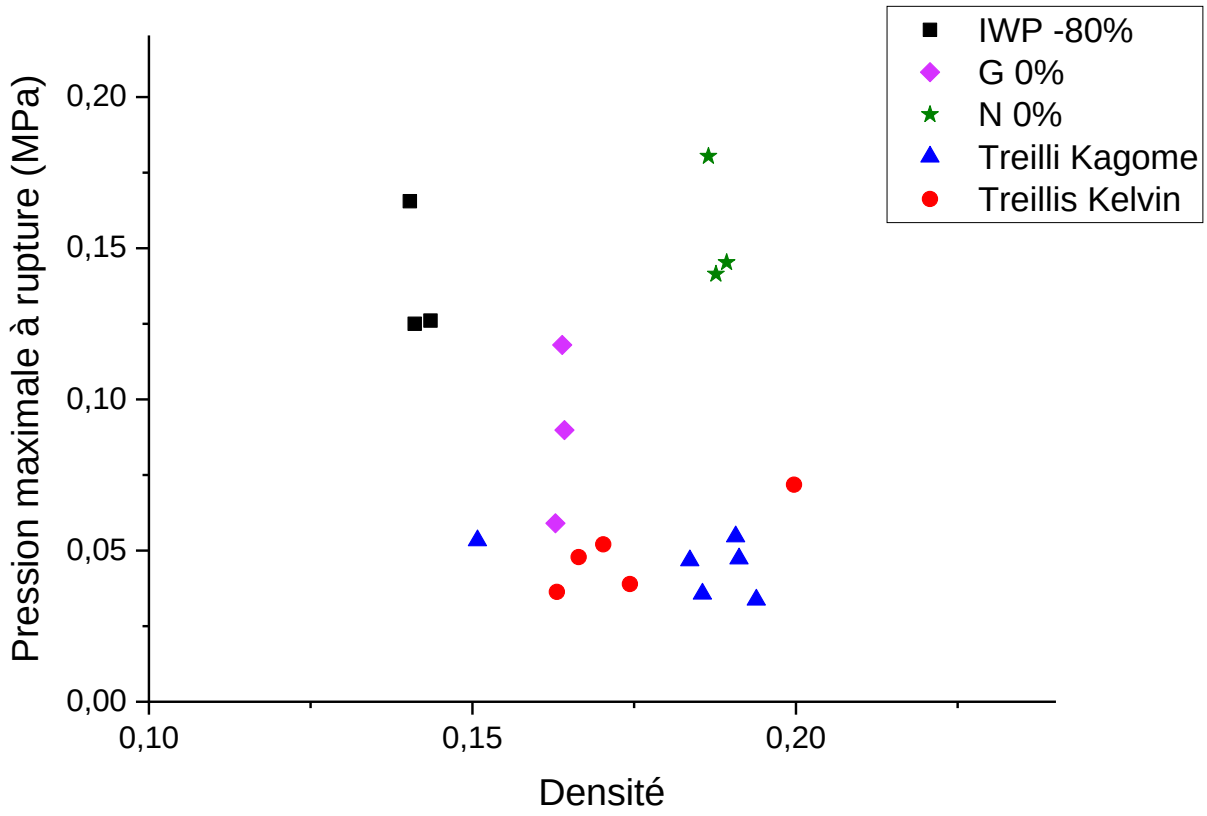


Figure 60 : Pression à rupture en fonction de la densité pour plusieurs types de structures pour une résine 40%70µm/30nm

III.1.3.Choix de la structure optimale

Les données sont difficilement comparables, car le module de compression ne peut pas être déterminé pour chaque structure. De plus, les densités ne sont pas rigoureusement égales.

Pour la poursuite et pour limiter le nombre d'essais, le choix de la structure d'étude se porte sur la structure IWP-80%, car elle présente le meilleur ratio rupture/densité et d'après la simulation il s'agit du meilleur compromis entre les grandeurs thermiques et mécaniques.

III.2. Études thermiques et ajustement du modèle thermique

III.2.1. Problématique et moyens de mesure

La méthode envisagée pour les caractérisations thermiques est la méthode flash. Elle consiste à déposer sur une des faces de l'échantillon un 'flash' d'énergie (flux de chaleur) et suivre l'évolution de la température sur la face opposée. L'enregistrement du thermogramme permet de remonter à une valeur de la diffusivité. Cependant, cette mesure n'est adaptée qu'aux échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 5 mm [118]. Cela rend difficile la réalisation de pièces à structure treillis, car elles contiennent alors très peu de motifs élémentaires.

Ainsi l'objectif dans cette partie est de trouver une autre méthode de mesure compatible avec des structures treillis et TPMS plus épaisses afin d'intégrer plusieurs motifs élémentaires. Il est nécessaire pour les structures TPMS d'être plus épaisses pour respecter le motif élémentaire. La méthode envisagée est la méthode 'hot disk'. La méthode 'hot disk' est une méthode basée sur une mesure de la variation de résistance électrique liée à une variation de température. Une sonde est placée entre deux échantillons en contact avec elle. La sonde est utilisée comme source de chaleur et comme capteur(voir Figure 61). Le principe est d'échauffer l'échantillon pendant un temps court et de mesurer l'élévation de la température. Cette évolution de température fait varier la résistance électrique de la sonde qui est mesurée pour remonter ensuite à la conductivité thermique du matériau. Cette méthode permet d'utiliser des échantillons plus épais. De plus, contrairement à la méthode 'plaque chaude gardée', il n'est pas nécessaire de déposer sur les échantillons une source isolante ou froide, généralement lourde, risquant donc de fragiliser la structure pendant la mesure. Cette méthode semble donc adaptée aux mesures thermiques envisagées. Dans un premier temps, une étude comparative entre la méthode flash et la méthode 'hot disk' est réalisée afin de valider la méthode 'hot disk' comme moyen de mesure pour les TMPS.

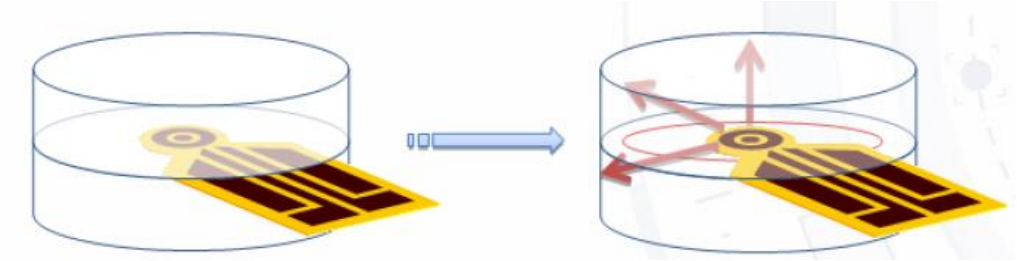


Figure 61 : Schéma de principe de la méthode hot-disk

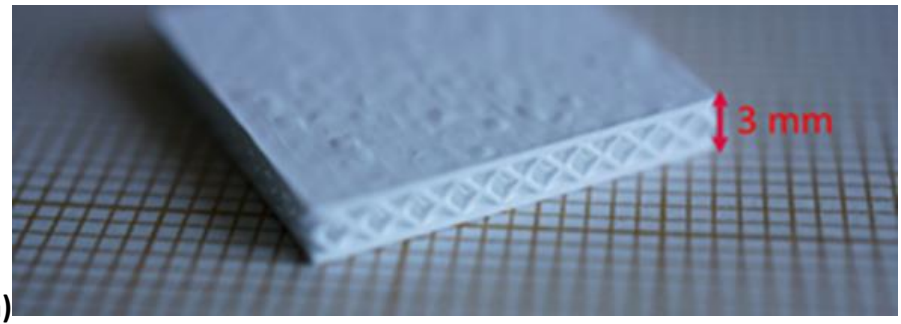
III.2.2.Étude de la diffusivité d'une pièce treillis

III.2.2.1. Pièce et adaptation du cycle de déliantage

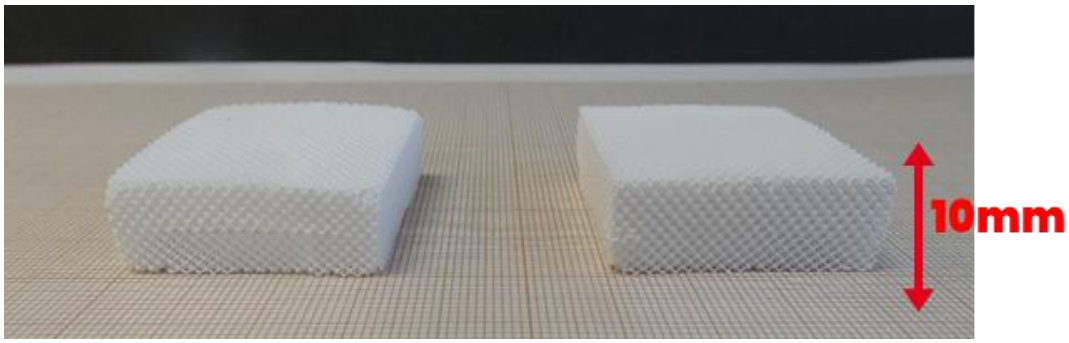
Les échantillons utilisés pour caractériser la diffusivité des matériaux selon les deux méthodes sont différents, comme le montre la Figure 62. Les échantillons pour les mesures pas 'hot-disk' sont nettement plus épais. Durant l'élaboration de ces pièces, leur comportement aux traitements thermiques a été réadapté. En effet, ces pièces étant plus épaisses, il y a plus de risques d'endommagement durant le déliantage. Les pièces ont été initialement déliantées/frittées avec le cycle thermique proposé Figure 58. Le résultat de ce frittage est présenté Figure 62, et montre bien que le cycle thermique nécessite d'être adapté en fonction de la pièce. Trois options pour optimiser le traitement thermique ont été proposées et réalisées, l'une d'elles est de ralentir le cycle thermique pour permettre aux organiques d'être lentement éliminés durant le déliantage. Une autre idée est de changer de four par un four ayant un flux d'air plus conséquent afin de forcer l'échappement des gaz issus du déliantage de la pièce. Il s'agit d'un four tubulaire. Et la dernière idée est de combiner un cycle thermique plus lent avec un flux d'air conséquent dans le four. Les trois voies sont notées respectivement A (photo d), B (photo e) et C (photo b). Les pièces issues de ces traitements thermiques sont présentées Figure 62.

La voie C permet d'obtenir des pièces intègres et non fissurées, c'est celle qui sera retenue pour délianter et fritter les pièces treillis pour les mesures thermiques. Les vitesses de déliantage sont définies à 15°C/h avec un flux d'air de 5L/min.

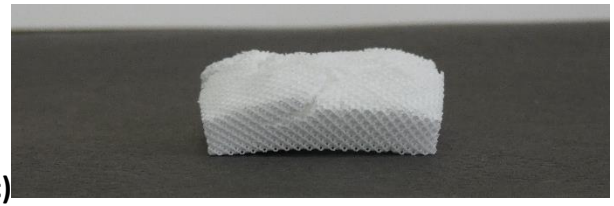
a)



b)



c)



d)



e)



Figure 62 : Échantillons céramiques pour les mesures de diffusivité pour deux méthodes de mesure : pour la méthode flash (a) et pour la méthode hot disk (b), échantillons fissurés non optimisés (c), échantillon ayant subi la voie A d'un cycle de déliantage plus lent (15°C/h) (d), la voie B dans un four avec un flux d'air de 5L/min (e) et la voie C dans un four avec un flux d'air de 5L/min et un déliantage plus lent de 15°C/h (b)

III.2.2.2. Comparaison des valeurs de diffusivité pour deux méthodes de mesure

Pour la mesure flash, l'échantillon est placé entre deux plaques, celles-ci sont peintes en noir afin d'absorber au mieux le flash et de conduire au mieux la chaleur. Une plaque seule a été précédemment caractérisée pour soustraire son effet aux mesures de l'échantillon. Un total de 5 mesures a été réalisé à température ambiante, le thermogramme d'une des mesures est présenté Figure 63. Afin de retrouver les valeurs de diffusivité correspondant au thermogramme, un logiciel interne est utilisé. Il recréé un thermogramme simulé à partir de paramètres que l'on doit renseigner afin de s'approcher au mieux de la courbe expérimentale. Il est présenté par la courbe en noir de la Figure 63.

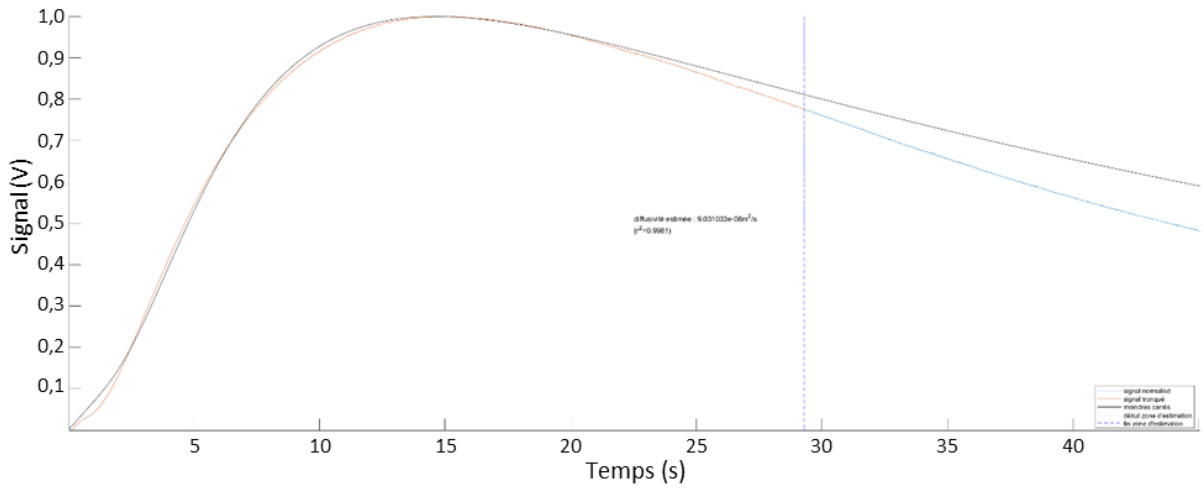


Figure 63 : Thermogramme de mesure et thermogramme de calcul afin d'estimer la diffusivité thermique d'une structure treillis

La simulation du thermogramme donne une valeur de 1,18±0,5 × 10^{-7} $m^2.s^{-1}$. La mesure pour la méthode hot disk est confié à un prestataire, thermoconcept. La valeur a été obtenue après trois séries de mesures successives. La valeur de diffusivité moyenne obtenue par hot disk est de 2,81±0,02 × 10^{-7} $m^2.s^{-1}$. Cette valeur est deux fois plus élevée que par la méthode flash, mais elle reste d'un même ordre de grandeur. L'écart peut s'expliquer par le fait que l'échantillon treillis étudié n'est pas exactement le même, celui de la méthode flash fait 3 mm d'épais et seulement deux mailles élémentaires sont présentes dans la direction de mesure contre 8 éléments pour la méthode hot disk. Les valeurs restent cependant du même ordre de grandeur et nous confortent dans le choix d'utiliser cette méthode comme moyen de

mesure adapté aux structures TPMS. Avec la valeur de diffusivité, on peut en déduire une valeur de conductivité thermique de 0,079±0,004 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Ces valeurs permettent de confirmer le caractère très isolant de ces structures, à titre de comparaison, une mousse de polyuréthane (isolant classique utilisé industriellement) possède une conductivité thermique d'environ 0,025 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

III.2.3. Étude de la diffusivité d'un pièce TPMS

La partie précédente a permis de confirmer que la méthode 'hot disk' était une méthode de mesure fiable pour les mesures thermiques des structures TPMS. Les échantillons possèdent une épaisseur d'environ 15mm, il possède 2 mailles dans l'épaisseur, ils sont présentés dans la Figure 64.

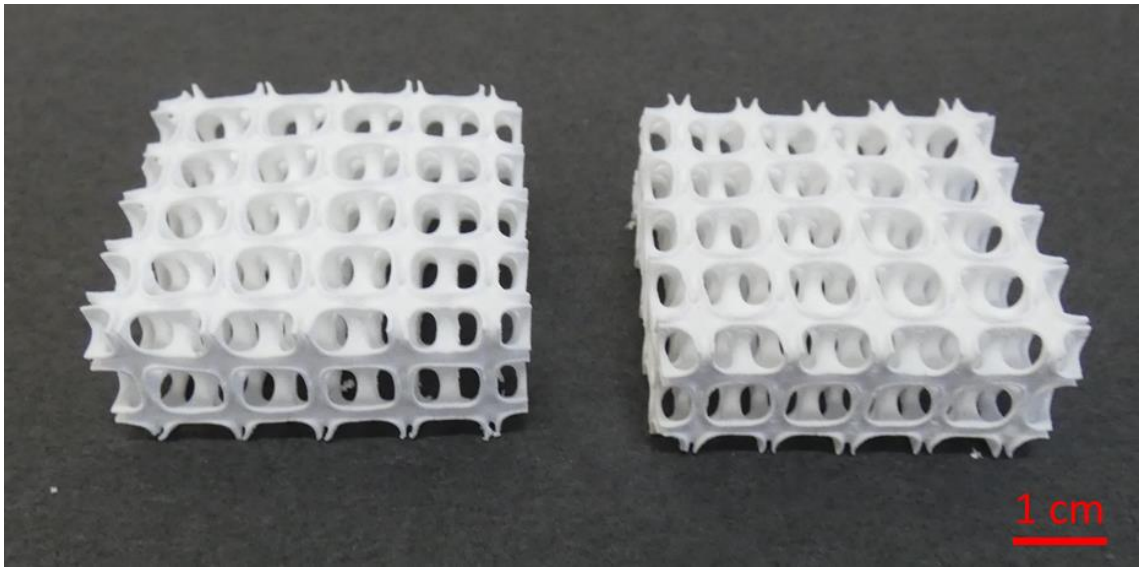


Figure 64 : Pièces TPMS issues de la résine 40%70µm/30nm pour étudier les propriétés thermiques

La valeur de diffusivité thermique obtenue par 'hot disk' est de 6,888±0,034 $m^2.s^{-1}$. La valeur de conductivité thermique est égale à 0,095±0,005 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Les structures TPMS IWP sont donc légèrement plus conductrices que les structures treillis. Cette légère différence s'explique par plusieurs raisons. Tout d'abord l'architecture n'est pas la même, le nombre de motif est également différent et la fraction volumique est différente. En termes de tendance, il est possible cependant de dire que les structures TPMS ont des conductivités thermiques

supérieures aux structures treillis. Ce résultat est cohérent avec les résultats de simulation qui ont montré que les structures treillis avaient de meilleures propriétés d'isolation thermique.

IV. Conclusion

Ce chapitre a permis de justifier du choix des structures à étudier. Dans une première partie, des résultats de simulations ont été essentiels pour centrer le travail sur quelques structures prometteuses. Sans ces travaux de simulation, le nombre de structures qu'il était possible d'étudier aurait été trop conséquent. Les structures déterminées à l'aide des outils numériques sont les structures de type TPMS G 0%, N 0% et IPW -80%. Ces résultats de simulations des structures TPMS ont été comparés avec des structures treillis.

Dans l'objectif de pouvoir élaborer ces structures complexes et résolues en céramique, le moyen idéal et capable de le faire était la stéréolithographie. Ainsi, ce procédé et l'élaboration d'une résine chargée à l'aide d'une double population de poudre de silice ont pu être décrits dans ce chapitre. Cette résine avec un taux de charge de 40% massique et un ratio massique de poudre micrométrique et nanométrique de 70 % et 30 % respectivement a permis d'élaborer avec succès les structures complexes.

Ces structures ont pu être caractérisées mécaniquement pour justifier de l'intérêt des structures TPMS comme renfort mécanique dans un isolant haute température. Les résultats sont cohérents avec la simulation, et respectent l'ordre établi par la simulation sur les meilleures structures à étudier. Ce résultat permet de focaliser le travail sur une structure en particulier, la TPMS IWP -80%.

Déterminer les propriétés thermiques des structures fait également partie de l'objectif de la thèse. Pour cela, il a fallu déterminer un moyen capable de mesurer la diffusivité thermique et la conductivité thermique de ces structures très poreuses et faiblement conductrices de la chaleur. Ainsi la méthode 'hot disk' a permis de mesurer les propriétés thermiques de ces structures complexes.

La suite sera consacrée à améliorer les propriétés mécaniques de la structure de renfort identifiée et sélectionnée dans ce chapitre.

Chapitre 3 : Optimisation des propriétés mécaniques

L'objectif de ce chapitre est de rapporter les actions d'amélioration des propriétés des structures étudiées au chapitre précédent. Dans une première partie, l'action d'optimisation portera sur l'élaboration des résines. Dans un second temps, une étude d'un traitement de surface préalable des poudres est présentée avec l'analyse des propriétés rhéologiques des résines et l'effet sur les pièces finales imprimées. Enfin, nous présentons une voie de post-traitement des pièces céramiques et ces effets sur la microstructure et les propriétés mécaniques.

I. Étude de la réalisation des résines sur les propriétés mécaniques d'une pièce céramiques

L'objectif de cette partie est de travailler sur l'augmentation du taux de charge des résines. On a vu au chapitre 2 et en annexe qu'avec le protocole actuel, il n'était pas possible de dépasser un taux de charge de 40% massique pour un ratio de 30% de poudre nanométrique et 70% de poudre micrométrique, la limitation est la proportion de poudre nanométrique [1]. L'objectif est donc d'optimiser le protocole afin d'améliorer le taux de charge des résines.

I.1. Influence du temps de mélange sur les propriétés rhéologiques de la résine

I.1.1. Hypothèse et méthode

On part de l'hypothèse que la modification du temps et de la vitesse de mélange lors de l'élaboration des résines influencent ses propriétés rhéologiques. Cependant, la modification du paramètre vitesse de mélange est limitée, car le mélangeur à axe utilisé est bridé à 2000 rpm. De plus si la vitesse de mélange est trop rapide, il y a des risques d'éjection de la résine hors du mélange. Ce paramètre est donc fixé à 1400 rpm. Le temps de mélange est le paramètre que l'on peut varier plus largement. Afin de mettre en évidence ce phénomène, une résine chargée à 50% massique avec un ratio de silice micrométrique à 70% et 30% de nanopoudre a été formulée.

I.1.2. Étude du temps de mélange sur des résines hautement chargées

Le protocole d'élaboration décrit dans le chapitre 2 et en annexe est adapté pour réaliser une résine avec un taux de charge de 50 % massique avec un ratio de 30 % de poudre nanométrique et 70 % de poudre micrométrique. La résine est élaborée sans photoinitiateur ni photo absorbeur pour ne pas avoir de phénomène de photopolymérisation pendant le mélange et l'étude des résines.

Cette résine a été réalisée selon le protocole originel et donc avec un temps de mélange nominal de deux heures. Dans ces conditions la résine est trop visqueuse pour l'impression. De nouvelles résines chargées ont été élaborées en faisant varier le temps de mélange.

Les courbes de viscosité sont tracées dans la Figure 65.

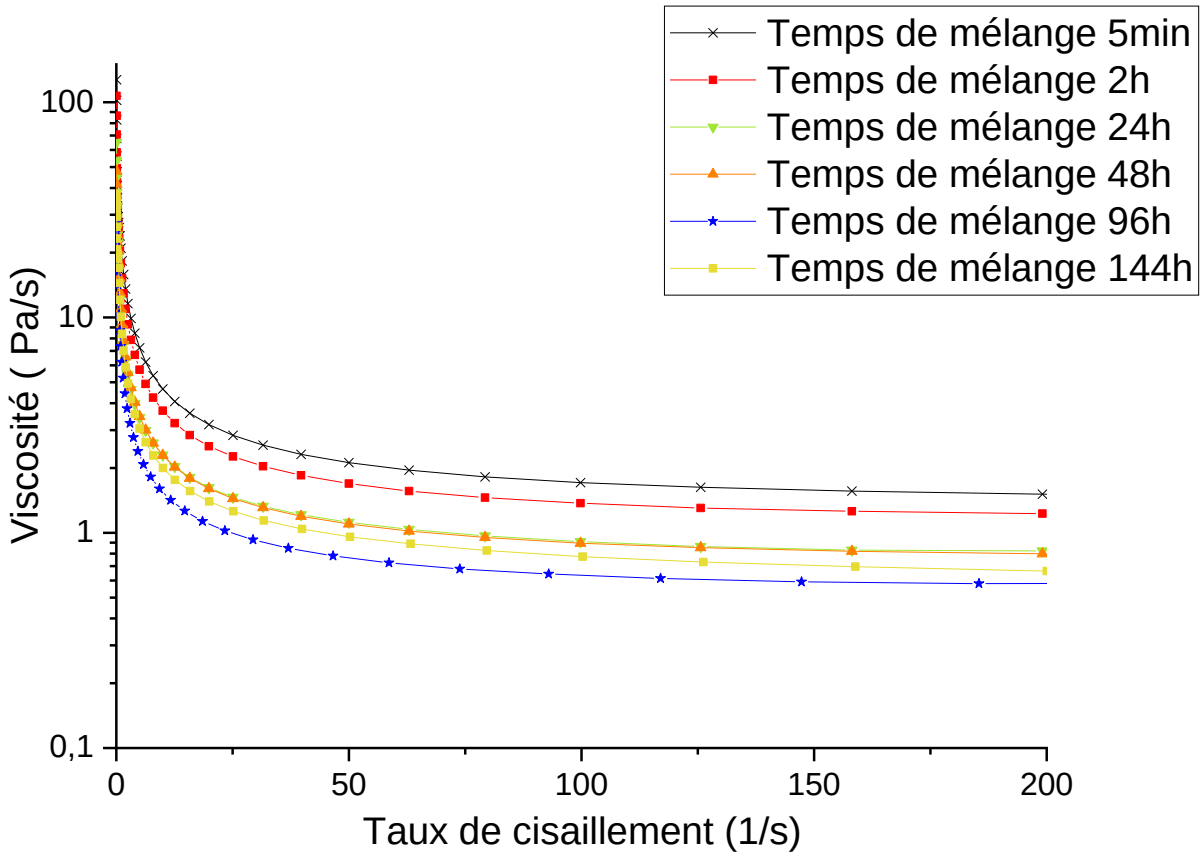


Figure 65 : Courbes de viscosité pour différents temps de mélanges d'une résine chargée 50 % massique 70 %µm/30 %nm

Pour servir de référence, une résine chargée avec un temps de mélange très court (5 min) a été réalisée pour connaître la viscosité du mélange juste après introduction de la poudre.

D'après les résultats portés sur la figure 1, il y a une décroissance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, quel que soit le temps de mélange. Ce résultat illustre le caractère rhéofluidifiant des résines. De plus, en fonction du temps de mélange, la viscosité décroît jusqu'à tendre vers un minimum de viscosité pour un mélange de 96 h et croît à nouveau avec un temps de mélange plus long ; ceci peut être dû à une dégradation de la résine sous l'effet du mélange et lié à un début de polymérisation ou une évaporation. Une étude de compréhension de ce phénomène n'a pas été menée, elle s'éloigne un peu de l'objectif initial. Le temps optimal de mélange est déterminé à partir des courbes de viscosité. Afin de définir des grandeurs « d'imprimabilité » des résines, les courbes d'écoulement sont tracées en applicant le modèle d'Hershel-bulkey. Les paramètres d'Hershel-bulkey ainsi que les viscosités des résines pour les différents temps de mélange sont donnés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Paramètres du modèle d'Hershel-Bulkley et viscosité pour une résine 50%70µm/30nm pour différents temps de mélange et comparaison avec la résine 40%70µm/30nm

Temps de mélange	Contrainte Seuil σ_0 (Pa)	Consistance K (Pa.s^{-n})	Indice rhéologique n	Viscosité à 5 s^{-1}
5 min	10,55	6,48	0,70	7,22
2 h	9,46	4,74	0,72	5,72
24 h	6,63	2,28	0,79	3,43
48 h	6,60	2,34	0,78	3,47
96 h	4,56	1,48	0,80	2,08
144 h	5,17	2,68	0,72	3,05
		Résine 40%70µm/30nm		
2 h	1,14	0,54	0,78	0,30 Pa.s à 30 s^{-1}

Le tableau 1 confirme les observations de la Figure 65 : le temps idéal de mélange est de 96 h, car il conduit aux paramètres de contrainte seuil et de consistance les plus faibles. Les indices

rhéologiques de toutes les résines sont inférieurs à 1 correspondant au caractère rhéofluidifiant des résines.

La consistance et la contrainte seuil permettent de définir les conditions rhéologiques d'impression des résines : plus elles sont faibles, plus l'impression est aisée. Toutefois, la valeur de contrainte seuil σ_0 de 4,56 Pa semble élevée pour conduire à une impression facile par rapport au point de fonctionnement déterminé dans le chapitre précédent. Pour réévaluer ce point de fonctionnement, des tests d'impressions sont réalisés.

En complément, une analyse oscillatoire en balayage a été faite sur la résine mélangée 96 heures afin de définir le point d'écoulement et la limite élastique. Les résultats sont reportés sur la Figure 66**.**

En comparant à la résine 40%70µm/30nm, la résine 50%70µm/30nm possède des caractéristiques moins adaptées à l'impression 3D SLA bottom-up . Ceci est cohérent avec la littérature : plus une résine est chargée, moins ses caractéristiques rhéologiques sont adaptées à l'impression SLA selon l'orientation bottom-up. Cependant, cette résine avec ce taux de charge et la proportion de poudre nanométrique de 30% semble avoir un point d'écoulement et une limite d'élasticité suffisamment faibles pour être imprimée (inférieure au Pa).

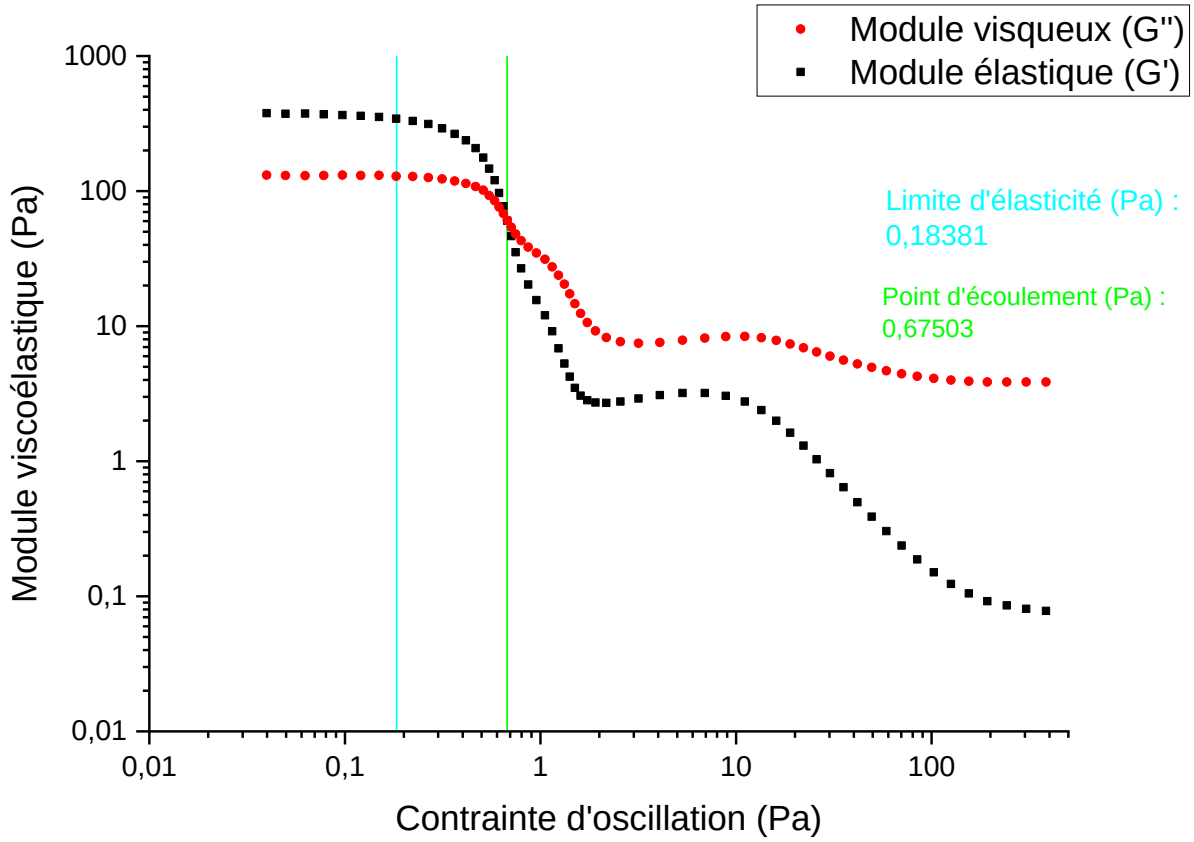


Figure 66 : Mesure viscoélastique en balayage de la résine 50%w70µm/30nm mélange 96h et détermination de la limite d'élasticité et du point d'écoulement

Pour consolider ces résultats, une résine chargée 45%60µm/40nm a été réalisée. Les courbes de viscosité sont reportées en Figure 67 et les paramètres du modèle d'Hershel-Bulkley sont donnés dans le Tableau 12.

Le résultat est très similaire à la résine 50%70µm/30nm, la viscosité décroît en fonction du taux de cisaillement et en fonction du temps de mélange. La viscosité tend à se stabiliser pour un temps de mélange de 96h correspondant au temps de mélange optimal. La contrainte seuil de cette résine décroît avec le temps de mélange jusqu'à 96h pour ensuite légèrement remonter. Cette observation de ré-augmentation de viscosité est similaire à l'observation faite sur la résine 50%70µm/30nm. Les hypothèses sont les mêmes que pour la résine 50%70µm/30nm.

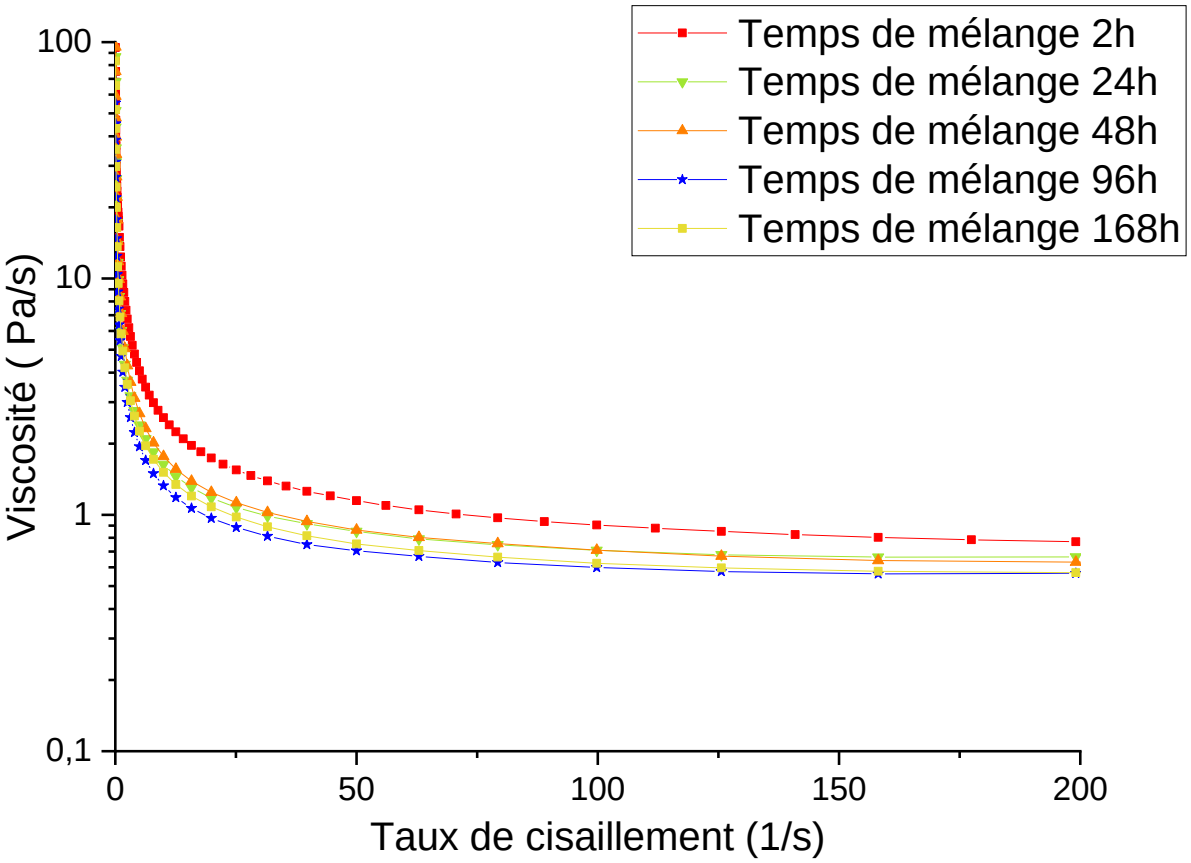


Figure 67 : Courbes de viscosité pour différents de mélanges d'une résine chargée 45% massique 60µm/40nm

Tableau 12 : Paramètres du modèle de Hershel-Bulkley et viscosité pour une résine 45%60µm/40nm pour différents temps de mélange

Temps de mélange	Contrainte Seuil σ_0 (Pa)	Consistance K (Pa.s^{-n})	Indice rhéologique n	Viscosité à 5 s^{-1} (Pa.s^{-1})
2h	7,57	3,36	0,70	4,06
24h	5,90	1,26	0,86	2,40
48h	6,79	1,46	0,83	2,68
96h	4,20	1,04	0,87	1,94
168h	5,29	1,25	0,84	2,25

Les mesures viscoélastiques pour un temps de mélange de 96h sont présentées Figure 68, ces résultats sont cohérents avec ceux déjà présentés Figure 66. Les caractéristiques viscoélastiques sont plus faibles que celle de la résine 50%70µm/30nm. Les paramètres d'Hershel-Bulkley sont également plus faibles.

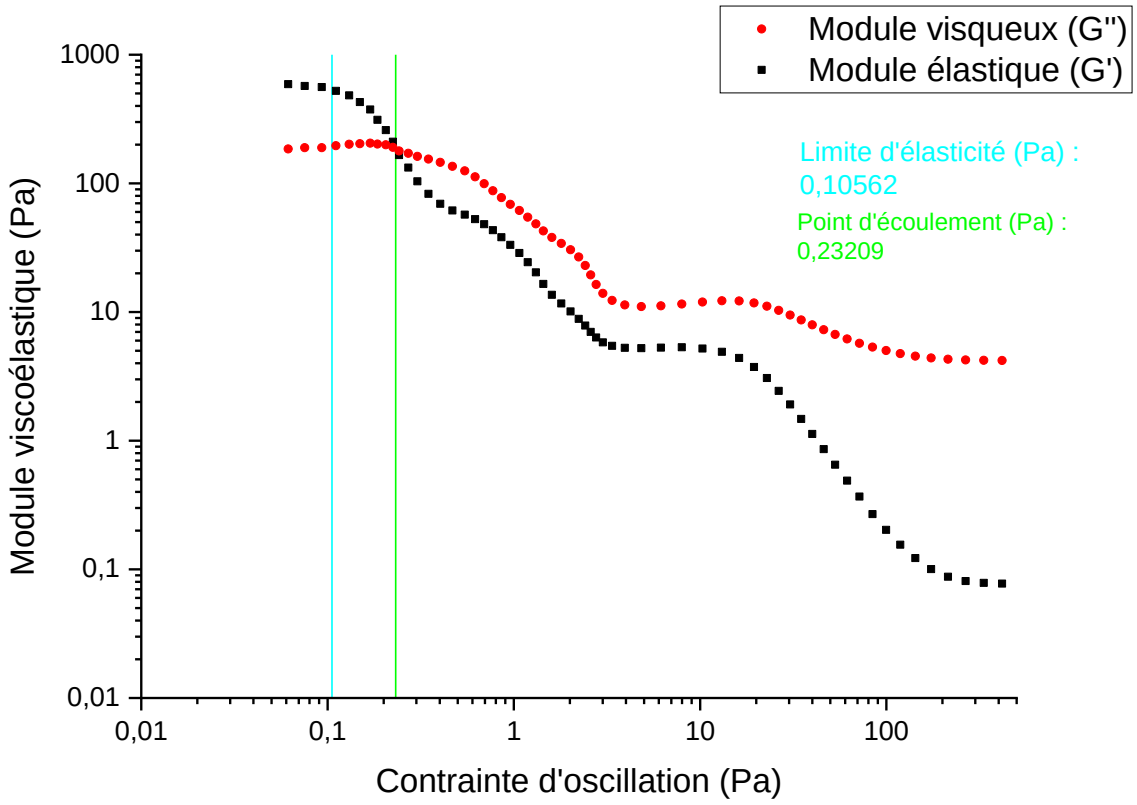


Figure 68 : Mesure viscoélastique en balayage de la résine 45%60µm/40nm mélange 96 h et détermination de la limite d'élasticité et du point d'écoulement

En résumé, on voit clairement que le temps de mélange influence fortement les propriétés rhéologiques de la résine. Dans la littérature, on ne retrouve pas d'études approfondies sur l'influence des méthodes et des paramètres de mélange sur les propriétés des résines.

Les principales caractéristiques d'imprimabilité (contraintes seuil, consistance, limite d'élasticité et point d'écoulement) sont plus faibles pour la résine 45%60µm/40nm, mais les valeurs rhéologiques restent relativement proches entre elles. Ceci s'explique par le ratio de nanopoudre plus important pour le taux de charge 45%, il influence la rhéologie d'un mélange en augmentant la viscosité[75] tandis qu'un ratio optimal de taille et de proportion entre des poudres micrométrique et nanométrique est nécessaire pour minimiser la viscosité [119].

La compétition entre taux de charge et ratio de poudre nanométrique permet d'adapter la rhéologie des résines et ces résultats permettent de le montrer. Les limites d'élasticité et le point d'écoulement étant plus faibles pour la résine 45%60µm/40nm, cette résine semble mieux adaptée à l'impression. Ces valeurs sont également proches des valeurs de la résine de référence du 40%70µm/30nm.

Pour conclure, le tableau 3 indique les temps de mélanges optimaux des différentes résines chargées.

Tableau 13 : Temps de mélange idéaux pour chaque résine

Ratio µm/nm / Taux de charge	80/20	70/30	60/40	50/50
40%	2h	2h	Pas réalisé	Pas réalisé
45%	2h	1j	4j	Impossible
50%	1j	4j	Impossible	-
55%	Impossible	Impossible	-	-

I.1.3. Impression des pièces TPMS par des résines chargées

La résine optimisée qui possède les propriétés rhéologiques les moins adaptées à l'impression selon les critères définis dans les chapitres 1 et 2 est la résine 50%70µm/30nm.

Des impressions tests ont cependant été réalisées et sont présentées Figure 69. L'illustration A est une structure TPMS avec gradient de complexité dans la direction Z (direction d'impression). Le motif le plus complexe sans défaut d'impression possède une taille de maille de 0,8 mm. L'illustration B est une éprouvette de test mécanique en compression d'une structure TPMS IWP -80% avant traitement thermique.

A) B)

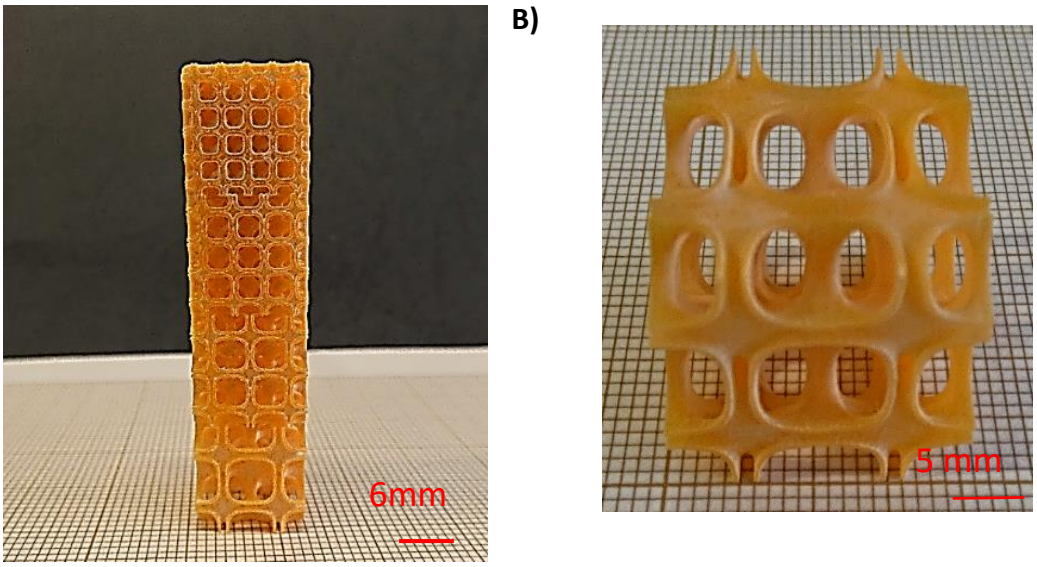


Figure 69 : Exemples d'impressions de pièces complexes réalisés avec la résine 50% 70µm/30nm

Malgré la viscosité de la résine50%70µm/30nm, on voit qu'il est possible de réaliser l'impression de structures complexes avec une résine fortement chargée en particules céramiques.

I.2. Influence de la formulation des résines sur les propriétés des pièces céramiques

L'objectif de cette partie est de montrer les effets du taux de charge et du ratio micro/nanopoudre sur les propriétés des pièces frittées. L'analyse de la caractérisation des pièces obtenues à partir de la résine originelle 40%70µm/30nm et des résines 45%70µm/30nm, 45%60µm/40nm et 50%70µm/30nm doit conduire à la définition de la résine optimale du point de vue des propriétés mécaniques.

I.2.1. Étude de l'influence du taux de charge sur les propriétés mécaniques d'une structure TPMS

Cette étude est menée en prenant comme structure, une TPMS IWP-80%, car, comme l'ont montré les simulations numériques au chapitre 2, c'est celle qui présente le meilleur compromis mécanique/thermique.

Pour faire varier la fraction volumique de la structure, il suffit de jouer sur les épaisseurs des parois dans les fichiers numériques des structures générées. Pour une maille élémentaire de 1 cm de côté, lorsque les parois ont une épaisseur de 200 µm, la fraction volumique est de 7%. Elle atteint 15,7% pour des parois de 500µm. Trois taux de charge sont comparés : la résine 40% du chapitre 2, la résine 45%w70µm/30nm et la résine 50%w70µm/30nm. Des tests avec des résines moins chargées ont également été réalisés, mais le retrait de frittage et la fragilité des pièces n'ont pas permis une bonne exploitation des résultats. La pression maximale à rupture en compression en fonction de la fraction volumique théorique est tracée Figure 70 pour ces trois mélanges.

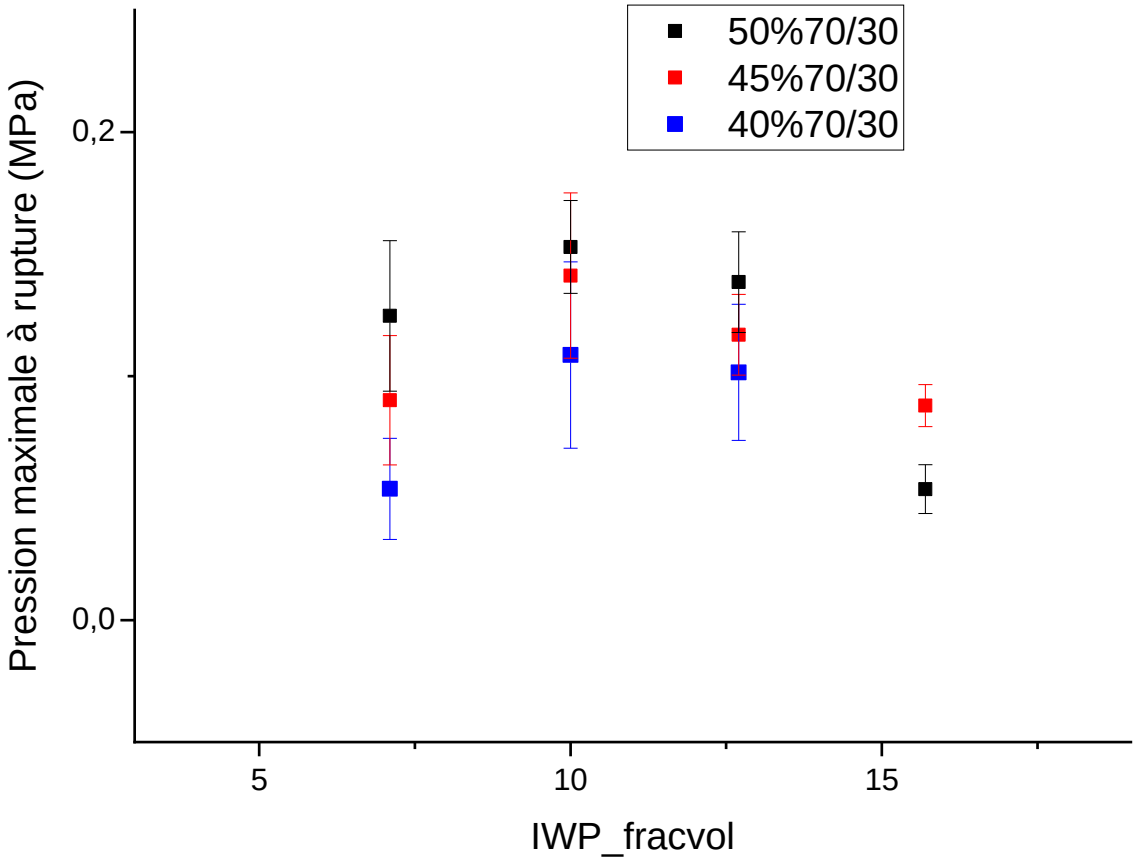


Figure 70 : Pression maximale à rupture pour différentes résines à différent taux de charge pour une structure IWP -80%

Ces résultats montrent l'effet du taux de charge sur les propriétés mécaniques. Plus le taux de charge augmente, plus les propriétés mécaniques sont élevées à fraction volumique donnée. Ces résultats sont cohérents avec l'attendu. La valeur maximale est obtenue pour la résine 50%70µm/30nm, avec une pression à rupture de 0,15 ±0,02 MPa.

Par rapport aux données attendues et en se comparant à la simulation, les propriétés mécaniques devraient augmenter avec la fraction volumique. Cependant, ce n'est pas ce qui est observé sur la Figure 70, les propriétés mécaniques passent par un maximum, pour une fraction volumique théorique de 10%, ce qui correspond pour la structure IWP a une taille de paroi de 300µm. La plus grande fragilité des pièces avec une fraction volumique théorique supérieure à 10% peut s'expliquer par la présence de défauts dans la microstructure. Des défauts peuvent survenir au moment du déliantage : plus les parois sont épaisses, plus le déliantage est délicat et l'échappement des gaz est difficile engendrant des défauts de phénomènes de fissurations dans la pièce. Ce point sera à nouveau abordé dans la partie I.2.4 traitant de la microstructure des pièces.

I.2.2. Étude de l'influence du taux de nanopoudre sur les propriétés mécaniques d'une structure TPMS

Pour vérifier l'influence du ratio de poudre micro/nano sur les propriétés mécaniques des pièces finales, des pièces sont imprimées avec une résine ayant un taux de poudre nanométrique plus élevé. Parmi les résines recensées dans le Tableau 13, celle ayant le taux de poudre nanométrique le plus élevé est la résine 45%60µm/40nm. Les propriétés mécaniques des pièces réalisées sont comparées avec celles de la résine 45%70µm/30nm dans la Figure 71.

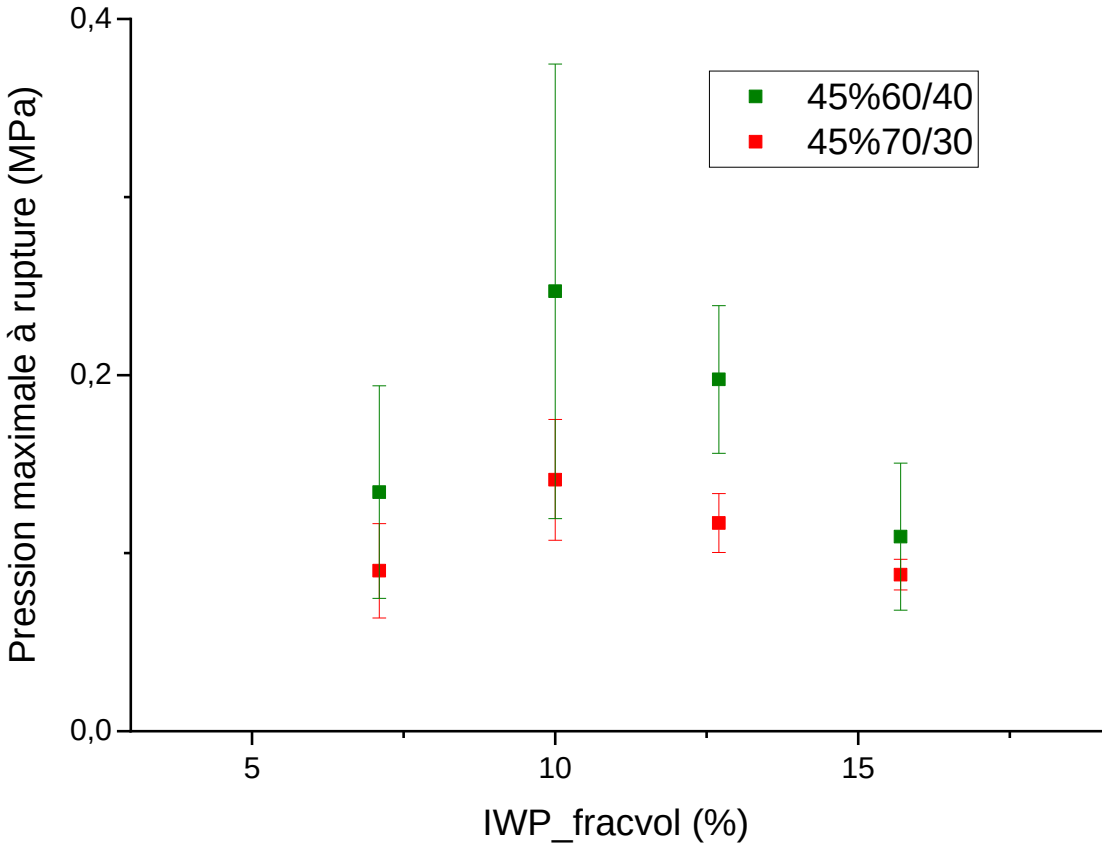


Figure 71 : Pression maximale à rupture pour différentes résines avec des ratio de nano poudre différents pour une structure IWP -80%

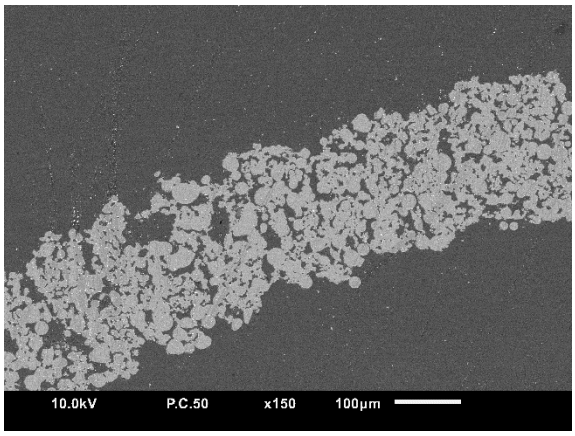
Les propriétés mécaniques des pièces issues de la résine de 45%60µm/40nm sont meilleures que celles des pièces produites avec la résine ayant un taux de nanopoudre plus faible. C'est également à la fraction volumique de 10% que correspond le maximum de pression à rupture. La pression à rupture maximale est ici de 0,25 ±0,12 MPa. Elle est 66% plus élevée que celle des pièces issues de la résine 45%70µm/30nm. Elles sont également supérieures à celle des pièces issues de la résine 50%70µm/30nm (Figure 70). Les propriétés mécaniques d'une résine moins chargée, mais avec un fort taux de nanoparticules sont meilleures. L'influence du taux de nanopoudre prévaut sur le taux de charge. L'utilisation de poudres avec des tailles différentes dans une résine permet d'obtenir des propriétés mécaniques plus élevées montrées par Zhang et al [120].

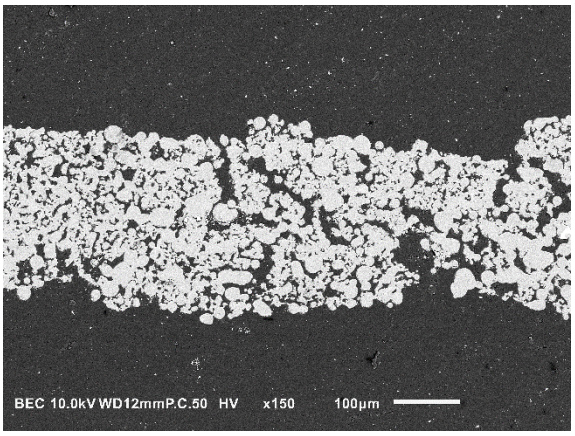
I.2.3. Influence d'une résine optimisée sur les propriétés thermiques

L'objectif final de ce projet est de renforcer des isolants thermiques. Après avoir montré l'intérêt d'utiliser des structures comme renfort, il est donc important d'étudier si ces structures ne dégradent pas les propriétés d'isolation thermique voulues. Pour ce faire, des mesures thermiques sur des structures IWP -80% sont réalisées de la même manière que décrite dans le chapitre 2, mais à l'aide de la résine possédant les meilleures propriétés mécaniques, la résine 45%60µm/40nm. La valeur de diffusivité obtenue pour les pièces de deux mailles de hauteur est de 0,885 $mm^2.s^{-1}$ ± 0,044 $mm^2.s^{-1}$. Cette valeur est plus de 20% plus élevée que la valeur obtenue pour les structures du chapitre 2 avec une résine 40%70µm/30nm(0,688 $mm^2.s^{-1}$). La conductivité thermique calculée à partir de la diffusivité de cette structure est de 0,113 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ±0,006 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Elle est plus élevée de 19% par rapport à la conductivité thermique de la résine 40%70µm/30nm (0,095 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Ces résultats sont cohérents avec le taux de charge et avec l'hypothèse que plus le taux de charge augmente plus la conductivité augmente, car la présence de porosité des parois diminue vraisemblablement.

I.2.4. Étude des microstructures

Les clichés de la Figure 72 et de la Figure 73 présentent les microstructures des pièces issues des résines 45%70µm/30nm et 45%60µm/40nm à même grossissement. Le Tableau 14 rassemble les données de porosité des structures estimée par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ.

a) 

b) 

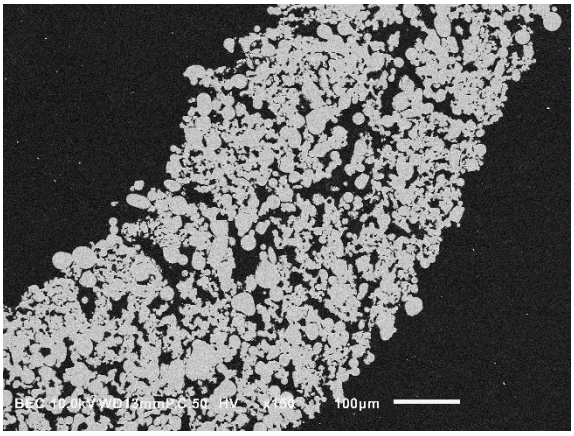
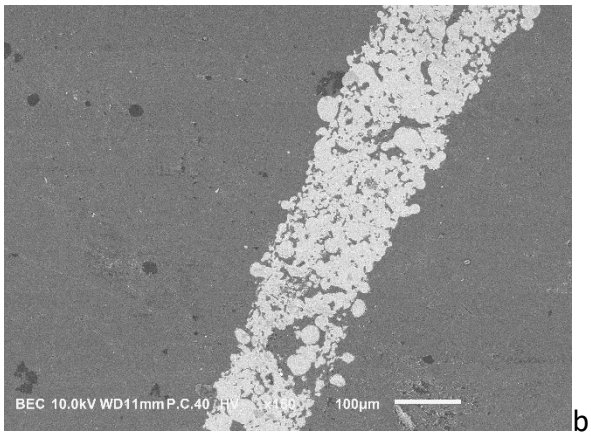
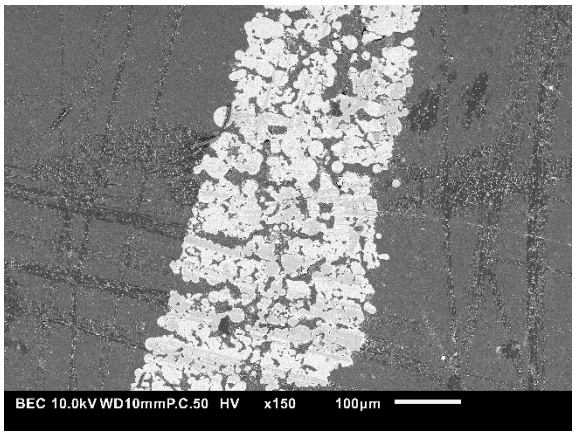
c) 

Figure 72 : Clichés MEB des parois en coupe des pièces issues de la résine 45%70µm/30nm pour des fractions volumiques de 7,1% (a) ; 10% (b) ; 12,7% (c)

a) 

b) 

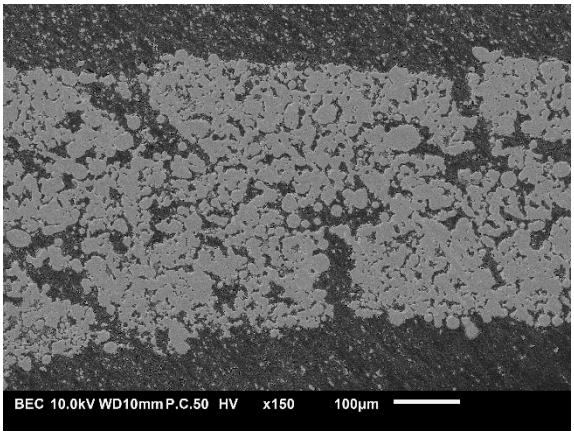
c) 

Figure 73 : Clichés MEB des parois en coupe des pièces issues de la résine 45%60µm/40nm pour des fractions volumiques de 7,1 % (a) ; 10 % (b) ; 12,7 % (c)

Tableau 14 : Taux de porosité pour différentes structures issues de différentes résines

Résine/fraction volumique	7,1 %	10 %	12,7 %
45%70µm/30nm	**28,3±4,2%**	**30,4±3,5%**	**32,7±4,1%**
45%60µm/40nm	**25,8±1,8%**	**23,5±4,6%**	**31,9±7,6%**

Ces résultats montrent que les microstructures des pièces obtenues sont poreuses, avec la présence de gros défauts par endroit. Les valeurs de porosité des pièces à plus forte proportion de nanopoudre sont systématiquement inférieures. Ceci peut être lié à la forte réactivité au frittage des poudres nanométriques qui permet d'avoir une densification des pièces plus importante en augmentant d'autant les propriétés mécaniques. De plus, plus

l'épaisseur des parois est importante, plus les microstructures imprimées sont poreuses. Ainsi, la taille des parois influence la microstructure. Ceci peut être expliqué par l'hypothèse déjà émise précédemment : plus la pièce possède une fraction volumique élevée, plus le déliantage est difficile et engendre des défauts dans la pièce. Ces défauts observables sur les figures Figure 72 c) et les Figure 73 c). Ainsi de la même manière que pour les pièces treillis imprimées pour réaliser les mesures thermiques il faudrait adapter le cycle thermique de chaque pièce en fonction de l'épaisseur des parois. Ce travail d'optimisation n'a pas été fait ici. Un autre axe d'optimisation est discuté dans la partie suivante.

II. Étude de l'influence d'un traitement de surface des poudres sur les propriétés de la résine et les propriétés finales des pièces

Dans cette partie, l'objectif est d'améliorer l'affinité des poudres avec la résine afin d'augmenter le taux de charge.

Pour ce faire, les poudres subissent un traitement de surface qui va modifier les interactions des particules avec la résine et agir sur la rhéologie des résines.

II.1. Élaboration et méthode de traitement de surface d'une poudre de silice

Le principe de traitement adopté pour la poudre de silice s'inspire de la silanisation d'un substrat de silice [121]. Les mécanismes et les principes utilisés sur des substrats en silice sont appliqués aux poudres de silice. En effet, la silice possède en surface des groupements silanols qui peuvent réagir avec un silane en phase vapeur afin de créer des liaisons covalentes Si-O-Si pour silaniser la silice. Des publications rapportent l'intérêt de ce type de traitement pour améliorer la dispersion des poudres dans des résines[75], [76] et ainsi améliorer les propriétés rhéologiques [122]–[124]. Pour le traitement de surface, les poudres sont placées à température ambiante dans une enceinte contenant de l'hexamethyldisilazane (HMDS) liquide. Le HMDS est volatile (Pression vapeur saturante = 20 hPa à 20°c) et l'atmosphère se sature en vapeur d'HMDS. Le processus de greffage de groupement méthyle hydrophobe est illustré sur le schéma suivant [125] :

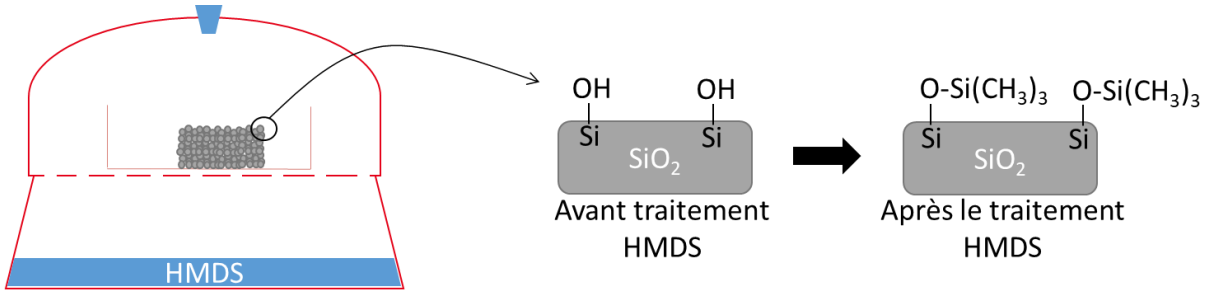


Figure 74 : Représentation d'un traitement de surface de la poudre de silice

II.1.1. Étude du temps de greffage sur les poudres de silice par analyse ATG

Le temps nécessaire au greffage est ajusté par ATG. Le résultat sur les poudres nanométriques est présenté Figure 75 et Figure 76 pour les poudres micrométriques.

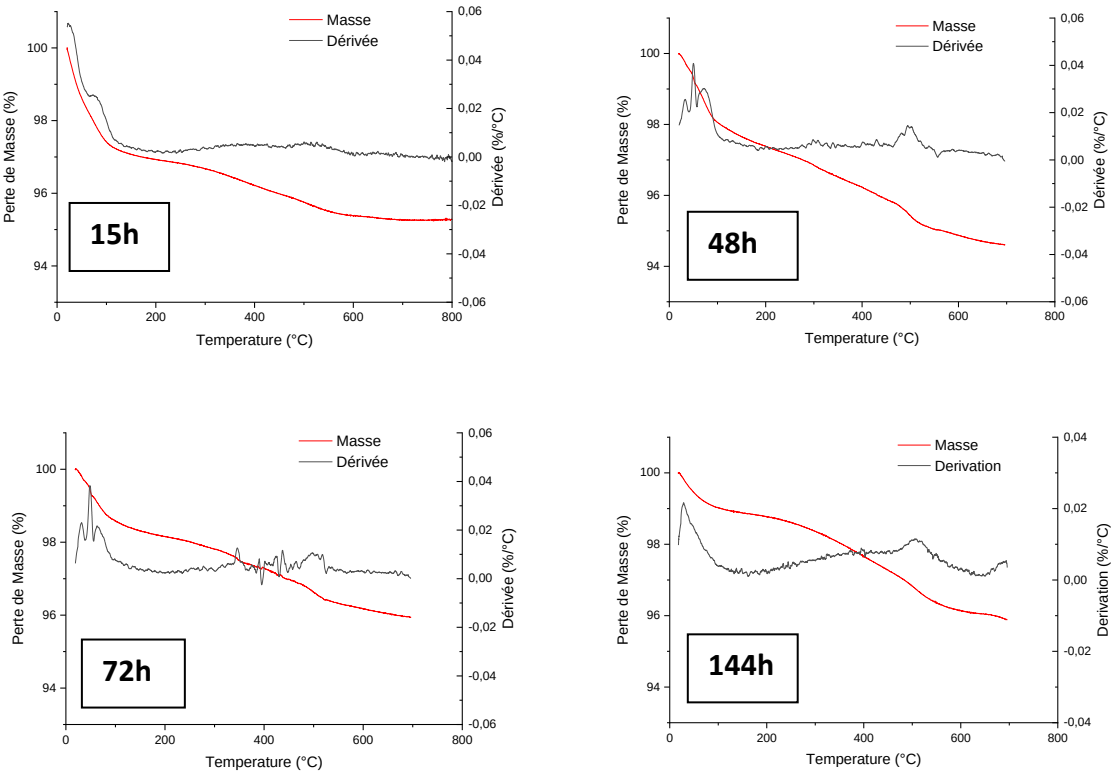


Figure 75 : Courbes ATG de la poudre nanométrique de silice après greffage pendant un temps variable

Pour les poudres micrométriques, il n'y a pas de différence entre la poudre traitée et non traitée. On en conclut que le greffage de groupement hydrophobe (méthyles) en surface de la

poudre n'est pas effectif. Pour les poudres nanométriques, à partir d'un temps de greffage de 48h on distingue une perte de masse autour des 500°C, ceci semble cohérent avec la perte de masse du greffage correspondant au départ du CH_3 [126]. Cette différence entre les deux poudres peut s'expliquer par le fait que la poudre nanométrique possède une surface spécifique importante (281 m^2/g) par rapport à la poudre micrométrique (2,1 m^2/g) et par conséquent offre davantage de sites de greffage. Dans la littérature, selon les auteurs, la densité de silanols par unité de surface est comprise entre 4 et 12 sites par nm^2 sur des silices [127], mais c'est le plus souvent la valeur de 5 sites par nm^2 qui est utilisé[5], [129] [13]. Ainsi, il est cohérent de ne pas voir de perte de masse significative sur la poudre micrométrique, car trop peu de molécules s'y sont greffées. En ce qui concerne la poudre nanométrique, par le calcul, il est possible d'estimer une perte de masse d'environ 10%. Le nombre de molécules greffées est de 1420×10^{18} si on prend en compte la valeur de 5 molécules par nm^2 pour un gramme de poudre à 281 m^2/g. Ce nombre de molécules correspond à $2,4 \times 10^{-3}$ mol de $(CH_3)_3$ soit 107 mg (environ 10% de perte de masse).

Or la perte de masse estimée autour de 500°C est d'environ 1% dans chacun des cas. Cet écart peut être expliqué par le fait que tous les greffages n'ont pas pu se faire, les liaisons –OH en surface ne sont pas au nombres de 5 par nm^2. En effet les poudres de silice ont été utilisées telles qu'elles ont été reçues, sans subir de traitement en température ou chimique pour purifier leur surface avant d'être mises en atmosphère saturée en humidité [125], [130]. Ensuite, comme montré dans le chapitre précédent, les poudres nanométriques sont agglomérées et par conséquent, les sites disponibles pour le greffage sont largement surestimés.

À partir des résultats de la Figure 75 il est possible d'estimer un temps de greffage minimal pour saturer la surface de la silice. Pour la suite des travaux, le temps minimal sera fixé à 48h. Laisser un temps de greffage plus long ne semble pas améliorer significativement les pertes de masse.

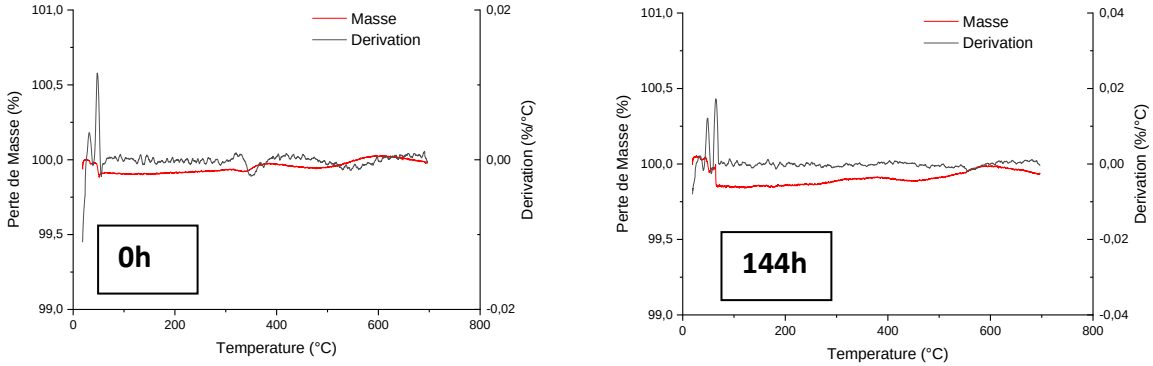


Figure 76 : Courbes ATG de la poudre micrométrique de silice avant et après greffage de 144 heures

II.1.2. Étude du temps de greffage par analyse FTIR

Afin d'étudier les phénomènes de surface de la poudre nanométrique avec greffage des analyses par FTIR ATR sont réalisées. Trois poudres sont comparées, une poudre n'ayant pas subi de greffage, une poudre traitée pendant une journée et une autre pendant 15j dans l'idée d'exacerber les phénomènes, les résultats sont présentés Figure 77.

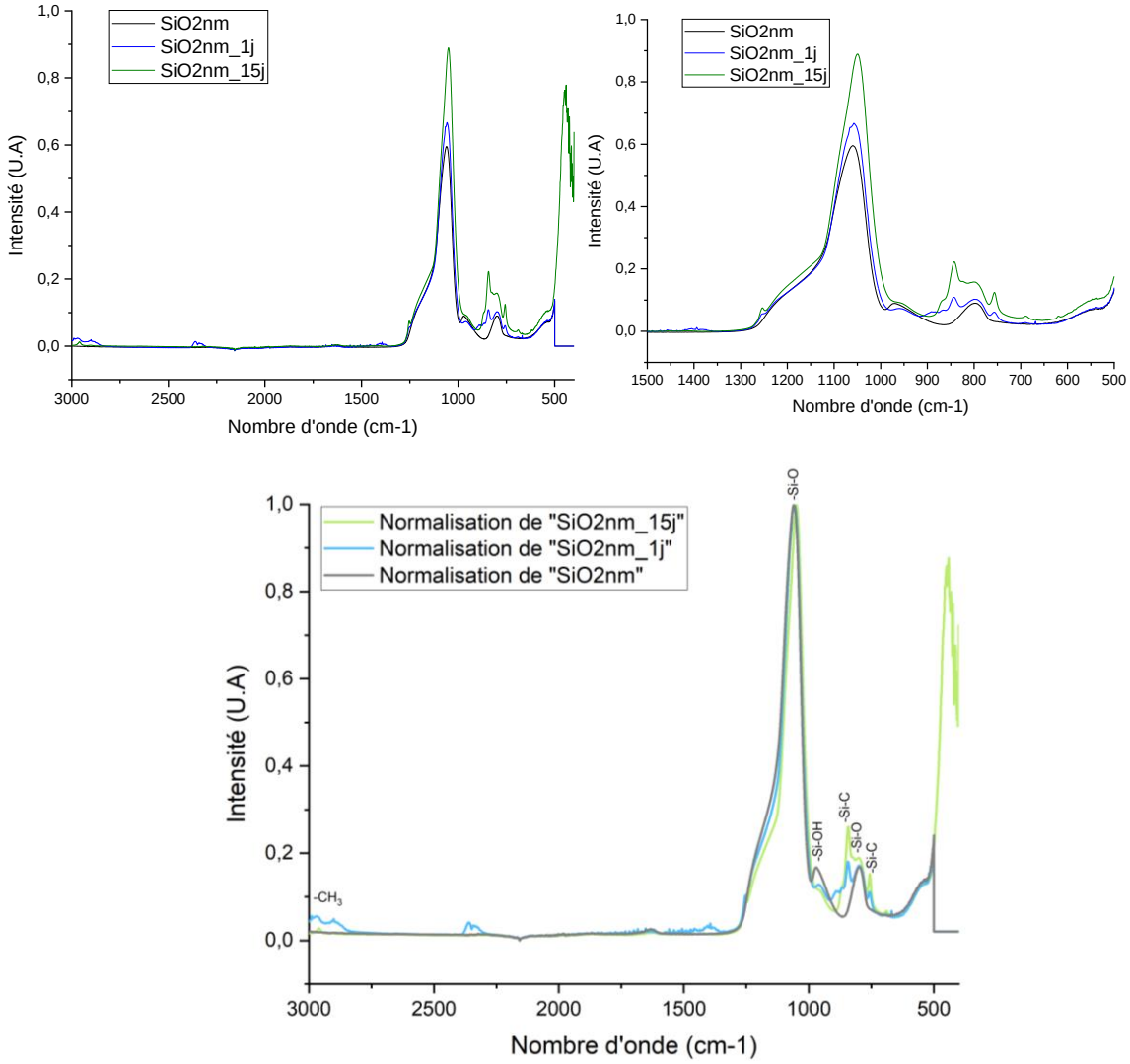


Figure 77 : Spectres FTIR de poudre nanométrique ayant subi des temps de greffage différents (avec un zoom sur la zone d'intérêt) et normalisation des courbes selon l'intensité maximal

Sur les spectrogrammes des poudres traitées, plusieurs pics apparaissent. Selon [125], [127], [131], le pic situé à 842 cm^{-1} correspond à la liaison Si-C. Les pics situés à 2955 cm^{-1} et 2880 cm^{-1} correspondent aux liaisons –CH3 de la silice modifiée par l'HMDS. Un pic à 970 cm^{-1} est présent pour la poudre non traitée, mais ne se distingue plus pour les poudres non traitées : il correspond à la liaison Si-OH. Pour toutes les poudres, on retrouve des pics à 810 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} qui correspondent à la liaison -Si-O.

Cette analyse rend compte du remplacement de la liaison Si-OH par une liaison Si-O-CH_3. Une normalisation de l'intensité du spectre sur le pic Si-O est présentée Figure 77 afin de comparer les temps de greffage entre eux. Ainsi, l'intensité des pics correspondants au Si-C augmente en fonction du temps de greffage tandis que celle du pic du Si-OH diminue. Le taux de greffage augmente avec le temps, ce que l'ATG n'avait pas montré, car la prise de masse liée au greffage est très faible. Afin de s'assurer de l'efficacité du greffage et non d'une auto-condensation de l'HMDS, les poudres préalablement greffées ont été lavées dans un bain d'éthanol et le solvant de lavage analysé par RMN. Les spectres RMN correspondants n'ont pas révélé de pics caractéristiques de l'HMDS dans le solvant de lavage. L'HMDS est donc bien greffé.

II.2. Influence d'un traitement de surface des poudres sur les propriétés rhéologiques des résines

Les études rhéologiques présentées dans les chapitres précédents sont répétées sur des résines chargées avec des poudres uniquement nanométriques traitées HMDS. Les résines sont élaborées selon le protocole décrit précédemment. Les poudres sont greffées entre 2 et 6 jours.

II.2.1. Étude de résines à base de poudre nanométriques uniquement

Des résines avec plusieurs taux de charge de poudre traitées par HMDS sont élaborées et comparées avec une résine chargée uniquement avec de la nanopoudre dont le taux de charge n'a pas été amélioré par l'optimisation des temps de mélanges.

Dans cette étude, le temps de mélange des résines a été fixé à 24 heures. Lors d'essais préliminaires avec un temps de mélange de 96 heures, correspondant à un temps de mélange optimisé, nous avons observé une forte augmentation de la viscosité jusqu'à la prise en masse. Le temps de mélange a par conséquent été réduit à 24 heures.

Le résultat des mesures rhéologiques est présenté Figure 78 pour les courbes de viscosité et Tableau 15 pour les paramètres du modèle de Herschel-Bulkley .

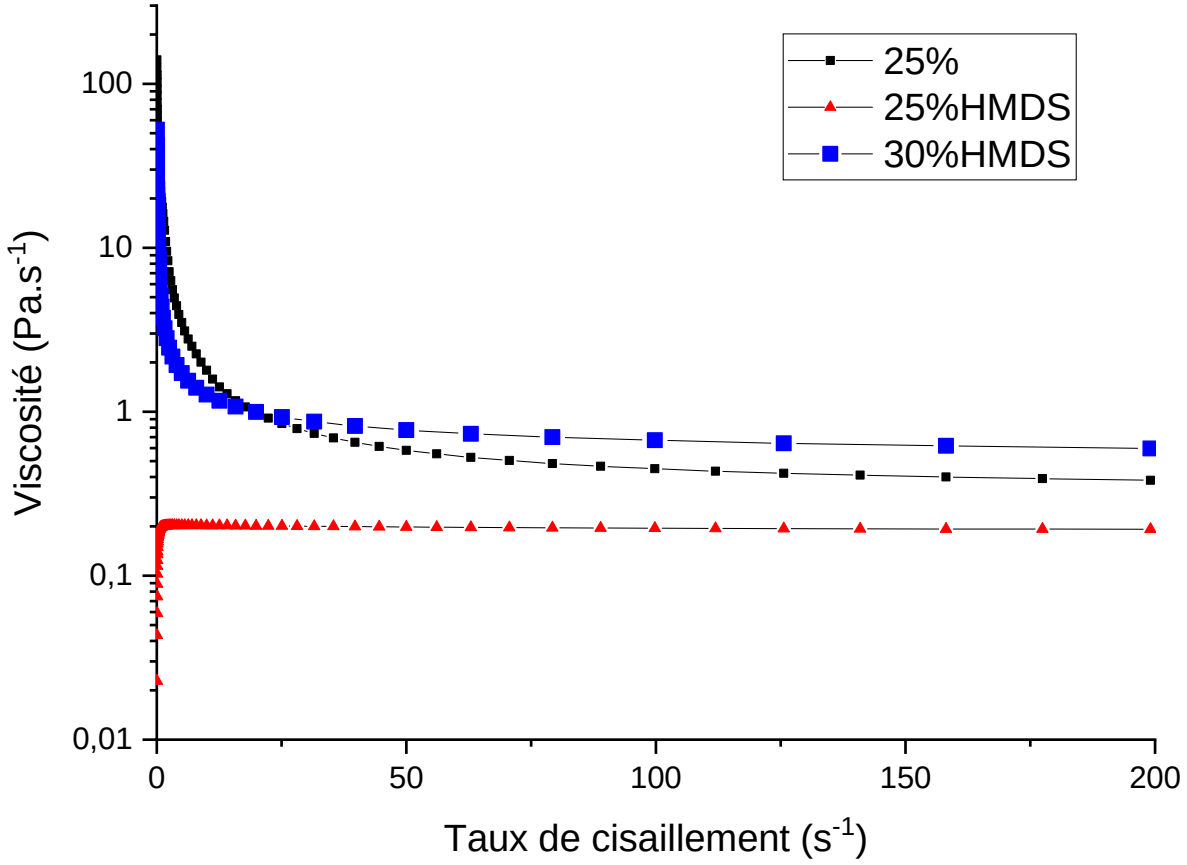


Figure 78 : Courbes de viscosité de résines constituées uniquement de poudres nanométriques pour plusieurs taux de charge avec ou sans traitement HMDS

L'effet du traitement de surface des poudres apparaît clairement sur les courbes de viscosité en comparant les deux résines chargées à 25% massique : la résine avec la poudre traitée présente une viscosité bien plus faible. En dehors des points aux très faibles taux de cisaillement, peut-être des artefacts de mesures, la viscosité est faible avec une valeur constante de 0,20 $Pa.s^{-1}$, ce qui correspond à un comportement de fluide newtonien. En comparaison la résine sans traitement des poudres possède une viscosité à 5 s^{-1} de 3,50 $Pa.s^{-1}$. Il est donc possible d'affirmer que le traitement HMDS influence nettement les propriétés rhéologiques. En conséquence, on peut augmenter le taux de charge de la résine à 30% et retrouver une viscosité du niveau de celle de la résine chargée à 25% avec une poudre non traitée.

Tableau 15 : Paramètres du modèle d'Hershel-Bulkley et viscosité pour différentes résines chargée en nanopoudre traitée HMDS et non traitée

Résine	Contrainte Seuil σ_0 (Pa)	Consistance K ($Pa.s^{-n}$)	Indice rhéologique n	Viscosité à 5 s^{-1} ($Pa.s^{-1}$)
25%	10,20	2,55	0,52	3,50
25%HMDS	0	0,22	0,98	0,20
30%HMDS	2,77	1,49	0,81	1,71

Des tests complémentaires avec des résines chargées ont montré que la limite se situe à 30% en taux de charge. Au-delà, la résine devient très visqueuse et ne se mélange pas. Les propriétés rhéologiques à 30% de nano poudre traitée sont toutes plus faibles que celles de la résine à 25% massique avec de la poudre non traitée. La résine chargée à 30% massique est imprimable, c'est la valeur de taux de charge avec de la poudre nanométrique.

II.2.2. Étude de résines à base de poudre micrométrique uniquement

De la même manière qu'avec la poudre nanométrique, des résines avec une poudre de taille micrométrique sont préparées avec et sans greffage HMDS. Le résultat des mesures rhéologiques est présenté Figure 79 et les paramètres d'Hershel-Bulkley sont reportés dans le Tableau 16.

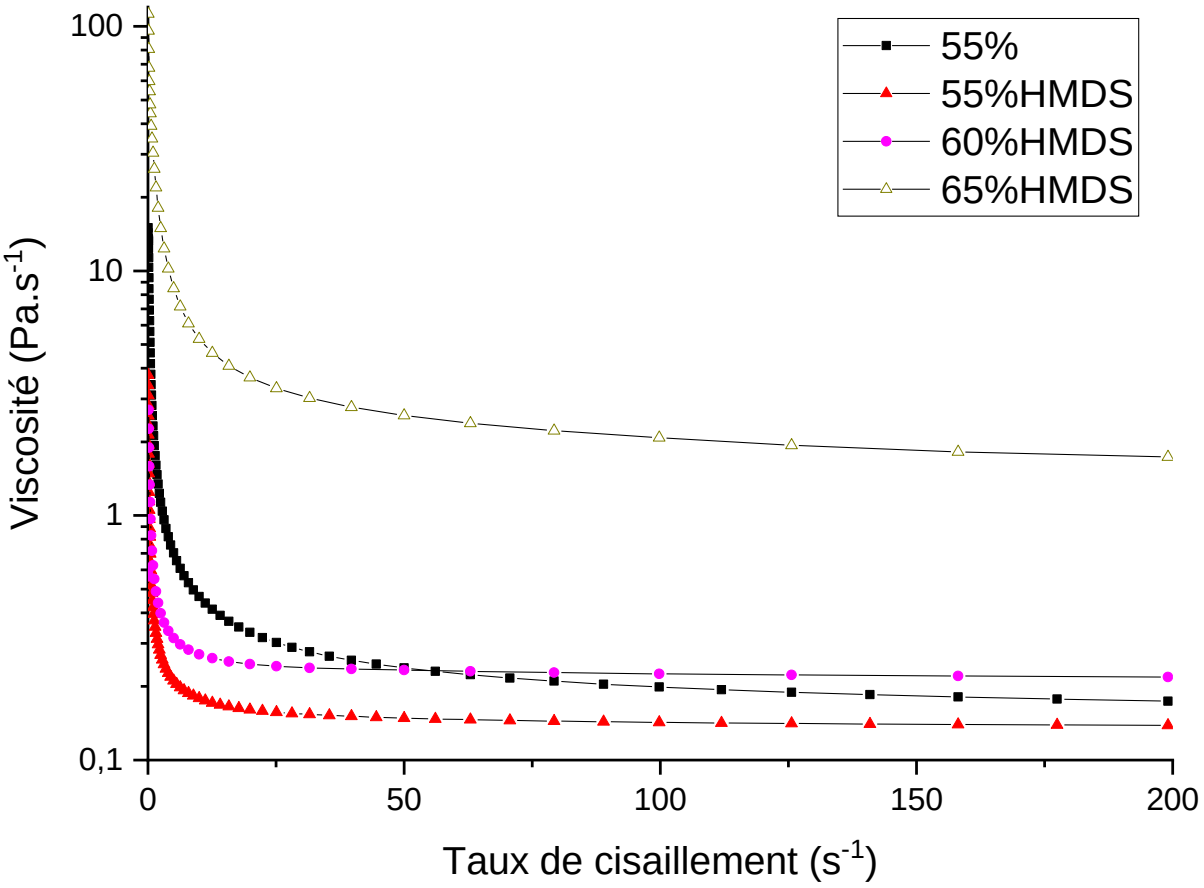


Figure 79 : Courbes de viscosité de résines avec uniquement des poudres micrométriques pour plusieurs taux de charge avec un traitement d'HMDS ou non

Tableau 16 : Paramètres du modèle d'Hershel-Bulkley et viscosité pour différentes résines chargée en micropoudre traitée HMDS et non traitée

Résine	Contrainte Seuil σ_0 (Pa)	Consistance K ($Pa.s^{-n}$)	Indice rhéologique n	Viscosité à 5 s^{-1} ($Pa.s^{-1}$)
55%	1,70	0,41	0,82	0,70
55%HMDS	0,24	0,17	0,96	0,21
60%HMDS	0,27	0,26	0,96	0,32
65%HMDS	17,3	6,06	0,75	8,49

Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Comme pour les résines chargées avec la poudre nanométrique, le traitement de la charge minérale a un effet sur les propriétés rhéologiques. La résine 55%HMDS possède une contrainte seuil, une consistance et une viscosité pour faible que la résine 55% non traité.
- L'écart entre les propriétés rhéologiques des résines 60%HMDS et 65%HMDS est très important. Ceci montre bien le comportement exponentiel des propriétés rhéologiques en fonction du taux de charge [119], [132]. La résine 65%HMDS ne possède pas un comportement rhéologique adaptée pour réaliser des impressions de qualité. Le taux de charge d'une résine de stéréolithographie peut donc être monté à 60% massique avec de la poudre micrométrique.

II.2.3. Détermination d'une résine avec un ratio optimisé de nanopoudre

Dans la partie I, l'optimisation de composition a conduit à retenir la résine 45%60µm/40nm, car elle possède le meilleur rapport entre taux de charge et proportion de poudre nanométrique. Or on a vu que le traitement HMDS des poudres micrométriques et nanométriques influence favorablement les propriétés rhéologiques des résines. L'objectif ici est donc de définir une nouvelle composition optimisée.

Une résine chargée à 55%60µm/40nm_HMDS a été préparée. L'essai de formulation d'une résine 60%60µm/40nm_HMDS s'est révélé être un échec, car elle n'a pas pu être mélangée.

Les propriétés rhéologiques de la résine 55%60µm/40nm_HMDS sont données dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Paramètres rhéologiques de la résine

Résine	Contrainte Seuil σ_0 (Pa)	Consistance K ($Pa.s^{-n}$)	Indice rhéologique n	Limite d'élasticité (Pa)	Viscosité à 5 s^{-1} ($Pa.s^{-1}$)
55%60µm/40nm _HMDS	0,45	7,5	0,74	0,13	4,95

Cette résine possède des caractéristiques parfaitement adaptées à l'impression, car la contrainte seuil et la limite d'élasticité sont faibles. Seule la viscosité est relativement élevée par rapport aux résines précédentes. Notons que le point d'écoulement n'est pas reporté dans le tableau, car le module visqueux G'' reste supérieur au module élastique G' en tout point. La résine possède donc le comportement d'un fluide et malgré une viscosité élevée, elle semble néanmoins adaptée à l'impression, car elle s'écoule correctement.

Une résine 45%60µm/40nm_HMDS a également été réalisée. Elle possède une viscosité inférieure à celle de la résine 45%60µm/40nm avec une valeur de 0,52 $Pa.s^{-1}$ au lieu de 1,94 à $5s^{-1}$.

II.3. Influence d'un traitement de surface des poudres sur les propriétés mécaniques des pièces finales

Afin d'étudier l'effet du traitement des poudres sur les propriétés des pièces finies, les structures TPMS_IWP -80% avec des fractions volumiques de 7,1% 10% et 12,7% sont préparées à partir de la résine 55%60µm/40nm_HMDS.

Le résultat de la caractérisation des propriétés mécaniques est présenté Figure 80.

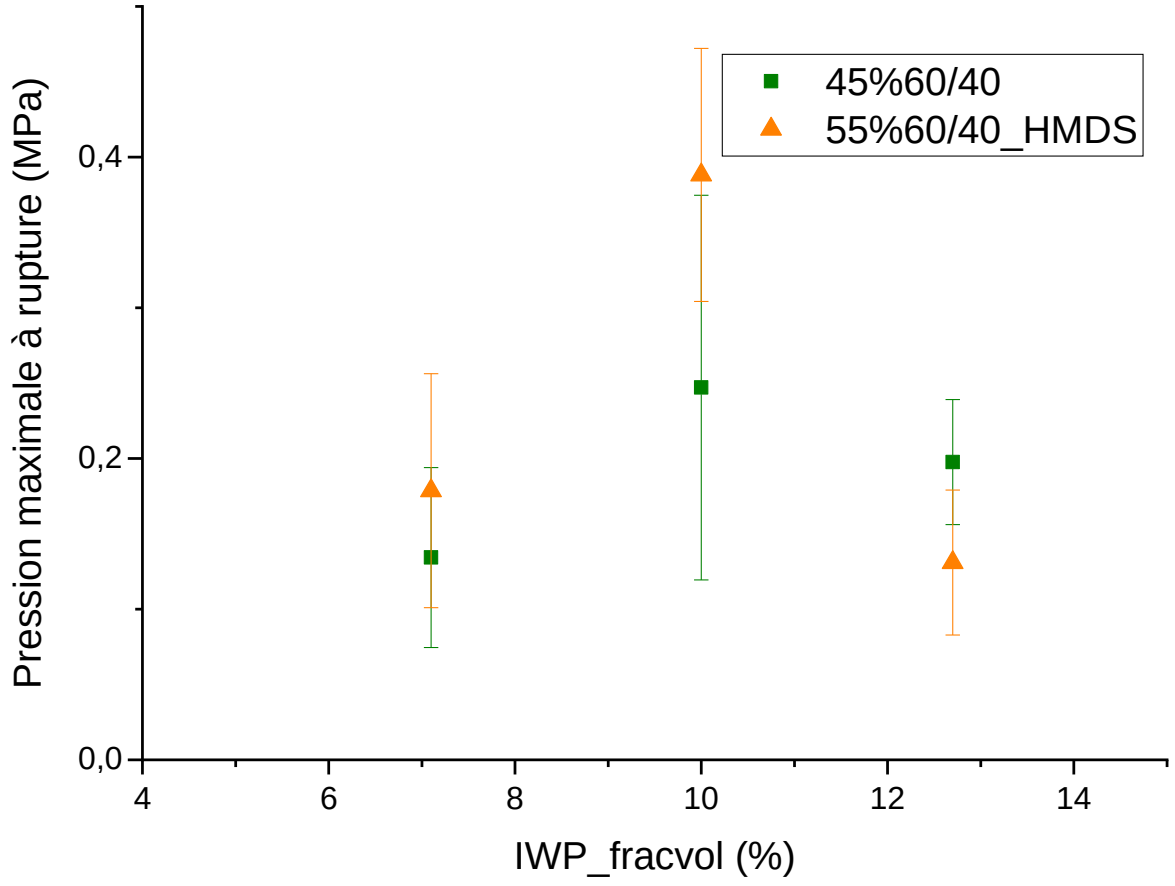
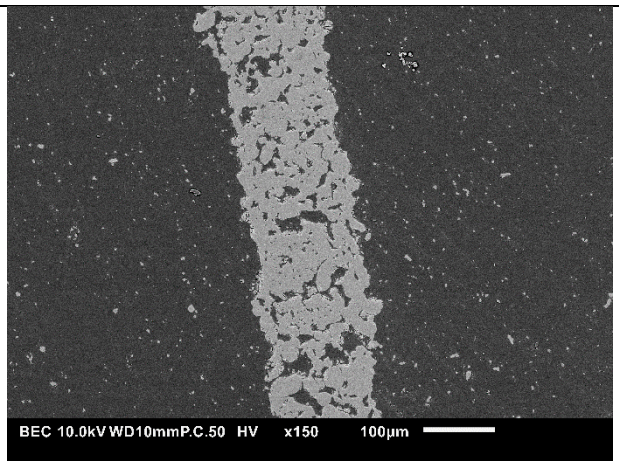
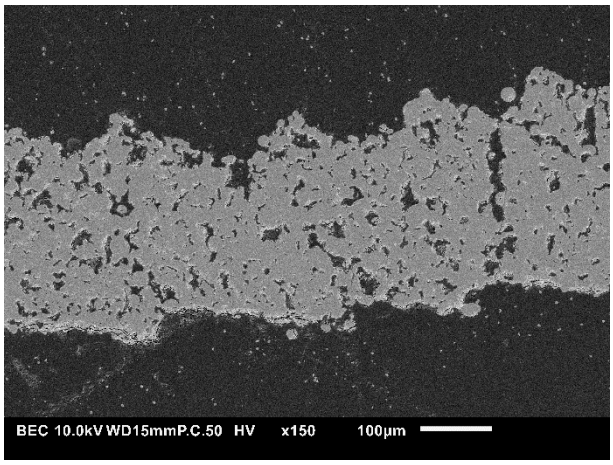


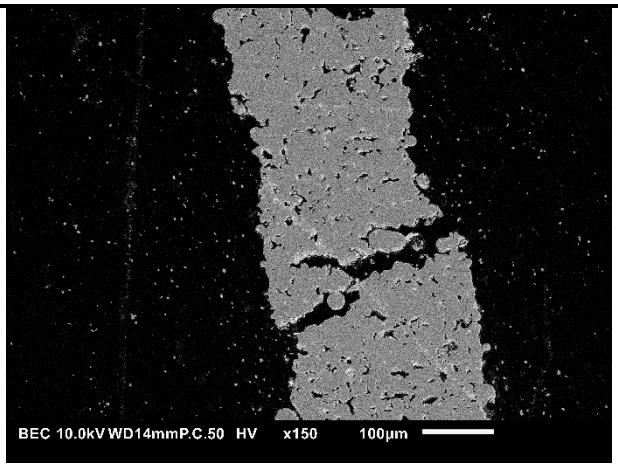
Figure 80 : Pression maximale à rupture pour des pièces IWP -80% pour une résine avec une poudre traitée HMDS en comparaison avec une résine optimisée

Le comportement des pièces issues de la résine 55%60µm/40nm_HMDS sont le même comportement que celles pièces de la résine 45%60µm/40nm avec la courbe en cloche passant par un optimum à une fraction volumique de 10%. Les propriétés mécaniques du mélange à 55% sont cependant bien meilleures que la résine optimisée dans la partie I avec une valeur de P_{max} de 0,39MPa±0,08MPa contre 0,25MPa±0,12MPa pour les pièces issues de la résine 45%60/40 à une fraction volumique de 10%. Ce résultat est cohérent avec les taux de charges plus élevés. Cependant, la pression maximale à rupture est plus faible pour une fraction volumique de 12,7%. Cet écart est certainement dû à un défaut dans les pièces. Les pièces avec une fraction volumique de 12,7% possèdent de grosses fissures très nettes et finalement assez présentes dont l'origine n'est pas expliquée.

Des analyses microstructurales sont présentées dans le Tableau 18. Les mesures de porosité sont également présentées, elles sont calculées par analyse d'image et moyennées sur au moins 5 images.

Tableau 18 : Clichés MEB de pièces TPMS IWP -80% issues de la résine 55%60µm/40nm_HMDS

Fraction volumique (%)	Cliché MEB	Porosité
7,1		18,87%±2,44%
10		15,61%±1,35%

12,7		16,72%±5,69%

Ces analyses montrent bien un gain de densification grâce à l'utilisation d'une résine plus chargée en comparaison des clichés MEB de la partie I.2.4. C'est donc cohérent avec le taux de charge plus élevé et par conséquent des propriétés mécaniques accrues. Cet effet d'optimum avec la fraction volumique est toujours présent et l'hypothèse toujours avancée d'une densification plus compliquée pour la pièce avec la fraction volumique plus élevée. Des fissures plus apparentes sont présentes sur ces pièces, ce qui les fragilise. De petits cracks sont également présents sur toutes les pièces et dont l'origine est attribuée au changement de phase de la silice accompagnée d'un changement volumique.

III. Étude de post-traitement de pièce céramique

Malgré l'optimisation du ratio micro/nano, du mélange ou du prétraitement des poudres, le taux de charge des résines reste limité à 55% massique. À ces niveaux de taux de charge, une légère augmentation du taux de charge induit une très forte variation de la viscosité, ce qui est rédhibitoire pour l'impression SLA. En conséquence, les parois des structures TMPS ne sont pas denses et de plus elles présentent des fissures, facteur dégradant pour les propriétés mécaniques.

L'objectif de cette partie, contrairement aux deux parties précédentes, est de traiter la pièce finale et non la résine photopolymérisable. L'idée de base est de combler les porosités ou fissures des pièces pour améliorer la tenue mécanique. Le caractère « one step » de la

réalisation disparaît, mais la philosophie reste inchangée : avec l'impression 3D, on conserve la possibilité de fabriquer des pièces de structures complexes inaccessibles par d'autres moyens et par post-traitement, on espère donner à la pièce de nouvelles propriétés.

Dans la littérature très peu d'informations sont relatives aux pièces fabriquées par SLA puis post-imprégnées[133], [134]. Jana et al [133] impriment des pièces polymères par stéréolithographie et imprègnent ces pièces à l'aide d'un polysilazane pour obtenir des pièces de SiCN. Lian et al [19] infiltre sous vide leurs pièces issues d'impressions SLA pour augmenter la densité des pièces crues. Des travaux avec d'autres procédés de fabrication additive peuvent également être utilisés. Dans les travaux de Zoli et al, ils infiltrent des fibres de carbone pour faire des dépôts de surface de SiCN couche par couche, ils discutent de l'optimisation du procédé et des propriétés mécaniques finales des fibres [135]. Vogelsang et al [136] utilisent des pièces de silice réalisées par robocasting et les fonctionnalisent par infiltration de 3-aminopropyl(triethoxysilane) (APTES). Dans aucun cas, il n'est fait état d'un post-traitement par imprégnation sur des pièces céramiques imprimées et frittées.

III.1. Détermination d'un protocole d'élaboration pour un post-traitement des pièces céramiques

L'idée d'imprégner des objets est déjà présente dans la littérature, il existe beaucoup de protocoles et de procédés différents [137]. Dans cette partie, seules les pièces issues d'une résine 45%60µm/40nm subissent un post-traitement d'imprégnation. Cette partie recense différents protocoles pour aboutir aux conditions optimales d'imprégnations dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques.

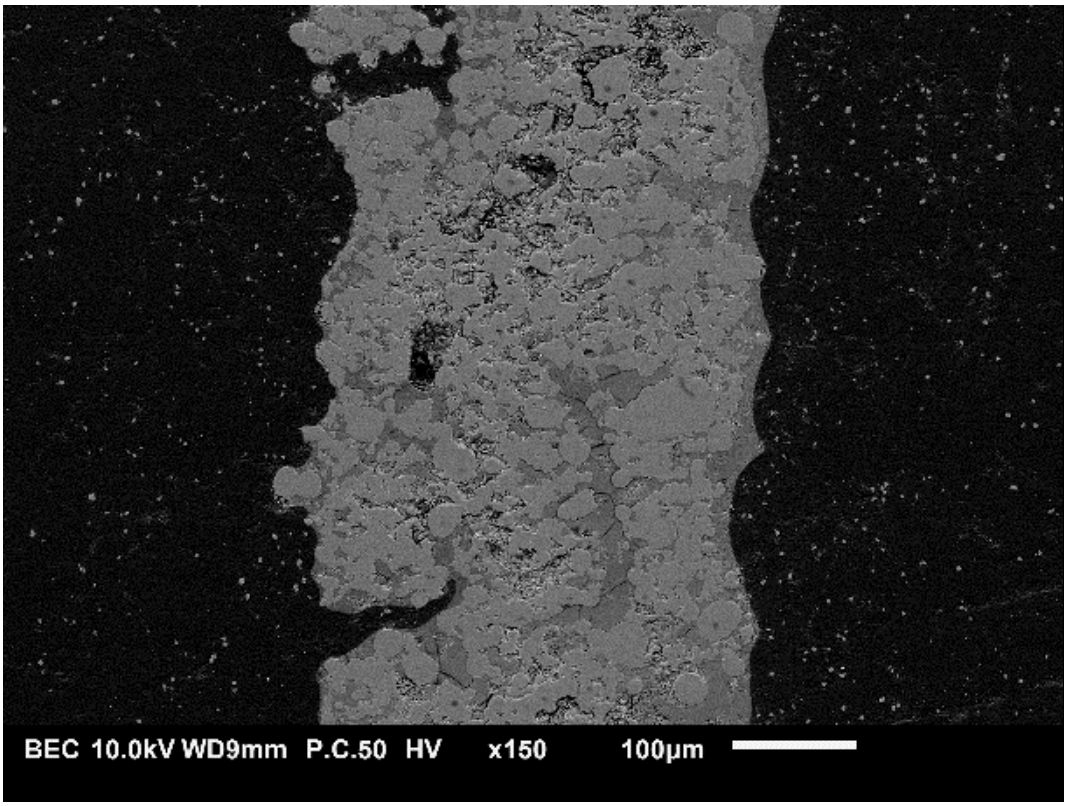
III.1.1. Effet de la dilution d'une solution colloïdale sur l'infiltration des pièces céramiques

Une solution de silice colloïdale commerciale le Ludox AS-40 est utilisée pour combler les porosités des pièces céramiques après frittage.

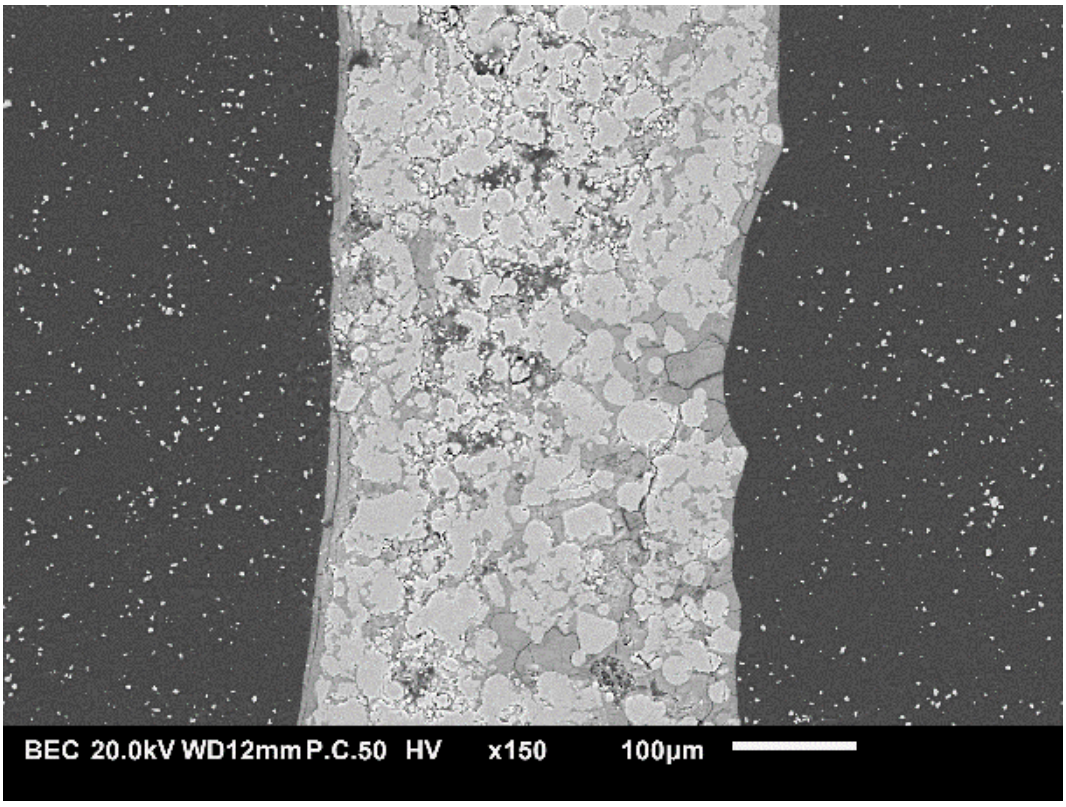
L'influence de la taille des colloïdes n'est pas évaluée dans ces travaux contrairement au taux de charge de la solution. La solution de Ludox est diluée pour avoir une proportion massique de 32% (appelée AS-40-32) ou 10% massique (appelée AS-40-10).

Les pièces céramiques imprégnées sont des TPMS IWP -80% à fraction volumique de 10% réalisées avec la résine optimisée 45%60µm/40nm. Après frittage, les pièces sont trempées dans les solutions de Ludox puis séchées en étuve à 150°C jusqu'à obtenir une masse constante. Cette étape est répétée plusieurs fois pour assurer une bonne imprégnation. Les observations au MEB s'effectuent de la même manière que précédemment. Les clichés sont présentés Figure 81.

a)


BEC 10.0kV WD9mm P.C.50 HV x150 100µm

b)


BEC 20.0kV WD12mm P.C.50 HV x150 100µm

c)

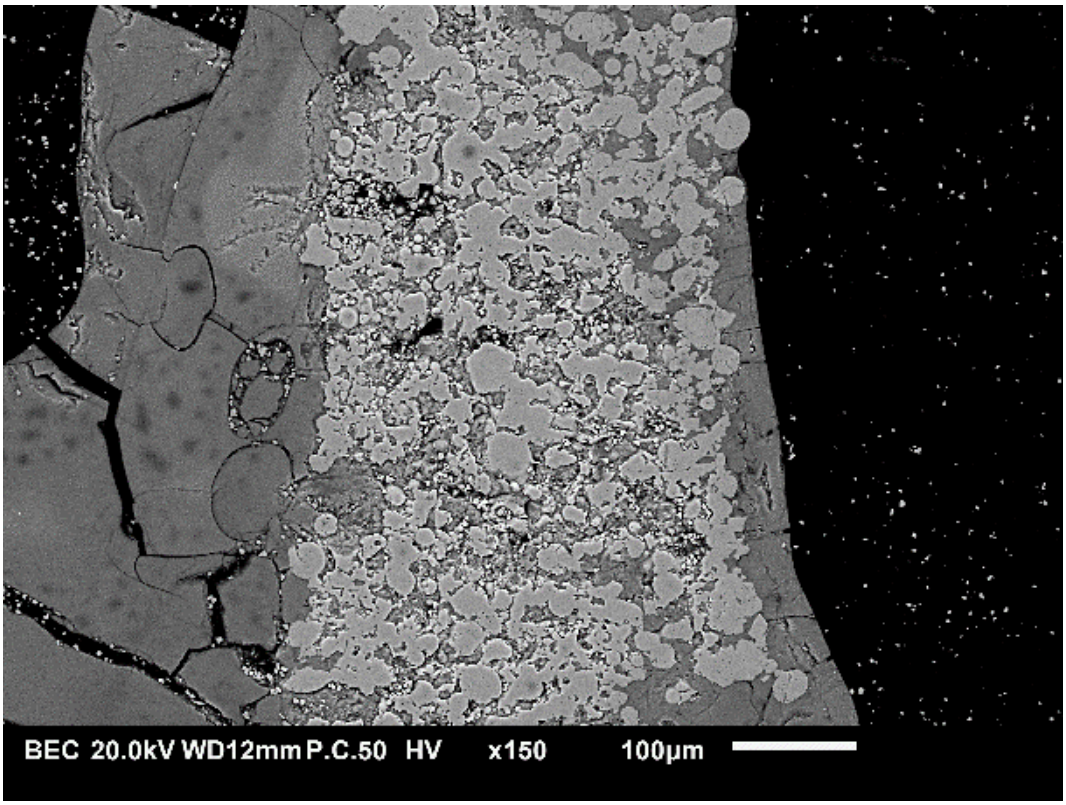


Figure 81 : Clichés MEB de pièces céramiques IWP -80% imprégnées par différentes solutions colloïdales : (a) AS-40-10 (b) AS-40-32 (c) AS-40

L'imprégnation à partir de la solution AS-40 non diluée n'est pas idéale : des porosités subsistent au cœur des parois et il y a surtout un dépôt épais sur les bords. C'est sans doute un effet de la viscosité de la solution, qu'on ne retrouve pas avec les deux solutions diluées.

Avec la solution AS-40-10 les grosses porosités ne sont pas comblées et c'est probablement dû à une dilution trop importante de la solution. En revanche, le dépôt en surface des parois est fin (quelques micromètres).

Avec la solution AS-40-32, les grosses porosités intérieures sont en majorité comblées et le dépôt en surface reste peu épais. Cela semble être la solution la mieux adaptée à l'imprégnation.

III.1.2.Effet d'un traitement thermique sur les propriétés mécaniques des pièces céramiques et étude des microstructures associées

Deux types de traitements thermiques sont appliqués aux pièces imprégnées par la solution AS-40-32 :

- Soit un séchage à 150°C après imprégnation,
- Soit un séchage à 150°C suivi d'un traitement thermique correspondant au cycle de frittage défini dans le chapitre précédent (100°/h jusqu'à 1200°C pendant 5h).

Le résultat des essais mécaniques après l'un ou l'autre des traitements thermiques est présenté sur la Figure 82.

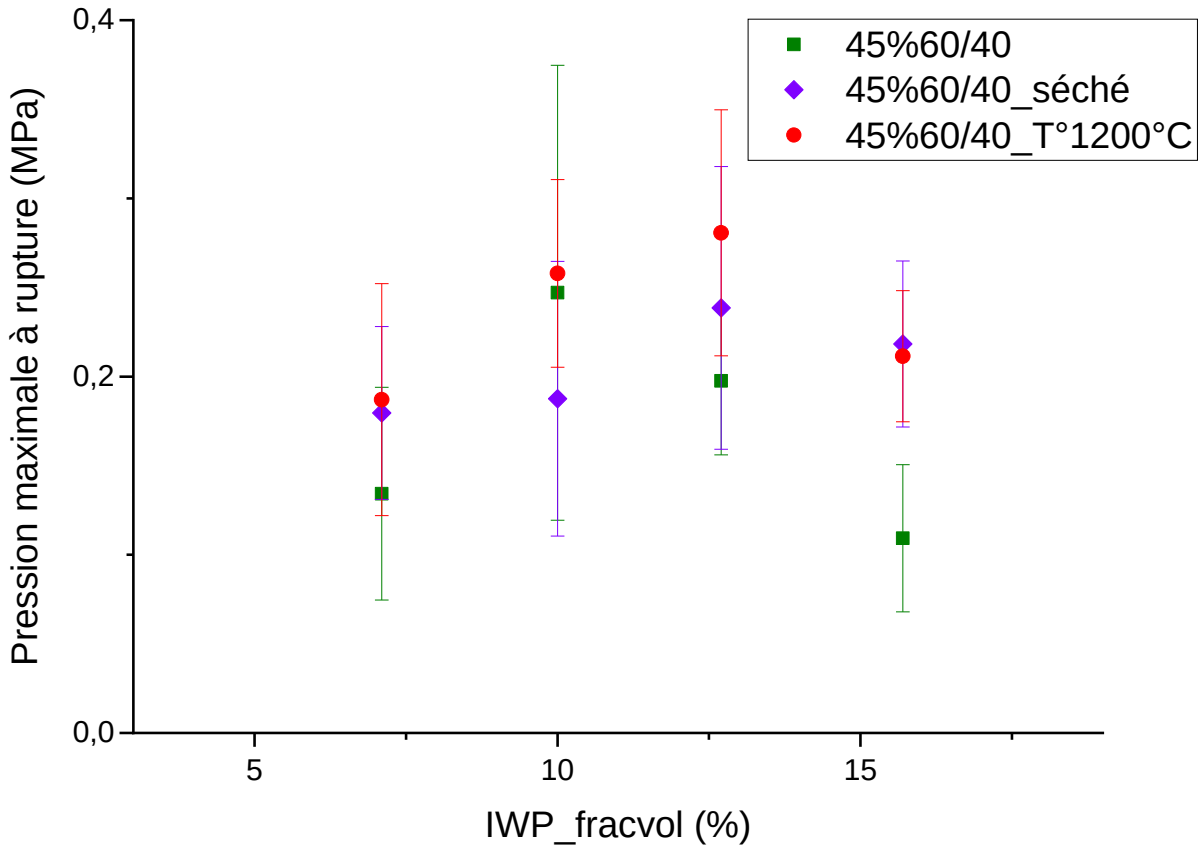


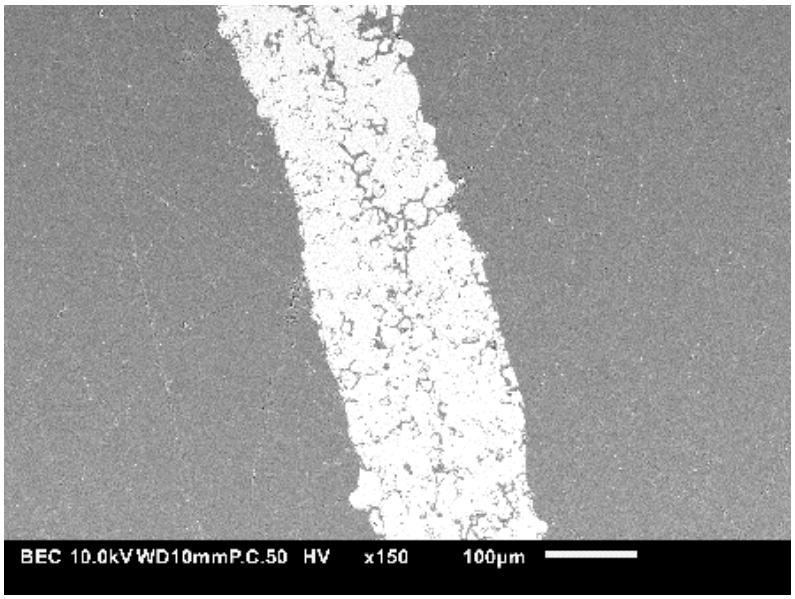
Figure 82 : Pression maximale à rupture pour des pièces imprégnées après traitement thermique

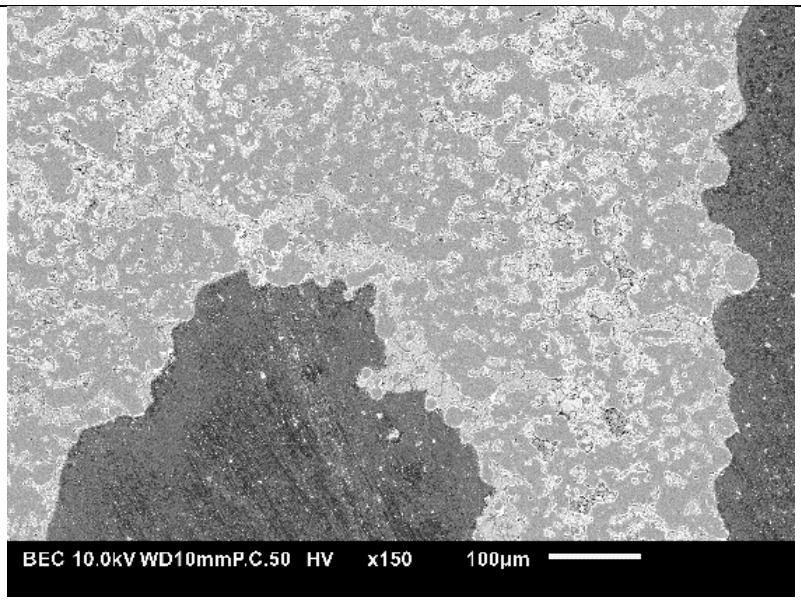
L'imprégnation déplace le maximum de la courbe en cloche (voir paragraphe 1.2.1 figure 6) à des fractions volumiques de 10% à 12,7% pour une pression maximale à rupture égale à 0,24MPa±0,08MPa pour la pièce séchée et 0,28MPa±0,07MPa pour la pièce traitée à 1200°C. La forme en cloche de la courbe est moins marquée. C'est cohérent avec l'idée de combler les porosités et les défauts. Cependant l'imprégnation ne suffit pas à combler totalement les gros défauts pour la fraction volumique de 15,7% pour laquelle les propriétés mécaniques diminuent.

Le traitement thermique post imprégnation à 1200°C est bien plus efficace sur les propriétés mécaniques que le séchage à 150°C.

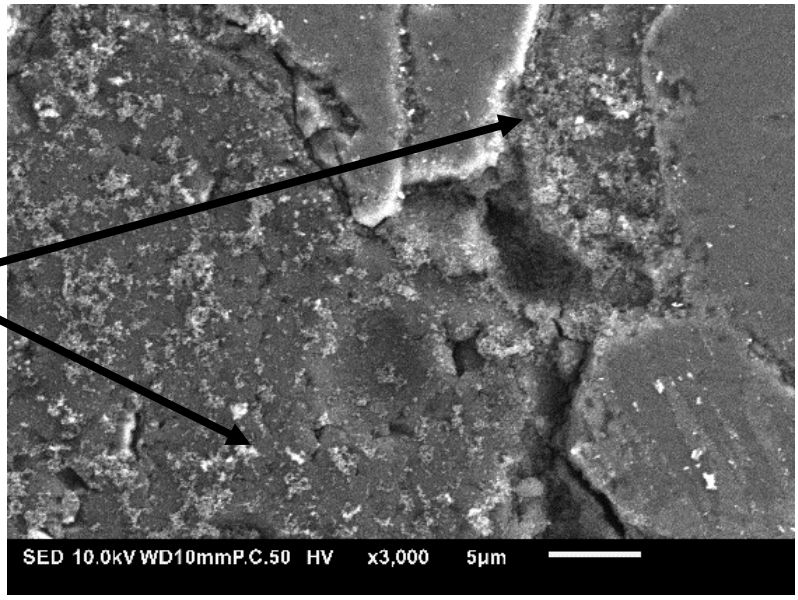
Des analyses microstructurales sont effectuées sur plusieurs pièces.

Tableau 19 : Microstructure et densité des pièces réalisées selon divers protocoles d'imprégnation

Frac Vol (%)	Protocole	Clichés MEB	Porosité (% par analyse d'image)
7,1	T°1200°C		11,7±2,6

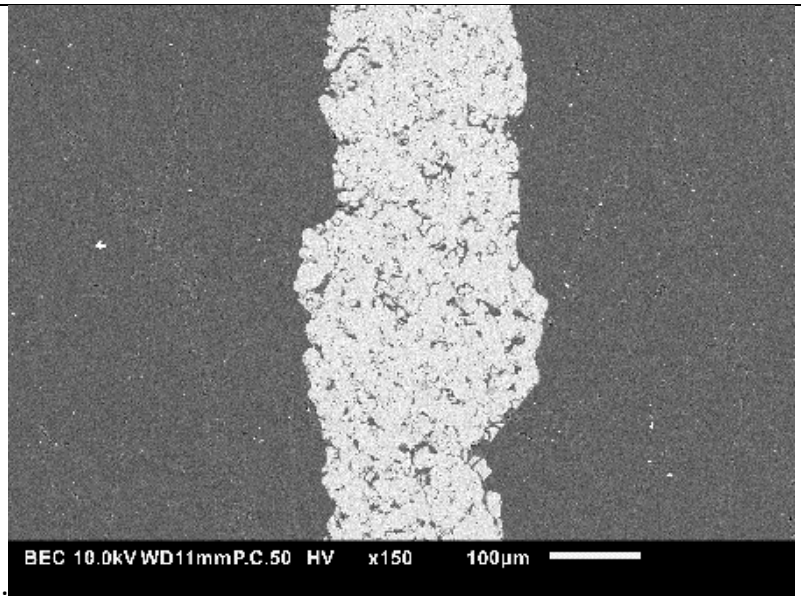


7,1 Séché



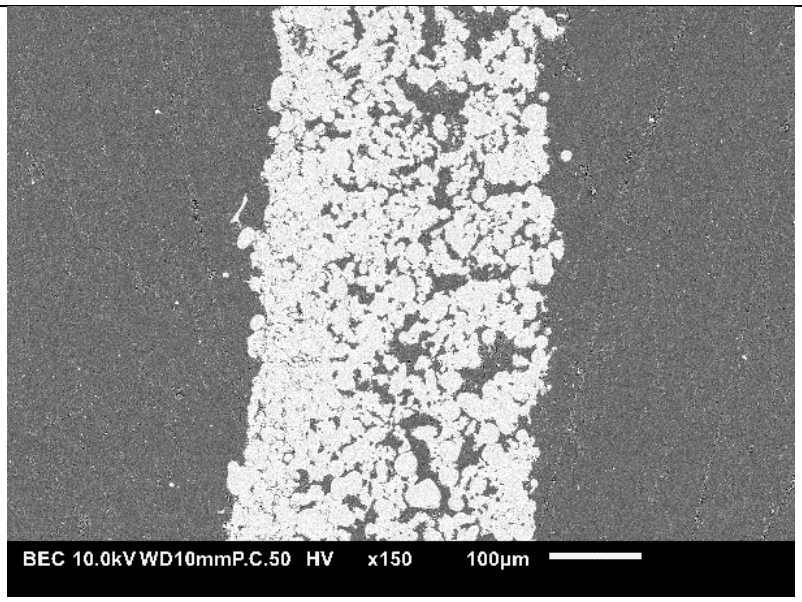
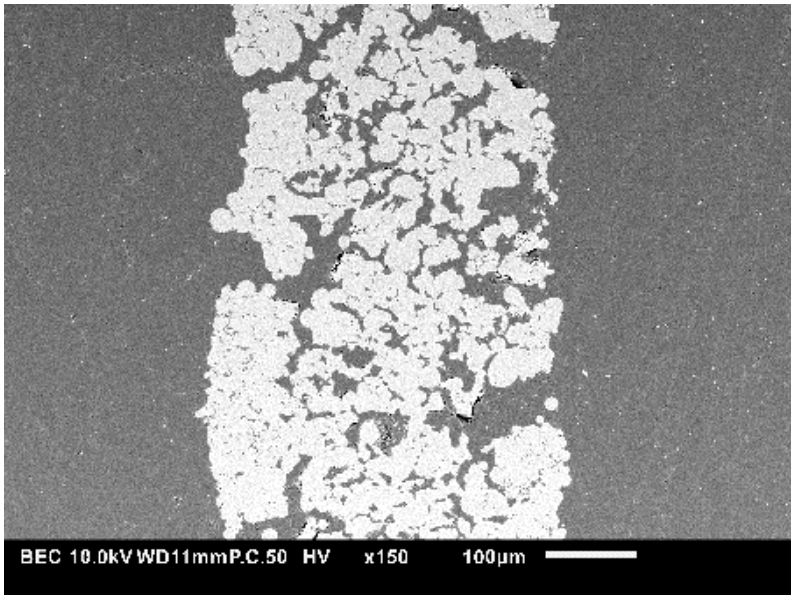
3,0±0,3

Imprégnation



10 T°1200°C

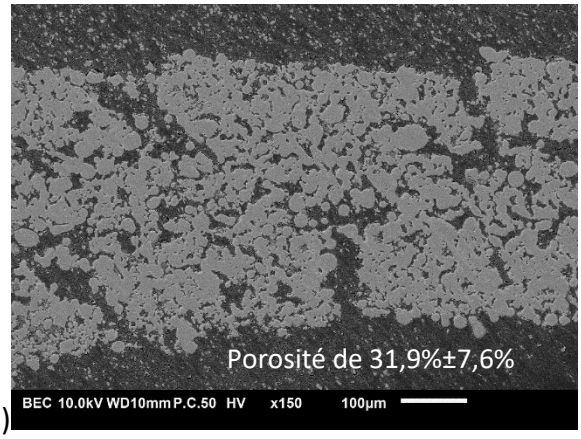
12,7±1,6

12,7	T°1200°C		25,6±1,6
15,7	T°1200°C		30,5±6,3

Malgré l'imprégnation et le traitement thermique, les microstructures sont encore relativement poreuses. Seules les pièces séchées ont une porosité réduite sans que cela se traduise nécessairement par de meilleures propriétés mécaniques. Il est possible de distinguer les zones imprégnées grâce à un contraste différent aux électrons rétrodiffusés (zones plus claires). Cette différence d'homogénéité dans la pièce peut expliquer les différences constatées dans les propriétés mécaniques, car le séchage ne consolide pas suffisamment la silice colloïdale. Comme le montre l'image zoomée aux électrons secondaires (grossissement x3000), il est possible de distinguer une agglomération de particules de silice dans la zone de

l'imprégnation. La silice colloïdale séchée à 150 °C réduit fortement la porosité, mais n'est pas suffisamment solide pour permettre une bonne tenue mécanique des pièces.

Ces analyses d'images, révèlent que les porosités obtenues sont plus faibles avec l'imprégnation par rapport aux porosités calculées à partir des clichés MEB de la résine 45%60µm/40nm de la partie I.2.4. Pour réellement montrer que la réduction de porosité des pièces liée à l'imprégnation et non au cycle thermique à 1200°C supplémentaires, une pièce ayant subi un double cycle thermique a été étudiée. Le résultat est présenté en comparaison avec une pièce ayant subi un seul cycle thermique dans la Figure 83. Ce sont des pièces issues de la même résine et elles ont les mêmes factions volumiques. Les porosités des deux pièces sont proches les unes de l'autres. Un double cycle thermique ne modifie pas ou très peu la porosité des pièces. La post-imprégnation est donc bien responsable de la réduction de porosité des pièces.

a) 

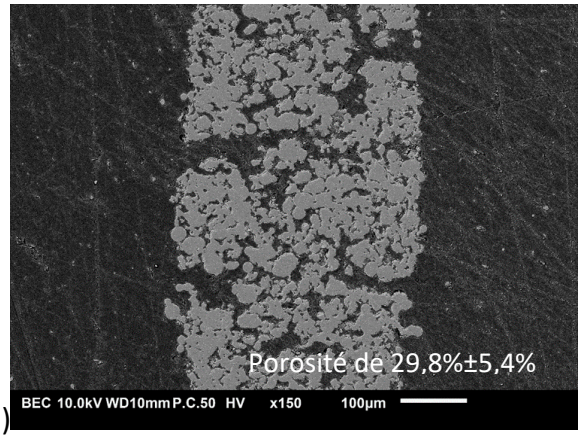
b) 

Figure 83 : Cliché MEB d'une pièce ayant subi un seul traitement thermique (a) et un double traitement thermique (b)

La différence de porosité entre les pièces non imprégnées et imprégnées permet d'expliquer en partie l'amélioration des propriétés mécaniques. Cependant, il est à noter que les microstructures des pièces aux fractions volumiques élevées, ayant des épaisseurs de parois plus élevées restent très poreuses (25-30%). Des modifications du protocole sont donc envisagées pour tenter d'améliorer les propriétés.

Deux voies d'améliorations sont testées. Dans un premier temps, la réalisation du post-traitement sous vide afin d'améliorer l'imprégnation des pièces par une meilleure infiltration.

La seconde voie est celle de la double imprégnation. De plus, ces améliorations n'étant pas concurrentes, il peut être envisagé de cumuler ces deux voies.

III.1.3.Amélioration du procédé d'imprégnation sur les microstructures des pièces céramiques

Tout d'abord une imprégnation au vide est réalisée sur une pièce choisie volontairement avec une faible imprégnation (pièce de 15,7% de fraction volumique). La pièce est ensuite traitée thermiquement à 1200°C de la même manière que dans la partie III.1.2. La pièce est ensuite étudiée par MEB, un cliché est présenté Figure 84.

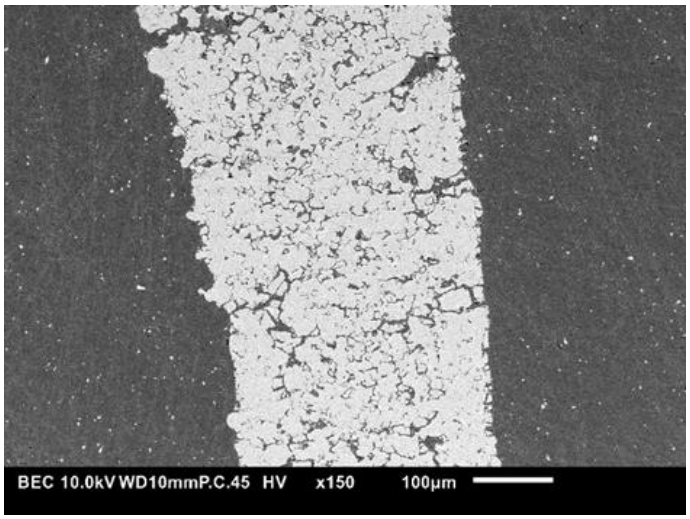


Figure 84 : Cliché MEB d'une pièce de 15,7% volumique imprégnée sous vide et traitée thermiquement à 1200°C

Cette microstructure est très nettement plus dense que la pièce seulement imprégnée à pression ambiante du Tableau 19. La porosité mesurée par analyse d'image sur 6 images est de 17,4%±3,1%. Cette valeur est presque deux fois plus faible que celle d'un trempage. Ainsi l'imprégnation sous vide est plus efficace par rapport à un simple trempage.

De nombreuses porosités ouvertes étant encore présentes, il est envisagé de réaliser une double imprégnation.

Pour cela une pièce ayant subi une double imprégnation sous vide et un double traitement thermique est présentée Figure 85.

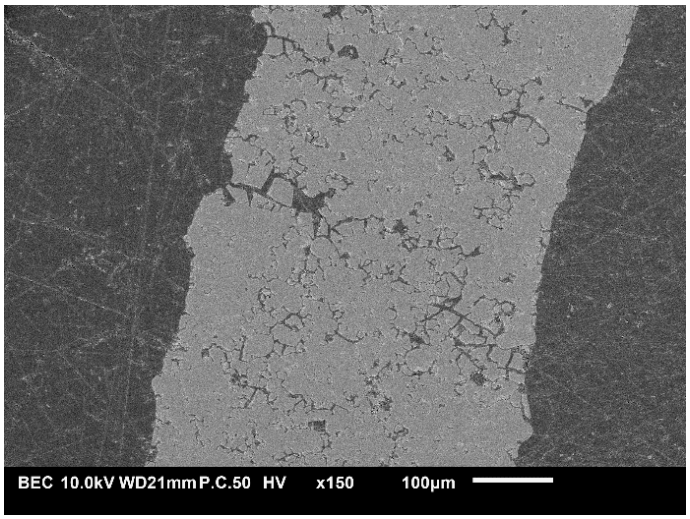


Figure 85 : Cliché MEB d'une pièce de 15,7% volumique imprégnée sous vide et traitée thermiquement à 1200°C deux fois

La porosité de cette pièce est encore inférieure à celle montrée précédemment dans la Figure 84. Par analyse d'image, la porosité mesurée est ici de 12,0%±5,3%. Ceci montre bien l'amélioration obtenue avec une double imprégnation. De plus, il est à noter que la taille de la pièce semble plus épaisse, cette impression n'est pas véritablement à prendre en compte sur ces photos, car elles ne sont pas situées au même endroit dans la pièce. De manière macroscopique, les pièces n'ont pas augmenté en taille.

Il semble possible d'envisager de faire d'autres imprégnations successives, cependant par choix, l'étude se contentera d'une analyse sur deux imprégnations, au-delà il est estimé que le procédé devient irréalisable économiquement parlant.

Une étude a également été menée en substituant la silice colloïdale par de la silice polymérique. Le résultat de cette étude est que la silice polymérique n'imprègne pas suffisamment les gros défauts des structures, ainsi seules les plus petites porosités sont comblées par la silice polymérique. Une opportunité serait d'associer la silice polymérique à de la silice colloïdale, mais cela n'a pas été réalisé au cours de ces travaux.

En conclusion, cette partie a permis d'établir une méthode efficace pour diminuer la porosité des pièces par imprégnation. Le choix de la solution colloïdale a pu être justifié. Une méthode de traitement thermique a été validée et enfin le nombre d'imprégnations sous vide a été déterminé.

III.2. Analyse d'un protocole optimisé sur les propriétés finales des pièces

Suite à la mise au point de ce protocole, il est maintenant possible d'élaborer des structures optimisées pour pouvoir caractériser les propriétés mécaniques finales par compression. Les résultats sont présentés dans la Figure 86 avec la compilation de tous les résultats exposés dans cette partie.

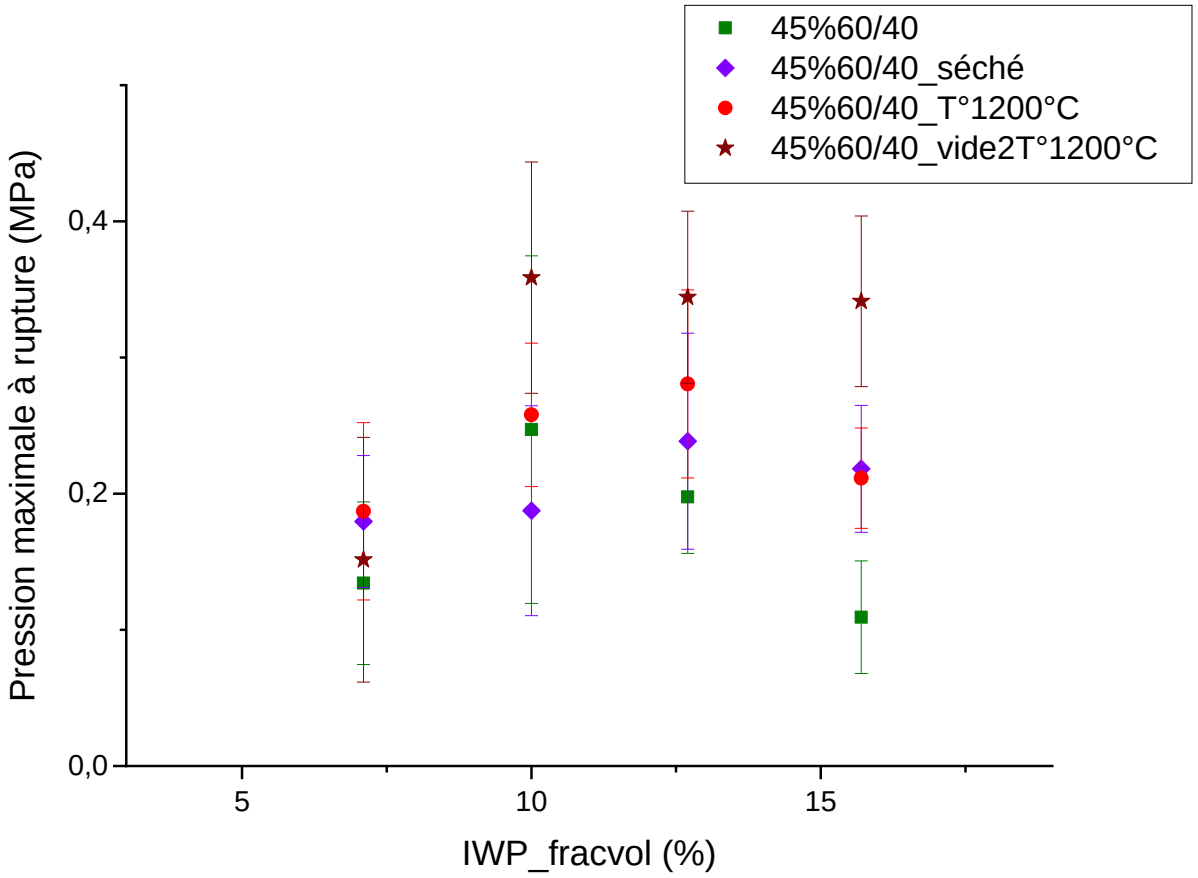
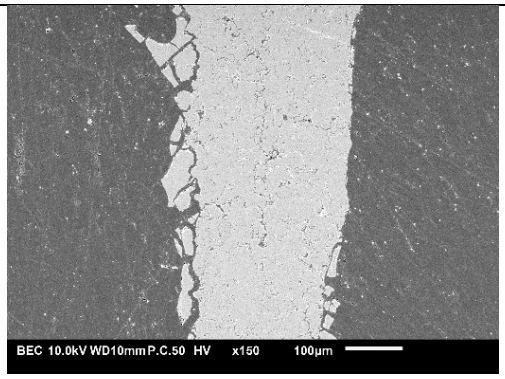
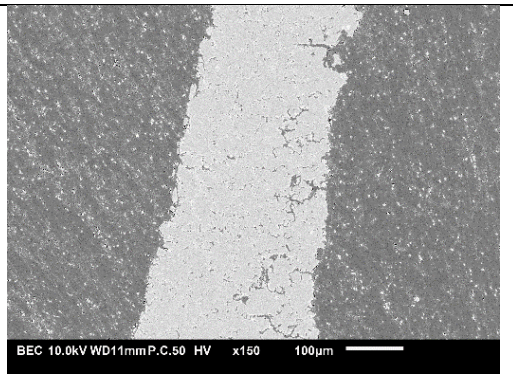
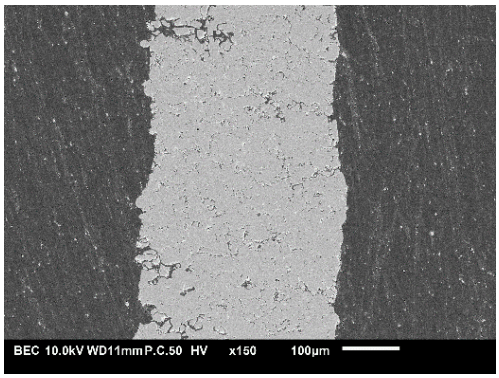
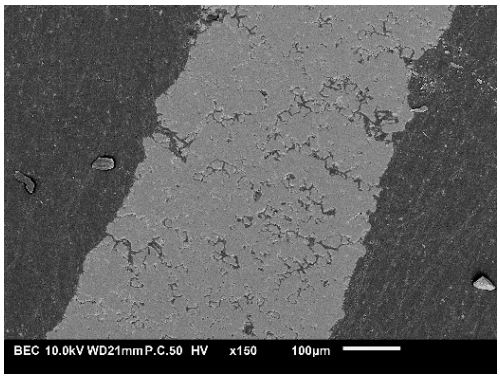


Figure 86 : Pression maximale à rupture pour toutes les pièces imprégnées

Ce résultat illustre l'intérêt de l'imprégnation pour augmenter les propriétés mécaniques des pièces céramiques. Le maximum de pression à rupture est égal à 0,36MPa ±0,08MPa pour une fraction volumique de 10%. Il confirme également le choix du protocole sur les propriétés mécaniques finales des pièces. À noter également que les propriétés mécaniques sont moins dépendantes de la fraction volumique grâce à l'imprégnation. Cette dernière semble avoir u effet de lissage, éventuellement en minimisant l'impact des micro défauts dans les structures. Cependant, les propriétés mécaniques obtenues expérimentalement ne suivent pas les résultats de la simulation qui prévoit une augmentation constante de la pression à rupture

avec la fraction volumique. Ceci peut s'expliquer par des défauts et des porosités toujours présentes dans les structures. Les micrographies sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Clichés MEB de pièces imprégnées sous vide et traitées thermiquement deux fois

Frac vol	Clichés	Frac vol	Clichés
7,1% **P_{max} = 0,15 MPa**	 Porosité : 5,8%±1,5%	**10%** **P_{max} = 0,36 MPa**	 Porosité : 6,9%±1,8%
12,7% **P_{max} = 0,34 MPa**	 Porosité : 12,6%±6,7%	**15,7%** **P_{max} = 0,34 MPa**	 Porosité : 13,8%±5,3%

Ces clichés permettent de distinguer l'existence de microfissures déjà observées précédemment. Le premier constat est que la post imprégnation sous vide associée à un double traitement thermique permet de réduire fortement la porosité des pièces, même si des microfissures subsistent. Il n'est pas possible d'établir un lien univoque entre porosité et propriété mécanique : des valeurs proches de pression maximale à rupture (0,34 MPa < P_{max}< 0,36MPa) sont obtenues avec des structures présentant des valeurs de porosité variables (entre 6,9 et 13,8%). Cependant l'épaisseur de paroi varie également dans ces structures (fraction volumique variable) et on peut supposer que l'augmentation d'épaisseur de paroi

compense l'effet défavorable d'augmentation de la porosité en maintenant une pression à rupture équivalente. La propriété mécanique (P_{max}) est donc la résultante de la valeur de porosité et de l'épaisseur de paroi.

IV. Propriétés thermiques des optimisations mécaniques

Les propriétés mécaniques de toutes ces améliorations sont bien étudiées et bien montrées. Il est voulu dans cette partie de montrer que ces améliorations des propriétés mécaniques dégradent peu les propriétés thermiques. Pour ce faire, trois types de pièces sont étudiés :

- Pièces issues de la résine 45%60µm/40nm
- Pièces issues de la résine 55%60µm/40nm_HMDS
- Pièces issues de la résine 55%60µm/40nm_HMDS et imprégné 2 fois sous vide et traitées thermiquement deux fois

Les pièces sont des structures IWP -80% d'une hauteur d'environ 15mm qui possèdent 2 mailles élémentaires dans l'épaisseur. Elles font 38 mm de côté (soit 5 mailles). Les résultats sont présentés et comparés avec les résultats du chapitre précédent dans le tableau suivant :

Tableau 21 : Propriétés thermiques obtenues par 'hot disk' des pièces IWP d'une fraction volumique de 10% à partir des procédés optimisés et comparaison avec la résine du chapitre

Réf.	Mesures thermiques à T° ambiant	Diffusivité thermique a ($mm^2.s^{-1}$)	Conductivité thermique λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Porosité (%)	P_{max} (MPa)
1	45%60µm/40nm	0,885±0,044	0,113±0,006	23,5	0,25
2	55%60µm/40nm_HMDS	0,841±0,042	0,108±0,005	15,6	0,39
3	55%60µm/40nm_HMDS_2Impré	1,024±0,051	0,181±0,009	-	-
4	40%70µm/30nm	0,688±0,034	0,095±0,005	-	0,18

Les conductivités thermiques sont bien influencées par les microstructures. La pièce ayant la conductivité thermique la moins bonne est la pièce ayant subi des imprégnations (comparaison entre réf. 2 et réf. 3). Ce résultat est cohérent avec la microstructure, les

porosités et les fissures sont comblées par l'imprégnation avec de la silice colloïdale. La valeur de conductivité thermique de 0,18 $W.m^{-1}.K^{-1}$ est très proche de la valeur de conductivité du bois de 0,16 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

La conductivité thermique des structures issue de la résine 45%60µm/40nm (réf. 1) est légèrement plus élevée par rapport à la résine 40%70µm/30nm (réf. 4). Ceci est cohérent avec l'optimisation réalisée dans ce chapitre, en effet augmenter le taux de charge et le taux de nano poudre permet de modifier la microstructure en réduisant la porosité, ce qui permet d'augmenter les propriétés mécaniques, mais de réduire le caractère isolant des structures. C'est donc toujours un compromis à trouver entre ces deux propriétés (mécanique versus thermique).

La valeur de conductivité thermique de la pièce issue de la résine 55%60µm/40_HMDS (réf. 2) devrait être plus élevée que la résine 45%60µm/40nm (réf. 1), car la porosité induite est plus faible et les propriétés mécaniques améliorées. Cependant, les fissurations plus présentes dans les pièces 55%60µm/40nm_HMDS et leur impact sur la conduction thermique peuvent expliquer cette différence.

V. Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'amélioration des propriétés mécaniques des structures. Dans un premier temps cette amélioration est obtenue par l'optimisation de la formulation de la résine avec la modification du taux de charge et du ratio de poudres micro/nanométrique. Une étude rhéologique a été réalisée pour déterminer l'influence du temps de mélange : selon le ratio micro/nano, le temps de mélange optimal varie. Mais malgré les améliorations apportées, le taux de porosité dans les pièces reste élevé et les propriétés mécaniques inférieures à 0,2MPa.

Dans l'objectif d'augmenter l'affinité entre la résine et la charge, un travail sur le traitement de surface des poudres a été mené. Le greffage de groupements méthyles en surface de la silice par un traitement en phase vapeur d'hexamethyldisilazane a permis de diminuer la viscosité des résines. En conséquence, leur taux de charge a pu être augmenté : le taux de charge optimal de poudre nanométrique a été porté de 25% à 30% et celui avec des poudres micro de 55 à 60% en masse. Finalement, pour un mélange bimodal micro/nano, le taux de charge a été porté à 55% et dans le même temps le ratio micro/nano à 60/40.

L’objectif de densifier totalement les parois des TPMS ne peut pas être atteint. Les changements de phase inhérents au traitement thermique de la silice limitent la température du cycle de frittage et la densification n’est donc pas totale. C’est pourquoi une voie de densification complémentaire a été testée lors d’essais de post-traitement des pièces après frittage. Il s’agit d’imprégner la porosité présente dans les parois des structures TPMS avec une solution colloïdale ou polymérique de silice. Dans le cas de la solution de silice colloïdale, les propriétés mécaniques sont significativement améliorées.

Les propriétés thermiques d’isolation thermiques sont bien influencées par le procédé de mise en forme. Cependant, même les pièces les moins performantes pour des isolants thermiques, obtenues avec des imprégnations de silice colloïdale, présentent des propriétés de conductivité thermique proches de celles d’isolants naturels donc tout à fait convenable pour être utilisées comme renforts mécaniques d’un isolant très haute température.

Dans l’objectif de la fabrication de TPMS denses « one step », nous avons testé la formulation de résines chargées avec une poudre de zircone stabilisée dans sa phase cubique par l’yttrium. C’est l’objet du chapitre 4 de ce manuscrit.

Chapitre 4 : Réalisation d'une pièce de zircone

Dans le chapitre précédent, il a été vu qu'il était possible d'améliorer les propriétés mécaniques d'une pièce TPMS imprimée à base de silice en ajustant les paramètres rhéologiques de la résine, ainsi qu'en travaillant sur différents post-traitement. Néanmoins, le matériau utilisé, la silice, présente des limitations puisqu'il est impossible d'obtenir un frittage idéal du fait de l'existence d'un changement de phase lors du traitement thermique. Il nous a paru intéressant d'étudier une autre composition céramique que la silice et notre choix s'est porté sur la zircone, à cause de son caractère plus réfractaire. Ce chapitre décrit donc la synthèse d'une résine photopolymérisable avec une charge céramique à base de zircone en vue de réaliser des pièces TPMS aux propriétés mécaniques améliorées. Pour guider notre choix, les propriétés physiques de quelques céramiques sont rappelées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Récapitulatif de quelques matériaux imprimables

Matériau	Module d'Young (GPa)	Masse volumique (g/cm^3)	Coeff. transfert thermique (W/m/K)	Indice de réfraction	Fabricant résine photopolymérisable
SiO_2	~70	2,2	~2	1,5	Lithoz, 3D ceram, Tethon 3D, admatec, DWS
Hydroxy-apatite	~100	3,8	~2	1,6	Lithoz, Admatec, 3D ceram
Al_2O_3	300-400	3,9	~35	1,7	Lithoz, Admatec, 3D ceram, Tethon 3D
Si_3N_4	~300	3,2	~28	2,0	Lithoz
ZrO_2	~200	5,9	~2	2,2	Lithoz, Tethon 3D

Par rapport à l'objectif de cette thèse qui est d'élaborer des renforts isolants thermiques, la zircone semble être un bon candidat : elle possède un coefficient de transfert thermique faible

et de bonnes propriétés mécaniques. Cependant l'indice de réfraction de la zircone est différent de celui de la résine (~1,2), ce qui peut entraîner une difficulté dans l'interaction laser/matière et donc l'efficacité de polymérisation. Des défauts de précision et d'impression sont susceptibles d'apparaître avec l'imprimante utilisée pour ce travail.

L'étude de la synthèse d'une résine à base de zircone, inclue un travail sur l'état de dispersion de la poudre dans la résine acrylate habituelle et sur l'efficacité de polymérisation du mélange.

I. Détermination du matériau

Les poudres de zircone sélectionnées sont les références Tosoh 3YSZ stabilisées à 3% molaire d'yttrium et 8 YSZ stabilisée sous sa forme cubique avec 8% Y_2O_3. [138].

I.1. Étude du choix d'une zircone stabilisée

L'analyse dilatométrique des poudres Tosoh est effectuée sur des pastilles de 8mm de diamètre pressées à 250 MPa. Les deux pastilles ont subi le même cycle thermique jusqu'à 1400°C, les courbes dilatométriques sont présentées dans la Figure 87.

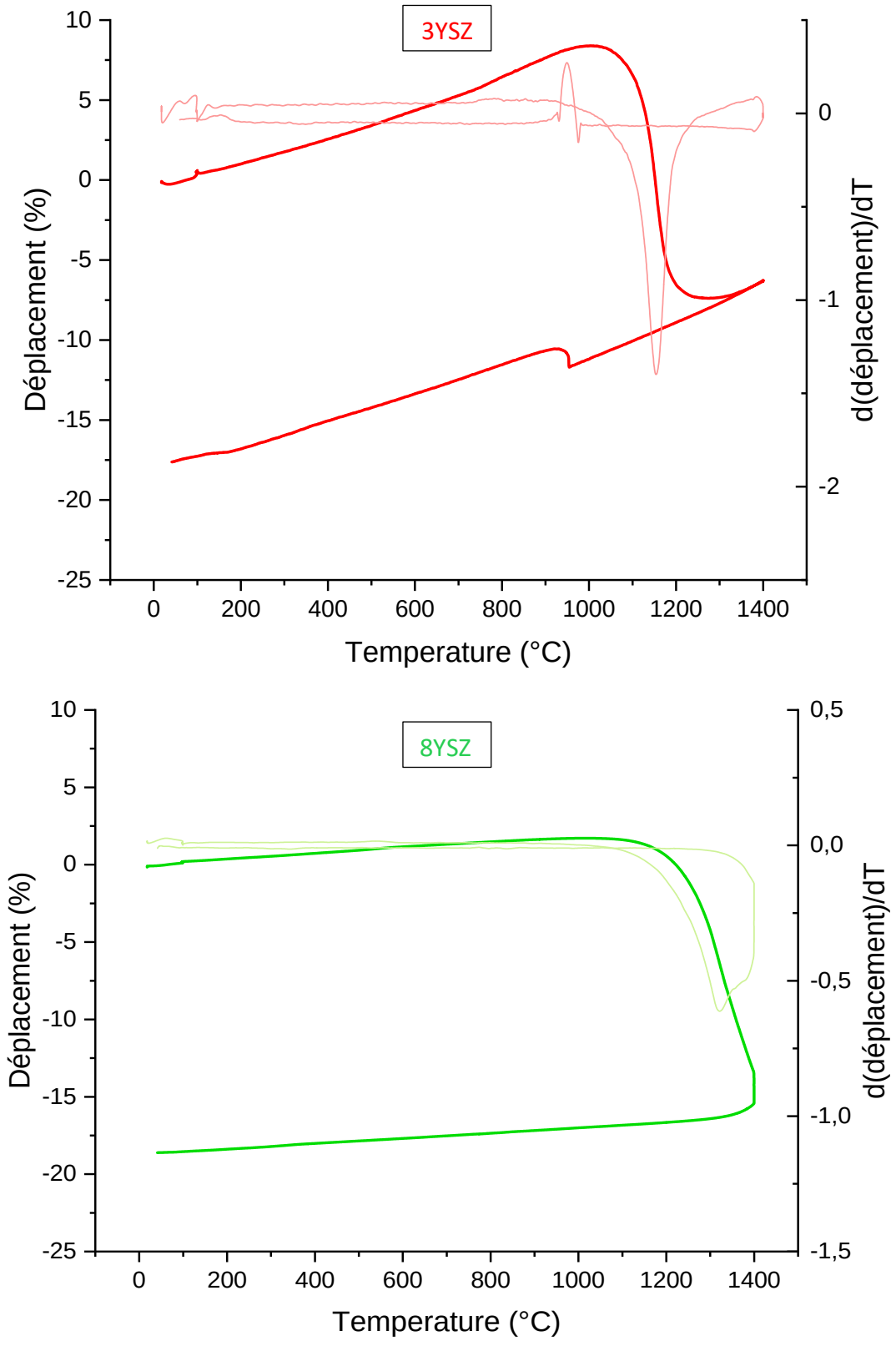


Figure 87 : Courbes dilatométriques de deux poudres de zircone yttriée (réf. 3YSZ et 8YSZ)

Ces résultats montrent deux comportements différents. La poudre 3YSZ se dilate jusqu'à 1000°C avant un important retrait de frittage supérieur à 15%. La fin du frittage se situe un

peu avant 1300°C. Pendant le refroidissement, on observe à 950°C un changement brusque du déplacement correspondant à une expansion volumique de la pièce, caractéristique d'un changement de phase cristallographique. Ce changement de phase est la transformation de la phase quadratique en monoclinique. Notons que ce changement de phase n'est pas observé dans la phase de montée en température ce qui signifie, selon l'hypothèse la plus probable, que la zircone 3YSZ était déjà dans sa phase quadratique avant le traitement thermique : la très faible granulométrie des poudres induit des tensions de surface suffisantes pour contraindre le matériau dans sa phase quadratique ou alors le mode de préparation des poudres qui en est à l'origine de la phase quadratique.

En ce qui concerne la poudre 8YSZ, la dilatation se prolonge jusqu'à environ 1000°C puis un retrait important apparaît. Cela correspond là aussi au frittage de la poudre. Contrairement à la poudre 3YSZ, on n'atteint pas totalement la fin de frittage avant la température maximale du traitement thermique. Et pendant le refroidissement, on n'observe pas de saut de déplacement. La phase présente, la cubique, est parfaitement stable sur le domaine de température et les changements de phase ne seront pas à l'origine de défauts lors du traitement thermique des pièces. Le choix le plus pertinent semble donc se porter sur la poudre 8YSZ malgré une température de frittage un peu plus élevée, celle-ci ne présentera pas de défauts liés aux changements de phase.

I.2. Étude des poudres céramiques

I.2.1. Étude granulométrique et morphologie de la poudre 8YSZ

La poudre est mise en suspension dans un mélange d'eau et d'esters phosphoriques utilisés comme dispersant. Les résultats de la répartition granulométrique sont présentés Figure 88. Ces résultats montrent une répartition multimodale de la poudre de zircone. Le diamètre médian de cette poudre est de 342nm, avec trois populations centrées respectivement autour de 170 nm (majoritaire en nombre), 500 nm et 5 microns.

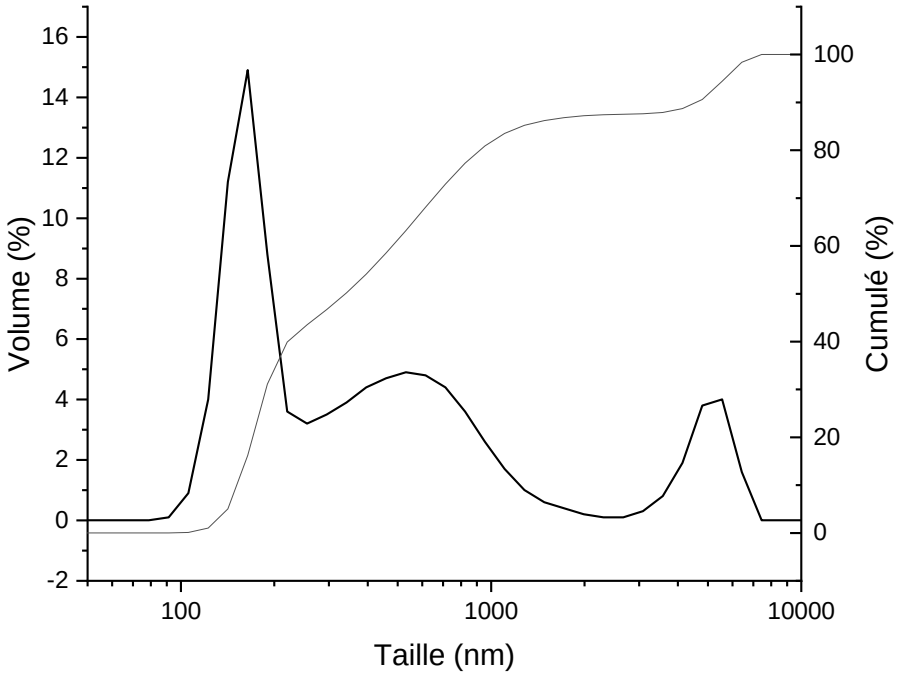


Figure 88 : Distribution granulométrique de la poudre de zircone Tosoh 8YSZ

Des images réalisées lors de l'observation au MEB de cette poudre sont présentées en Figure 89. La taille moyenne déterminée par analyse d'image est de 180 nm.

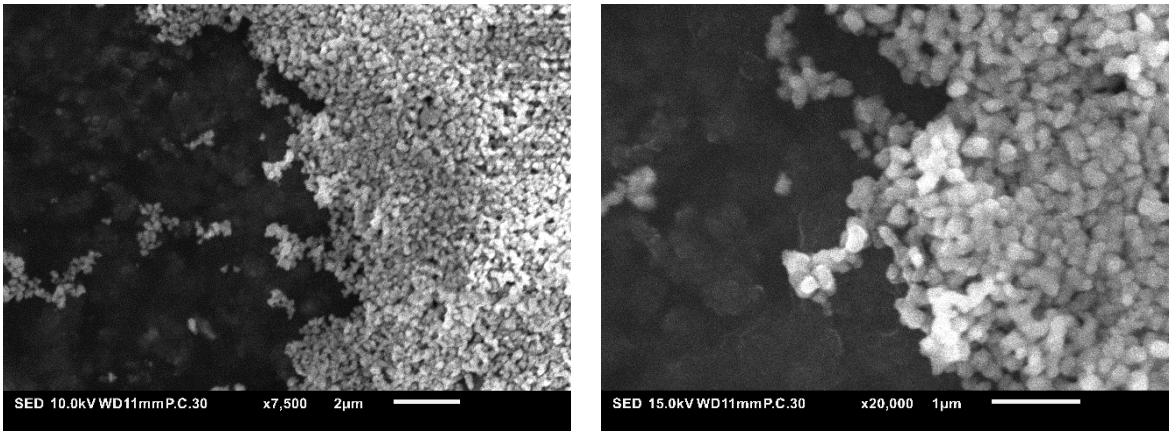


Figure 89 : Clichés MEB de la poudre de zircone 8YSZ

I.2.2. Analyse complémentaire des poudres

La surface spécifique de la poudre est mesurée par adsorption d'azote et application de la méthode BET. La valeur mesurée est de 6,37 m^2/g ± 0,03 m^2/g. La valeur indiquée par le fournisseur est de 7 m^2/g ± 2 m^2/g. La valeur mesurée est donc comparable à celle du

fournisseur. Le diamètre moyen des particules supposées sphériques calculé à partir des mesures de BET est de 163 nm, ce qui est cohérent avec les mesures réalisées précédemment (1ère population). La poudre caractérisée peut maintenant être formulée dans la résine photopolymérisable décrite au chapitre 2.

II. Formulation d'une résine de zircone

L'objectif de cette partie est de réaliser une résine photopolymérisable à base de zircone avec un taux de charge optimisé et communément présent dans la littérature, autour des 80% massique. La base acrylate réactive de la résine a été optimisée lors des travaux précédents. Ainsi seuls le dispersant, le taux de photoinitiateur et le photoabsorbeur seront étudiés dans cette partie.

II.1. Étude sur le dispersant

II.1.1. Détermination d'un dispersant adapté à la poudre de zircone et à son utilisation

Le dispersant est un composé essentiel pour stabiliser correctement une résine chargée de poudre afin d'éviter la sédimentation de la poudre durant l'impression. Dans le cas de la zircone, c'est d'autant plus vrai que la masse volumique de la poudre, 6,02 g/m^3 pour 8YSZ, est très élevée par rapport à celle de la résine : les particules sédimentent facilement dans le fond du bac d'impression en obstruant le passage laser. L'objectif est donc de parfaitement stabiliser les particules de zircone dans la résine photopolymérisable. Plusieurs dispersants ont été étudiés lors de ces essais :

- Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate : c'est le dispersant utilisé dans les parties précédentes.
- 2 carboxyethyl acrylate : c'est un composé utilisé dans les travaux de Despond et al [43], [139] pour la formulation d'une résine photopolymérisable à base de zircone dans le cas d'une impression avec le procédé à deux photons.
- l'Acide oléique : c'est un dispersant couramment utilisé lors de la formulation de résine photopolymérisable céramique [46], [140]–[142].

- Le disperbyk 111 : c'est un dispersant utilisé dans les travaux de Song et al. pour formuler une résine très chargée et hautement visqueuse [75].

Pour sélectionner le dispersant le mieux adapté à la résine acrylate, des tests de sédimentation sont effectués. Quatre résines acrylates chargées à 10% massique avec 2% massique de dispersant par rapport à la poudre sont préparées. Les résines sont mises dans des tubes à essai et l'évolution de la sédimentation est observée au cours du temps. La Figure 90 présente l'évolution de la sédimentation sur sept jours.

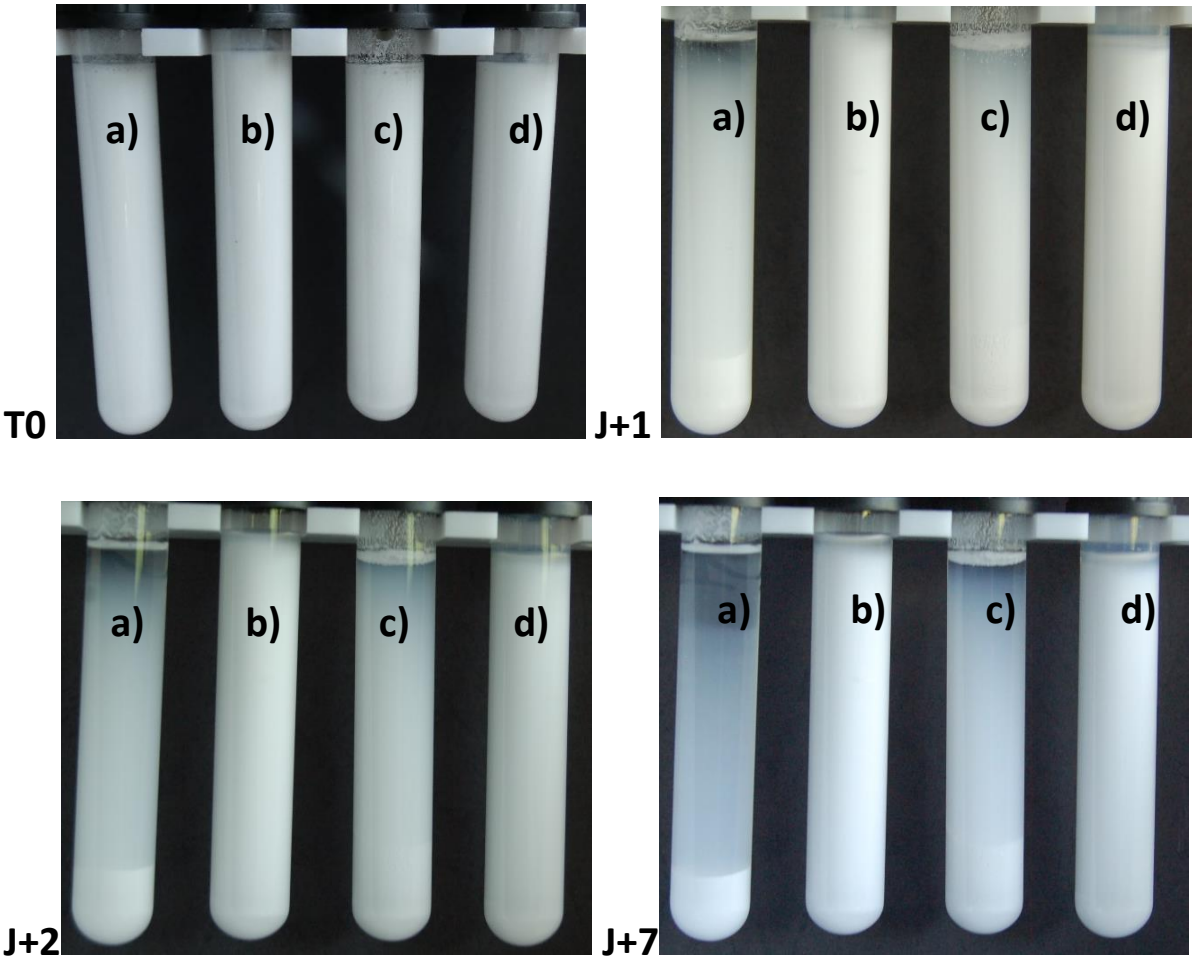


Figure 90 : Évolution de la sédimentation au cours du temps pour plusieurs résines formulées à l'aide de différents dispersants : Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate (a) ; carboxyethyl acrylate (b) ; acide oléique (c) ; disberbyk 111 (d)

Ces tests de sédimentation révèlent une sédimentation rapide pour la zircone dispersée à l'aide du Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate. Un début de sédimentation est également

observé après un jour de mise en suspension de la zircone dispersée à l'aide de l'acide oléique. Les deux dispersants carboxyethyl acrylate et disperbyk 111 offrent la meilleure stabilité.

L'efficacité du dispersant est aussi déterminée avec des essais rhéologiques. Les courbes de viscosité pour des résines chargées à 50% massique avec 2% massique de dispersant par rapport à la quantité de poudre sont tracées Figure 91.

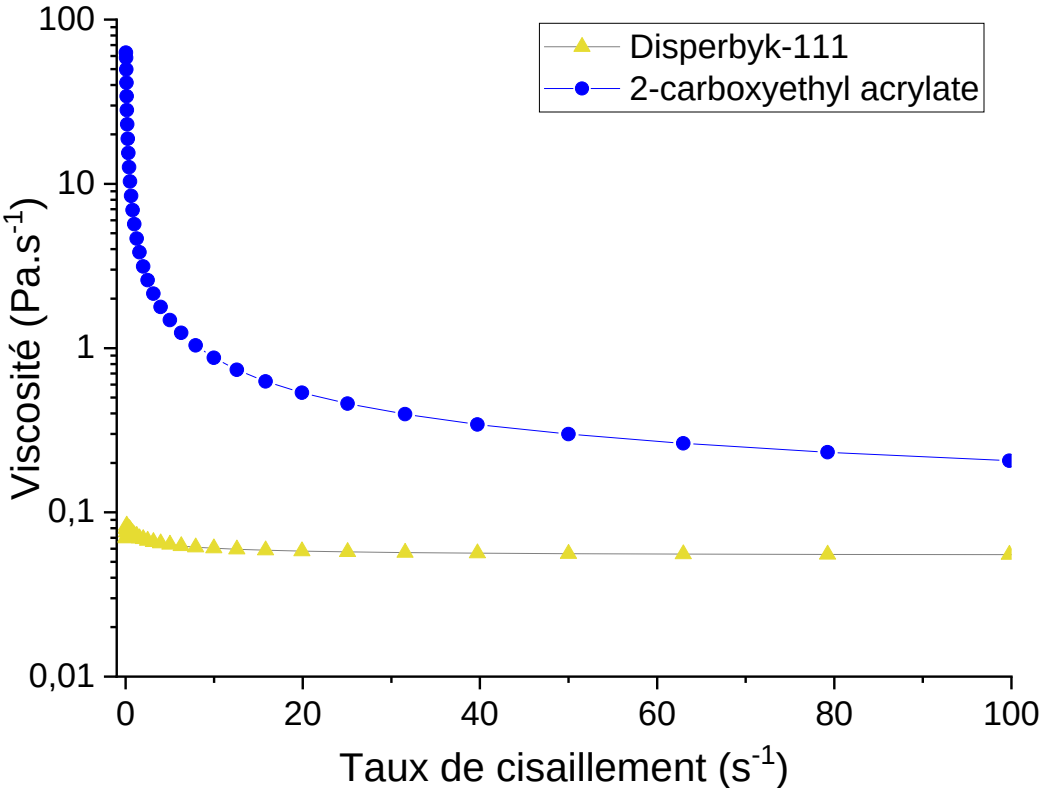


Figure 91 : Courbes de viscosité pour des résines chargées à 50% massique pour deux dispersants différents

Un écart de viscosité important entre ces deux résines est observé. La faible viscosité de la résine avec le Disperbyk-111 laisse penser que le taux de charge peut encore être augmenté. C'est donc le dispersant retenu pour la suite de l'étude.

II.1.2. Optimisation du taux de dispersant

L'objectif est de trouver le minimum de viscosité des résines en fonction du taux de dispersant. Les résines, chargées à 50% massique, sont formulées selon le protocole défini dans les chapitres précédents pour les études rhéologiques, c'est-à-dire qu'elles ne contiennent ni photoinitiateur ni photoabsorbant pour que la photopolymérisation sous lumière naturelle

n'impacte pas les propriétés rhéologiques pendant les mesures. Le temps de mélange est de 1 jour maximum pour toutes les résines réalisées dans ce chapitre. Les courbes de viscosité sont représentées Figure 92.

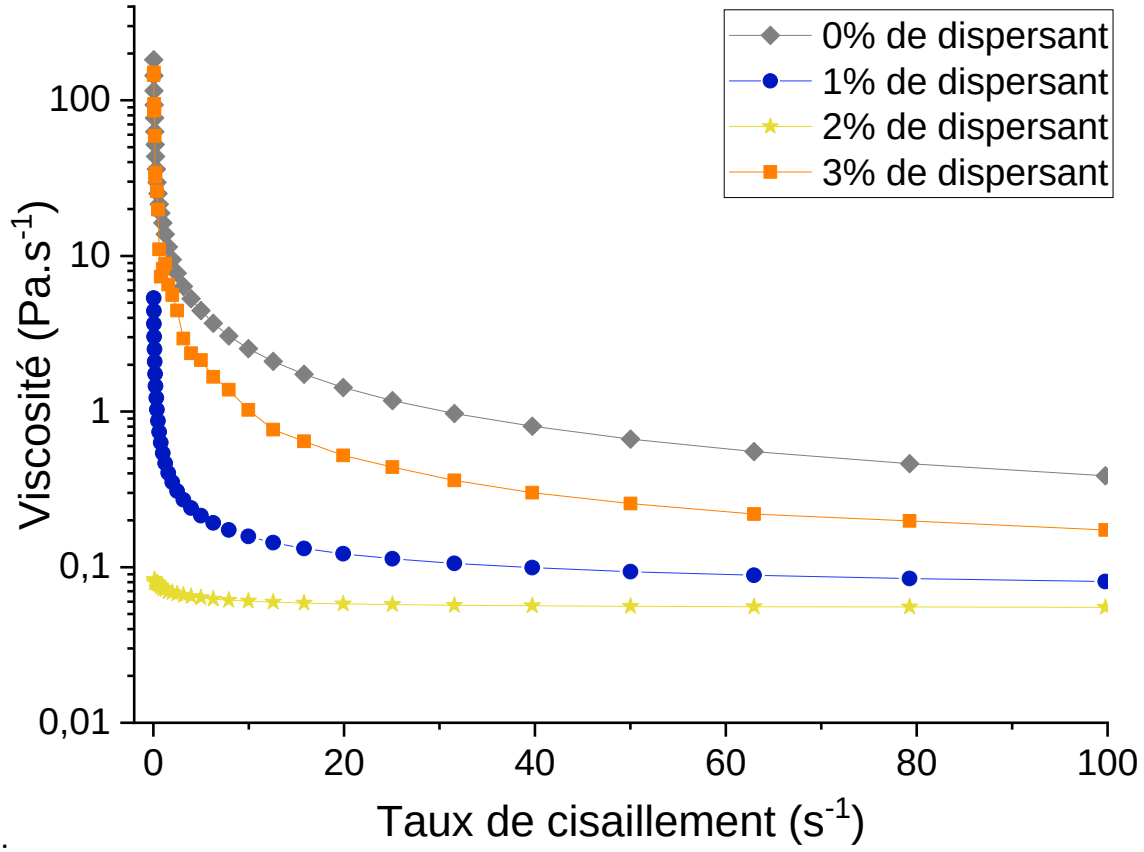


Figure 92 : Courbe de viscosité pour différentes résines avec plusieurs taux de dispersant par rapport à la poudre

L'effet de la quantité de dispersant est clairement mis en évidence. La viscosité est minimale en tous points du domaine de taux de cisaillement balayé, lorsque le taux est de 2% massique. Avec un taux inférieur ou supérieur à 2% massique, les viscosités mesurées sont toutes plus élevées. La concentration de 2% est l'optimum retenu.

II.2. Étude rhéologique des résines de zircone

Des résines à plusieurs taux de charge en zircone sont formulées pour étudier leurs propriétés rhéologiques et déterminer si elles sont compatibles de l'impression 3D SLA bottom-up. Les courbes de viscosité sont tracées Figure 93 pour 3 résines réalisées à trois taux de charge différents (50%, 60% et 80% massique).

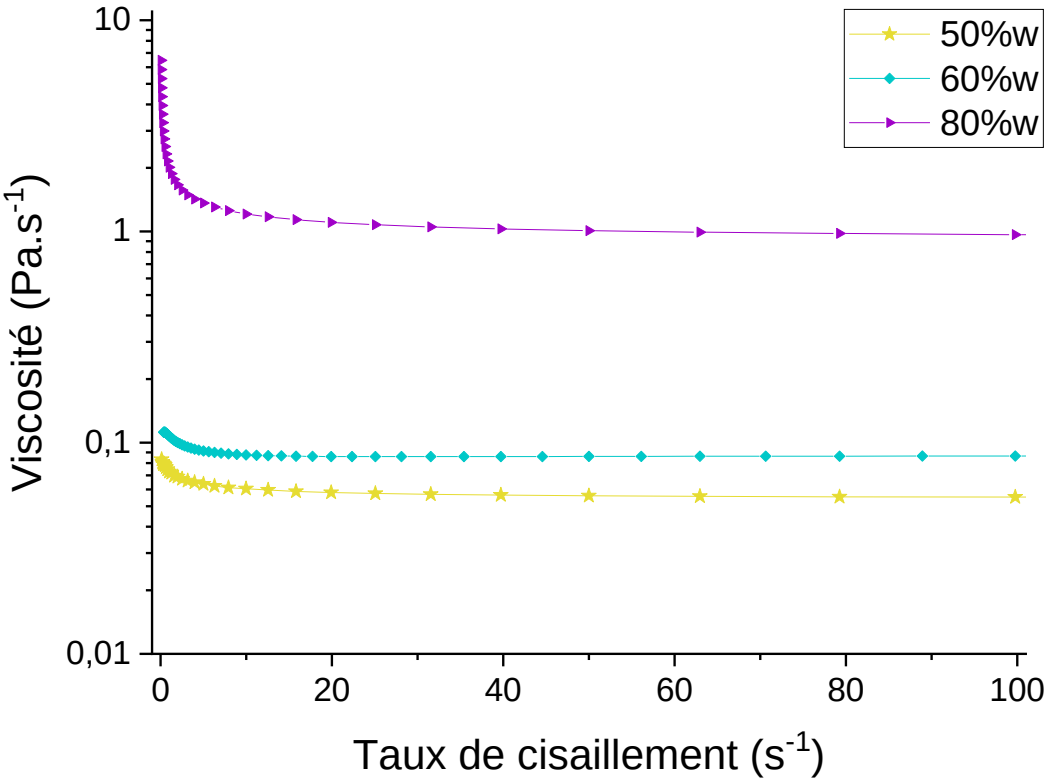


Figure 93 : Courbes de viscosité pour plusieurs résines à différent taux de charge

Ces résultats montrent bien que plus la résine est chargée, plus la viscosité est élevée. Des courbes d'écoulement sont tracées pour appliquer le modèle d'Hershel-Bulkley. Les paramètres rhéologiques issus de ce modèle sont affichés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Paramètres du modèle d'Hershel-Bulkley et viscosité pour différentes résines de zircone

Taux de charge zircone (massique)	Contrainte Seuil σ_0 (Pa)	Consistance K (Pa.s^{-n})	Indice rhéologique n	Viscosité à 5 s^{-1}
50%	0,01	0,06	0,97	0,06
60%	0,03	0,08	1,01	0,09
80%	0,52	1,38	0,92	1,36

Ces résultats sont complétés de mesures rhéologiques viscoélastiques. Les courbes en balayage à une fréquence de 1Hz sont présentées Figure 94.

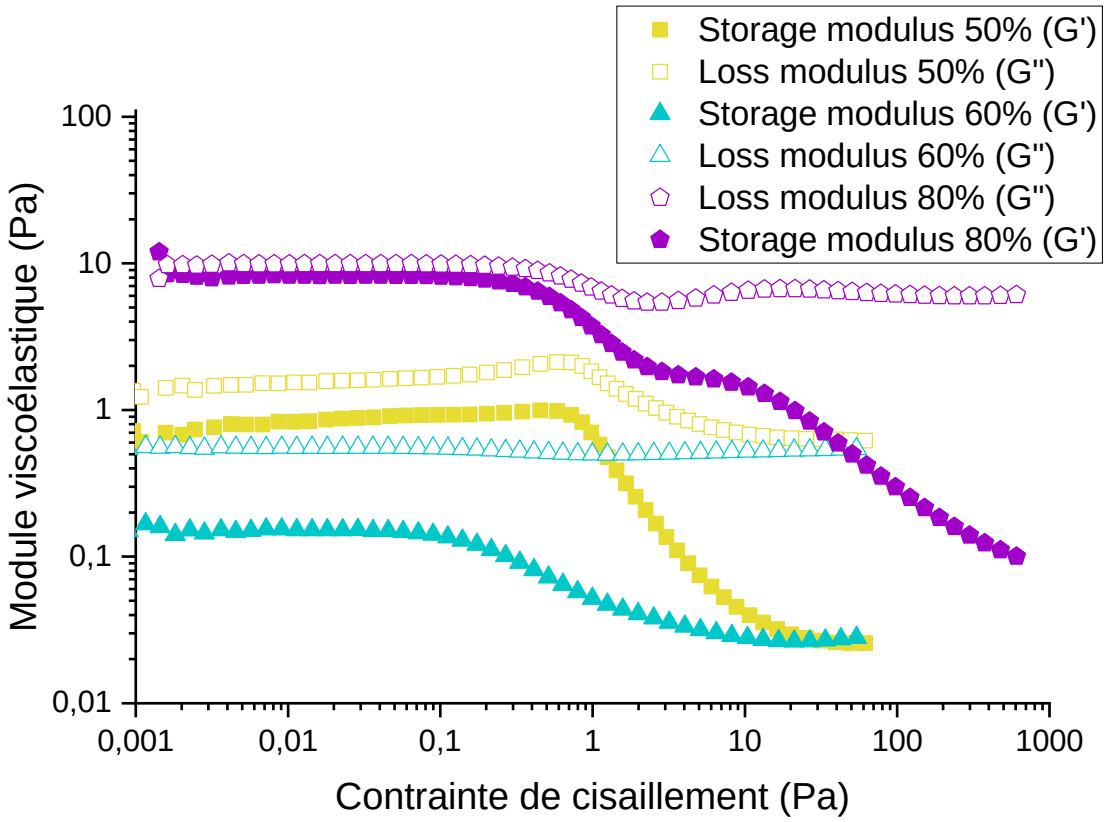


Figure 94 : Mesure viscoélastique en balayage en amplitude de plusieurs résines de zircone

À partir de ces courbes viscoélastiques, on observe que les modules G'' ont des valeurs toujours supérieures aux modules G' : les résines ont le comportement d'un liquide viscoélastique. Il n'est donc pas possible de déterminer un point d'écoulement. En revanche, on peut déterminer la limite élastique correspondant à la contrainte de cisaillement où les modules commencent à diminuer. Les valeurs reportées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Données viscoélastiques des résines de zircone

Taux de charge zircone (massique)	Si G''> G'	Limite élastique (Pa)
50%	Oui	0,63
60%	Oui	0,10
80%	Oui	0,21

Les grandeurs viscoélastiques ne sont pas totalement cohérentes par rapport aux taux de charge. Intuitivement, on s'attend à ce que la limite élastique augmente avec le taux de charge. La résine chargée à 50% massique, présente un comportement atypique avec une limite élastique plus élevée que les deux autres résines. Cependant, ces valeurs sont relativement proches les unes des autres.

Tous ces résultats rhéologiques permettent de conclure que toutes ces résines ont des propriétés rhéologiques compatibles avec une impression. La résine chargée à 80% possède les propriétés rhéologiques les moins adaptées, mais la limite élastique (0,21 Pa) est très proche de la résine à forte viscosité chargée en silice du chapitre 3 (50%70/30) pour laquelle on avait 0,18 MPa. De plus, la contrainte seuil et la viscosité de cette résine à 80% sont moins élevées que celles de la résine silice 50%70µm/30nm. Ce qui augure d'un comportement adapté à la stéréolithographie

II.3. Optimisation de la formulation de résines photopolymérisables

Dans un premier temps, une résine seulement chargée à 60% massique est imprimée afin d'étudier son comportement lors des impressions. Pour définir les paramètres d'impressions, une courbe de pénétration du faisceau laser est tracée en Figure 95 de la même manière que dans le chapitre 2. La distance de passage du laser est de 20µm. Cette distance sera celle utilisée pour toutes les courbes de mesure de profondeur de polymérisation.

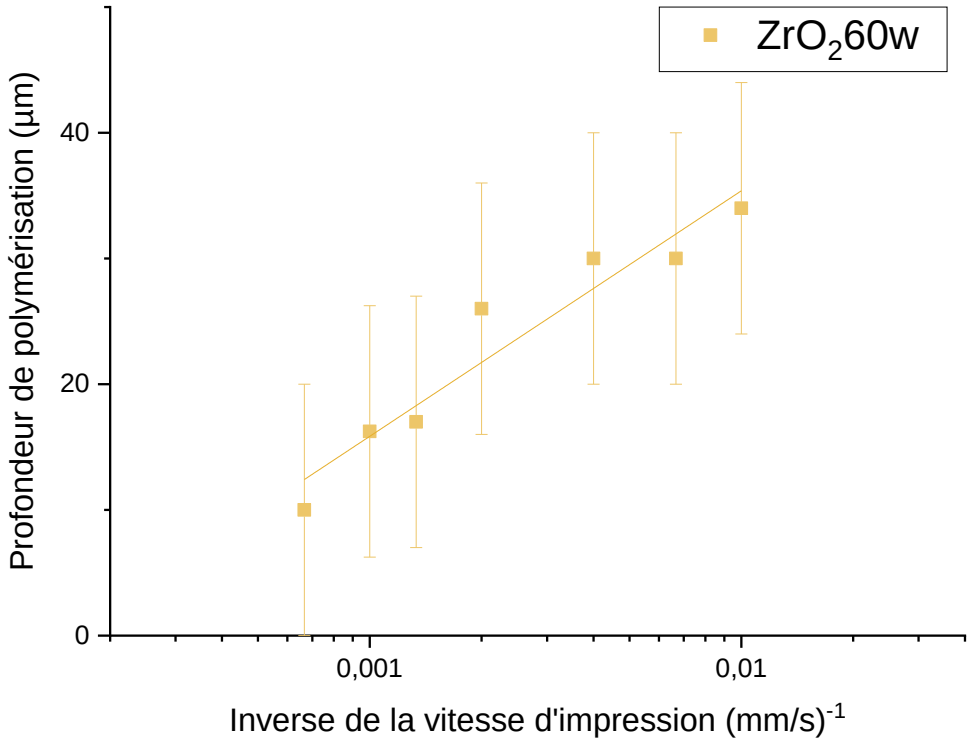


Figure 95 : Profondeur de polymérisation en fonction de l'inverse de la polymérisation d'une résine de zircone chargée à 60% massique

Dans l'impression 3D SLA bottom-up l'épaisseur de couche est définie par le pas de déplacement du plateau sous lequel la pièce se construit couche par couche.

L'épaisseur visée pour la construction des pièces est 50µm, mais d'après ces résultats, elle ne peut pas être atteinte, car les profondeurs de polymérisation mesurées sont inférieures sur tout le domaine de vitesse balayé lors des essais.

À partir de cette courbe, on peut déterminer une relation caractéristique inspirée des lois de Jacobs [63] :

$$C_d = A * \ln\left(\frac{1}{v_l}\right) + C$$

Équation 16

Avec C_d la profondeur de polymérisation, v_l la vitesse du laser, et A et C les paramètres de la loi. Le tableau suivant rassemble les paramètres de cette relation pour ces résines chargées :

Tableau 25 : Paramètres de relation des courbes de profondeur de polymérisation en fonction de la vitesse du laser

Résine	Paramètre 'A'	Paramètre 'C'	R^2
60%	8,5	74,4	0,92

On déduit de cette loi que la vitesse du laser doit être inférieure à 18mm/s pour avoir une profondeur de polymérisation de 50 µm. Cependant, lors de la réalisation des pièces monocouches, on observe un phénomène d'excroissance de polymérisation (overgrowth) pour des vitesses de laser inférieures à 100mm/s (soit à partir d'une valeur de 0,01 $(mm/s)^{-1}$ sur la Figure 95). Ce phénomène est de plus en plus marqué à mesure que la vitesse décroît. Il est illustré dans la Figure 96. On peut aussi calculer la vitesse minimale pour démarrer la polymérisation (i.e. $C_d = 0$). Cette vitesse est de 6330 mm/s.

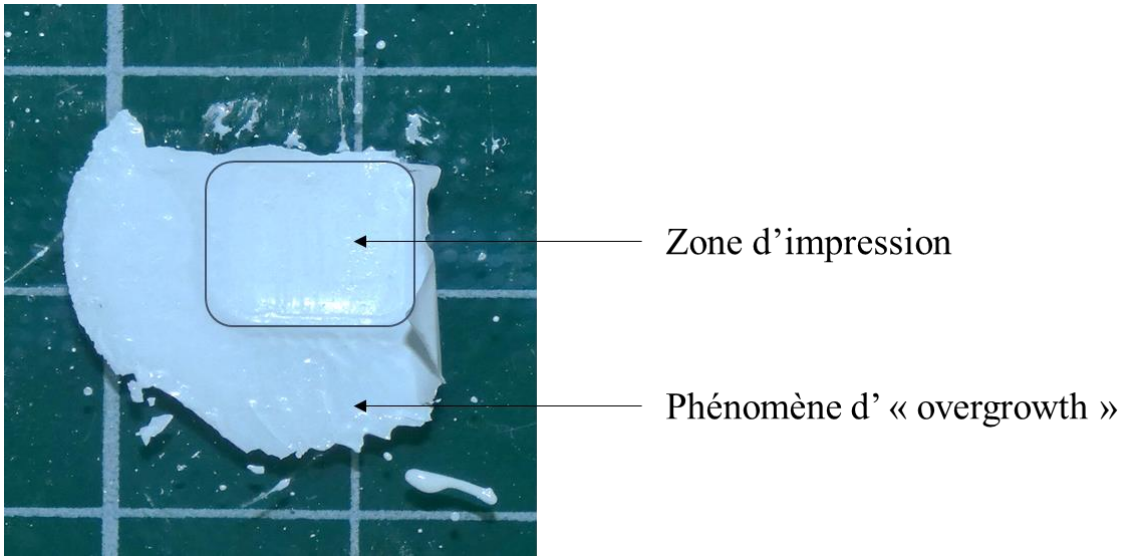


Figure 96 : Illustration du phénomène d'excroissance de polymérisation pour de faibles vitesses de laser (inférieures à 100mm/s pour la résine zircone chargée à 60%massique)

Réaliser une pièce sans défauts (délamination, excroissance…) à l'aide de cette formulation semble donc difficile. De nouvelles formulations sont étudiées pour améliorer la profondeur de polymérisation et améliorer l'adhésion entre couches successives.

II.3.1. Étude de l'ajout d'un photoabsorbeur

La première idée pour améliorer la composition de la résine est d'étudier l'impact du photoabsorbeur (Sudan I) sur les profondeurs de polymérisation. Des études ont montré que le photoabsorbant réduit la profondeur de polymérisation [75]. Nous souhaitons vérifier cette observation sur notre formulation. Une résine chargée à 60% massique sans le photoabsorbeur est formulée à titre comparatif. Les courbes de la profondeur de polymérisation de cette résine et de celle avec photoabsorbeur sont tracées Figure 97.

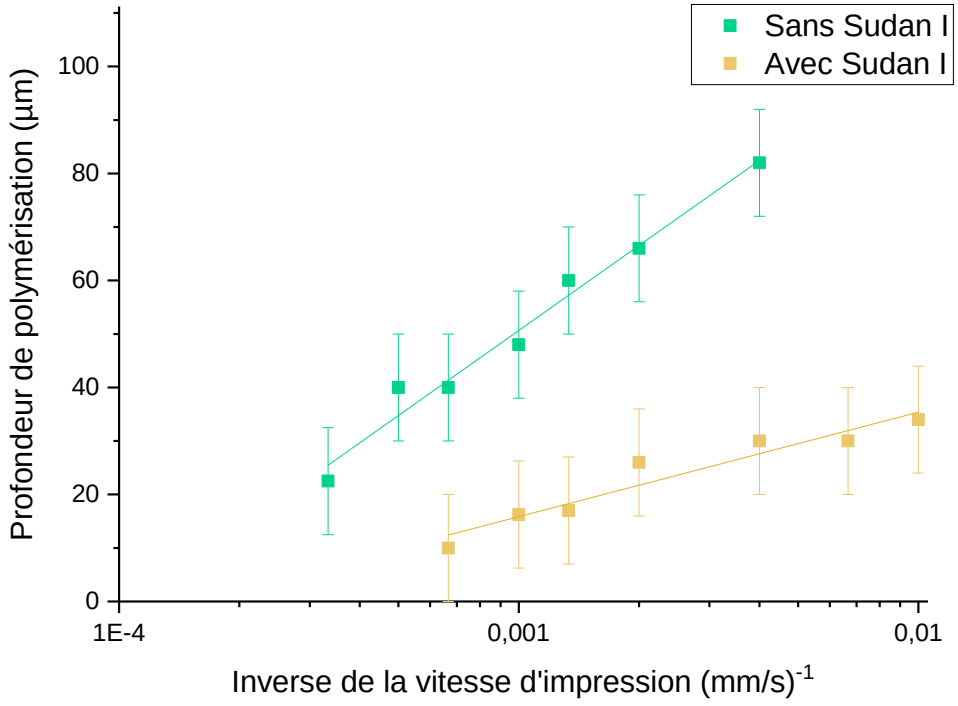


Figure 97 : Profondeur de polymérisation en fonction de l'inverse de la polymérisation pour deux résines chargées à 60% massique avec la présence ou non de photoabsorbant

Ces résultats montrent également que le photoabsorbeur impacte la profondeur de polymérisation. La plus grande profondeur de polymérisation est obtenue avec la résine sans photoabsorbeur (sans Sudan I). La vitesse du laser est ajustable (~ 1000 mm/s) pour une épaisseur de couches de 50µm sans observer de phénomènes d'excroissance de polymérisation (overgrowth). Cette profondeur de polymérisation plus importante facilite l'adhésion entre les couches.

En conclusion, la résine optimisée ne doit pas contenir de photoabsorbeur.

II.3.2. Étude du taux de photoinitiateur

La seconde idée est d'ajuster le taux de photoinitiateur de la formulation.

Deux résines chargées à 60% massique sont formulées sans photoabsorbeur. Le taux de photoinitiateur est fixé à 1 et à 2 % massique par rapport à la résine organique. Cette variation de photoinitiateur influence la proportion d'acrylate dans la formulation. Les résultats des profondeurs de polymérisation sont reportés sur la Figure 98.

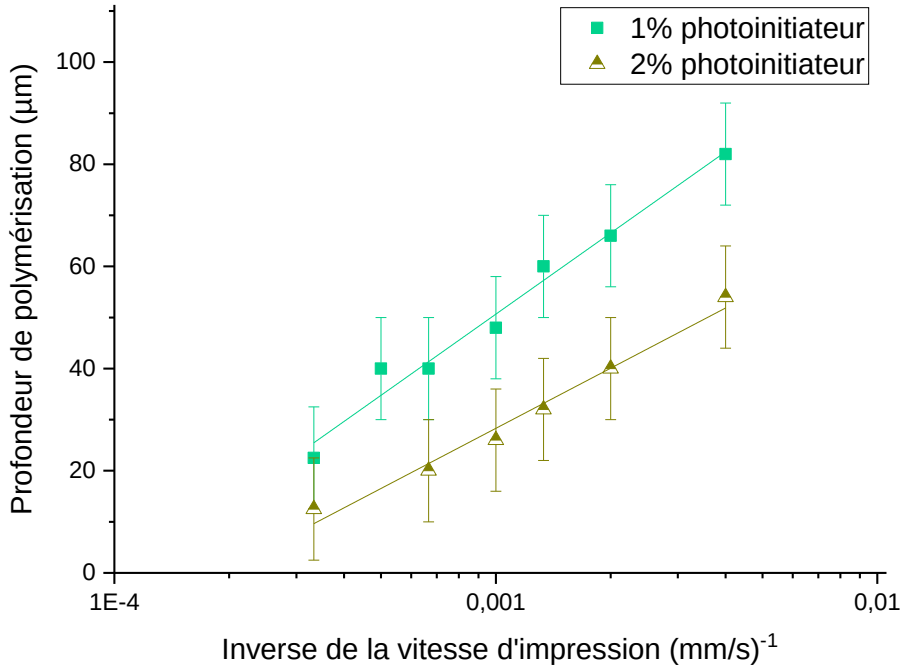


Figure 98 : Profondeur de polymérisation en fonction de l'inverse de la polymérisation pour deux résines chargées à 60% massique avec deux taux de photoinitiateur

Les profondeurs de polymérisation les plus élevées sont obtenues avec la résine possédant le plus faible taux de photoinitiateur (1%). Pour la résine optimisée, qu'on appellera $ZrO_2$60%w_opti, le taux de photoinitiateur retenu est donc de 1% massique et sans photoabsorbeur.

En conclusion, la formulation des résines a pu être adaptée pour avoir la meilleure profondeur de pénétration du laser. Cette grandeur est importante, car elle permet d'ajuster la vitesse du laser sur une large gamme sans observer d'« overgrowth ».

III. Impression et problématiques

III.1. Premières pièces d'impressions et solution d'impression

L'impression directe de pièces sur le plateau est systématiquement un échec, car il n'y a pas d'adhérence avec la résine chargée zircone. C'est pourquoi nous avons tenté de contourner cette difficulté en réalisant les impressions en deux étapes :

- Une première étape correspondant à la création d'une couche sous le plateau à partir d'une résine sans charge ou chargée silice.
- Une seconde étape correspondant à la réalisation de la pièce en résine chargée zircone dont l'adhérence sur la couche précédente est meilleure.

Par ailleurs, l'impression avec une résine chargée à 80% a été testée, mais n'a jamais abouti favorablement. La raison principale est que plus le taux de charge est élevé, plus l'interaction du laser avec la résine chargée en particules est perturbée [143], [144].

III.1.1. Influence du taux de charge sur l'impression d'une résine de zircone

La courbe des profondeurs de polymérisation de la résine chargée à 60% est comparée à celle d'une résine à 70% en Figure 99. Ces résines sont réalisées à l'aide de la formulation optimisée retenue précédemment, soit avec 1% de photoinitiateur et sans photoabsorbeur.

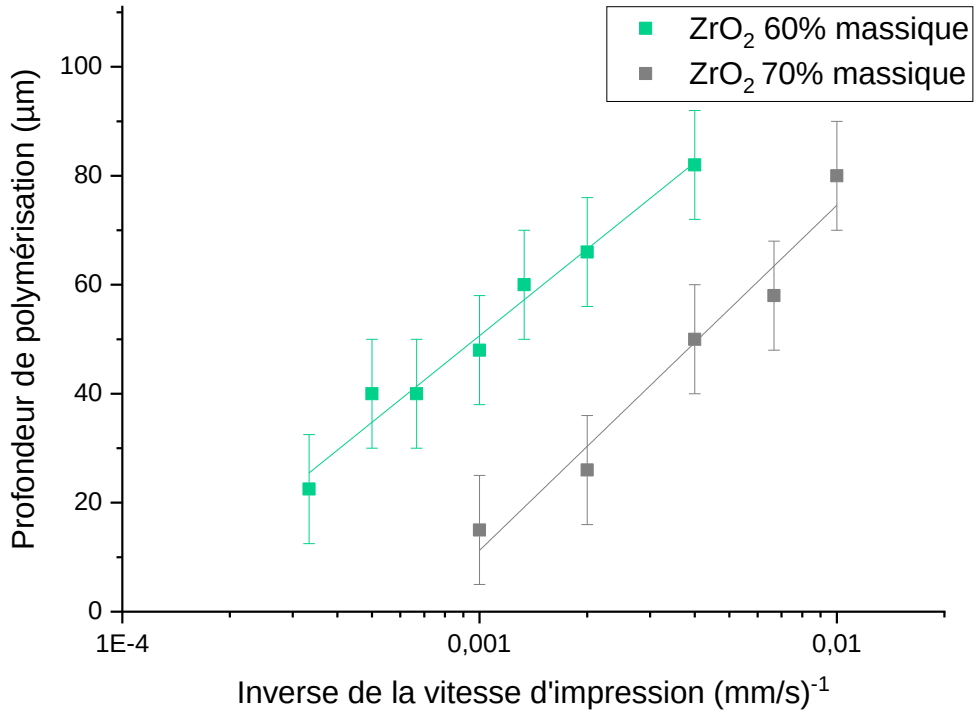


Figure 99 : Profondeur de polymérisation pour deux résines optimisées à deux taux de charges différents

Ces courbes illustrent l'influence du taux de charge sur la profondeur de polymérisation déjà décrit dans la littérature [42] : plus la résine est chargée, plus la profondeur de polymérisation est faible. Les paramètres des courbes sont déterminés de la même manière que dans la partie II.3. et sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Paramètres des courbes de profondeur de polymérisation en fonction de la vitesse du laser

Résine	Paramètre 'A'	Paramètre 'C'	R^2
$ZrO_2$60%w_opti	22,9	209,0	0,98
$ZrO_2$70%w_opti	27,5	201,2	0,96

Pour réaliser des couches de 50µm d'épaisseur avec la résine de zircone chargée à 70%, la vitesse du laser doit être inférieure à 242 mm/s tandis qu'elle doit être inférieure à 1036 mm/s pour la résine chargée à 60%. La résine la plus susceptible de générer des phénomènes d'overgrowth est donc la résine chargée à 70% massique. En conséquence, la suite de l'étude portera dans un premier temps sur la résine chargée à 60% massique.

III.1.2. Impression de pastilles

Des tests d'impressions avec une vitesse laser de 1000 mm/s et des épaisseurs de couche de 50µm sont réalisés avec la résine $ZrO_2$60%w_opti. Une pastille de 5 mm de diamètre et d'une hauteur de 5 mm a pu être imprimée. L'observation à la binoculaire est présentée Figure 100.

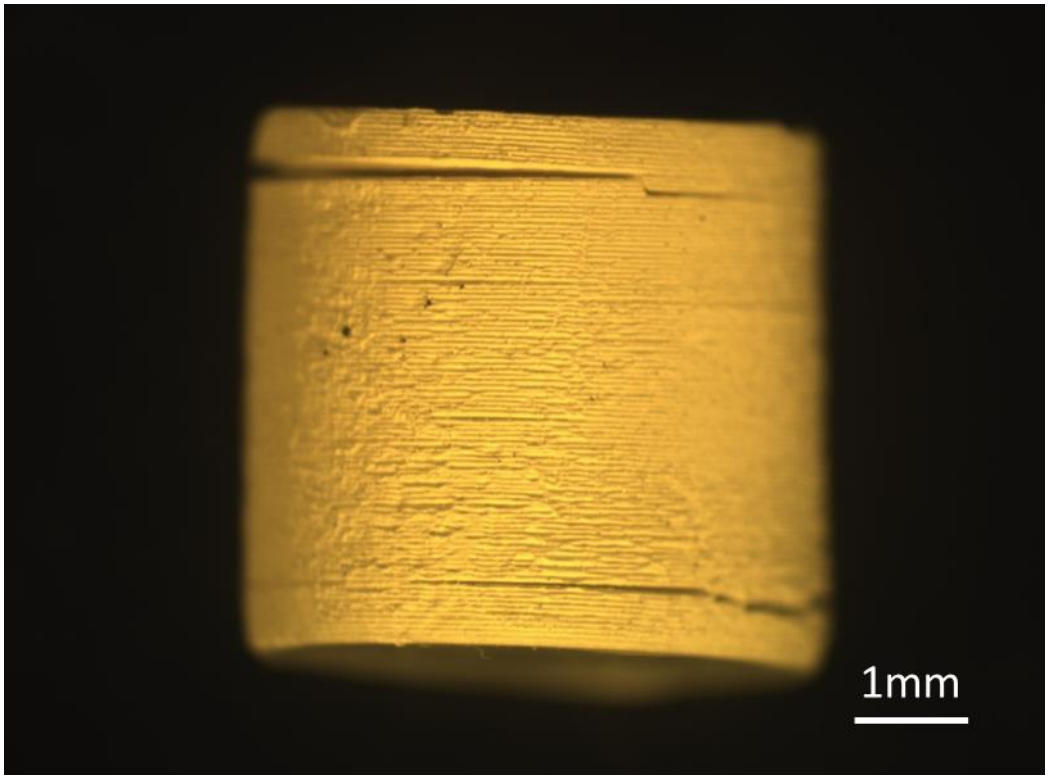
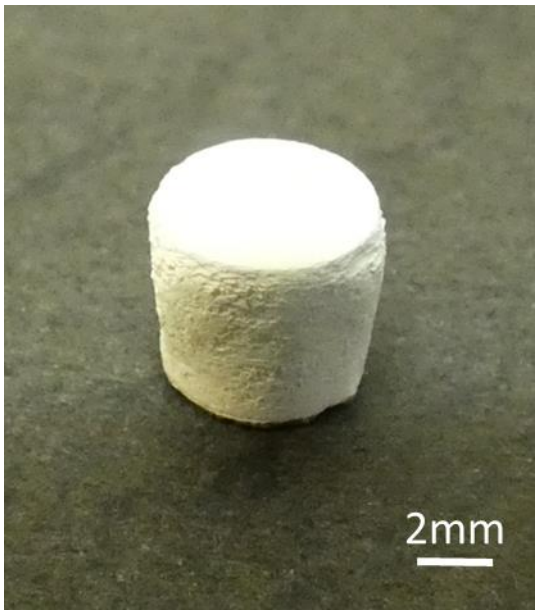


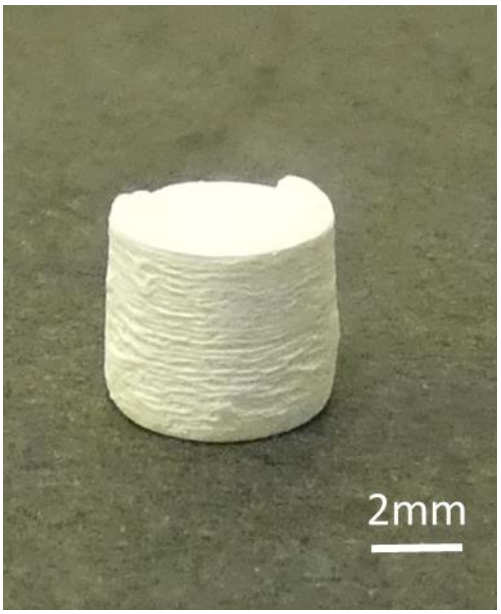
Figure 100 : Pièce crue issue de la résine $ZrO_2$60%w_opti pour une vitesse du laser de 1000 mm/s et une épaisseur des couches de 50 µm

La pièce n'est pas parfaitement imprimée, car un phénomène de délamination est visible en plusieurs endroits. Ces délaminations sont critiques pour la bonne tenue d'une pièce lors de l'impression, car un décrochage du plateau pourrait se produire. Les paramètres d'impression doivent donc être ajustés.

Pour faciliter l'impression de la résine, il faudrait réduire la vitesse du laser. Ce faisant, on prend le risque d'observer le phénomène « d'overgrowth » ou de délamination. La solution choisie est donc de réduire l'épaisseur des couches d'impression et nous la fixons à 40 µm.

Par extrapolation de la courbe de la Figure 99, il faut une vitesse inférieure à 1600 mm/s pour réaliser des couches de 40µm. Des impressions sont réalisées avec des vitesses de 1000, 1250 et 1500 mm/s. Les pièces sont présentées dans la Figure 101.

a) 

b) 

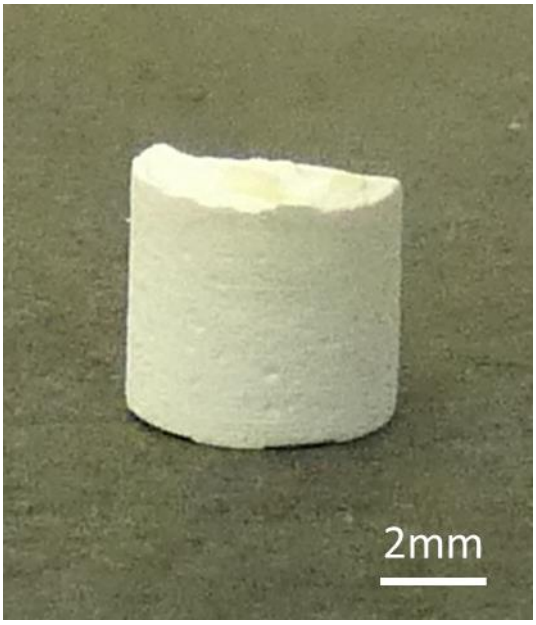
c) 

Figure 101 : Pièces crues de 5 mm de diamètre pour une vitesse de 1000 mm/s (a), une vitesse de 1250 mm/s (b) et une vitesse de 1500 (c) issue de la résine $ZrO_2$60%w_opti

Si les pièces b) et c) présentent quelques défauts sur leur partie haute (ce qui correspond au début d'impression), c'est à cause du décrochage après l'impression au niveau de la monocouche de résine de silice. Ce ne sont donc pas des défauts de construction de la pièce, mais plutôt des défauts liés à la méthode d'impression. Ces défauts auraient pu être évités avec l'utilisation de supports entre la couche d'accroche et la pièce à réaliser. C'est une

méthode souvent proposée, mais qui demande plusieurs essais de mise au point (nombre de plots, dimensions, longueur).

Sur les pièces a) et b) on distingue un phénomène de surpolymérisation. C'est plus évident sur la pièce a), car on voit clairement qu'elle n'est pas cylindrique. Pour la pièce b) on distingue des aspérités de surface dues à la surpolymérisation induite par une surexposition. L'épaisseur des couches visée n'est donc pas adaptée pour ces vitesses plus faibles d'impression, car les pièces sont déformées.

Finalement, la pièce c) possède le moins d'aspérités de surface et respecte le mieux la forme cylindrique imposée. Ainsi, les paramètres d'impression adaptés pour réaliser des pièces à l'aide de résine $ZrO_2$60%w_opti sont une vitesse d'impression de 1500 mm/s pour des couches de 40 µm d'épaisseur.

Le comportement au frittage des pièces réalisées est étudié par analyse dilatométrique d'une pièce cylindrique. Le cycle thermique utilisé est une montée en température à 10°C/min jusqu'à 1400°C suivi d'un palier de 10 min à cette température (voir Figure 102). Un premier retrait intervient autour de 300°C avec le départ des organiques. Le frittage de la structure débute à partir de 1100°C et n'est toujours pas achevé à 1400°C.

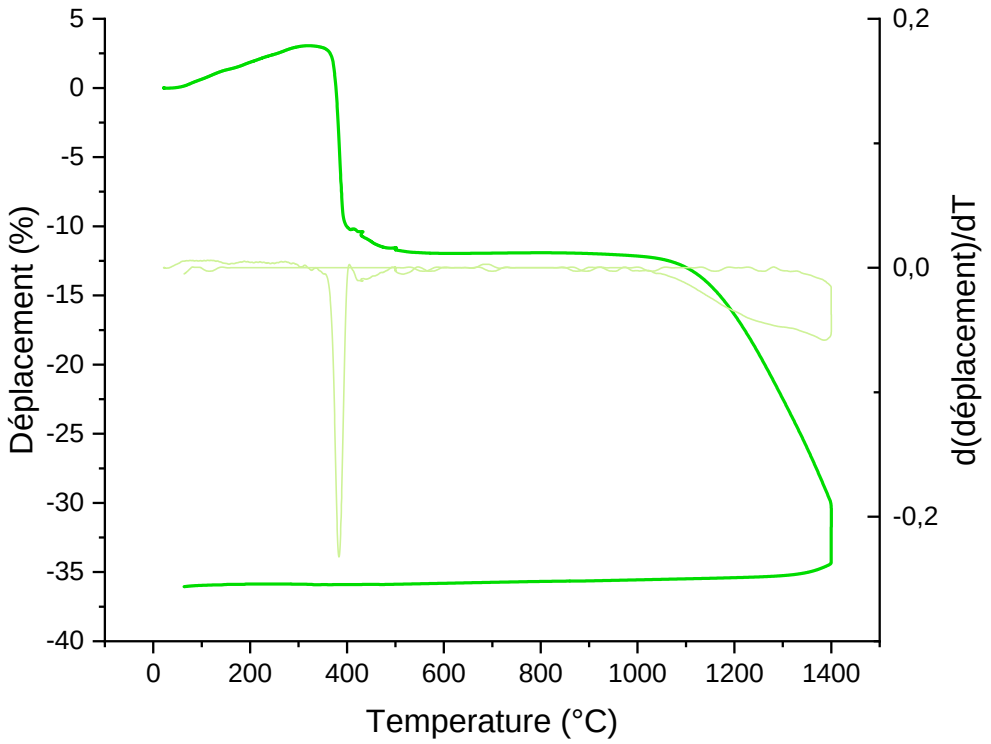


Figure 102 : Analyse dilatométrique d'une pastille de zircone issue d'une résine $ZrO_2$60%w_opti avec les paramètres optimisés (vitesse du laser 1500 mm/s et taille de couche de 40µm)

Par ailleurs, le retrait linéaire total est de 36%. Cette valeur de retrait est jugée trop élevée pour envisager la réalisation de pièces complexes en zircone intègres à l'issue du frittage. À noter qu'en sortant du dilatomètre, la pièce d'analyse était cassée.

Ce retrait important peut éventuellement être réduit par l'utilisation d'une résine plus chargée en zircone ce qui diminuerait d'autant le retrait linéaire.

III.1.3. Problématique d'impression

Malgré de nombreux essais, les défauts d'impression sont toujours très présents et ne permettent pas d'assurer des résultats fiables pour la suite des travaux. Un phénomène d'arrachage des pièces est observé fréquemment. Il est illustré Figure 103 avec une pastille imprimée selon les paramètres d'impression optimisés avec une résine $ZrO_2$60%w_opti à la vitesse de 1500 mm/s.

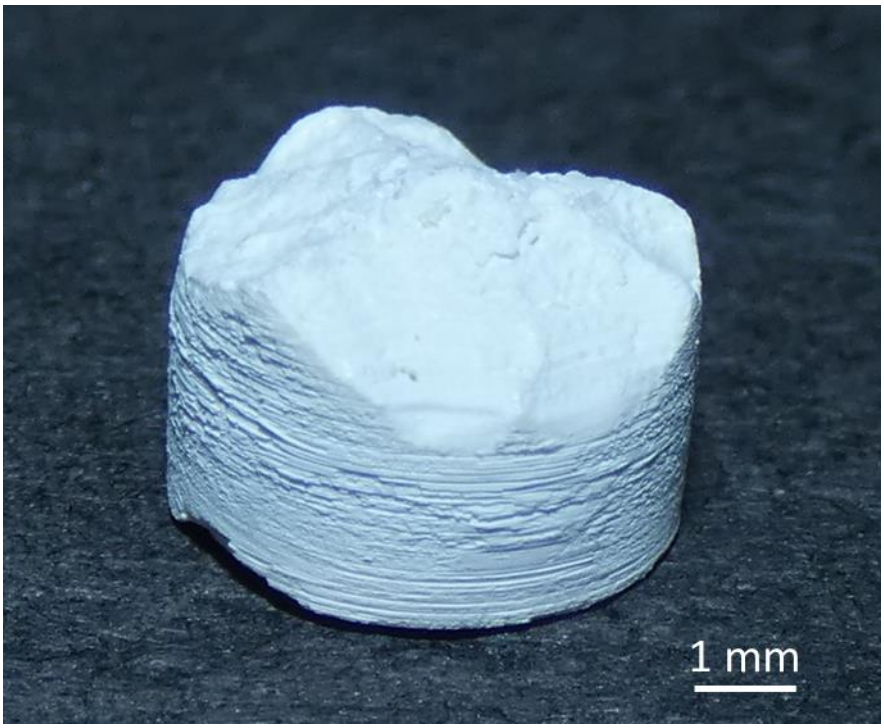
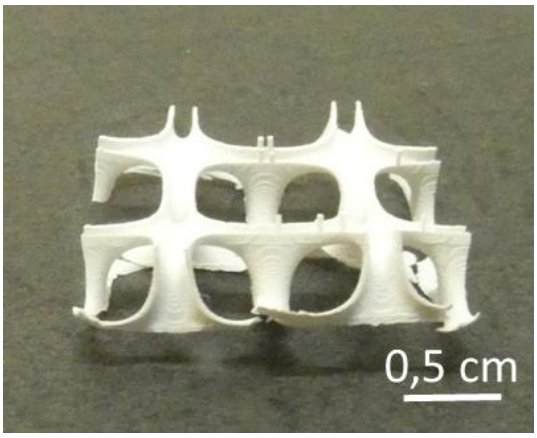


Figure 103 : Illustration du phénomène d'arrachage des pièces fréquent lors de la réalisation des pièces de zircone

Ce n'est pas une délamination qui est à l'origine de l'arrachage sinon la surface de la pièce aurait été plane. Ce résultat montre également que les couches adhèrent bien entre elles. Une des hypothèses de l'échec est l'adhérence trop forte de la pièce dans le fond du bac par un effet ventouse ou une polymérisation partielle produisant une légère mise sous tension lors du soulèvement du plateau pour la couche suivante.

Des tests d'impressions de structures TPMS ont néanmoins été réalisés. Malgré notre persévérance, aucune impression n'a pu aboutir, des illustrations de décrochages des pièces sont présentées en Figure 104.

a) 

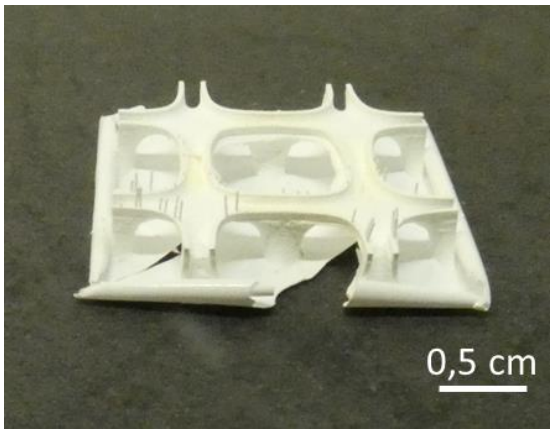
b) 

Figure 104 : Clichés des tests d'impressions des pièces TPMS IWP illustrant d'un décrochage pendant l'impression (a) et illustrant d'une combinaison d'un décrochage et d'une surpolymérisation (b)

Ainsi malgré l'optimisation des résines au niveau de la formulation, du taux de charge et des paramètres d'impressions, il est difficile d'imprimer correctement des structures TPMS avec notre résine de zircone. La partie suivante propose des solutions pour tenter de résoudre les problèmes rencontrés.

III.2. Hypothèses et tests pour l'impression des résines chargées zircone

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer les difficultés rencontrées :

- La machine d'impression DWS 028J n'est pas adaptée à la réalisation de pièces en zircone, car les paramètres modifiables sont trop peu nombreux. La vitesse de déplacement du laser et l'épaisseur de couches sont des paramètres que nous avons fait varier. En revanche, nous n'avons pas pu modifier la distance entre deux passes du laser. Il n'y a pas non plus de possibilité de modifier la longueur d'onde du faisceau ou le spot de focalisation.
- La formulation de la résine n'est pas adaptée à cette céramique à haut indice de réfraction. L'étude sur les monomères acrylates n'a pas été reprise.
- Le photoinitiateur n'est pas adapté. D'après la littérature il existe d'autres photoinitiateurs comme des photoinitiateurs tels que keto-coumarin[145] ou des dérivés du flavone [146] susceptibles d'être mieux adaptés à une machine d'impression avec une longueur d'onde de 405nm.

- La taille des particules de zircone n'est pas adaptée (trop grosses particules). Elle peut impacter les interactions avec le laser et par conséquent la polymérisation de la résine.

Les trois derniers points requièrent un investissement de recherche conséquent pour être étudiés correctement, ils ne pourront pas être abordés dans ce travail. Pour tenter de répondre au premier point, plusieurs tests ont été menés :

- Modification du bac d'impression fourni par le vendeur de la machine dans l'hypothèse où celui-ci est la source du problème.
- Utilisation d'une résine de zircone commerciale pour vérifier si la machine est capable d'imprimer une autre résine chargée zircone.

III.2.1.Modification du bac de résine de la machine DWS 028J

Nous avons voulu vérifier si la conception du bac n'était pas à l'origine des problèmes d'arrachement rencontrés en considérant que la pièce adhère dans le fond et qu'elle subit des efforts en tension lors du soulèvement du plateau. Le bac contenant la résine est en polycarbonate. Une couche de silicone d'environ 3 mm est présente par construction au fond du bac. Pour l'essai, le bac est modifié en retirant cette couche silicone et en découpant le fond du bac. Un film utilisé pour le fond des bacs des machines de type DLP est déposé et tendu par un cadre en ABS formant ainsi un bac aux dimensions réduites dans le bac de la machine DWS utilisée.

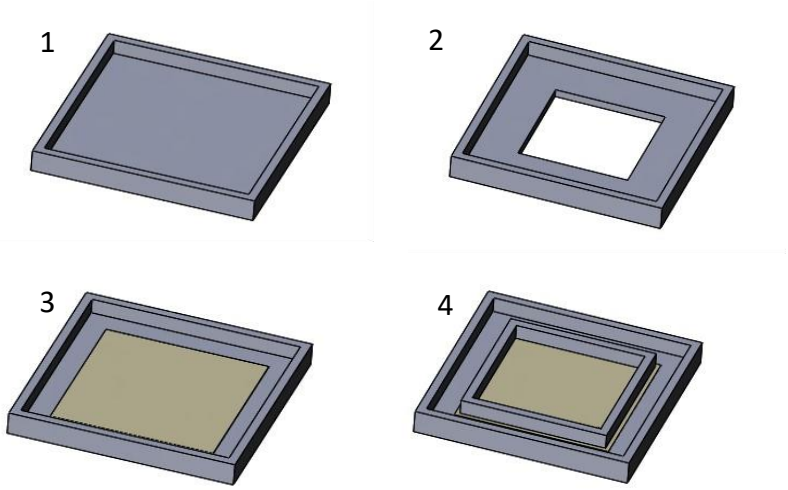


Figure 105 : Étapes de modification du bac de la machine DWS. 1/ Bac DWS d'origine. 2/ Retrait du silicone et perçage. 3/ pose du film de machines DLP. 4/ Pose du cadre de maintien du film.

Ainsi on se retrouve avec un système de bac de résine semblable à celui utilisé pour les machines DLP.

Des essais d'impression ont été effectués avec la résine $ZrO_2$60%w_opti, mais aucun n'a abouti : malgré la couche d'accroche en résine non chargée préalablement déposée sous le plateau d'impression, les pièces n'ont pas adhéré au plateau et sont restées posées au fond du bac sur le film DLP.

Finalement la configuration du plateau modifié ne semble pas adaptée à l'imprimante DWS. D'une part, la position du fond de bac est modifiée par rapport à l'original puisqu'on a retiré la couche silicone intérieure. D'autre part, le positionnement du plateau par rapport au film est difficile et donc sa position est sans doute mal ajustée pour l'impression des premières couches, ce qui expliquerait le décrochage des pièces. Il est important dans tout système d'impression d'ajuster la couche initiale d'impression appelée le z0. Cette couche doit être au plus proche de l'épaisseur de couche souhaitée (ici 40µm), ainsi la distance entre le film DLP et le plateau d'impression doit être parfaitement maîtrisée. A posteriori, nous avons envisagé de procéder à un réglage « à vide » c'est-à-dire sans résine pour positionner le plateau au contact du film puis remonter le plateau de 40 µm correspondant à l'épaisseur d'une couche, mais cela n'a pu être effectué par manque de temps.

III.2.2. Utilisation d'une résine commerciale

La société Tethon 3D commercialise des imprimantes 3D de type DLP et les résines chargées céramiques compatibles. Celle de référence 'zircolite' est une résine chargée zircone adaptée à tout système ayant une longueur d'onde comprise entre 355 nm et 405 nm.

Un test de perte au feu à 800°C a montré que le taux de charge de cette résine est de 79,7%.

Selon le résultat d'impression de cette résine, on pourra conclure sur la capacité de l'imprimante DWS à imprimer des résines chargées zircone et sur l'imprimabilité de la résine $ZrO_2$60%w_opti formulée dans ce chapitre.

Afin de définir les paramètres d'impression de la résine commerciale, une courbe de profondeur de polymérisation a été établie sur la machine DWS. En Figure 106, elle est comparée à celles des résines formulées dans ce travail.

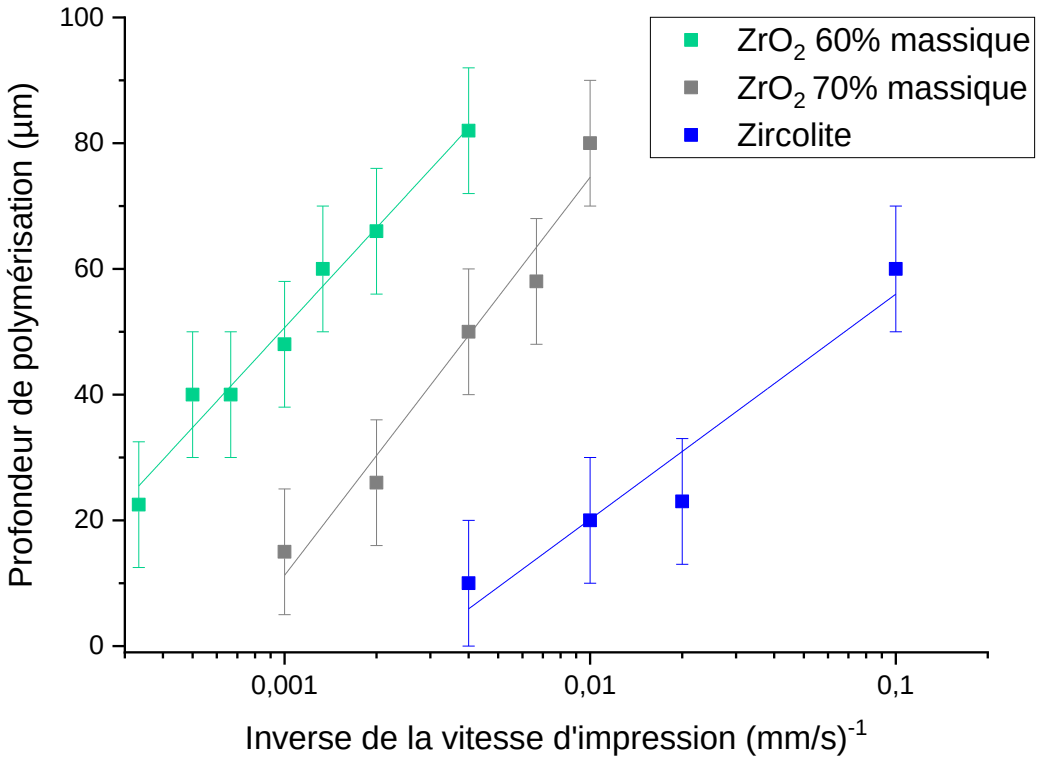


Figure 106 : Profondeur de polymérisation de la résine de zircone commerciale comparée avec les résines formulées au laboratoire

Il apparaît que la résine commerciale est moins réactive que nos résines optimisées puisque sa courbe se situe sous les deux autres. Tethon 3D préconise l'impression 3D avec des épaisseurs de couches comprises entre 25µm et 100µm et dans ces conditions, la vitesse du laser est inférieure à 70 mm/s. C'est un domaine où la vitesse du laser est trop faible pour que le temps d'impression soit acceptable. L'imprimante SLA DWS 028J et plus particulièrement son laser semble ne pas avoir assez de puissance pour imprimer cette résine chargée.

Malgré cela nous avons tenté l'impression des pièces cylindriques à la vitesse de 10mm/s et une épaisseur de couche de 50µm. Pour une pièce cylindrique de diamètre 5 mm constitués de 100 couches, il faut plus de 16h d'impression. Il est bon à noter que les temps longs augmentent le risque de sédimentation de la résine.

Toutes les impressions avec les paramètres modifiés (vitesse du laser, épaisseur de couche) n'ont pas abouti : soit les pièces n'adhéraient pas au plateau revêtu d'une monocouche de résine de silice, soit elles se délaminaient.

L'objectif n'a donc pas été atteint avec l'utilisation d'une résine commerciale. L'hypothèse retenue est que la puissance du laser est insuffisante. Ce n'est pas un paramètre modulable sur notre modèle de machine DWS et réduire la vitesse de déplacement du laser pour augmenter l'énergie déposée n'est pas acceptable (risque de générer des défauts, sédimentations des particules liées au temps d'impression élevé).

IV. Conclusion

Ce chapitre s'est principalement focalisé sur la formulation d'une résine acrylate chargée en poudre de zircone. Le choix de la charge minérale a été dicté par les propriétés mécaniques et thermiques recherchées pour la pièce finale. La formulation des résines a bénéficié de l'expérience acquise avec celle des résines chargées en silice. Compte tenu de la masse volumique de la zircone, plus de deux fois et demi celle de la silice, des optimisations ont été menées pour limiter la sédimentation. Les taux de photoinitiateur et de photoabsorbant ont été également optimisés.

Cependant l'objectif de réaliser des pièces en zircone par impression 3D n'a pas été atteint, car la machine DWS 028J ne semble pas adaptée, en termes de puissance laser notamment, que ce soit avec la résine formulée au laboratoire ou avec une résine commerciale Tethon 3D.

Malgré tout, il conviendrait de vérifier, si l'utilisation de photoabsorbants et de photoiniateurs de nature différente ne modifierait pas l'efficacité de la polymérisation et ainsi rendre la DWS 028J compatible de l'impression 3D de pièces en zircone.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux avaient pour but de concevoir et réaliser des pièces de renforts d'isolants thermiques. Ils ont permis la réalisation de pièces céramiques complexes alvéolaires 3D par stéréolithographie avec une optimisation des propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, une analyse de l'état de l'art a permis de rendre compte des différentes possibilités pour mettre en forme des céramiques par fabrication additive. Le choix de réaliser des pièces complexes par stéréolithographie s'est avéré évident compte tenu des possibilités offertes par rapport aux autres moyens d'élaboration disponibles. Une description détaillée de ce procédé utilisé ici pour réaliser des pièces complexes 3D a été faite. Il permet de mettre en évidence les grandeurs caractéristiques (rhéologie, polymérisation …) indispensables pour garantir le caractère imprimable d'une résine photopolymérisable chargée en particules céramiques. Enfin, une étude à propos des différentes architectures complexes a permis de mettre en lumière l'intérêt des structures dites TPMS (Triply periodic minimal surface) pour améliorer la tenue mécanique des structures. On a en effet pu montrer qu'elles possèdent des propriétés mécaniques plus prometteuses que d'autres architectures complexes comme les structures treillis. Ainsi, la stratégie de ce travail a pu être précisée avec comme axe de travail, la réalisation de pièces complexes TPMS comme renfort mécanique d'isolant thermique.

La grande diversité des structures TPMS ne permet pas de toutes les étudier, et la simulation nous a permis de focaliser l'étude sur quelques architectures d'intérêt, les TPMS G, N et IWP. Ces résultats ont été comparés aux structures treillis. Ces structures TPMS ont pu être imprimées par stéréolithographie à l'aide d'une résine chargée d'une double population de poudre de silice. Cette résine a été caractérisée avant d'être utilisée comme point de départ pour la réalisation des TPMS. Les pièces ont correctement pu être déliantées et frittées pour que les propriétés mécaniques soient analysées. Il en ressort que les structures TPMS ont globalement de meilleures propriétés mécaniques que les treillis. Ce travail de simulation a également permis de faire ressortir du lot une structure TPMS particulière, l'IWP -80 % comme renfort d'isolant thermique avec des propriétés de pression maximale à rupture d'environ 0,15 MPa. Les propriétés thermiques de cette structure ont également pu être caractérisées

et nous permettre de dire que cette structure ne dégradera pas les propriétés isolantes du matériau final avec une valeur de conductivité thermique de la structure de 0,095 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Plusieurs travaux pour améliorer les propriétés mécaniques de la structure TPMS ont été conduits. Trois approches ont été explorées. La première approche consistait à améliorer le protocole d'élaboration des résines pour permettre d'augmenter le taux de charge des résines. Une étude rhéologique a permis d'optimiser le taux de charge des résines et taux de la double population de poudre en jouant sur le taux de nanopoudre présent dans le mélange. Une résine chargée à 45% massique avec un ratio de 60% de micropoudre de silice et 40% de nanopoudre a pu ainsi être formulée (notation 45%60µm/40nm). Grâce à cette formulation de résine, la pression à rupture maximale des structures TPMS imprimées a pu être améliorée jusqu'à une valeur de 0,25 MPa. La seconde approche consistait à augmenter l'affinité de la poudre avec la résine en travaillant sur l'état de surface de particules de silice. Pour ce faire, un greffage de groupements méthyles en surface des poudres a permis l'obtention d'une résine chargée à 55% massique avec un ratio de micro/nano de 60/40. Les propriétés mécaniques ont ainsi pu être encore améliorées pour atteindre une pression à rupture de 0,39 MPa. Enfin, la dernière approche est d'ajouter un post-traitement sur les pièces réalisées afin de densifier totalement les parois des structures. Un protocole d'imprégnation par une silice colloïdale a été mis au point pour améliorer les propriétés d'une structure issue de la résine 45%60µm/40nm. La pression à rupture finale qu'il a été possible d'atteindre est de 0,36 MPa. La microstructure et le protocole d'élaboration ont ainsi pu être optimisés afin de réaliser des structures de renfort d'intérêt, les propriétés thermiques sont également grandement influencées par ces optimisations, un compromis entre propriétés mécanique et thermique reste à définir.

Enfin, ces travaux se sont également intéressés à l'élaboration de structures à base d'une autre céramique que la silice au potentiel intéressant, la zircone. Le choix de ce matériau a été justifié et une optimisation de la résine photopolymérisable correspondante a pu être effectuée pour formuler des résines de zircone chargées à 80% massique. L'influence d'un photoamorceur et d'un photoabsorbeur dans la formulation d'une résine photosensible à base de zircone a été montrée. Cependant, l'élaboration de pièces complexes comme renfort d'isolant thermique n'a pas pu aboutir. L'hypothèse d'une machine d'impression 3D inadaptée

à la photopolymérisation de zircone nous semble la plus probable. Cette étude sur la zircone nous semble néanmoins prometteuse et d'un intérêt à poursuivre.

Enfin, plusieurs perspectives de poursuite de cette étude sur des structures alvéolaires complexes par fabrication additive avec des propriétés mécaniques optimisées peuvent être émises :

1) Poursuite concernant les pièces 3D en zircone :

De nombres de pistes peuvent être envisagées comme une étude de la formulation d'une nouvelle résine photopolymérisable de zircone avec d'autres acrylates et/ou un autre photoinitiateur. En plus de cela, des tests d'impression pourraient être réalisés avec la formulation existante et/ou des nouvelles en utilisant d'autres machines disponibles avec un laser de longueur d'onde différente. D'autres matériaux (alumine, aluminosilicate, nitrures, carbures …) sont envisageables également pour servir de renforts.

2) Perspectives concernant le déliantage/frittage des pièces :

Il a été montré que l'épaisseur des parois avait une influence sur la microstructure et influençait les propriétés mécaniques. Dans l'idée d'optimiser la microstructure, une étude complète et poussée à propos du traitement thermique est en cours (voir annexe) et pourrait apporter de nombreuses améliorations. Le mécanisme de frittage et de déliantage pourrait être plus finement analysé afin de pouvoir ajuster le cycle thermique (vitesse de rampe de montée en température, temps de palier, refroidissement …) et ainsi améliorer la densification des parois des structures, qui restent microporeuses. Cela limiterait les défauts microstructuraux qui fragilisent la résistance mécanique des pièces. D'autres méthodes ou conditions de frittage peuvent également être envisagées pour réduire la microporosité des pièces (atmosphère de déliantage/frittage, conditions de frittages, procédé de frittage non conventionnel …).

3) Optimisation des résines :

D'autres pistes d'optimisation peuvent être proposées concernant la résine. Seul le temps de mélange a été étudié dans le protocole d'élaboration des résines à l'aide d'un mélangeur à axe. D'autres types de mélangeurs, comme des mélanges planétaires, auraient un intérêt en apportant une plus grande efficacité et une meilleure homogénéisation du mélange. De plus,

à propos du traitement de surface des poudres, le protocole de greffage reste à optimiser. Il aurait été intéressant de préparer la surface des poudres et d'être mise en atmosphère saturée en humidité pour favoriser le greffage et étudier son impact sur les résines. Enfin, ces travaux se sont intéressés à un mélange bimodal de poudre de silice, or nous avons montré dans ces travaux qu'utiliser uniquement une poudre de taille micrométrique permettait d'augmenter le taux de charge de la résine à 60%massique. Il pourrait donc être intéressant d'étudier les propriétés mécaniques résultant de cette résine.

4) Post-traitement des pièces complexes :

Ensuite, l'imprégnation des pièces a été réalisée avec un seul type de suspension colloïdale, il aurait été intéressant d'étudier si le cumul d'une imprégnation à différents taux aurait un impact sur la microstructure des pièces et sur les propriétés mécaniques.

5) Structures complexes :

Ces travaux ont permis d'étudier par simulation un grand nombre de structures TPMS complexes. Cependant, une étude plus « mathématique » et axée sur la simulation pourrait être envisageable afin d'identifier de nouvelles structures TPMS ou de nouveaux paramètres aux structures TPMS présentées dans ce travail. Enfin, des idées de nouvelle conception pourraient être étudiées. Une anisotropie des structures pourrait être volontairement définie et étudiée, les paramètres des TPMS pourraient être modifiés graduellement selon un ou plusieurs axes préférentiels.

Bibliographie

[1] F. Laverne et F. Segonds, « Fabrication additive - Principes généraux », *Techniques de l'ingénieur*, févr. 2016.

[2] J. Cesarano, « A Review of Robocasting Technology », *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 542, p. 133, 1998, doi: 10.1557/PROC-542-133.

[3] E. Feilden, « Additive Manufacturing of Ceramics and Ceramic Composites via Robocasting », PhD Thesis, 2017. doi: 10.13140/RG.2.2.29343.25765.

[4] Q. Li et J. A. Lewis, « Nanoparticle Inks for Directed Assembly of Three-Dimensional Periodic Structures », *Advanced Materials*, vol. 15, n° 19, p. 1639-1643, 2003, doi: https://doi.org/10.1002/adma.200305413.

[5] K. Sun, T.-S. Wei, B. Y. Ahn, J. Y. Seo, S. J. Dillon, et J. A. Lewis, « 3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures », *Advanced Materials*, vol. 25, n° 33, p. 4539-4543, 2013, doi: https://doi.org/10.1002/adma.201301036.

[6] T. CHARTIER, V. PATELOUP, et C. CHAPUT, « Élaboration de pièces céramiques par fabrication additive », *Techniques de l'ingénieur*, n° ref. article : n4807. Editions T.I., 2018. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-proprietes-et-elaboration-42578210/elaboration-de-pieces-ceramiques-par-fabrication-additive-n4807/

[7] M. Maillard, « Imprimabilité de pâtes céramiques par robocasting : Applications aux matériaux denses et multimatériaux », PhD Thesis, 2022. [En ligne]. Disponible sur: http://www.theses.fr/2022LYSEI035/document

[8] A. M'Barki, L. Bocquet, et A. Stevenson, « Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, p. 6017, juill. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06115-0.

[9] E. Peng, D. Zhang, et J. Ding, « Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments », *Advanced Materials*, vol. 30, n° 47, p. 1802404, 2018, doi: https://doi.org/10.1002/adma.201802404.

[10] E. Feilden, E. G.-T. Blanca, F. Giuliani, E. Saiz, et L. Vandeperre, « Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, nº 10, p. 2525-2533, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.001.

[11] H. Jin, D. Jia, Z. Yang, et Y. Zhou, « Direct ink writing of Si2N2O porous ceramic strengthened by directional β-Si3N4 grains », *Ceramics International*, vol. 46, nº 10, Part A, p. 15709-15713, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.077.

[12] F. Zhang et M. Wei, « 3D printing technologies for electrochemical energy storage », *Nano Energy*, vol. 40, 2017, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.037.

[13] N. Furong *et al.*, « Fused deposition modeling of Si3N4 ceramics: A cost-effective 3D-printing route for dense and high performance non-oxide ceramic materials », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, nº 15, p. 7369-7376, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.041.

[14] F. Sarraf *et al.*, « Effect of MgO sintering additive on mullite structures manufactured by fused deposition modeling (FDM) technology », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, nº 13, p. 6677-6686, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.012.

[15] Q. He *et al.*, « Additive manufacturing of dense zirconia ceramics by fused deposition modeling via screw extrusion », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, nº 1, p. 1033-1040, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.018.

[16] A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, et J. Günster, « Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, nº 7, p. 1983-2001, 2015, doi: https://doi.org/10.1111/jace.13700.

[17] B. Derby, « Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing », *Engineering*, vol. 1, nº 1, p. 113-123, 2015, doi: https://doi.org/10.15302/J-ENG-2015014.

[18] Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, et R. Goodridge, « Additive manufacturing of advanced ceramic materials », *Progress in Materials Science*, vol. 116, p. 100736, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736.

[19] R. Farahani, M. Dubé, et D. Therriault, « Three-Dimensional Printing of Multifunctional Nanocomposites: Manufacturing Techniques and Applications », *Advanced Materials*, mai 2016, doi: 10.1002/adma.201506215.

[20] J. H. Deckers et J. Vleugels, « Review Additive Manufacturing of Ceramics: A Review », 2014.

[21] P. Qu *et al.*, « Inkjet printing additively manufactured multilayer SOFCs using high quality ceramic inks for performance enhancement », *Additive Manufacturing*, vol. 48, p. 102394, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102394.

[22] X. Lv, F. Ye, L. Cheng, S. Fan, et Y. Liu, « Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment », *Ceramics International*, vol. 45, n° 10, p. 12609-12624, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.012.

[23] W. Du, X. Ren, Z. Pei, et C. Ma, « Ceramic Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review on Density », *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, vol. 142, n° 4, p. 040801, févr. 2020, doi: 10.1115/1.4046248.

[24] W. Du, M. Singh, et D. Singh, « Binder jetting additive manufacturing of silicon carbide ceramics: Development of bimodal powder feedstocks by modeling and experimental methods », *Ceramics International*, vol. 46, n° 12, p. 19701-19707, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.098.

[25] A. Zocca, C. M. Gomes, A. Staude, E. Bernardo, J. Günster, et P. Colombo, « SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer », *Journal of Materials Research*, vol. 28, n° 17, p. 2243-2252, 2013, doi: 10.1557/jmr.2013.129.

[26] M. Dadkhah, J.-M. Tulliani, A. Saboori, et L. Iuliano, « Additive manufacturing of ceramics: Advances, challenges, and outlook », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 43, n° 15, p. 6635-6664, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.033.

[27] D. Wu *et al.*, « Direct additive manufacturing of TiCp reinforced Al2O3-ZrO2 eutectic functionally graded ceramics by laser directed energy deposition », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 43, n° 6, p. 2718-2723, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.068.

[28] D. Wu, J. Shi, F. Niu, G. Ma, C. Zhou, et B. Zhang, « Direct additive manufacturing of melt growth Al2O3-ZrO2 functionally graded ceramics by laser directed energy deposition », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, nº 6, p. 2957-2973, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.034.

[29] V. K. Balla, S. Bose, et A. Bandyopadhyay, « Processing of Bulk Alumina Ceramics Using Laser Engineered Net Shaping », *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 5, nº 3, p. 234-242, 2008, doi: https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02202.x.

[30] D. Grossin *et al.*, « A review of additive manufacturing of ceramics by powder bed selective laser processing (sintering / melting): Calcium phosphate, silicon carbide, zirconia, alumina, and their composites », *Open Ceramics*, vol. 5, p. 100073, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100073.

[31] E. Juste, F. Petit, V. Lardot, et F. Cambier, « Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed », *Journal of Materials Research*, vol. 29, nº 17, p. 2086-2094, 2014, doi: 10.1557/jmr.2014.127.

[32] D. Loterie, P. Delrot, et C. Moser, « High-resolution tomographic volumetric additive manufacturing », *Nature Communications*, vol. 11, nº 1, p. 852, févr. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14630-4.

[33] M. Shusteff *et al.*, « One-step volumetric additive manufacturing of complex polymer structures », *Science Advances*, vol. 3, nº 12, p. eaao5496, 2017, doi: 10.1126/sciadv.aao5496.

[34] J. R. Tumbleston *et al.*, « Continuous liquid interface production of 3D objects », *Science*, vol. 347, nº 6228, p. 1349-1352, 2015, doi: 10.1126/science.aaa2397.

[35] J. Huang, Q. Qin, et J. Wang, « A Review of Stereolithography: Processes and Systems », *Processes*, vol. 8, nº 9, 2020, doi: 10.3390/pr8091138.

[36] I. Ahmed, K. Sullivan, et A. Priye, « Multi-Resin Masked Stereolithography (MSLA) 3D Printing for Rapid and Inexpensive Prototyping of Microfluidic Chips with Integrated Functional Components », *Biosensors*, vol. 12, nº 8, 2022, doi: 10.3390/bios12080652.

[37] M. M. Prabhakar, A. K. Saravanan, A. H. Lenin, I. J. leno, K. Mayandi, et P. S. Ramalingam, « A short review on 3D printing methods, process parameters and materials »,

Materials Today: Proceedings, vol. 45, p. 6108-6114, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.225.

[38] S.-H. Park, D.-Y. Yang, et K.-S. Lee, « Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices », *Laser & Photonics Reviews*, vol. 3, n° 1-2, p. 1-11, 2009, doi: https://doi.org/10.1002/lpor.200810027.

[39] A. Desponds *et al.*, « 3D Printing and Pyrolysis of Optical ZrO2 Nanostructures by Two-Photon Lithography: Reduced Shrinkage and Crystallization Mediated by Nanoparticles Seeds », *Nano Micro small journal*, 2021, doi: 10.1002/smll.202102486.

[40] O. Santoliquido, P. Colombo, et A. Ortona, « Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the "bottom-up" and the "top-down" approaches », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, n° 6, p. 2140-2148, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044.

[41] Bae Chang-Jun Ramachandran Arathi, Chung Kyeongwoon, Park Sujin, « Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for 3D Complex Ceramic Structures », *J. Korean Ceram. Soc*, vol. 54, n° 6, p. 470-477, 2017, doi: 10.4191/kcers.2017.54.6.12.

[42] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, et L. Lecamp, « Stereolithography process: Influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics – Cured depth and width », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 8, p. 1625-1634, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.010.

[43] A. Desponds, « Développement de résines photosensibles et de procédés de microfabrication 3D à deux photons de matériaux hybrides et céramiques à haut indice », Lyon, 2021.

[44] F. J. Davis et G. R. Mitchell, « Polymeric Materials for Rapid Manufacturing », in *Stereolithography: Materials, Processes and Applications*, P. J. Bártolo, Éd. Boston, MA: Springer US, 2011, p. 113-139. doi: 10.1007/978-0-387-92904-0_5.

[45] A. Bove, F. Calignano, M. Galati, et L. Iuliano, « Photopolymerization of Ceramic Resins by Stereolithography Process: A Review », *Applied Sciences*, vol. 12, n° 7, 2022, doi: 10.3390/app12073591.

[46] I. L. de Camargo, M. M. Morais, C. A. Fortulan, et M. C. Branciforti, « A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization », *Ceramics International*, vol. 47, nº 9, p. 11906-11921, janv. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.031.

[47] C. Decker, « Photoinitiated crosslinking polymerisation », *Progress in Polymer Science*, vol. 21, nº 4, p. 593-650, 1996, doi: https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00027-5.

[48] J.-C. ANDRÉ, « Stéréolithographie par photopolymérisation », *Techniques de l'ingénieur Procédés de fabrication additive*, vol. base documentaire : TIB633DUO., nº ref. article : bm7910. Editions T.I., 2017. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/procedes-de-fabrication-additive-42633210/stereolithographie-par-photopolymerisation-bm7910/

[49] S. Zakeri, M. Vippola, et E. Levänen, « A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography », *Additive Manufacturing*, vol. 35, p. 101177, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177.

[50] C. Schmidleithner et D. M. Kalaskar, « Stereolithography », in *3D Printing*, D. Cvetković, Éd. Rijeka: IntechOpen, 2018. doi: 10.5772/intechopen.78147.

[51] G. Mitteramskogler *et al.*, « Light curing strategies for lithography-based additive manufacturing of customized ceramics », *Additive Manufacturing*, vol. 1-4, p. 110-118, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.addma.2014.08.003.

[52] S. C. Ligon-Auer, M. Schwentenwein, C. Gorsche, J. Stampfl, et R. Liska, « Toughening of photo-curable polymer networks: a review », *Polym. Chem.*, vol. 7, nº 2, p. 257-286, 2016, doi: 10.1039/C5PY01631B.

[53] K. Studer, C. Decker, E. Beck, et R. Schwalm, « Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II », *Progress in Organic Coatings*, vol. 48, nº 1, p. 101-111, 2003, doi: https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00149-8.

[54] M. J. Männel, C. Fischer, et J. Thiele, « A Non-Cytotoxic Resin for Micro-Stereolithography for Cell Cultures of HUVECs », *Micromachines*, vol. 11, nº 3, 2020, doi: 10.3390/mi11030246.

[55] J. Field, J. W. Haycock, F. M. Boissonade, et F. Claeyssens, « A Tuneable, Photocurable, Poly(Caprolactone)-Based Resin for Tissue Engineering—Synthesis, Characterisation and Use in Stereolithography », *Molecules*, vol. 26, nº 5, 2021, doi: 10.3390/molecules26051199.

[56] C.-P. Jiang, « Accelerating fabrication speed in two-laser beam stereolithography system using adaptive crosshatch technique », *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 50, nº 9, p. 1003-1011, oct. 2010, doi: 10.1007/s00170-010-2576-8.

[57] R. T. Alarcon, C. Gaglieri, A. R. de Oliveira, et G. Bannach, « Use of DSC in degree of conversion of dimethacrylate polymers: easier and faster than MIR technique », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 132, nº 2, Art. nº 2, mai 2018, doi: 10.1007/s10973-018-6988-2.

[58] T. Chartier *et al.*, « Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, nº 15, p. 4431-4436, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.050.

[59] T. Xu, X. Li, H. Wang, G. Yu, S. Zhu, et G. Zheng, « Polymerization shrinkage kinetics and degree of conversion of resin composites », *Journal of Oral Science*, vol. 62, nº 3, p. 275-275-280, juill. 2020, doi: 10.2334/josnusd.19-0157.

[60] M. Moldovan *et al.*, « Evaluation of the Degree of Conversion, Residual Monomers and Mechanical Properties of Some Light-Cured Dental Resin Composites », *Materials*, vol. 12, nº 13, 2019, doi: 10.3390/ma12132109.

[61] T. Scherzer, « Real-time FTIR-ATR spectroscopy of photopolymerization reactions », *Macromolecular Symposia*, vol. 184, nº 1, p. 79-98, 2002, doi: https://doi.org/10.1002/1521-3900(200208)184:1<79::AID-MASY79>3.0.CO;2-L.

[62] C. P. Turssi, J. L. Ferracane, et K. Vogel, « Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites », *Biomaterials*, vol. 26, nº 24, p. 4932-4937, août 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.01.026.

[63] P. F. Jacobs, « Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography », 1992. [En ligne]. Disponible sur: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:109281857

[64] M. L. Griffith et J. W. Halloran, « Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, nº 10, p. 2601-2608, 1996, doi: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x.

[65] C. Sun et X. Zhang, « The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 101, nº 3, p. 364-370, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00264-9.

[66] J. Sun, J. Binner, et J. Bai, « 3D printing of zirconia via digital light processing: optimization of slurry and debinding process », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, nº 15, Art. nº 15, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.079.

[67] C. Hinczewski, S. Corbel, et T. Chartier, « Ceramic suspensions suitable for stereolithography », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, nº 6, p. 583-590, 1998, doi: https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00186-6.

[68] K. Zhang *et al.*, « Photosensitive ZrO2 suspensions for stereolithography », *Ceramics International*, vol. 45, nº 9, p. 12189-12195, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.123.

[69] J. Rajaiah, E. Ruckenstein, G. F. Andrews, E. O. Forster, et R. K. Gupta, « Rheology of Sterically Stabilized Ceramic Suspensions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, nº 10, p. 2336-2340, oct. 1994, doi: 10.1021/ie00034a012.

[70] I. M. Krieger et T. J. Dougherty, « A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres », 1959. [En ligne]. Disponible sur: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:120361132

[71] C.-J. Bae, « INTEGRALLY CORED CERAMIC INVESTMENT CASTING MOLD FABRICATED BY CERAMIC STEREOLITHOGRAPHY », Michigan, 2008.

[72] J. F. Richardson et W. N. Zaki, « Sedimentation and fluidisation: Part I », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 75, p. S82-S100, 1997, doi: https://doi.org/10.1016/S0263-8762(97)80006-8.

[73] M. Wozniak, Y. de Hazan, T. Graule, et D. Kata, « Rheology of UV curable colloidal silica dispersions for rapid prototyping applications », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 13, p. 2221-2229, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.004.

[74] R. J. Farris, « Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data », *Transactions of the Society of Rheology*, vol. 12, n° 2, p. 281-301, 1968, doi: 10.1122/1.549109.

[75] S. Y. Song, M. S. Park, D. Lee, J. W. Lee, et J. S. Yun, « Optimization and characterization of high-viscosity ZrO2 ceramic nanocomposite resins for supportless stereolithography », *Materials & Design*, vol. 180, p. 107960, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107960.

[76] J.-G. Jang *et al.*, « Evaluation of Physical Properties of Zirconia Suspension with Added Silane Coupling Agent for Additive Manufacturing Processes », *Materials*, vol. 15, n° 4, 2022, doi: 10.3390/ma15041337.

[77] R.-J. Huang *et al.*, « Fabrication of complex shaped ceramic parts with surface-oxidized Si3N4 powder via digital light processing based stereolithography method », *Ceramics International*, vol. 45, n° 4, p. 5158-5162, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.116.

[78] W. Tao et M. C. Leu, « Design of lattice structure for additive manufacturing », in *2016 International Symposium on Flexible Automation (ISFA)*, 2016, p. 325-332. doi: 10.1109/ISFA.2016.7790182.

[79] M. Helou et S. Kara, « Design, analysis and manufacturing of lattice structures: an overview », *International Journal of Computer Integrated Manufacturing*, vol. 31, n° 3, Art. n° 3, 2018, doi: 10.1080/0951192X.2017.1407456.

[80] C. Pan, Y. Han, et J. Lu, « Design and Optimization of Lattice Structures: A Review », *Applied Sciences*, vol. 10, n° 18, 2020, doi: 10.3390/app10186374.

[81] I. J. Gibson et M. F. Ashby, « The mechanics of three-dimensional cellular materials », *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 382, n° 1782, p. 43-59, 1982, doi: 10.1098/rspa.1982.0088.

[82] D. Bhate, « Four Questions in Cellular Material Design », *Materials*, vol. 12, n° 7, 2019, doi: 10.3390/ma12071060.

[83] D. Bhate, C. A. Penick, L. A. Ferry, et C. Lee, « Classification and Selection of Cellular Materials in Mechanical Design: Engineering and Biomimetic Approaches », *Designs*, vol. 3, n° 1, 2019, doi: 10.3390/designs3010019.

[84] V. S. Deshpande, N. A. Fleck, et M. F. Ashby, « Effective properties of the octet-truss lattice material », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 49, n° 8, p. 1747-1769, 2001, doi: https://doi.org/10.1016/S0022-5096(01)00010-2.

[85] L. Han et S. Che, « An Overview of Materials with Triply Periodic Minimal Surfaces and Related Geometry: From Biological Structures to Self-Assembled Systems », *Advanced Materials*, vol. 30, n° 17, p. 1705708, 2018, doi: https://doi.org/10.1002/adma.201705708.

[86] A. Schoen, « INFINITE PERIODIC MINIMAL SURFACES WITHOUT SELF-INTERSECTIONS », NASA, USA, NASA TN D-5541, mai 1970.

[87] H. Karcher, « The triply periodic minimal surfaces of Alan Schoen and their constant mean curvature companions », *manuscripta mathematica*, vol. 64, n° 3, p. 291-357, sept. 1989, doi: 10.1007/BF01165824.

[88] J. Feng, J. Fu, X. Yao, et Y. He, « Triply periodic minimal surface (TPMS) porous structures: from multi-scale design, precise additive manufacturing to multidisciplinary applications », *International Journal of Extreme Manufacturing*, vol. 4, n° 2, p. 022001, mars 2022, doi: 10.1088/2631-7990/ac5be6.

[89] O. Alketan et R. Abu Al-Rub, « Multifunctional mechanical-metamaterials based on triply periodic minimal surface lattices: A review », *Advanced Engineering Materials*, juill. 2019, doi: 10.1002/adem.201900524.

[90] M. F. Ashby, « The properties of foams and lattices », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 364, n° 1838, p. 15-30, 2006, doi: 10.1098/rsta.2005.1678.

[91] C. A. Hoel *et al.*, « Processing Vat Polymerized Triply Periodic Minimal Surface Scaffolds of Hydroxyapatite », *Advanced Engineering Materials*, vol. 25, n° 1, p. 2200956, 2023, doi: https://doi.org/10.1002/adem.202200956.

[92] O. Al-Ketan, R. Rowshan, et R. K. A. Al-Rub, « Topology-mechanical property relationship of 3D printed strut, skeletal, and sheet based periodic metallic cellular materials », *Additive Manufacturing*, vol. 19, p. 167-183, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.006.

[93] D. W. Abueidda, R. K. A. Al-Rub, A. S. Dalaq, D.-W. Lee, K. A. Khan, et I. Jasiuk, « Effective conductivities and elastic moduli of novel foams with triply periodic minimal surfaces », *Mechanics of Materials*, vol. 95, p. 102-115, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.01.004.

[94] D. W. Abueidda, A. S. Dalaq, R. K. A. Al-Rub, et H. A. Younes, « Finite element predictions of effective multifunctional properties of interpenetrating phase composites with novel triply periodic solid shell architectured reinforcements », *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 92, p. 80-89, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2014.12.004.

[95] D. W. Abueidda, M. Bakir, R. K. A. Al-Rub, J. S. Bergström, N. A. Sobh, et I. Jasiuk, « Mechanical properties of 3D printed polymeric cellular materials with triply periodic minimal surface architectures », *Materials & Design*, vol. 122, p. 255-267, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.018.

[96] D. W. Abueidda, M. Elhebeary, C.-S. (Andrew) Shiang, S. Pang, R. K. A. Al-Rub, et I. M. Jasiuk, « Mechanical properties of 3D printed polymeric Gyroid cellular structures: Experimental and finite element study », *Materials & Design*, vol. 165, p. 107597, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107597.

[97] I. Maskery, A. O. Aremu, L. Parry, R. D. Wildman, C. J. Tuck, et I. A. Ashcroft, « Effective design and simulation of surface-based lattice structures featuring volume fraction and cell

type grading », *Materials & Design*, vol. 155, p. 220-232, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.058.

[98] I. Maskery *et al.*, « Insights into the mechanical properties of several triply periodic minimal surface lattice structures made by polymer additive manufacturing », *Polymer*, vol. 152, p. 62-71, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.049.

[99] I. Maskery, N. T. Aboulkhair, A. O. Aremu, C. J. Tuck, et I. A. Ashcroft, « Compressive failure modes and energy absorption in additively manufactured double gyroid lattices », *Additive Manufacturing*, vol. 16, p. 24-29, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.04.003.

[100] O. Al-Ketan, M. Pelanconi, A. Ortona, et R. K. Abu Al-Rub, « Additive manufacturing of architected catalytic ceramic substrates based on triply periodic minimal surfaces », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, n° 10, p. 6176-6193, 2019, doi: https://doi.org/10.1111/jace.16474.

[101] K. Yeranee et Y. Rao, « A Review of Recent Investigations on Flow and Heat Transfer Enhancement in Cooling Channels Embedded with Triply Periodic Minimal Surfaces (TPMS) », *Energies*, vol. 15, n° 23, 2022, doi: 10.3390/en15238994.

[102] S. Catchpole-Smith, R. R. J. Sélo, A. W. Davis, I. A. Ashcroft, C. J. Tuck, et A. Clare, « Thermal conductivity of TPMS lattice structures manufactured via laser powder bed fusion », *Additive Manufacturing*, vol. 30, p. 100846, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100846.

[103] K. Zhang, R. He, G. Ding, X. Bai, et D. Fang, « Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured Al2O3 ceramic », *Ceramics International*, vol. 47, n° 2, Art. n° 2, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.071.

[104] S. Vijayavenkataraman, L. Y. Kuan, et W. F. Lu, « 3D-printed ceramic triply periodic minimal surface structures for design of functionally graded bone implants », *Materials & Design*, vol. 191, p. 108602, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108602.

[105] I. Ullah *et al.*, « Stereolithography printing of bone scaffolds using biofunctional calcium phosphate nanoparticles », *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 88, p. 99-108, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.062.

[106] S.-B. Hua *et al.*, « Digital light processing porous TPMS structural HA & akermanite bioceramics with optimized performance for cancellous bone repair », *Ceramics International*, vol. 48, nº 3, p. 3020-3029, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.003.

[107] « Amitex ». https://amitexfftp.github.io/AMITEX/index.htlm (consulté le 22 août 2023).

[108] C. Heisel, « Conception et réalisation, par fabrication additive, de matériaux cellulaires architecturés », PhD Thesis, 2019. [En ligne]. Disponible sur: http://www.theses.fr/2019LIMO0046/document

[109] Q. Clairet, « Rapport de stage sur l'étude des propriétés mécaniques et thermiques des structures TPMS », CEA Le Ripault, Rapport interne, 2021.

[110] A. Dieraert, « Conception et élaboration par Fabrication additive de structures 3D céramiques pour le renforcement mécanique d'isolants thermiques à haute température », Tours, 2020.

[111] J. G. Fernandes, P. Barcelona, et M. Blanes, « Study of mixing process of low temperature co-fired ceramics photocurable suspension for digital light processing stereolithography », *Ceramics International*, févr. 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.167.

[112] L. Xing-Bang, Z. He, Z. Jing-Xian, D. Yu-Sen, et J. Dong-Liang, « Powder Characteristics on the Rheological Performance of Resin-based Zirconia Suspension for Stereolithography », *JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS*, vol. 35, nº 2. SCIENCE PRESS, 16 DONGHUANGCHENGGEN NORTH ST, BEIJING 100717, PEOPLES R CHINA, p. 231-235, 20 février 2020. doi: 10.15541/jim20190091.

[113] J. W. Halloran *et al.*, « Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, nº 14, p. 2613-2619, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.003.

[114] L. J. Jiang *et al.*, « Two-photon polymerization: investigation of chemical and mechanical properties of resins using Raman microspectroscopy », *Opt. Lett.*, vol. 39, nº 10, Art. nº 10, mai 2014, doi: 10.1364/OL.39.003034.

[115] J. Halloran et K. Wu, « Photopolymerization monitoring of ceramic stereolithography resins by FTIR methods », *Journal of Materials Science*, vol. 40, janv. 2005, doi: 10.1007/s10853-005-5689-y.

[116] J. Yang *et al.*, « Silicon carbide whiskers reinforced SiOC ceramics through digital light processing 3D printing technology », *Ceramics International*, vol. 47, nº 13, p. 18314-18322, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.152.

[117] Y. Liu, L. Zhan, et L. Wen, « Effects of particle size and color on photocuring performance of Si3N4 ceramic slurry by stereolithography », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, nov. 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.032.

[118] B. Hay, « Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash », *Techniques de l'ingénieur*, 2004.

[119] R. Greenwood, P. F. Luckham, et T. Gregory, « Minimising the viscosity of concentrated dispersions by using bimodal particle size distributions », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 144, nº 1, p. 139-147, 1998, doi: https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00409-9.

[120] K. Zhang, R. He, G. Ding, X. Bai, et D. Fang, « Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured Al2O3 ceramic », *Ceramics International*, vol. 47, nº 2, p. 2303-2310, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.071.

[121] J. B. Brzoska, I. B. Azouz, et F. Rondelez, « Silanization of Solid Substrates: A Step Toward Reproducibility », *Langmuir*, vol. 10, nº 11, p. 4367-4373, nov. 1994, doi: 10.1021/la00023a072.

[122] S. Y. Song, M. S. Park, J. W. Lee, et J. S. Yun, « Improvement of dispersion stability and 3D-printing characteristics of ceramics in photopolymers by controlling the coating thickness of silane coupling agents », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 216, p. 446-453, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.023.

[123] S. Y. Song, M. S. Park, J. W. Lee, et J. S. Yun, « A Study on the Rheological and Mechanical Properties of Photo-Curable Ceramic/Polymer Composites with Different Silane Coupling Agents for SLA 3D Printing Technology », *Nanomaterials*, vol. 8, nº 2, Art. nº 2, 2018, doi: 10.3390/nano8020093.

[124] P. Ding, M. G. Orwa, et A. W. Pacek, « De-agglomeration of hydrophobic and hydrophilic silica nano-powders in a high shear mixer », *Powder Technology*, vol. 195, nº 3, p. 221-226, 2009, doi: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.06.003.

[125] N. Nam, K. Dinh, L. Tuan, et L. Thanh Son, « Surface modification of silica nanoparticles by hexamethyldisilazane and n-butanol », *International journal of Environmental Science and Technology*, avr. 2016.

[126] P. B. Sarawade, J.-K. Kim, A. Hilonga, et H. T. Kim, « Production of low-density sodium silicate-based hydrophobic silica aerogel beads by a novel fast gelation process and ambient pressure drying process », *Solid State Sciences*, vol. 12, nº 5, p. 911-918, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.032.

[127] A. P. Legrand, *The surface properties of silicas*. John Wiley & Sons, 1998.

[128] S. Moro, « Elaboration de matériaux poreux par agrégation et consolidation de suspensions de silices hydrophobées », Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013. [En ligne]. Disponible sur: https://pastel.hal.science/pastel-00952817

[129] A. Sah, H. L. Castricum, A. Bliek, D. H. A. Blank, et J. E. ten Elshof, « Hydrophobic modification of γ-alumina membranes with organochlorosilanes », *Journal of Membrane Science*, vol. 243, nº 1, p. 125-132, 2004, doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.031.

[130] S. V. Slavov, A. R. Sanger, et K. T. Chuang, « Mechanism of Silation of Silica with Hexamethyldisilazane », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, nº 5, p. 983-989, févr. 2000, doi: 10.1021/jp991715v.

[131] A. M. Kartal et C. Erkey, « Surface modification of silica aerogels by hexamethyldisilazane–carbon dioxide mixtures and their phase behavior », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, nº 1, p. 115-120, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.11.004.

[132] H. Xing *et al.*, « Effect of particle size distribution on the preparation of ZTA ceramic paste applying for stereolithography 3D printing », *Powder Technology*, vol. 359, p. 314-322, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.066.

[133] P. Jana, O. Santoliquido, A. Ortona, et P. Colombo, « Polymer-derived SiCN cellular structures from replica of 3D printed lattices », *J Am Ceram Soc*, 2018, doi: 10.1111/jace.15533.

[134] Q. Lian, W. Sui, X. Wu, F. Yang, et S. Yang, « Additive manufacturing of ZrO ceramic dental bridges by stereolithography », *Rapid Prototyping Journal*, vol. 24, n° 1, p. 114-119, janv. 2018, doi: 10.1108/RPJ-09-2016-0144.

[135] L. Zoli, D. Sciti, L.-A. Liew, K. Terauds, S. Azarnoush, et R. Raj, « Additive Manufacturing of Ceramics Enabled by Flash Pyrolysis of Polymer Precursors with Nanoscale Layers », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, n° 1, Art. n° 1, 2016, doi: https://doi.org/10.1111/jace.13946.

[136] D. Vogelsang, P. Adriaensens, K. Wyns, B. Michielsen, N. Gys, et S. Mullens, « Silanization of 3D-Printed Silica Fibers and Monoliths », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, n° 25, p. 29345-29356, juin 2022, doi: 10.1021/acsami.2c03844.

[137] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, et L. J. Gauckler, « Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, n° 6, p. 1771-1789, 2006, doi: https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.

[138] Battelle Memorial Institute Metals and Ceramics Information Center, *Engineering property data on selected ceramics*. Columbus, Ohio (505 King Ave., Columbus, Ohio 43201): Metals and Ceramics Information Center, Battelle Columbus Laboratories Columbus, Ohio (505 King Ave., Columbus, Ohio 43201), 1976.

[139] A. Desponds *et al.*, « 3D Printing and Pyrolysis of Optical ZrO2 Nanostructures by Two-Photon Lithography: Reduced Shrinkage and Crystallization Mediated by Nanoparticles Seeds », *Nano Micro small journal*, 2021, doi: 10.1002/smll.202102486.

[140] J. Zhang, L. Wei, X. Meng, F. Yu, N. Yang, et S. Liu, « Digital light processing-stereolithography three-dimensional printing of yttria-stabilized zirconia », *Ceramics International*, vol. 46, n° 7, Art. n° 7, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.113.

[141] S. Morita, M. Iijima, Y. Chen, T. Furukawa, J. Tatami, et S. Maruo, « 3D structuring of dense alumina ceramics using fiber-based stereolithography with interparticle photo-cross-

linkable slurry », *Advanced Powder Technology*, vol. 32, n° 1, p. 72-79, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.11.016.

[142] J. Sun, J. Binner, et J. Bai, « Effect of surface treatment on the dispersion of nano zirconia particles in non-aqueous suspensions for stereolithography », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, n° 4, p. 1660-1667, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.024.

[143] C. Sun et X. Zhang, « The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 101, n° 3, Art. n° 3, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00264-9.

[144] V. Tomeckova et J. W. Halloran, « Cure depth for photopolymerization of ceramic suspensions », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 15, p. 3023-3033, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.004.

[145] M. Abdallah *et al.*, « Keto-coumarin scaffold for photoinitiators for 3D printing and photocomposites », *Journal of Polymer Science*, vol. 58, n° 8, p. 1115-1129, 2020, doi: https://doi.org/10.1002/pol.20190290.

[146] A. Al Mousawi, P. Garra, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier, et J. Lalevée, « Flavones as natural photoinitiators for light mediated free-radical polymerization via light emitting diodes », *Journal of Polymer Science*, vol. 58, n° 2, p. 254-262, 2020, doi: https://doi.org/10.1002/pol.20190044.

Annexe

Annexe 1 : Protocole d'élaboration d'une résine de stéréolithographie

Les résines de stéréolithographie sont élaborées à l'aide d'un mélangeur à pale. Chaque produit est pesé avec d'une balance d'une précision de 0,01g. Le protocole d'introduction des constituants est décrit dans la figure suivante.

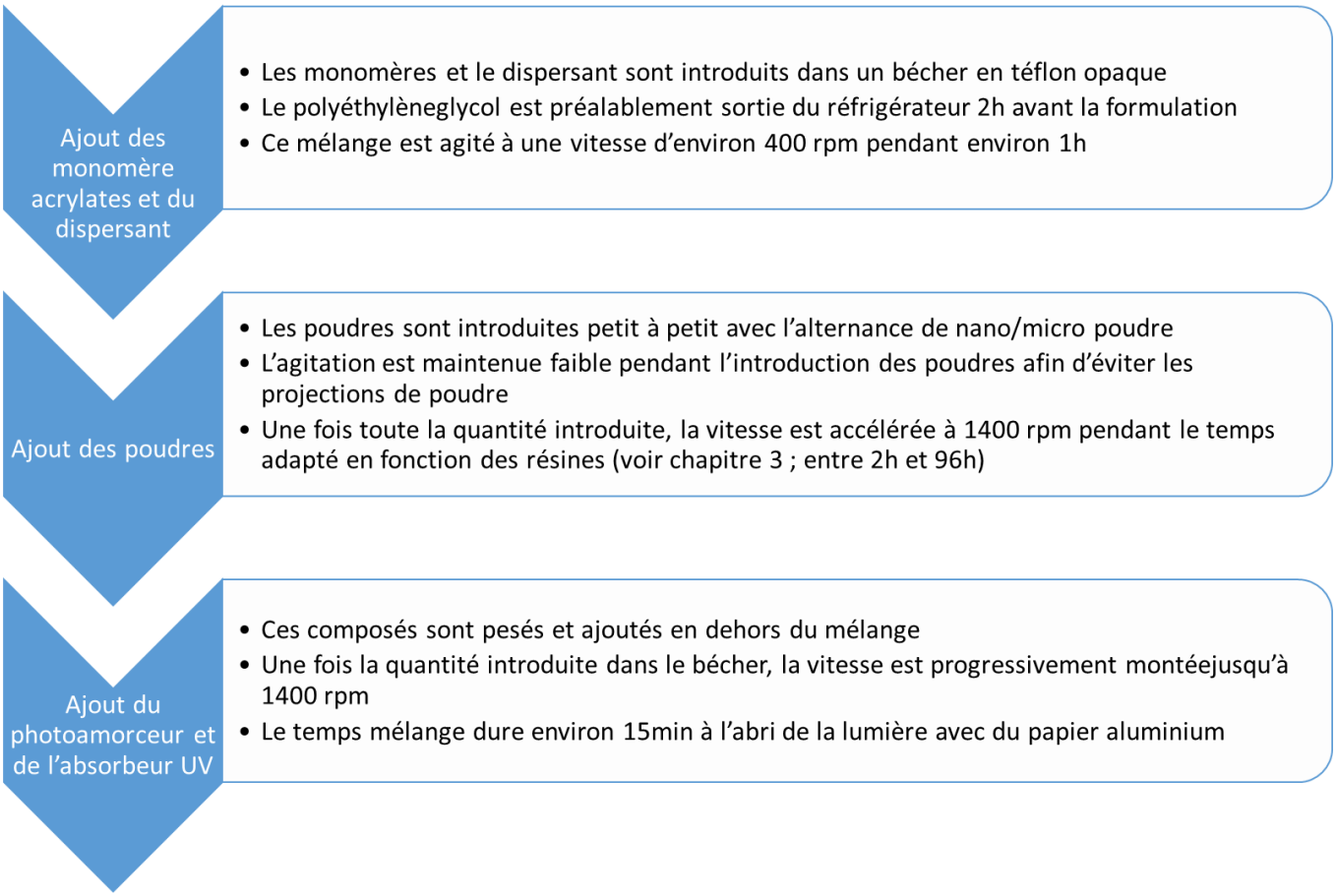


Figure 107 : Description des étapes d'introduction des constituants des résines photopolymérisables céramiques

La résine formulée est stockée dans un pot en téflon opaque et mise en agitation sur un mélangeur à rouleaux pour éviter la sédimentation. A titre d'exemple, deux formulations sont décrites dans le tableau suivant :

Résine de **zircone à 60% massique**		Résine de silice **45%60µm/40nm**	
proportion masse résine	**40,00%**	**Proportion masse résine**	**55%**
HDDA (sigma-aldrich)	49,50%	HDDA (sigma-aldrich)	49,45%
PEG diacrylate (sigma-aldrich)	49,50%	PEG diacrylate (sigma-aldrich)	49,45%
Irgacure 819 (sigma-aldrich)	1,00%	Irgacure 819 (sigma-aldrich)	1,00%
Sudan I(sigma-aldrich)	0,00%	Sudan I (sigma-aldrich)	0,1%
Proportion masse poudre (8YSZ, Tosoh)	**60,00%**	**Proportion masse poudre**	**45%**
		Proportion de micropoudre (tecosphere A, Imerys)	60%
		Proportion de nanopoudre (SiO_2-105 ; Oocap Inc.)	40%
Proportion massique de dispersant par rapport à la poudre (disperbyk 111, byk)	**2%**	**Proportion massique de dispersant par rapport à la poudre : (Bis[2(methacryloyloxy)ethyl] phosphate ; Sigma-aldrich)**	**2%**

Annexe 2 : Description de la loi de Jacobs

Cette annexe détaille les calculs permettant d'aboutir à l'équation de la profondeur maximale de polymérisation définie par Jacobs.

L'exposition ou la densité énergétique est l'intégrale de l'irradiance H.

$$E(x,y) = \int H(x,y)dt \qquad \text{Équation 17}$$

Or, l'irradiance dépend de la puissance du laser et doit prendre en compte la forme gaussienne du faisceau laser. Elle est décrite de cette manière :

$$H(x,y) = \frac{2P_{totale}}{\pi\omega_0^2}\exp\left(-2\frac{x^2+y^2}{\omega_0^2}\right) \qquad \text{Équation 18}$$

Avec P_{totale} est la puissance totale apportée par un faisceau gaussien et ω_0 est le rayon du faisceau laser.

La résine absorbe le laser selon une loi de Beer-Lambert, ainsi l'irradiance dans l'espace total peut être écrite de la forme :

$$H(x,y,z) = H(x,y,0)\ exp\left(-\frac{z}{D_p}\right) \qquad \text{Équation 19}$$

D_p est la profondeur de pénétration, elle est définie comme la profondeur de résine qui réduit l'irradiance l'irradiance de surface H(x,y,0).

Par ailleurs, le faisceau laser se déplace d'une vitesse v_s selon par exemple l'axe x. En conséquence dt = dx / v_s et l'exposition s'écrit alors sous la forme :

$$E(y,z) = \frac{2P_{totale}}{\pi\omega_0^2 v_s} \exp\left(-\frac{z}{D_p}\right) \exp\left(-\frac{2y^2}{\omega_0^2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{2x^2}{\omega_0^2}\right) dx \quad \text{Équation 20}$$

Ainsi :

$$E(y,z) = \frac{2P_{totale}}{\pi\omega_0^2 v_s} \sqrt{\frac{\pi\omega_0^2}{2}} \exp\left(-\frac{z}{D_p}\right) \exp\left(-\frac{2y^2}{\omega_0^2}\right) \quad \text{Équation 21}$$

D'où :

$$E(y,z) = \frac{P_{totale}}{\omega_0 v_s} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{z}{D_p}\right) \exp\left(-\frac{2y^2}{\omega_0^2}\right) \quad \text{Équation 22}$$

La densité peut s'écrire :

$$E(y,z) = E_{max} \exp\left(-\frac{2y^2}{\omega_0^2}\right) \exp\left(-\frac{z}{D_p}\right) \quad \text{Équation 23}$$

Avec $E_{max} = \frac{P_{totale}}{\omega_0 v_s} \sqrt{\frac{2}{\pi}}$

$$E(y,z) = E(y,0) \exp\left(-\frac{z}{D_p}\right) \quad \text{Équation 24}$$

La densité d'énergie à dépasser pour démarrer une réaction de polymérisation est E_c. On peut réécrire l'Équation 23 :

$$\exp\left(\frac{2y^2}{\omega_0^2} + \frac{z}{D_p}\right) = \frac{P_{totale}}{\omega_0 v_s Ec} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad \text{Équation 25}$$

Or $E_{max} = \frac{P_{totale}}{\omega_0 v_s} \sqrt{\frac{2}{\pi}}$ d'où :

$$\frac{2y^2}{\omega_0^2} + \frac{z}{D_p} = \ln\left(\frac{E_{max}}{E_c}\right) \quad \text{Équation 26}$$

Le laser avec la densité énergétique décrite précédemment irradie la résine et définit la profondeur maximale de polymérisation C_d. Elle est calculée lorsque z = z_{max}. Par conséquent quand y = 0, la loi de Jacobs s'écrit :

$$C_d = D_p ln\left(\frac{E_{max}}{E_c}\right) \qquad \text{Équation 27}$$

On peut décrire la largeur de polymérisation C_w lorsque z=0 et y = $C_w/2$ par :

$$C_w = \omega_0 \sqrt{2\frac{C_d}{D_p}} \qquad \text{Équation 28}$$

Annexe 3 : Étude microstructurale d'une pièce en silice réalisée par stéréolithographie en cours de frittage par micro-tomographie in situ à l'ESRF.

Une étude commune IRCER-CEA/LR dans le cadre d'une thèse (Aya Benjiraue) a été engagée pour appréhender le comportement en température d'une poudre de silice et établir un modèle théorique des lois d'interactions entre les particules en cours de frittage. Dans le cadre de ces travaux, des expériences de micro-tomographie X à l'ESFR d'une poudre de silice portée à différentes températures ont été réalisées en vue d'une reconstruction 3D et d'un couplage avec les différents modèles théoriques de frittage développés à l'IRCER.

Compte tenu de la configuration de l'expérience de microtomographie dont la résolution est de 35 nm, l'échantillon à analyser est un cylindre de diamètre 200 µm et de 3mm millimètres de haut maximum. Le moyen le plus adapté à sa réalisation est la stéréolithographie laser, c'est pourquoi cette étape nous a été confiée dans le cadre de la collaboration avec l'IRCER. Nous avons dû définir la géométrie de la pièce en intégrant son système de maintien lors de l'expérience.

Le dispositif expérimental se compose d'une chambre haute température équipée d'une fenêtre pour les rayons X. Lors de l'expérimentation à l'ESFR, l'échantillon cylindrique est placé au centre de la chambre. Le système de rotation de l'échantillon est situé quelques centimètres sous la chambre en température.

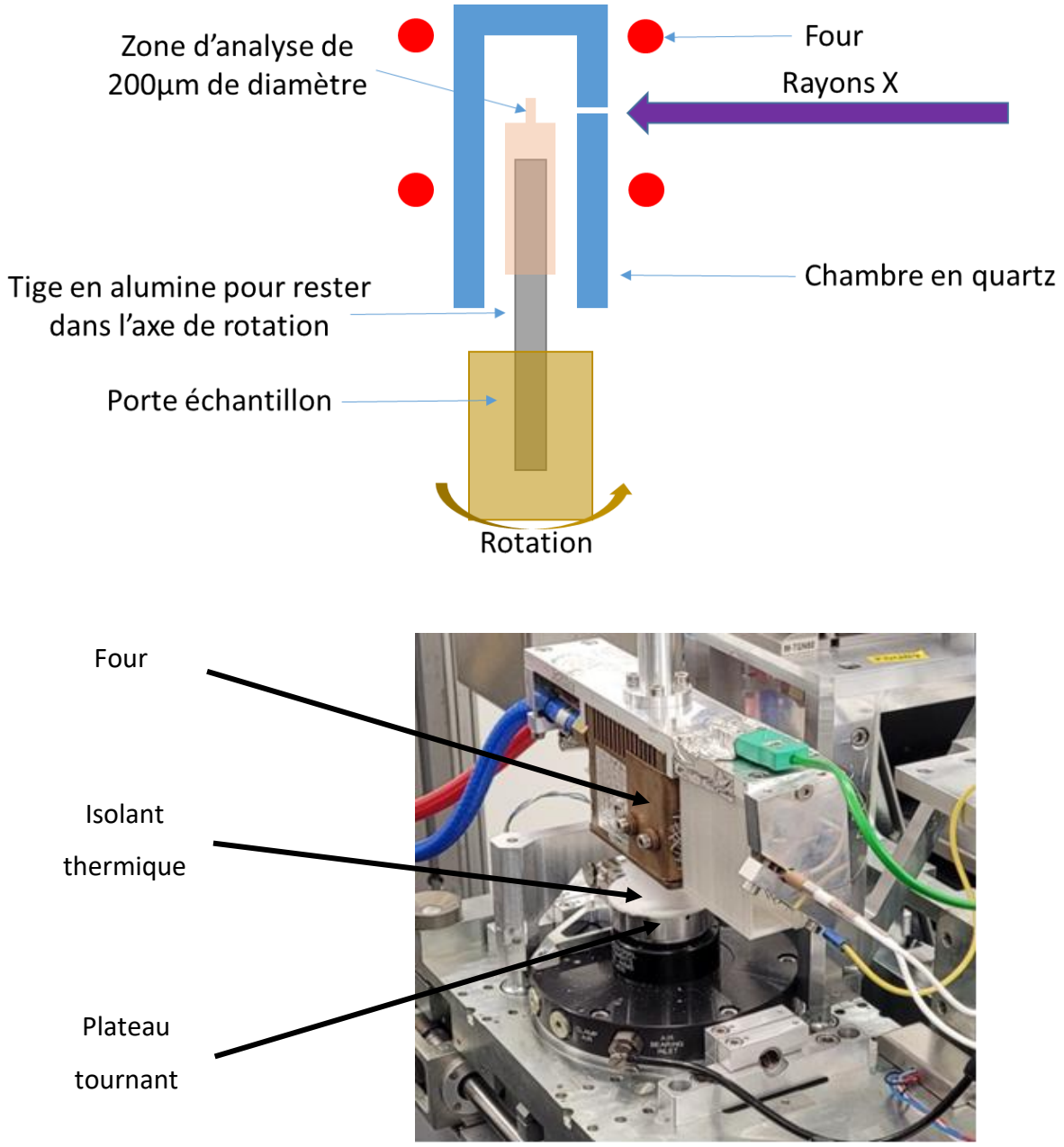


Figure 108 : Schéma du montage d'analyse pour de la micro tomographie in situ et photo de l'expérimentation

Au centre du plateau tournant, on insert un cylindre creux en laiton de 12,5 mm de longueur, qui sert de porte échantillon. Dans ce cylindre, on colle une tige en alumine de 1 mm de diamètre qui sert de guide pour conserver la colinéarité de l'axe de rotation (voir la Figure 109). C'est à l'extrémité de cette tige de quelques centimètres qu'est fixé l'échantillon à étudier sachant qu'il doit être aligné avec l'axe de rotation.

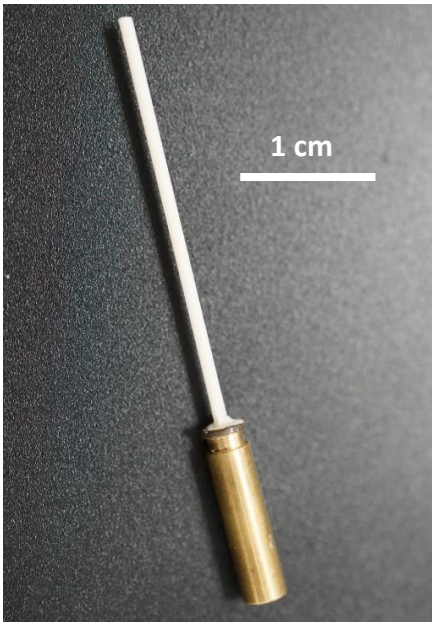


Figure 109 : Montage entre la tige d'alumine et le cylindre en laiton placée sur le plateau tournant de l'expérience à l'ESRF

Plusieurs modèles de pièce ont été envisagées avant d'arriver à la configuration décrite sur la Figure 110Figure 108.

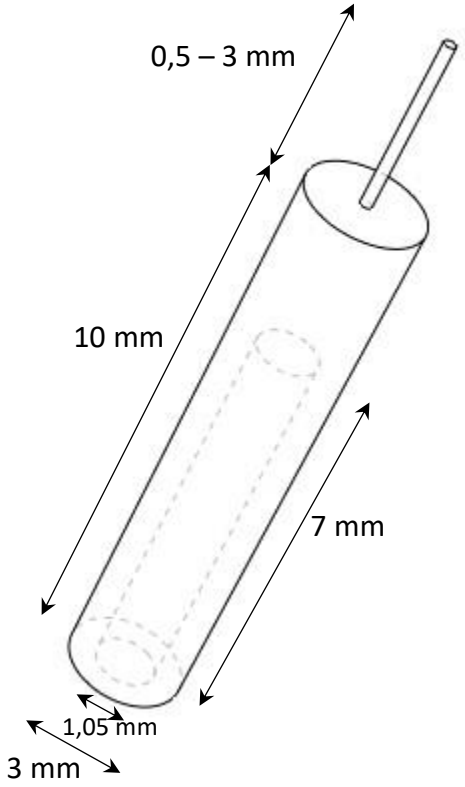


Figure 110 : Schéma de la pièce pour l'analyse tomographie 3D

L'échantillon à analyser est un cylindre de 3 mm de diamètre et de longueur 10 mm avec un alésage de longueur 7 mm et diamètre 1,05 mm dans lequel la tige en alumine peut être insérée. Le corps de pièce est surmonté d'un cylindre de 200 µm de diamètre et de longueur comprise entre 0,5 et 3 mm. C'est cette extrémité de l'échantillon qui est analysée par tomographie X. Le montage complet de la pièce d'analyse et le montage dans l'expérience est présenté dans la Figure 111.

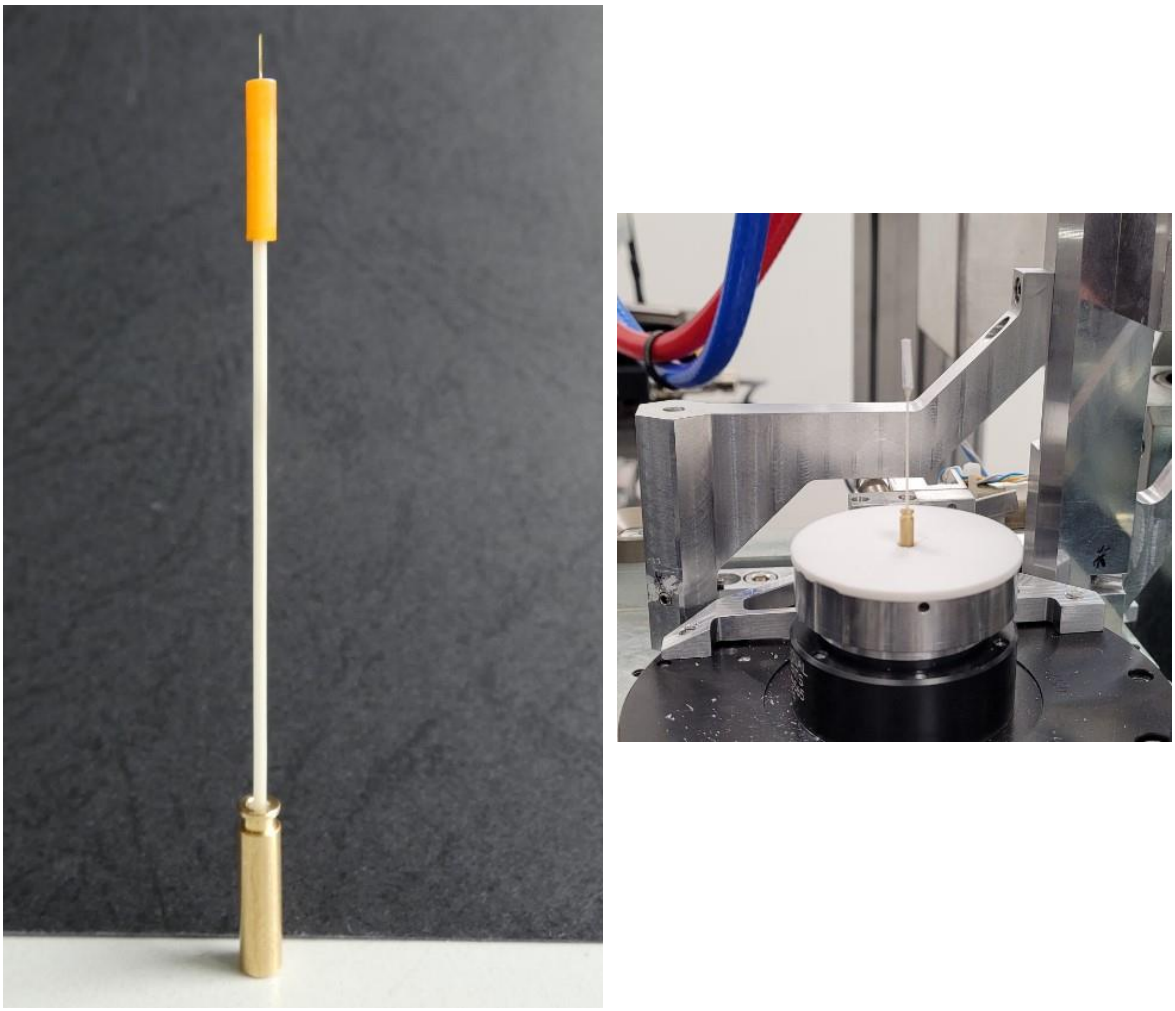


Figure 111 : Visualisation de la pièce sur le support et positionnement au centre du plateau tournant

Les spécifications du montage d'analyse ont été prises en compte dans la conception de la pièce pour l'analyser par microtomographie :

- Les pièces doivent être parfaitement alignées pour conserver l'axe de rotation

- Pour s'assurer de la solidité du montage et afin d'éviter toute vibration ou mouvement de la pièce pendant la rotation, une colle céramique a été employée pour le collage entre la pièce et la tige en alumine et entre la tige en alumine et le porte échantillon en laiton.
- La hauteur de la zone d'analyse est comprise entre 0,5 mm et 3mm pour tenir compte des phénomènes d'affaissement de la tige durant le traitement thermique.
- La partie utile à analyser doit se trouver à une distance comprise entre 46 et 53 mm de la base du porte-échantillon en laiton. Pour ce faire, la taille de la tige d'alumine est ajustée lors du collage.

Pour garantir les dimensions, la précision et la complexité de la pièce nous avons fait le choix de l'utilisation de la stéréolithographie pour sa fabrication.

La pièce étant conçue, il faut maintenant réunir les conditions sur les matériaux se rapprocher du modèle théorique envisagé :

- Le matériau doit être composé de particules les plus sphériques possibles, car le modèle de simulation prendra en compte des sphères
- Des particules centrées sur une seule taille de population pour simplifier la comparaison au modèle de simulation
- Les particules doivent pouvoir réagir au frittage en température autour des 1000°C
- Les particules doivent être bien plus grosses que la résolution de la micro-tomographie X (35nm) pour pouvoir observer aisément les phénomènes de frittage. La taille moyenne des poudres est arbitrée à 1µm

Ces conditions permettent de sélectionner la silice comme matériau de choix avec des particules d'une taille centrée autour de 1µm. Les poudres de silice doivent commencer à fritter à cette température d'après les mesures dilatométriques du chapitre 2. Une poudre de silice commerciale a pu être sélectionnée, nommée SS-H1 fourni par l'IRCER. Un cliché MEB et une courbe granulométrique sont présentés dans la Figure 112.

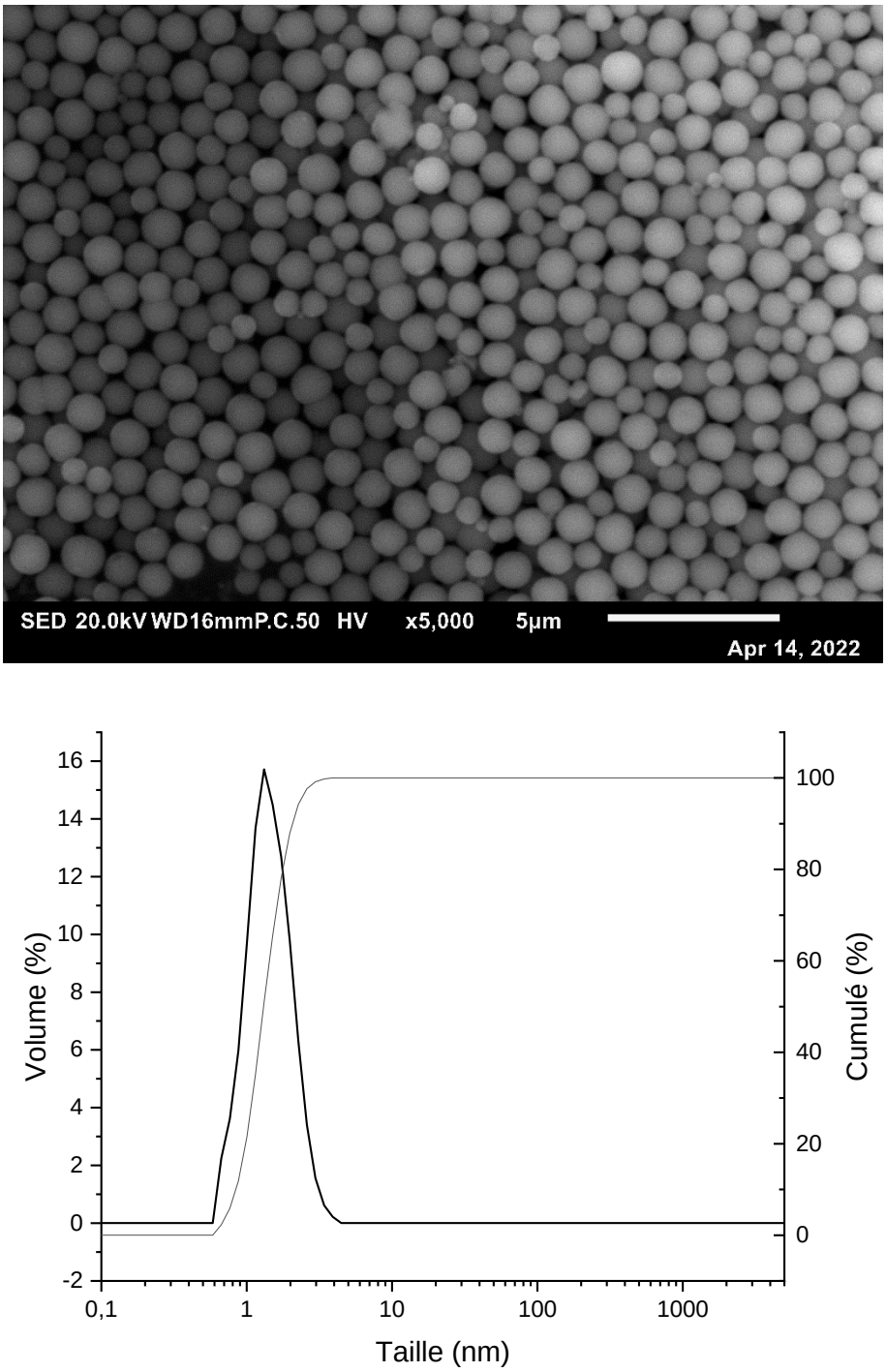


Figure 112 : Cliché MEB et courbe granulométrique de la poudre de silice utilisée dans cette étude

À partir de ces résultats, la poudre présente bien les caractéristiques adaptées pour cette étude. Par analyse d'images, il est possible de déterminer de diamètre moyen de Feret sur une trentaine de particules qui est de 1,08µm. Ce diamètre est cohérent avec le diamètre médian de l'analyse granulométrique qui est de 1,30µm.

Une résine photopolymérisable est ainsi formulée avec cette poudre. La résine photopolymérisable utilisée est celle décrite plus haut dans cette annexe. Elle est chargée à 45% massique avec la poudre de silice sélectionnée. La résine est mélangée pendant 2h.

Une analyse dilatométrique d'une pastille imprimée de 5 mm de haut et de 5 mm de diamètre est présentée dans la Figure 113. Une montée en température à 5°/min et un palier de 10min jusqu'à 1000°C puis une redescente en température sont choisis pour cette analyse. Elle permet de déterminer si le traitement thermique est conforme à notre attente. Elle permet également de justifier le choix de la poudre sélectionnée par son comportement au frittage à 1000°C.

Il est possible de distinguer de cette courbe un léger retrait à 960°C, ce retrait est caractéristique d'un début de frittage de la poudre à ces températures. Cependant la réactivité au frittage de cette poudre reste modeste. De plus, le comportement au déliantage est visible jusqu'à une température de 630°C, il n'est cependant pas exclu que le déliantage se termine avant cette température et qu'à partir de 520°C il y ait des transformations de phase de la silice.

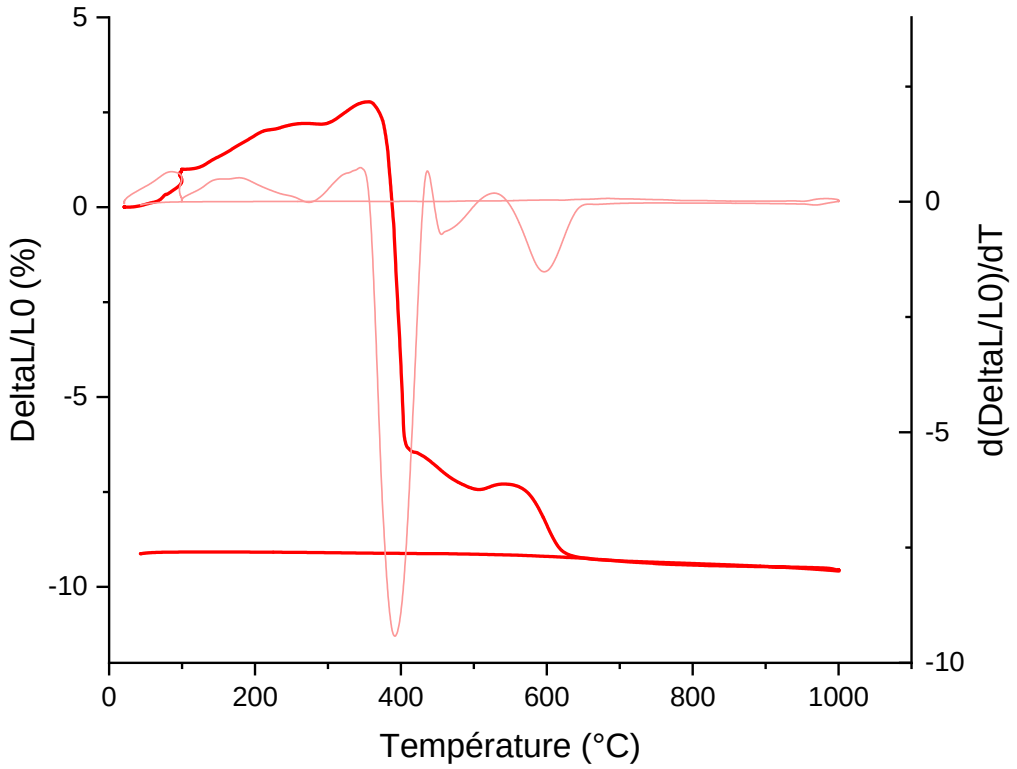


Figure 113 : Analyse dilatométrique de la poudre de silice sélectionnée pour l'étude en micro-tomographie X

Les plateaux d'impression permettent de fabriquer une vingtaine de pièces simultanément. Chaque pièce est imprimée dans la hauteur, avec l'extrémité de la tige d'analyse imprimée en fin d'impression. Les pièces sont imprimées avec des supports d'impression de 50µm.

Plusieurs types d'échantillon ont été analysés par microtomographie en variant les conditions de traitement thermique :

- Un échantillon a subi un cycle de déliantage et frittage à 1000°C dans le four d'analyse. Les analyses de tomographie sont réalisées à plusieurs températures pendant la montée : 550°C ; 700°C ; 900°C et 1000°C. Une autre analyse a été faite à 550°C au refroidissement.
- Un échantillon déjà délianté et préfritté à 1000°C ; les analyses de microtomographie X sont réalisées à 1000°C
- Un échantillon déjà délianté et fritté à 1150°C ; les analyses de microtomographie X sont réalisées à 1000°C

- Un échantillon déjà délianté et fritté à 1200°C ; les analyses de microtomographie X sont également réalisées à 1000°C

Les tomographies sont lancées à différents temps de chauffe, compris entre 5min et 2h. Par exemple, plusieurs tomographies ont été faites après plusieurs temps de palier (5min, 45 min, 1h20 et après 2h) à 1000°C pour l'échantillon ayant subi un cycle de déliantage et frittage dans le four d'analyse.

Les cycles thermiques des pièces déliantées et frittées avant l'analyse sont ceux décrits dans le chapitre 2.

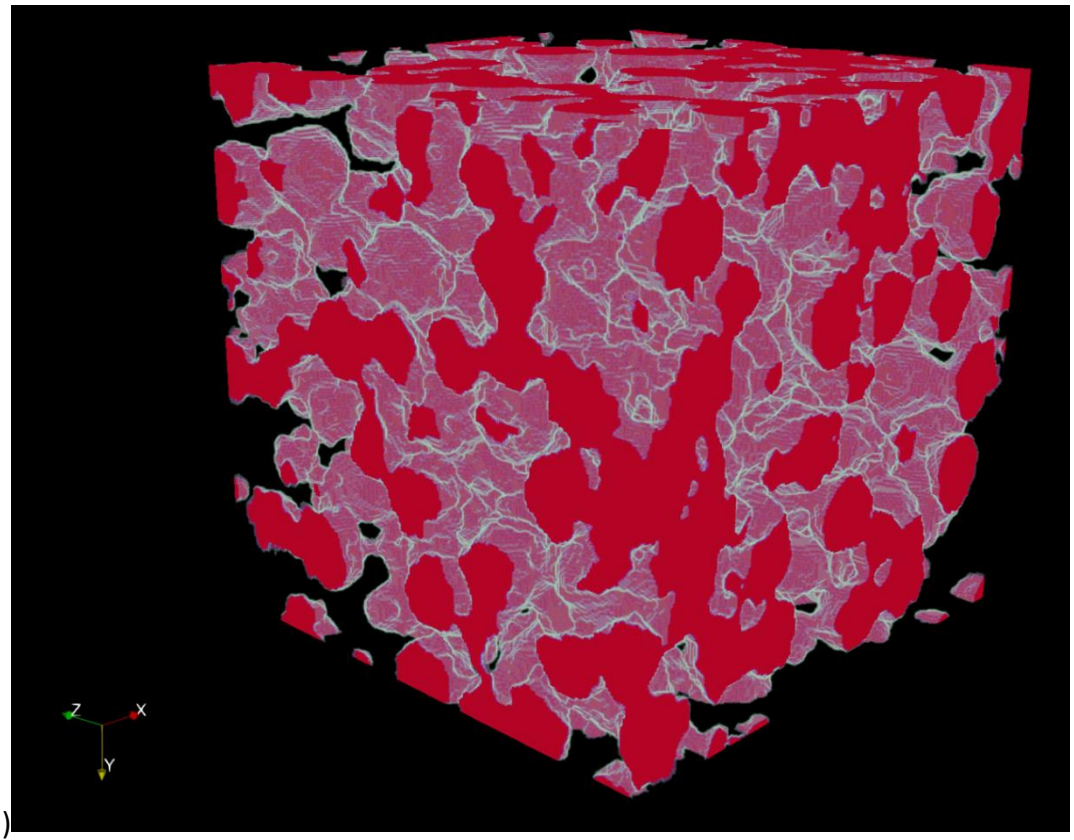
Ainsi des tomographies in-situ et ex-situ sont réalisées. Les tomographie X ex-situ (à température fixe) permettent de montrer qu'il est possible d'observer les phénomènes de frittage (formation des cous de frittage et rapprochement des grains) à l'aide de cette expérience.

À l'issue des tomographies, une série d'images est obtenue. Un traitement doit être réalisé sur ces clichés notamment assembler ces images et appliquer des filtres pour distinguer le mieux possible les particules de la porosité.

L'objectif de ce traitement d'images est de pouvoir distinguer une modification de la microstructure de la pièce au cours du traitement en température. Cette distinction doit être mesurable pour permettre d'ajuster le modèle de simulation. Il est espéré pouvoir mesurer des distances interparticulaires et des tailles de cous de frittage.

Pour illustrer un résultat de reconstruction et les distinctions visuelles qu'il est possible de faire en fonction des températures, des reconstructions de tomographie in-situ d'un échantillon à 550°C et un à 1000°C au bout de 2h sont présentées dans la Figure 114.

a)



b)

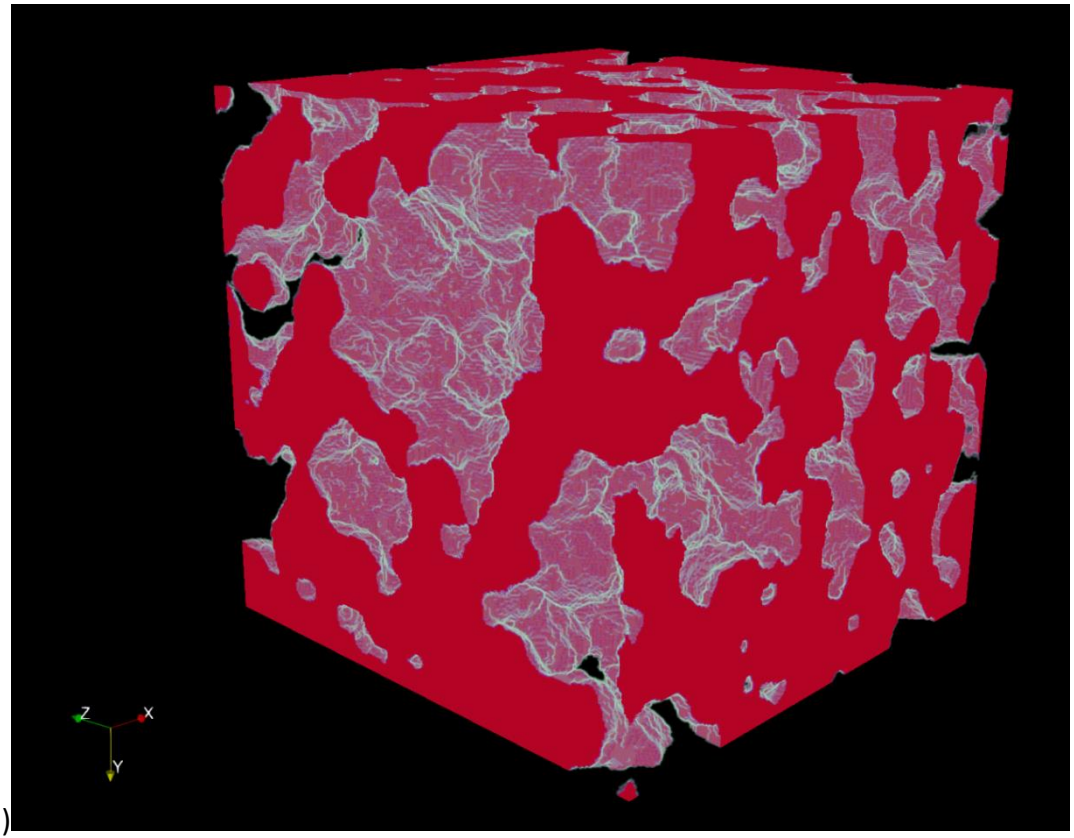


Figure 114 : Exemple de reconstruction de tomographie X in situ à deux températures : à 550°C (a) et à 1000°C (b)

La reconstruction illustre qu'une modification microstructurale a lieu au cours du traitement thermique de la micro poudre de silice. Il est possible d'observer un rapprochement des particules avec une déformation de la particule avec la température. Ces changements illustrent le mécanisme de frittage des particules de silice. Cependant, pour permettre d'avoir des données quantitatives pour compléter le modèle de la simulation, il est nécessaire de reconnaître les particules et les cous de frittage à partir de ces images. A l'aide d'outils récents, développé sur IPSDK, il a été possible de distinguer les particules sur les résultats d'analyses des tomographies. Cet outil est cependant à affiner pour pouvoir mieux distinguer les particules sur les tomographies à haute température, car les particules ne sont pas bien distinguables. Une reconstruction particulaire est présentée dans la figure suivante (Figure 115).

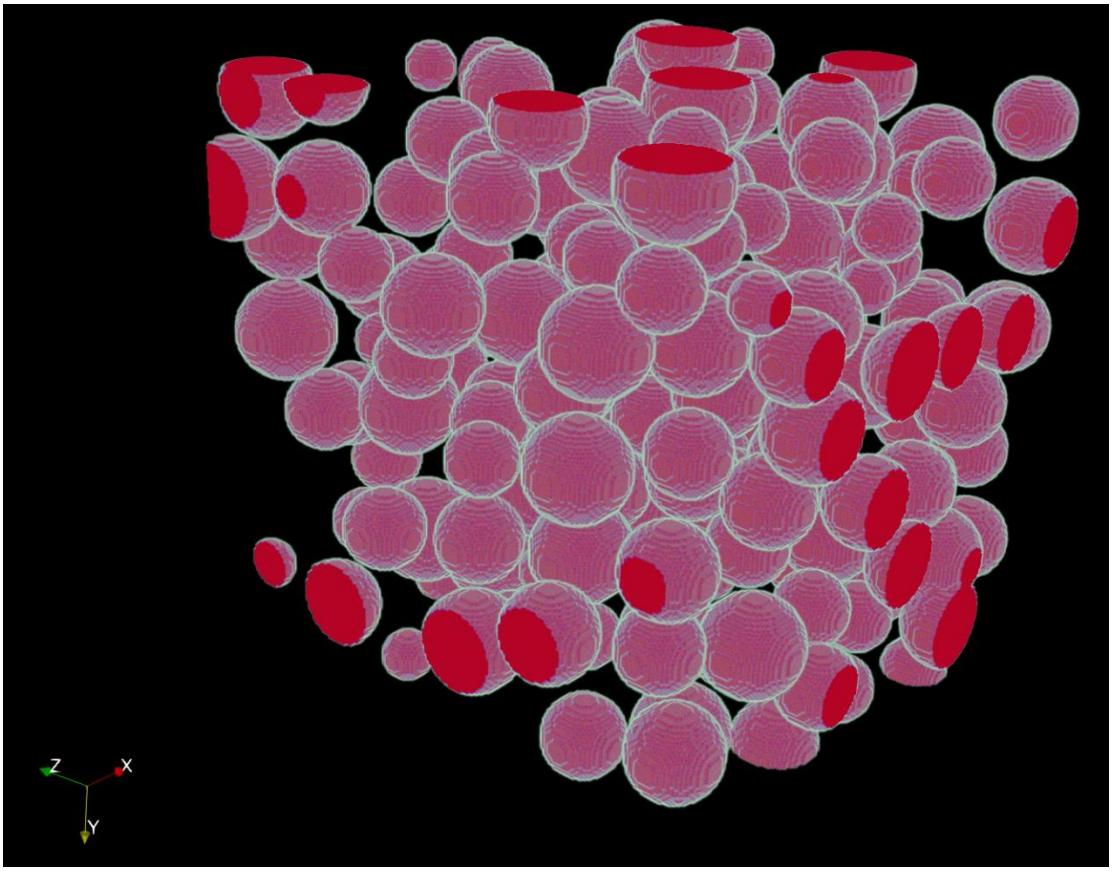


Figure 115 : Reconstruction particulaire de la tomographie X in situ à 550°C

Grâce à ce traitement de reconnaissance de particules qui est toujours en cours, il est possible d'en déduire le nombre, la position et la taille des particules. Après un travail sur les images et sur l'outil pour avoir des informations comparables de reconnaissance de particules à des

températures si possible supérieurs à 1000°C, il sera possible d'alimenter le modèle de simulation numérique développé à l'IRCER. Les travaux engagés à l'IRCER ont permis au premier modèle théorique de coller à une mesure de cous grâce à un MEB FIB. Ceci est donc prometteur pour la suite de cette collaboration.

Clément LAUTÉ

Conception et élaboration par fabrication additive de matériaux céramiques à porosité contrôlée, modélisation et propriétés physiques

Résumé

Les matériaux isolants thermiques hautes températures (> 1000 °C) ont un intérêt d'application dans le secteur de l'aéronautique ou du spatial par exemple pour protéger les structures soumises à des conditions extrêmes de température. Ces isolants thermiques sont généralement des matériaux très poreux et en contre-partie possèdent de faibles propriétés mécaniques. Pour apporter une meilleure résistance mécanique à ces matériaux, comme des super-isolants à base d'aérogels, il est intéressant de les associer à un matériau structurant, lui-même isolant.

Des structures céramiques complexes et alvéolaires ont ainsi été étudiées et réalisées par fabrication additive (stéréolithographie) pour renforcer mécaniquement ce type d'isolants. Des modèles numériques ont été utilisés pour générer des structures pertinentes, et aussi prédire les propriétés thermiques et mécaniques attendues. Des résultats de modélisation, il ressort que les structures les plus prometteuses sont les TPMS (Triply Periodic Minimal Surface). Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis de mettre en évidence leurs avantages comparés aux structures de type treillis étudiées précédemment et plus communément (thèse CEA Axel Dieraert, 2020).

Une optimisation du procédé l'élaboration des résines photopolymérisables chargées en particules céramiques a été conduite afin d'atteindre un taux de charge massique élevé (supérieur à 50% en silice). Des caractérisations rhéologiques ont mis en évidence l'influence du procédé d'élaboration de ces résines. Ces caractérisations ont permis également de valider « l'imprimabilité » des résines. Afin d'étudier le passage de la pièce imprimée à la structure céramique par traitement thermique, des observations microstructurales *in situ* ont été réalisées pour comprendre le frittage et le déliantage des pièces imprimées. Les caractérisations mécaniques et thermiques ont permis de valider expérimentalement les prédictions des modèles et de retrouver la hiérarchie des performances calculées (structures treillis comprises). Enfin, un travail exploratoire sur l'élaboration d'une résine à base de zircone a été mené en vue de produire des structures alvéolaires TPMS en zircone.

Mots clés : Fabrication additive, Stéréolithographie, propriétés mécaniques et thermiques, structures céramiques,

Abstract

High temperature thermal insulator materials (>1000°C) are of interest for applications in the aeronautical and spatial sectors, with the purpose of protecting the structures subjected to extreme thermal conditions. Those thermal insulators are generally very porous and therefore their mechanical properties are weak. In order to provide those materials with a better mechanical resistance, as in super-insulators with an aerogel base, it is interesting to pair them with a structuring material that is in itself insulating.

Complex alveolar ceramic structures were thus studied and elaborated by additive manufacturing (stereolithography) in order to mechanically reinforce this type of insulator. Numerical models have been used to generate relevant structures, and also predict the thermal and mechanical properties awaited. The modelisation results bring out TPMS (Triply Periodic Minimal Surface) structures as the most promising. The works conducted throughout this PhD helped to highlight their advantages compared to lattice structures previously and more commonly studied (Axel Dieraert, CEA PhD, 2020).

The elaboration process of photosensible resins charged with ceramic particles was optimized in order to attain an elevated mass load rate (higher than 50% in silica). Rheological characterizations highlighted the influence of the resin elaboration process. Those characterizations also allowed the validation of the « printability of said resins ». In order to study the thermal treatment undergone by the sample, microstructural observations were carried out *in situ* to understand the sintering and debinding aspects of the printed pieces. The mechanical and thermal characterizations were able to experimentally validate the model predictions, and to draw out the hierarchy of the calculated performances (lattice structures included). Finally, an exploratory work on the elaboration of a zircon based resin has been carried out with the purpose of manufacturing zirconia TPMS alveolar structures.

Keywords: Additive manufacturing, stereolithography, mechanical and thermal properties, ceramic structures