



N°d'ordre NNT : 2022LYSEI035

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° EDA 034
Matériaux de Lyon

Spécialité/ discipline de doctorat :

Matériaux

Soutenue publiquement le 12/04/2022, par :
Mathilde Maillard

**Imprimabilité de pâtes céramiques par
robocasting : applications aux
matériaux denses et multimatériaux**

Devant le jury composé de :

Bertrand, Ghislaine	Professeure	INP-ENSIACET/CIRIMAT	Rapporteuse
Petit, Fabrice	Responsable d'équipe/Docteur	BCRC	Rapporteur
Bourret, Julie	Maître de conférences	ENSIL-ENSCI	Examinatrice
Bouville, Florian	Senior Lecturer/Docteur	Imperial College London	Examineur
Bouvard, Didier	Professeur	INP-Phelma	Président du jury
Baeza, Guilhem.P	Maître de conférences	INSA Lyon/Mateis	Invité
Courtial, Edwin-Joffrey	Ingénieur de recherche	CNRS	Invité
Garnier, Vincent	Maître de conférences	INSA Lyon/Mateis	Co-encadrant de thèse
Gremillard, Laurent	Directeur de recherche	INSA Lyon/Mateis	Co-directeur de thèse
Chevalier, Jérôme	Professeur	INSA Lyon/Mateis	Directeur de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Table des matières

Remerciements	xiii
Glossaire	xx
Liste des figures	xxix
Liste des tableaux	xxix
Communications orales	xxxii
I Introduction	1
1 Introduction générale et objectifs de ce travail	3
Références	11
2 État de l’art	15
2.1 Les technologies de fabrication additive	15
2.1.1 Applications biomédicales	17
2.1.2 Fabrication additive de biomatériaux	19
2.1.2.1 Les métaux	19
2.1.2.2 Les polymères	20
2.1.2.3 Les céramiques	20
2.1.3 Procédés de fabrication additive de céramiques	24
2.1.4 Micro-extrusion de matière : Le Robocasting	26
2.1.4.1 Généralités sur le Robocasting	26
2.1.4.2 Autres exemples d’applications du robocasting	28
2.1.4.3 Forces et contraintes du robocasting	29
2.2 Élaboration de pièces céramiques par robocasting	30
2.2.1 Pré-requis rhéologique	31
2.2.1.1 Exigences rhéologiques pour l’extrusion de matière	31

2.2.1.2	Viscosité : comportement d'écoulement	32
2.2.1.3	Seuil d'écoulement	34
2.2.1.4	Propriétés viscoélastiques de la pâte	36
2.2.1.5	Comportement en fonction du temps : temps de recouvrement	38
2.2.1.6	Rhéologie appliquée à l'extrusion de matière	39
2.2.2	Le concept d'imprimabilité	41
2.2.3	Modéliser l'imprimabilité	48
2.2.4	La Formulation	49
2.2.4.1	Matière sèche : Zoom sur la zircone et l'alumine	49
2.2.4.2	Les agents dispersants	50
2.2.4.3	Les liants : pluronic et PEG	51
2.3	Comment <i>designer</i> ou concevoir une pièce.	54
2.3.1	Designer sa pièce en langage GCode	54
2.3.2	Choix des paramètres d'impression	58
2.4	Élaboration de pièces multimatériaux céramiques et composites	61
2.4.1	Élaboration de pièces core-shell	62
2.5	Processus thermiques	64
2.5.1	Le frittage	65
2.5.2	Le frittage micro-ondes : zoom sur le projet ANR CERAPIDE	66
2.6	Propriétés finales des pièces céramiques imprimées	70
2.6.1	Défauts liés au processus d'élaboration par extrusion	70
2.6.2	Relations entre propriétés rhéologiques, paramètres d'impressions, défauts et performances finales de la pièce imprimée	71
2.7	Du côté légal et éthique de l'impression 3D	74
2.8	Entrepreneuriat, valorisation et réseaux	77
	Conclusion état de l'art	79
	Références	81

II Matériels et Méthodes 95

3 Élaboration de pièces mono-matériau à MATEIS 97

3.1	Élaboration de pâtes céramiques mono-matériaux	97
3.1.1	Poudres céramiques utilisées	98
3.1.2	Élaboration des solutions de liants (<i>hydrogels</i>)	99
3.1.2.1	Préparation des solutions de pluronic	99
3.1.2.2	Préparation des solutions de polyéthylène glycol	100

3.1.2.3	Préparation des solutions d'alginate	100
3.1.3	Choix de l'agent dispersant	100
3.1.4	Optimisation de l'homogénéité des encres céramiques	102
3.1.5	Composition des encres dites "mono-matériau"	106
3.2	Logiciel et paramètres d'impression	107
3.2.1	Système CAD-CAM et Logiciel ROBOCAD 2.0	107
3.2.2	Réalisation des designs des pièces sur le logiciel	107
3.2.3	Environnement et impression	109
3.2.4	Lignes de codes sur le logiciel GCode	110
3.3	Caractérisations des pâtes et des pièces imprimées	111
3.3.1	Études de l'homogénéité des pièces imprimées	111
3.3.1.1	Homogénéité des pâtes céramiques	111
3.3.1.2	Homogénéité des pièces en 3D	111
3.3.2	Propriétés rhéologiques	113
3.3.2.1	Mise en place d'un test rhéologique	113
3.3.2.2	Le domaine linéaire (LVER)	114
3.3.2.3	Facteur de perte ($\tan\delta$)	115
3.3.2.4	Comportement d'écoulement : viscosité	116
3.3.2.5	Limite élastique et contrainte seuils des pâtes céramiques	116
3.3.2.6	Temps de recouvrement	119
3.4	Processus Thermiques	123
3.4.1	Séchage	123
3.4.2	Déliantage et Pré-frittage des pièces envoyées pour le projet ANR	123
3.4.3	Déliantage et frittage des pièces étudiées à MATEIS	125
3.4.4	Calcul du retrait	125
3.4.5	Densité des pièces après frittage	126
3.5	Propriétés mécaniques des pièces finales	128
3.5.1	Flexion 4 points	128
3.5.2	Résistance à la compression diamétrale	129
3.5.3	Statistique de Weibull	130
3.5.4	Analyses des faciès de rupture	131
4	Élaboration de pièces à filaments core-shell au CASC	133
4.1	Formulation des pâtes utilisées pour les filaments core-shell	133
4.2	Mise en seringue du filament core-shell	135
4.3	Paramètres d'impression	137
4.4	Étapes de post-traitements	138
4.4.1	Séchage	138

4.4.2	Pressage isostatique à froid	138
4.4.3	Déliantage et frittage	139
4.5	Pièces pour le projet ANR	139
4.5.1	Design des pièces	140
4.6	Propriétés rhéologiques	140
	Références	141
III Résultats et Discussions		143
5	Imprimabilité des pâtes céramiques	145
5.1	Formulations de pâtes céramiques pour le robocasting	145
5.1.1	Optimisations de l'homogénéité des formulations	145
5.1.2	Formulation des pâtes Al_2O_3	148
5.1.3	Formulation des pâtes ZrO_2	148
5.1.4	Formulation des pâtes composites Al_2O_3/ZrO_2	149
5.2	Paramètres rhéologiques des pâtes Al_2O_3 et composites Al_2O_3/ZrO_2	150
5.2.1	Conditionnement des pâtes	150
5.2.2	Comportement rhéologique des liants	153
5.2.3	Propriétés viscoélastiques	155
5.2.3.1	Domaines linéaires (LVER)	156
5.2.3.2	Étude de la structure viscoélastique	159
5.2.4	Comportement d'écoulement (viscosités)	160
5.2.5	Limite d'élasticité et seuil d'écoulement	162
5.2.6	Régénération structurelle après cisaillement : étude de la thixotropie	166
5.2.7	Résumé des propriétés rhéologiques des encres	169
5.3	Imprimabilité et conclusion	171
6	Pièces denses imprimées : Mono et multimatériaux	173
6.1	Élaboration de pièces denses	173
6.1.1	Pièces en mono-matériau	173
6.1.2	Défauts possibles	177
6.1.3	Optimisation des paramètres d'impression	180
6.1.3.1	Choix du recouvrement pour obtenir des pièces denses	180
6.1.3.2	Chemin de la seringue	182
6.1.4	Optimisations des designs	183
6.1.4.1	Optimisation des barrettes	183
6.1.4.2	Optimisation des tubes creux	187
6.2	Post traitement	189

6.3	Propriétés mécaniques	190
6.3.1	Densités des pièces	190
6.3.2	Contrainte à la rupture des pièces	193
6.3.3	Étude des faciès de rupture des barrettes	196
6.3.3.1	Origine des défauts pour les faibles contraintes à la rupture	196
6.3.3.2	Origine des défauts pour les contraintes à la rupture plus élevées	199
6.3.4	Relation entre propriétés rhéologiques et performances finales . . .	202
6.4	Pièces multimatériaux	205
6.4.1	Pièces bi-matériaux (composites)	205
6.4.2	Pièces à filaments core-shell	208
6.4.3	Quelques propriétés mécaniques des pièces à filaments coreshell . .	213
6.5	Conclusion des impressions	215
	Références	217
	Conclusion générale et perspectives	219

IV Voyage entrepreneurial au coeur du doctorat 223

7 Valorisation des travaux de recherche 225

7.1	Participation au programme jeunes chercheurs de la SATT Pulsalys	225
7.1.1	Multidisciplinarité de l'impression 3D	226
7.1.2	Le doctorat = meilleur diplôme pour l'entrepreneuriat ?	227

8 Bien Dans Ma Thèse ? 229

8.1	Création de Bien Dans Ma Thèse	229
8.2	Création du serveur Discord	232
8.3	Ma vision et mon constat	234
8.3.1	Exercer un Doctorat pendant une pandémie ?	234
8.3.2	Le doctorat en France et son manque de valorisation	236
8.3.3	Inégalités entre disciplines : il existe <i>plusieurs</i> diplômes de Doctorat	237
8.4	Des solutions ?	239
	Références	240

"Parce qu'au début, quand on découvre le sujet, on est seul, et après quand on commence à travailler, à malaxer le sujet, à le traiter, à se morfondre, à y penser jours et nuits, Dès qu'on va voir des gens qui pensent pareil, ça fait un bien fou. Écrire des articles, faire des conférences, Transmettre la passion de la Science, mais pas que la Science d'ailleurs, au grand public."

Pablo Servigne

Remerciements

À l'heure où j'écris ces remerciements, 78 jours se sont écoulés depuis ma soutenance de thèse. C'est un sentiment étrange de refermer ce chapitre étant donné l'intensité qu'il a nécessité. C'est pour cela, je pense, qu'il est si difficile de coucher ces mots sur un papier et que j'ai repoussé ce moment bien trop longtemps. Lors de mes différentes interventions en tant que Bien Dans Ma Thèse, on m'a souvent entendu dire que le Doctorat est une aventure professionnelle et humaine unique. L'aventure humaine prend alors tout son sens maintenant où il est temps pour moi de remercier de nombreuses personnes.

Mes premiers remerciements vont bien évidemment pour mes encadrants de thèse, Jérôme, Laurent et Vincent, sans qui je n'aurais jamais pu avoir la chance de faire ce sujet de thèse, dans ce laboratoire. Je me sens très reconnaissante d'avoir pu évoluer sous votre direction professionnellement et humainement. Vous m'avez permis de créer un parcours doctoral à mon image, en me laissant l'entière liberté de me former à de nombreuses nouvelles compétences tout en me donnant un cadre scientifique rigoureux, riche et varié, à votre image. Grâce à vous, j'ai tout de même vécu un mois entier en conférence après seulement huit mois de thèse, pour y présenter mes débuts de travaux et surtout me faire un réseau qui m'a beaucoup apporté et qui continue aujourd'hui de me faire grandir. Quand je suis arrivée en thèse, je n'avais aucune idée de ce que je voulais faire après, ni de mes capacités. Aujourd'hui, j'ai beaucoup d'idées et d'envies, et ça, c'est en partie grâce à vos encouragements et vos conseils qui me permettent d'entrevoir de nombreuses possibilités et d'y croire. Je souhaite à tout le monde d'avoir la chance de pouvoir être encadré comme je l'ai été,

Je souhaite également remercier mon jury de thèse qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner mon manuscrit et d'être présent le jour de la soutenance après des mois de pandémie. Ghislaine et Fabrice, merci de m'avoir fait l'honneur de lire mon manuscrit et d'avoir rédigé vos rapports qui ont été pour moi un soulagement après ces mois de rédaction difficiles. Merci à Julie et Florian d'avoir accepté d'examiner ma thèse et d'avoir apporté des discussions très enrichissantes. Merci à Didier bien évidemment de m'avoir suivi pendant ces trois années et d'avoir présidé ce jury en ce jour si unique. Enfin, un grand merci à Edwin et Guilhem sans qui cette thèse n'aurait pas la même saveur, mais

j'y reviendrais dans quelques lignes.

Cette thèse étant un projet ANR, mais aussi un projet qui s'est révélé beaucoup plus interdisciplinaire que prévu, j'ai pu rencontrer des encadrants par alliance comme j'aime les appeler et qui pour moi ont été cruciaux dans mon développement scientifique et donc dans la réussite de cette thèse. Je pense à Didier, Jean-Marc, Christelle, Sylvain, François, merci à vous de m'avoir écouté parler de rhéologie pendant toutes ces réunions, de m'avoir soutenu et de m'avoir toujours aussi bien conseillé. J'en profite également pour te remercier Tristan, mon acolyte de projet ANR ou acolyte de bières de congrès, on ne sait pas trop. Ce qu'on sait par contre, c'est que nous avons fait de notre mieux pour travailler ensemble malgré la distance, nous avons beaucoup décompressé aussi, et nous n'étions pas toujours d'accord parfois (parce que tu es trop perfectionniste). Mais ne t'inquiètes pas, tu m'as laissé une (très) bonne impression.

Je ne pensais jamais autant aimer la rhéologie, mais ça, c'était avant d'avoir la chance de travailler avec vous deux Guilhem et Edwin. Vous m'avez permis de sauter les deux pieds en même temps dans un univers qui me semblait totalement inatteignable (parce que oui, la rhéologie ça fait peur!) et de prendre un peu plus confiance en moi. Sans votre apprentissage, le déroulement de ce manuscrit de thèse aurait été tout autre. Votre disponibilité ainsi que votre pédagogie m'ont permis de prendre confiance dans ce domaine qui m'était inconnu, d'avancer petit pas par petit pas pour finalement écrire une histoire compliquée et avec beaucoup d'inconnue encore, mais cohérente. Je me sens extrêmement chanceuse d'avoir pu bénéficier de votre mentorat alors que ce n'était pas prévu à la base dans ce projet, et j'ai conscience de l'immense richesse des capacités scientifiques que vous m'avez apporté. Vous êtes tous les deux des chercheurs inspirants, humainement et scientifiquement. Le plus beau compliment que l'ont m'ai déjà fait est d'entendre en réunion dans mon job actuel " j'ai l'impression d'entendre Edwin parler de rhéologie". Merci à vous pour tout.

Enfin, je ne peux pas terminer les remerciements de mes encadrants par alliance sans parler de Florian. Merci de m'avoir permis de vivre une aventure particulière, tumultueuse, mais passionnante au sein du CASC pour quelques mois. Avoir la chance de découvrir une autre façon de travailler, et d'obtenir de nouvelles compétences. Cette aventure particulière m'a surtout permis de rencontrer Victoria et Shitong, qui ont eu clairement une importance capitale pour les derniers résultats de ma thèse. Merci à vous pour votre disponibilité, pour votre aide tous les jours et les week-ends, pour m'avoir fait rire et découvrir le Pimms, mais surtout pour m'avoir accueilli les bras ouverts. Thank you a lot for your time, your kindness and your cheerful everyday.

Il est temps à présent de remercier de nombreuses personnes qui ont fait de cette thèse, la plus belle expérience humaine que j'ai pu vivre. MATEIS, notre laboratoire, nous donne

un cadre de travail très privilégié. D'une part parce que les équipes sont pluridisciplinaires et le niveau scientifique est très élevé, mais d'autre part, la grande force de ce laboratoire réside dans son humanité. Que serait MATEIS sans ses doctorants. La liste est bien trop longue pour toutes et tous vous remercier, mais je vais quand même le faire, car après tout c'est mon manuscrit de thèse, et si vous lisez cela, alors vous faites certainement partie de ces personnes qui ont tant compté. Merci à Lucie, Marwa, Kate, Erik, Malgo, Nico, Etienne, Guillaume, Ugo de m'avoir accueilli en Blaise Pascal et guidé pendant les premiers mois, merci à Carmen et Alexandre, d'avoir constitué le bureau de l'ambiance, de m'avoir soutenu à toutes épreuves. Je suis un peu déçue que nous n'ayons pas vécu de nombreux mois comme prévu dans ce bureau, mais ce n'est que parti remise ! Merci à notre super groupe qui aujourd'hui est bien plus qu'un groupe de collègue, Asli, Akkiz, Romain, Matthias, Amélie, Jesbeer, Clément, Caroline, Pablo, Hélène, Sylvain, Xavi, Thomas. J'ai hâte de vivre nos prochaines aventures. Merci aussi à toute l'équipe Metal de créer une belle cohésion et de donner une énergie formidable, mais surtout de m'avoir soutenu tout du long et de m'avoir permis de partager des moments de festivités en salle de pause et ailleurs. Je pense à Aléthéa, Gwen, Aurélien, Laurabelle, Arnaud, Marion, Manon, Lucile, Alexandre, Quentin, Justine, merci pour les pauses-café, pour les soirées, les organisations de week-ends doctorants, les moments de galères. J'ai eu énormément de chance de faire ma thèse à vos côtés. Je remercie bien évidemment la team de la k-fet du mardi, surnommée MardInsa, bon ça, c'était l'idée de base, mais ça s'est finalement transformé en k-fet de tous les jours, en week-end et voyage de folie et finalement à une belle amitié. Mathieu, Killian, Anatole, Raphaël, Yoanh, Léa et Alexane. Grâce à vous, j'ai pu découvrir des bières incroyables, mais surtout prendre goût à la musique électro (et à casser des clés d'appartements en soirée) On a vécu et survécu à ce doctorat tous ensemble, et ça, ça n'aurait pas été possible sans ma rencontre avec Kévin, en 3ème année de licence lors de mon premier stage de Recherche à l'ILM. Merci à toi d'exister et de m'avoir suivi jusqu'à l'entrée en thèse. Enfin, je tiens également à remercier les permanents qui ont toujours été bienveillants et disponibles. Je pense bien évidemment à Sylvain, Solène, Élodie, Xavier, Helen, Benjamin, Sandrine. Un merci spécial pour les héroïnes de MATEIS, Antonia, Liliane et Véronique, merci pour votre grande disponibilité, votre aide pour mes déplacements et mes galères à Londres, et merci pour votre écoute et votre soutien. Enfin, merci à Jean-Yves et Eric pour m'avoir permis d'évoluer au-delà de l'échelle du laboratoire, au sein de l'école doctorale ou encore du conseil scientifique. On est bien à MATEIS !

Pendant cette thèse, j'ai eu l'occasion de participer à de nombreuses conférences et de pouvoir rencontrer des gens formidables. Je pense tout particulièrement au réseau young Ceramists Network qui m'a fait vivre la plus belle première conférence qu'on peut avoir et

qui aujourd'hui me permet de continuer l'aventure en étant représentante France du réseau yCN. Merci à Maria, Véronique, Antonia, Andréa, Nicolas, Erkka, Priscila, Alejandro, Chloé, Eren, Ambra pour ces moments uniques. Merci aussi au comité de m'avoir permis de partir à Londres avec la bourse JECS et de vivre une sacrée aventure. Si le réseau yCN a guidé mes pas pendant ce doctorat, un autre réseau a aussi été très présent. Il s'agit du réseau BIOMAT France, où j'ai eu l'honneur d'intégrer le premier bureau de jeunes chercheurs aux côtés de Teresa, Bruno, Vianney, Maxime, Phuong-Anh. Cette aventure a été extrêmement enrichissante et continue aujourd'hui encore avec Joanna, Marjorie, Cyril et Isabelle en plus ! Merci à vous d'avoir été à mon écoute pendant tout ce temps. Je suis très fière de tout ce qu'on a pu créer tous ensemble. Enfin, merci à Benoit, Valentin, Célia, pour les opportunités et les événements que j'ai pu faire en tant que Bien Dans Ma Thèse ou dans le cadre de mon aventure entrepreneuriale.

Il est temps de remercier toutes les personnes plus éloignées de mon environnement de thèse pendant 3 ans, mais qui, pourtant, ont toujours été là, dans les moments de galères, comme de joies, et qui ont cru en moi alors que je n'y croyais pas. Merci à Élodie qui maintenant fait partie de ma vie depuis si longtemps. D'Indesciences, jusqu'à BDMT, pendant la thèse jusqu'à PoS et dans la vie de tous les jours, tu as véritablement changé ma vie. Ma rencontre avec toi m'a ouvert énormément de portes. Sans toi, BDMT ne serait pas née. Sans toi, mon amour pour la vulgarisation scientifique ne serait pas si fort. J'ai énormément de chance de t'avoir rencontré via Twitter. Merci pour tout ce que tu as fait, merci pour m'avoir aidé le jour de la soutenance, merci d'être venue. Sache que ta bouteille de champagne est encore au frais, car j'aimerais la partager seulement avec toi. Merci également à ma binôme de pandémie, Eva. J'aurais tellement de choses à t'écrire, mais tu sais déjà tout. Notre aventure est sacrément belle et m'inspire tous les jours, et je crois que ça restera l'une de mes plus belles réussites pendant un sacré moment. Merci à toi d'être venu dans mes mp ce 15 mars 2020. Merci à toi d'être toujours présente, d'être si inspirante scientifiquement et humainement. Merci également à toutes les personnes du PhD Student, les plus proches comme les plus éloignées. Cette aventure m'a véritablement changé, et me permet d'être une meilleure scientifique jour après jour. J'aime tellement apprendre à vos côtés, évoluer, m'inspirer et pleurer devant vos soutenances. Vous êtes toutes et tous formidables, et je chéris tous nos moments IRLs et nos échanges sur notre beau serveur. Merci également à tous mes amis d'avant thèse qui ont eu du mal à me suivre avec mes dizaines de déménagements. Merci pour tous vos messages et vos encouragements. Merci également à tous la twittosphère de la Thèse, la communauté sur Instagram également. On s'est bien soutenu depuis la pandémie et on a créé de belles choses tous ensemble !

Pour terminer ces remerciements bien trop long, je me dois de remercier mes proches. Prissou, même à l'autre bout du monde, tu as toujours été là pour me faire prendre

confiance en moi et me rebooster. Le chemin a été long depuis notre rencontre dans la forêt d'Elwynn. Un jour, on arrivera à être à moins de 100 km l'une de l'autre, j'en suis sûre ! Alicia, heureusement que tu étais là pour vivre avec moi cette aventure londonienne rocambolesque. Nos soirées In the soop accompagnées de bon petits plats me manquent tant. Tu m'as tellement épaulée et soutenue pendant ces 3 ans, je ne t'en remercierai jamais assez. N'oublie pas, tu as investi sur le long terme ! J'ai hâte de pouvoir te donner autant que ce que toi, tu m'as apporté. À nos galères de vie et de boulo, je lève un verre de vin blanc en ton honneur ! Merci à Alexandre (Dach pour les intimes) pour avoir été à l'écoute n'importe quand lorsque j'ai eu besoin de ton avis éclairé. Enfin, merci à mon petit frère, que je n'aurais pas beaucoup pu voir pendant ce Doctorat. Tu as été d'une grande aide aussi bien pour BDMT que pour me changer les idées quand j'en avais besoin. Le bootcamp de l'été 2019 pour le lancement de BDMT est un de mes plus beaux souvenirs à tes côtés pendant ces 3 années. Tu me le dis souvent, mais c'est à mon tour de te le dire, tu es formidable et tu vas faire de grandes choses petit frère, believe in you ! Enfin, je remercie mes parents de tout mon cœur pour m'avoir permis d'être là où je suis aujourd'hui. Merci d'avoir été présent à ma soutenance pour ce jour si particulier. Merci à toute ma famille en France et au Portugal pour votre soutien sans failles. Et pour finir ces remerciements, merci à François qui a eu, je pense, la plus mauvaise version de mon doctorat. Me soutenir pendant cette rédaction a été une sacrée épreuve pour toi et j'en suis bien consciente. Mais je n'aurais jamais tenu le coup sans toi et sans ta force. Merci pour les gaufres au chocolat, pour nos longues discussions philosophiques et scientifiques, les partages de musiques et les soirées sur les vinyles, pour me dire de moins râler et pour m'accompagner peu importe les épreuves, pour t'être occupé de mon bébé chat en mon absence. Merci pour tout et merci d'être là. Ce doctorat était une sacrée aventure, et je suis prête pour les suivantes !

- ABS** Acrylonitrile Butadène Styène. 3
- CAD** Computer-Aided Design. 26, 219
- CAM** Computer-Aided Manufacturing. 26, 219
- CIP** Cold Isostatic Press. 209, 214
- DIW** Direct Ink Writing. xxi, xxii, 15, 17, 25, 27–29, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 41, 47, 49, 50, 73, 79, 97, 117, 153, 180, 202, 221
- FDA** Food and Drug Administration. 51, 74
- FFF** Fused Filament Fabrication. 3
- FTI** Flow Transition Index. 44
- HA** Hydroxyapatite. 21
- IJP** InkJet Printing. 15
- LVER** Linear Viscoelastic Region. 114, 116
- MEB** Microscop(i)e Electronique à Balayage. xxiii, xxvii, xxviii, 70, 98, 131, 178, 196, 199–202, 204, 209, 211
- ML** Machine Learning. 48
- NIH** National Institute of Health. 76
- PAAm** Poly(acrylamide). 51
- PCL** Polycaprolactone. 5, 27
- PEG** polyethylene glycol. 51, 52, 133, 145, 169
- PEO** Poly(ethylene oxide). 51
- PGA** Acide polyglycolique. 51
- PLA** Acide polylactique. 3, 5, 27, 51, 73

- PLGA** Poly(lacti-co-glycolic acid). 51
- polyHEMA** Poly(2-hydroxyethyl methacrylate). 51
- PP** polypropylène. 102, 103, 106, 146
- PTFE** Polytétrafluoroéthylène. 65, 137
- PVA** Poly(vinyl alcohol). 51
- SATT** Société d'Accélération et de Transfert Technologique. 10, 78
- SLA** Stéréolithographie. 15, 215
- SLM** Selective Laser Melting. 15
- SLS** Selective Laser Sintering. 15
- SM** SpeedMixer. 102, 103
- TCP** Tricalcium Phosphate. 21

Table des figures

1.1	Projet CERAPIDE et répartition des <i>work packages</i> en fonction des laboratoires	7
1.2	Axes principaux et objectifs de la thèse.	9
2.1	7 familles de fabrication additive par l'ASTM F2792.	16
2.2	Impression 3D et application en médecine.	18
2.3	Les bénéfices de la fabrication additive pour les patients et l'apprentissage des étudiants (images provenant de l'université de Vanderbilt, peinture de Rembrandt <i>The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp</i>	19
2.4	Stratégie de huit designs utilisés pour réaliser des structures inspirées biologiquement.	24
2.5	Les différents états des matières premières pour l'impression 3D de céramiques	25
2.6	Caractéristiques des matières premières selon la technologie d'extrusion de pâte sélectionnée.	26
2.7	Schéma représentant une des imprimantes de robocasting et les différentes structures réalisables grâce au procédé d'extrusion de matière ou Direct Ink Writing (DIW).	27
2.8	Processus d'élaboration d'une pièce céramique par Robocasting	30
2.9	Schéma descriptif du changement de viscosité pendant l'extrusion inspiré des travaux de Wagner et al.	33
2.10	Représentations des contraintes de cisaillement d'une pâte céramique d'une viscosité de 100Pa.s à travers une buse d'impression de 0.254mm à vitesse de 5mm/s.	35
2.11	Prérequis rhéologiques pour permettre l'extrusion de pâtes céramiques et la tenue mécanique des pièces crues.	39
2.12	Comportements possibles d'une encre céramique lors de l'extrusion à travers une seringue : A) Encore trop visqueuse pour être extrudée, B) encre non extrudable, C) encre extrudable en filament non homogène D) encre parfaitement extrudable en filament continu et homogène.	42

2.13	Superposition de 3 photographies d'une pâte de bohémite à 45wt% imprimée, après 1H, 5H et 10H avec un tips de 500 μ m	43
2.14	Différentes méthodologies d'évaluer l'imprimabilité	46
2.15	Cartographie de l'imprimabilité des pâtes céramiques pour une technologie de DIW.	47
2.16	Dépendance des fractions volumiques de particules rigides (en noir) sur la viscosité des suspensions colloïdales.	50
2.17	Effet de l'ajout de dispersant sur les modules de pertes et de stockages d'une encre alumine réalisée par Ezra Feilden.	51
2.18	A) Molécule de pluronic F-127 B) Schéma de la transition de l'état liquide vers l'état gel lorsque la température est supérieure à la température de transition de gel	52
2.19	Evolution de la viscosité en fonction de la température pour différentes solutions de pluronic.	53
2.20	Comprendre un GCode	56
2.21	Probabilités de ruptures de barres selon l'orientation des filaments	58
2.22	Impression d'un filament vu à 90° d'une pâte de SiC à 36%volumique. Les fissures correspondent à un séchage rapide de la pâte lors de l'extrusion.	59
2.23	Différentes photographies de l'état d'un filament extrudé à une vitesse d'extrusion Q constante lors de variation de paramètres d'impression comme la vitesse de mouvement de la seringue V* et la hauteur entre la seringue et le plateau H*	60
2.24	Schéma illustrant la coextrusion de matériaux. A) Schéma de la seringue contenant le filament core-shell constitué du cœur en camphene et de la coquille en composte alumine-camphene. B) Schéma du gradient de porosités induit par le design scaffold de la pièce et par le filament core-shell.	62
2.25	Images MEB de structure core-shell au CASC	64
2.26	Schéma des composants principaux d'une ligne de cavité micro-ondes monomode	67
2.27	A) Faciès de rupture polie d'une barrette frittée par chauffage conventionnel. B) Section d'un tube creux Al ₂ O ₃ réalisé pendant cette thèse et fritté par frittage micro-ondes avec une rampe de 286°C/min et un palier à 1550°C pendant cinq minutes Al ₂ O ₃ réalisée par robocasting	67
2.28	Dispositif micro-ondes pour le chauffage direct au SIMaP	68
2.29	Dispositif micro-ondes pour le chauffage assisté au CRISMAT	68
2.30	Relation entre la taille des défauts et leur origine avec les valeurs de contraintes à la rupture de l'alumine	71

2.31	Photographies illustrant l'aspect de surface des pièces céramiques réalisées par robocasting en fonction de l'orientation des filaments extrudés.	73
2.32	Paramètres influant les propriétés finales d'une pièce céramique réalisée par robocasting.	74
2.33	Classification des dispositifs médicaux selon la directive 93/42/CEE	75
3.1	A) Images Microscop(i)e Electronique à Balayage (MEB) des granules de la poudre WA15. B) Images MEB des granules de la poudre BSZ3Y réalisées par Tristan Garnault	98
3.2	A) Structure chimique du Pluronic F127 (avec $n = 101$ et $m = 56$) B) Structure chimique du PEG C) Structure chimique des monomères d'alginate composé d'acide β -D-mannuronic à gauche et d'acide α -L-guluronic à droite	101
3.3	Mélange des composants d'une encre céramique entre 38 et 44% volumique de phase sèche	102
3.4	A) Pâte céramique trop visqueuse et non homogène. B) Pâte céramique trop visqueuse. C) Pâte céramique imprimable. D) Pâte céramique trop liquide.	104
3.5	Configuration type avant impression des paramètres de seringues et d'impression. Schéma réalisé par Dorjé Pence	108
3.6	Image d'un remplissage d'une géométrie sur le logiciel ROBOCAD 2.0	108
3.7	Différents paramètres pouvant être choisis sur le logiciel ROBOCAD	109
3.8	Exemple de défauts analysés en tomographie par rayon X.	112
3.9	Schéma de la configuration d'une géométrie cône-plan	114
3.10	Schéma représentant deux domaines linéaires distincts en fonction de la déformation appliquée, expliqué par l'entreprise Malvern	115
3.11	Illustration des différentes caractéristiques rhéologiques observées lors d'un test oscillatoire de balayage en amplitude.	118
3.12	Test de <i>stress-shear rate loop</i> dans le but de relever les contraintes seuils statiques et dynamiques expliqué d'après les travaux de M'Barki	118
3.13	Illustration d'un test "start-up" pour étudier le temps de recouvrement et l'état structurel d'une pâte céramique après l'extrusion à travers la seringue.120	
3.14	Explications des tests rhéologiques à effectuer pour caractériser les pâtes céramiques.	122
3.15	Cycle de séchage des pièces céramiques dans l'enceinte climatique.	123
3.16	Cycle de déliantage et préfrittage pour les premières pièces du projet ANR	124
3.17	Cycles de déliantage et de frittage par chauffage conventionnel des pièces imprimées en alumine à MATEIS	125

3.18	Schéma d'un test de flexion 4-points.	129
3.19	Schéma d'un tube creux pendant un test de flexion diamétrale	130
3.20	Schéma des aspects macroscopiques des faciès de rupture sur les barrettes suite à un test de flexion 4-points recopié du guide édité par Morrell	132
4.1	Schéma récapitulant la mise en seringue des encres composites pour une impression coaxiale et s'inspirant de la thèse de Cai	136
4.2	Photographie du robocaster utilisé à l'Imperial College London prise par Ezra Feilden	138
4.3	Étapes de déliantage et de frittage des pièces à filaments core-shell réalisées au laboratoire CASC.	139
4.4	Rhéomètre utilisé au laboratoire du CASC	140
5.1	Images réalisées par tomographie de deux seringues contenant une pâte céramique, la première n'a pas subi de centrifugation et la seconde centrifugée pendant 10 min à une vitesse de 4000 rpm.	147
5.2	Réalisation d'un test de balayage en amplitude (0,01 à 300%) d'une pâte ADP 38/0.75/20 en sortie de seringue et d'une autre juste prélevée dans un pot effectué à 21 °C, 10 rad.s ⁻¹ et un gap de 0,05 mm.	150
5.3	Réalisation de deux tests de balayages en amplitudes avec $\omega = 10$ rad/s, une température de 21 °C et une géométrie cône-plan de 25 mm sur une pâte composite A60/Z40_38_20 formulée à MATEIS.	151
5.4	Estimation à l'aide de l'équation [3] des vitesses de déformations ressenties par la pâte selon les paramètres d'impressions comme la vitesse d'impression et le diamètre de la buse utilisée.	152
5.5	Évolution des modules de stockages et de pertes d'une pâte ADP 38/0.75/20 en fonction du temps à 21 °C, à 1 rad/s suite à un pré-cisaillement d'une valeur de 3 s ⁻¹ pendant 10 secondes.	153
5.6	Balayage en amplitude d'une solution de Pluronic F-127 de 20% massique. Modules de stockage (G') et de perte (G'') étudiés à 21 °C à $\omega = 10$ rad/s.	154
5.7	Modules de stockages et de pertes de deux pâtes ADP 38 formulées avec une solution de PEG à 20% massique et une autre à 10% massique. Tests réalisés en balayages en amplitude ($\omega = 10$ rad/s, 21 °C et géométrie cône-plan de 25 mm	155
5.8	Balayages en amplitudes réalisés à 21 °C avec $\omega = 10$ rad/s et une géométrie cône-plan de 25 mm de différentes pâtes Al ₂ O ₃	156

5.9	Identifications des domaines linéaires de trois pâtes lors de tests de balayage en amplitudes ($\omega = 10$ rad/s et $T^\circ = 21^\circ\text{C}$) A) ADP 38/0.75/20 B) ADPEG 38/0.75/10 C) ADP 42/0.9/20. Tests de balayages en amplitude réalisés à 21°C , $\omega = 10$ rad/s et avec une géométrie cône-plan de 25 mm	157
5.10	Identifications des domaines linéaires de trois pâtes lors de tests de balayage en amplitudes (fréquence = 1 Hz et $T^\circ = 21^\circ\text{C}$) A) A40/Z60_38_20 B) A60/Z40_38_20 C) A60/Z40_38_20_Peg. Tests de balayages en amplitude (0,1 à 200 %) réalisés à 21°C avec une fréquence de 1 Hz et avec une géométrie plan-plan de 8 mm.	158
5.11	Étude du comportement viscoélastique des pâtes réalisées à MATEIS et au CASC ($\tan \delta$ en fonction de la fréquence angulaire ω à 21°C et avec une géométrie cône-plan de 25 mm).	159
5.12	Viscosités complexes ($\eta^* = \frac{G^*}{\omega}$) des trois pâtes en alumine caractérisées par balayage en fréquence à déformation constante de $\gamma = 0,1\%$ à 21°C et avec une géométrie cône-plan de 25 mm.	160
5.13	Études des viscosités des pâtes composites réalisées au CASC en fonction des vitesses de cisaillement (de $0,1\text{ s}^{-1}$ à 100 s^{-1}) à 21°C avec une géométrie plan-plan de 8 mm.	161
5.14	Exemple de calcul pour évaluer le paramètre (n-1) d'après la relation [1] d'une pâte composite A40/Z60_38_20.	162
5.15	Limite d'élasticité et point d'écoulement des pâtes obtenues en balayage en amplitude (balayage en contrainte) à 21°C et à $\omega = 10$ rad/s avec une géométrie cône-plan de 25 mm. A) ADP 38/0.75/20. B) ADPEG 38/0.75/10. C) ADP42 38/0.9/20.	163
5.16	Courbes d'écoulements aller et retour expérimentales d'une pâte composite A40/Z60_38_10_PEG réalisées à l'aide d'un test <i>flow curve</i> à 21°C et avec d'une géométrie plan-plan de 8 mm. Régression des courbes à l'aide de l'équation d'Herschel-Bulkley [2].	165
5.17	Comparaison des temps de recouvrements de deux encres contenant ADPEG 38/0.75/10 (vert) et ADP 38/0.75/20 (bleu). Test startup réalisé en déformation continue avec 3 phases de cisaillements différentes. La pâte 'pluronic' se régénère presque instantanément, tandis que la pâte 'PEG' atteint une viscosité proche de la viscosité originale seulement après 200 secondes environ. La figure est tracée sur une échelle semi-logarithmique. Les micrographies montrent les états de surface résultants (gauche pâte 'pluronic', droite pâte 'PEG').	166

5.18	Évolution des deux modules de stockages et de pertes des deux pâtes après l'extrusion mimée à 60 s^{-1} .	168
5.19	Comparaison des formulations de cette thèse et de celles des travaux de Cai et de Feilden.	169
5.20	Paramètres rhéologiques des pâtes étudiées dans ce chapitre.	170
6.1	Caractéristiques des différents designs imprimés pendant cette thèse	174
6.2	A) Tube creux ADP 38/0.75/20 avec comme diamètres à cru de 1.2cm, 2cm et 5cm. B) Schéma des suscepteurs autour de l'échantillon. C) Photographie de la cellule de frittage contenant l'échantillon lors du refroidissement. B) et C) issus de la thèse de Tristan Garnault.	176
6.3	Photographies de deux pièces réalisées par robocasting et études des défauts par tomographie.	177
6.4	Défauts possibles sur une pièce imprimée A) Encre céramiques inhomogène ou mauvaises étapes de mélange B) Mauvais choix de recouvrement en z et en y (overlap et pitch) C) Problème au niveau du fichier stl (une couche manquante en bas de la pièce) D) Bulles apparentes dans le mélange et couche manquante également.	178
6.5	Optimisation des paramètres d'impressions et de l'homogénéité des pâtes céramiques pour diminuer les défauts provoquées par une mauvaise rhéologie et/ou des paramètres d'impressions inadaptés aux pièces denses.	180
6.6	A), B) et C) Encre ZDP 40/0.5/25, tips 0.410mm, Overlap de 90%, 80%, 70% et D), E) et F) Encre ZDA 42/0.5/0.5, tips 0.410mm, Overlap de 90%, 80%, 70%	181
6.7	A) Pièce cylindrique dense réalisée avec un programme préconçu. B) Pièce réalisée avec un programme maison où le départ de la seringue est alterné.	182
6.8	Schéma représentant l'impression d'une barrette après optimisation, le taux de chevauchement en z et en y (pitch) ainsi que le nombre de filaments par couche et le nombre total de couche en z.	184
6.9	A) Pourcentage de retrait dans le sens de la longueur des barres en fonction de leur formulation et en fonction de leur densité apparente finale mesurée par la méthode d'Archimède. B) Moyennes des pourcentages de retrait en longueur des trois formulations.	186
6.10	Schéma représentant l'impression d'un tube creux, le taux de chevauchement en z et en y (pitch) ainsi que le nombre de filaments par couche et le nombre total de couche en z.	187
6.11	Pourcentage de retrait de l'épaisseur, du diamètre ainsi que de la hauteur des pièces tube creux.	188

6.12	Cycle de déliantage et préfrittage modifié pour les plus grandes pièces du projet ANR	189
6.13	Cycle de déliantage et de frittage des pièces monomatériaux frittées à MA-TEIS pour des études de caractérisations mécaniques et optiques.	190
6.14	Analyse des densités par la méthode d'Archimède de pièces imprimées et frittées à 1450 °C ayant différentes valeurs de matière sèche volumique dans les formulations et différents designs.	191
6.15	Densité relative obtenue par double pesée d'Archimède d'échantillons en zircone frittés par chauffage micro-ondes à 1550 °C pendant 5 minutes . . .	192
6.16	Images réalisées par tomographie d'une seringue stockée dans un réfrigérateur à 4 °C pendant plusieurs jours.	193
6.17	A) Probabilité de rupture des barrettes et tube creux imprimées avec 3 formulations différentes, buse d'impression de 0,410 μm à 10 mm/s. B) Moyenne des contraintes à la rupture en fonction des formulations et du design.	194
6.18	Faciès de rupture d'une barrette ADPeg 38/0.75/10 ayant une contrainte à la rupture σ de 252 MPa.	196
6.19	Faciès de rupture d'une barrette ADP 38/0.75/20 ayant une contrainte à la rupture σ de 260 MPa.	197
6.20	Faciès de rupture d'une barrette ADP 38/0.75/20 ayant une contrainte à la rupture σ de 240 MPa.	198
6.21	Images microscopiques réalisées par un microscope optique et au MEB d'un faciès de rupture d'une barrette ADP 42/0.9/20 ayant une contrainte à la rupture σ de 397 MPa.	199
6.22	Images MEB d'un faciès de rupture d'une barrette ADPeg 38/0.75/10 ayant une contrainte à la rupture σ de 478 MPa.	200
6.23	Images de microscopies MEB d'une fissure provenant de l'état de surface d'une pièce réalisée par robocasting.	201
6.24	Images MEB des différents états de surfaces des trois formulations étudiées. Ces images correspondent aux côtés longitudinaux des pièces barrettes. . .	204
6.25	Stratégies de conception de multimatériaux en utilisant deux seringues différentes.	206
6.26	A) Schéma de deux cylindres denses imprimés avec deux seringues différentes, B) Photographie de la pièce finale bi-matériau imprimée, C) et D) Images MEB réalisées par l'équipe du Laboratoire Georges Friedel de l'Ecole des Mines de Saint Etienne.	207
6.27	Schéma de la configuration de l'impression coaxial d'une pièce core-shell . .	208

6.28	Caractéristiques des pièces core-shell réalisées au CASC.	209
6.29	A) Barrettes composites avec le shell A40/Z60 38% vol peg et le coeur A60/Z40 35% vol pluronic. B) Zoom sur les filaments "coeur" déformés et présence des agglomérats de zircone et d'alumine.	210
6.30	Images MEB de deux designs différents composés des mêmes filaments core-shell : A) Design tube creux ; B) Design barrette.	211
6.31	A) Tube creux à filaments core-shell, B) Image MEB réalisée par le laboratoire CRISMAT à Caen	212
6.32	Image MEB en mode BSE (à gauche) et analyse d'EDS sur une barrette core-shell de formulations composites réalisées au CASC.	212
6.33	Illustration de deux barrettes à filaments core-shell. Celle de gauche est formulée avec un cœur en alumine pure (38%volumique) et une enveloppe A40/Z60. La barrette de droit a une enveloppe A40/Z60 contenant du PEG et un cœur A60/Z40.	213
6.34	Essais de flexion 4-points de 5 échantillons à filament core-shell.	213
6.35	Les trois niveaux d'imprimabilité des pâtes céramiques utilisées dans le cadre de l'impression 3D de pièces denses par robocasting.	222
8.1	Nombre d'écoutes et de vues des vidéos et podcasts Bien Dans ma Thèse enregistrés le 17 février 2022 sur les deux plateformes YouTube et Sound-Cloud.	231
8.2	Données du discord des doctorants en décembre 2021 : nombre de visiteurs, nombre de personnes écrivant sur les différents espaces, nombre total de message envoyés, nombre total de minutes passées en communication vocale, ancienneté des participants actifs et nombre de nouveaux membres.	232
8.3	Évolution des disciplines représentées sur le discord des doctorants. En noir les nouvelles disciplines depuis le 8 avril 2020. A) Données datant du 08 Avril 2020. B) Données datant du 17 Février 2022.	234
8.4	La santé mentale à rude épreuve pendant le Doctorat	238
8.5	Logo de la microentreprise "Bien Dans Ma Thèse" réalisé par Laura Bénéteau.	239

Liste des tableaux

2.1	Propriétés de biocéramiques Al_2O_3 et ZrO_2 utilisées en orthopédie	22
3.1	Impuretés chimiques dans les poudres céramiques utilisées pendant la Thèse	99
3.2	Formulations des encres céramiques optimisées et étudiées.	106
3.3	Récapitulatif de toutes les données rhéologiques étudiées sur les encres céramiques	120
5.1	Formulations des encres d'alumine réalisées pendant cette thèse.	148
5.2	Formulations des encres de zircone réalisées pendant cette thèse.	149
5.3	Formulations des pâtes composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ réalisées au laboratoire CASC.	149
6.1	Pourcentages de retrait des pièces barrettes dans les sens de la longueur, épaisseur et hauteur en fonction des formulations.	185
6.2	Observation des différents faciès de rupture en fonction des formulations. .	201

Communications orales

- Poster (EN) au forum yCAM 2019 Youngs Ceramists Additive Manufacturing à Mons BELGIQUE (**3 au 5 avril 2019**)
- Participation orale (EN) au 3ème congrès BIOMAT et MATSAN à la Grande-Motte FRANCE (**3 au 7 juin 2019**)
- Participation orale (FR) au congrès POUDRES, matériaux frittés et fabrication additive à Grenoble FRANCE (**22 au 24 mai 2019**)
- Participation orale (EN) à la conférence internationale XVI ECerS à Turin ITALIE (**16 au 20 juin 2019**)
- Participation orale (FR) à la conférence MATSan Matériaux pour la Santé visioconférence (**14 au 16 octobre 2020**)
- Participation orale (EN) à la conférence européenne yCAM 2020 Youngs Ceramists Additive Manufacturing visioconférence(**28 au 30 octobre 2020**)
- Participation poster (EN) à la conférence CIEC17 the European Inter-Regional Conference on Ceramics visioconférence (**23 novembre 2021**)
- Spring school à l'Université Polytechnique des Hauts-de-France "3D printing and ceramic processes" (mai 2019)
- Summer school à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne "From additive manufacturing to Field-Assisted Sintering" (juin 2019)
- Summer school à l'Imperial College London "Summer School on ceramics" (septembre 2019)

Communications dans le cadre de Bien Dans Ma Thèse (disponibles sur YouTube)

- SOSTéléthèse 1 "Continuer sa thèse en plein CoronaCrisis"
- SOSTéléthèse 2 "Rédiger sa thèse en confinement : tips, outils, méthodes"
- SOSTéléthèse 3 "Soutenir sa thèse en confinement ?"
- SOSTéléthèse 4 "Préparer l'après-thèse malgré la crise sanitaire"
- France Culture : La Méthode Scientifique "Épidémie, confinement : quelles séquelles sur la recherche ?"

- Centre Entrepreneuriat Lyon : "Faire un doctorat : de multiples possibilités pour entreprendre"
- DeepTech Tour de la BPI France "La thèse et l'entrepreneuriat"
- Assemblée Générale de la Confédération des Jeunes Chercheurs "Le quotidien des jeunes chercheurs"

Première partie

Introduction

1

Introduction générale et objectifs de ce travail

La fabrication additive fait dorénavant partie intégrante de nos vies. Cette technologie datant des années 90[1] ne cesse de montrer son utilité dans de nombreux domaines allant du médical, à l'aéronautique, la forensique (par exemple, reconstitution d'armes à feu)[2] ou encore l'agroalimentaire (la 'pâtisserie numérique'[3]), le luxe (utilisation pour l'horlogerie ou les conditionnements de cosmétiques[4]), et l'industrie du textile (patron sur mesure, pièces de haute couture[5]). Sa capacité extrême de personnalisation d'objet, mais aussi d'économie de matériau, fait de cette technologie une véritable révolution comparée à la fabrication soustractive. C'est une technologie de pointe qui impacte fortement le secteur des sciences des matériaux et qui va largement imprégner nos quotidiens en révolutionnant totalement nos industries, mais aussi nos foyers.

Si les plateformes d'impressions 3D se sont développées dans les hôpitaux[6], de plus en plus d'imprimantes 3D se sont invitées dans les foyers domestiques. Tout le monde peut devenir un *maker* s'il le souhaite et aujourd'hui, grâce à toutes les techniques d'impression développées, on peut imaginer pouvoir imprimer tous types de matériaux. Dans les foyers, on retrouve principalement des technologies de Fused Filament Fabrication (FFF) autrement dit du dépôt de fil fondu de polymère, accessibles dès 200€ et utilisant principalement des matériaux comme l'Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS) ou l'Acide polylactique (PLA). Pour ces utilisateurs occasionnels, l'utilité réside principalement dans la réparation et la conception d'objets de décoration.

D'un point de vue médical, cette technologie permet de fabriquer des outils pédagogiques notamment avec l'élaboration de guides chirurgicaux[7][8][9], pour l'apprentissage de gestes chirurgicaux ou de procédures particulières. Dans le but de réduire les expériences *in vivo* sur les animaux, des architectures bio-inspirées permettent d'étudier le

comportement de produits cosmétiques ainsi que leur éventuelle cytotoxicité[10]. Des architectures biologiques, physiologiques ou pathologiques tels que les environnements tumoraux pour l'étude de produits pharmaceutiques[11][12] peuvent également être réalisées par fabrication additive, toujours dans un but de réduire le nombre de tests *in vivo*. Cette technologie permet également la réalisation de prothèses sur mesure et parfois à moindres coûts[13], ce qui permet l'émergence de projets de recherche pour des actions solidaires comme Handicap International (réalisation de prothèses et orthèses dans des pays d'intervention). Récemment, un bras robotique composé d'une bio-imprimante à 6 axes a été mis au point dans le but d'imprimer sur le patient directement une bio-encre utilisée comme traitement pour les grands brûlés (troisième degré)[14]. Elle est également de plus en plus utilisée pour des applications destinées à la forensique concernant l'étude de traces[15][16][17][18] ou encore pour répondre à des besoins spécifiques comme la pénurie alarmante de cadavres humains destinés à la Science (uniquement 2500 corps donnés à la science chaque année actuellement)[19].

Enfin, il est possible d'utiliser la fabrication additive pour des applications d'ingénierie tissulaire (régénérations, réparations ou remplacements d'organes) avec la technique de bio-impression. Bien que les greffes soient les approches thérapeutiques de référence, elles demeurent des opérations lourdes et parfois complexes à réaliser. Aussi, la synthèse de substituts synthétiques est un enjeu majeur de l'ingénierie tissulaire. De nouveaux implants synthétiques pouvant répondre à de nombreux besoins biologiques, mécaniques ou encore physiologiques tout en permettant de limiter le nombre d'opérations chirurgicales, sont réalisés grâce à la fabrication additive[20]. La bio-impression commence également à être utilisée au-delà de notre planète Terre, puisque des premières expérimentations sont en cours sur des astronautes à bord de l'ISS (International Space Station)[21].

Lors de la récente pandémie Covid-19, cette technologie a permis de participer dans l'urgence à la conception de masques chirurgicaux, mais aussi d'outils nécessaires aux personnels soignants[22]. De plus, la fabrication additive participe, elle aussi, à l'élaboration de nouveaux matériaux avec des surfaces antivirales par exemple[23].

Cette liste non exhaustive donne une impression de pouvoir *tout imprimer* aujourd'hui grâce aux nombreuses technologies développées et à l'augmentation des applications. Cependant, il est aujourd'hui primordial de réfléchir aux limitations techniques, mais aussi légales et éthiques qu'il est nécessaire de mettre en place autour de la fabrication additive.

La fabrication additive, une technologie clé pour répondre à de multiples besoins sociétaux ?

La société en général et les industries ont toujours montré un véritable attrait pour les nouvelles technologies ; l'impression 3D en fait bien évidemment partie. À noter que le terme "impression 3D" sera souvent utilisé par abus de langage puisqu'on le retrouve dans de nombreux titres d'articles auprès des médias grand public, mais qu'en réalité la fabrication additive est la terminologie la plus adaptée pour expliquer concrètement ce procédé de fabrication. Par ailleurs, le terme "encre" est souvent employé pour désigner les matériaux utilisés pour cette technologie. Dans notre cas, il conviendra d'employer le terme "pâte" plus adapté aux matériaux céramiques pour le procédé utilisé dans cette thèse. Ce qui était possible dans des films de science-fiction comme réparer de la peau ou des organes, se retrouve aujourd'hui réalisable dans nos laboratoires. Seulement, si l'impression 3D séduit autant et semble réalisable, elle reste difficile à maîtriser et tout ne doit pas se faire nécessairement en fabrication additive. Les utilisateurs de l'impression 3D le savent très bien, la fabrication additive est un ensemble de technologies qui se révèlent alors exigeantes lorsqu'il est question de maîtriser tous les aspects scientifiques et technologiques dans le but de réussir une bonne impression. Ce travail de connaissances fortement pluridisciplinaire encourage les collaborations entre pairs de différents domaines. C'est pourquoi, elle offre de nouvelles possibilités de carrières et d'innovations mettant en jeu une diversité de chercheurs de multiples domaines, d'ingénieurs, mais aussi de passionnés. Confectionner une imprimante 3D et l'utiliser nécessite une approche pluridisciplinaire. Par pluridisciplinaire, on entend faire appel aux disciplines de la physique, chimie, mécanique, robotique, informatique, design, ingénierie, mais aussi biologie lorsqu'il s'agit par exemple de dispositifs médicaux ou de bio-impression. La fabrication additive est utilisée pour imprimer une multitude de matériaux comme des métaux, des polymères et des céramiques. Chaque matériau est sélectionné en fonction de ses propriétés fonctionnelles selon l'application recherchée. Pour des applications biomédicales, il est commun d'utiliser des hydrogels naturels ou synthétiques, des polymères comme le Polycaprolactone (PCL) ou PLA, mais également des métaux et des céramiques 'bioinertes' ou 'bioactives'. Pour des applications orthopédiques et la réalisation d'implants, il est nécessaire de sélectionner des matériaux ayant des propriétés mécaniques adéquates apportant un environnement favorable à l'interface os-implant sans conduire à un déséquilibre de contraintes mécaniques.

Les matériaux céramiques sont des candidats idéaux pour certaines applications en implantologie orthopédique et dentaire grâce à leurs nombreuses propriétés caractéristiques comme une dureté élevée, une inertie chimique et une densité généralement plus faible que les métaux utilisés pour des applications biomédicales. Leurs propriétés uniques sont issues de leur structure cristalline et de leurs liaisons ioniques et/ou covalentes. Toutefois, elles souffrent d'absence de plasticité à température ambiante, ce qui leur procure un

comportement fragile. Pour pallier ce problème, des matériaux bio-inspirés peuvent être élaborés. En effet, la Nature nous offre des biomatériaux particulièrement résistants (ex : la Nacre[24]) avec des architectures souvent particulières et difficilement reproductibles avec les procédés d'élaborations habituels. En s'intéressant aux "matériaux" composant notre corps, la complexité des architectures et microstructures est réelle[25]. Un os cortical, par exemple est composé d'ostéons qui représentent l'unité structurale du tissu osseux et qui s'orientent selon les lignes de contrainte. Ils sont composés d'un canal central (canal de Havers) entouré de matrice extracellulaire. On y retrouve également des ostéocytes qui se situent entre les lacunes de lamelles osseuses. Enfin, des vaisseaux sanguins canaux lymphatiques et nerfs sont positionnés selon un axe horizontal dans l'os[26]. Un autre exemple serait celui d'une dent qui dispose également d'un gradient de minéralisation et donc de propriétés : l'émail, inerte et acellulaire, est une structure cristalline composée principalement de phosphate de calcium qui une fois maturée se transforme en nano-cristaux d'hydroxyapatite ayant des orientations différentes selon leur position dans la structure[27]. Cette microstructure procure aux dents un haut module d'élasticité, mais une modeste contrainte à la rupture en traction. La dentine est un tissu vivant qui constitue la plus large portion de la dent. Sa microstructure plus proche de celle d'un os comporte des canaux parallèles contenant les nerfs et est constituée d'un tissu calcifié plus dense. Elle se compose principalement de cristaux d'hydroxyapatite, 20% de collagène de type 1 et 10% d'eau. Elle présente alors une résistance à la rupture bien plus grande que les seuls éléments constitutifs. De ce fait, en s'inspirant d'architectures complexes autour de nous, il est possible d'envisager l'élaboration de matériaux composites (ou de multi-matériaux) et disposant de géométries complexes pouvant être obtenues par des procédés additifs.

La fabrication additive permet aujourd'hui de disposer de nouveaux procédés de fabrications autorisant la réalisation d'architectures bio-inspirées et de pouvoir mieux contrôler les propriétés finales d'une pièce. Des techniques de fabrication additive couplées avec des étapes de perfusion d'un autre matériau permettent d'obtenir une architecture complexe pouvant mener à des tissus vascularisés (du moins avec des types de cellules différentes)[28]. Il est aussi possible de réaliser des architectures complexes dans une suspension très visqueuse appelée milieu contraint servant de bain d'impression[29]. De plus, des techniques d'impression à plusieurs seringues se développent et permettent de créer des pièces complexes avec plusieurs matériaux constitutifs[30]. Dans cette thèse, nous allons nous concentrer sur la faisabilité de l'impression 3D dans le domaine de la céramique pour des applications biomédicales entre autres. L'intérêt majeur de ces travaux de thèse est de pouvoir réaliser des céramiques denses mono et multi-matériaux en utilisant la technologie du robocasting qui est actuellement plutôt limitée à la réalisation de scaffolds et de

matériaux poreux.

Le projet CERAPIDE dans lequel s'inscrit cette thèse a pour but d'élaborer plus rapidement des pièces céramiques mono et multi-matériaux (zircone et alumine) avec le moins de consommation de matière et d'énergie possible. C'est pourquoi, il a été question dans ce projet de sélectionner la fabrication additive comme technologie d'élaboration, mais également le frittage par chauffage micro-ondes pour le processus de consolidation et de chauffage après le séchage des pièces. La partie sur le frittage a été réalisée par Tristan Garnault[31]. Ce projet illustré dans la figure 1.1 a été financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) en mettant en jeu une collaboration étroite entre quatre laboratoires MATEIS à l'INSA de Lyon, le CRISMAT à Caen, le laboratoire Georges Friedel de l'école des mines de St Etienne ainsi que le SIMaP à Grenoble (laboratoire coordinateur).

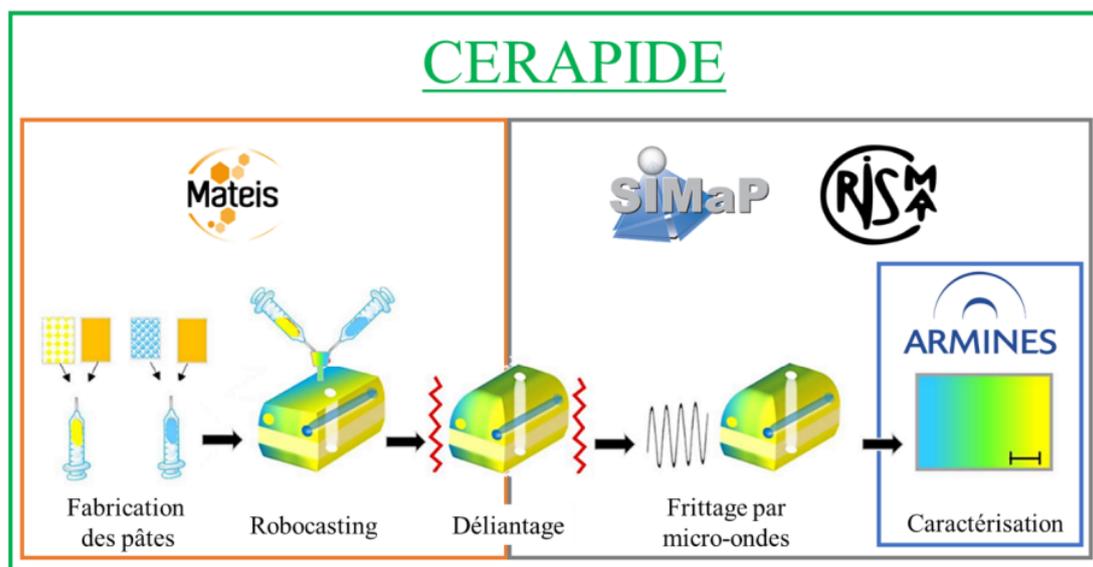


FIGURE 1.1 – Projet CERAPIDE et répartition des *work packages* en fonction des laboratoires

Une partie de cette thèse s'est également déroulée au sein du laboratoire CASC (Center for Advanced Structural Ceramic) dans l'équipe du Professeur Eduardo Saiz à l'Imperial College London. Cette mobilité a été possible grâce à une bourse accordée par le "JECS trust" pour une durée de 5 mois au printemps 2021. La partie traitant des multi-matériaux a donc été réalisée en partie pendant cette période.

La fabrication additive couplée au frittage par chauffage micro-ondes peuvent-ils apporter de nouvelles perspectives plus rapides, écologiques et économiques en terme d'élaboration de matériaux céramiques ?

Cette thèse a donc pour objectifs :

- La réalisation de pièces céramiques denses, mono et multi-matériaux, dans le cadre du projet ANR. Les matériaux retenus (alumine et zircone) ont un grand intérêt dans le domaine biomédical par leur aspect biocompatible et leurs bonnes propriétés mécaniques. Il est demandé de fournir des pièces avec des formes plus ou moins complexes pour pouvoir évaluer la faisabilité d'un frittage par chauffage micro-ondes. Un travail sur l'homogénéité des pâtes céramiques doit être réalisé pour limiter l'apparition de défauts pendant l'impression puis au moment des traitements thermiques, l'objectif étant d'obtenir des céramiques denses avec de bonnes contraintes à la rupture.
- Un autre axe d'étude, qui découle des objectifs généraux cités plus haut concerne l'impact du comportement rhéologique des pâtes céramiques sur les propriétés finales des pièces imprimées. Des études de rhéologie seront effectuées pour montrer l'incidence des paramètres rhéologiques avant/pendant et après impression.
- Enfin, les stratégies de réalisation de composites et de multi-matériaux ont été étudiées, dans le but d'obtenir notamment des gradients de propriétés s'inspirant des biomatériaux naturels difficilement reproductibles par des procédés de fabrications soustractifs.

Les études scientifiques de cette thèse s'articulent autour de quatre grands axes récapitulés dans la figure 1.2.

Le premier chapitre établit une courte introduction concernant la fabrication additive et particulièrement son utilisation dans de nombreux domaines et pendant la pandémie.

Le deuxième chapitre aborde l'état de l'art dans le domaine de la fabrication additive de céramiques pour des applications médicales ainsi que les études rhéologiques menées pour formuler les "pâtes céramiques". Il décrit également un paysage de l'économie autour de l'impression 3D dans le domaine de la céramique et l'entrepreneuriat des jeunes chercheurs.

Les troisième et quatrième chapitres décrivent en détail la composition des pâtes cé-

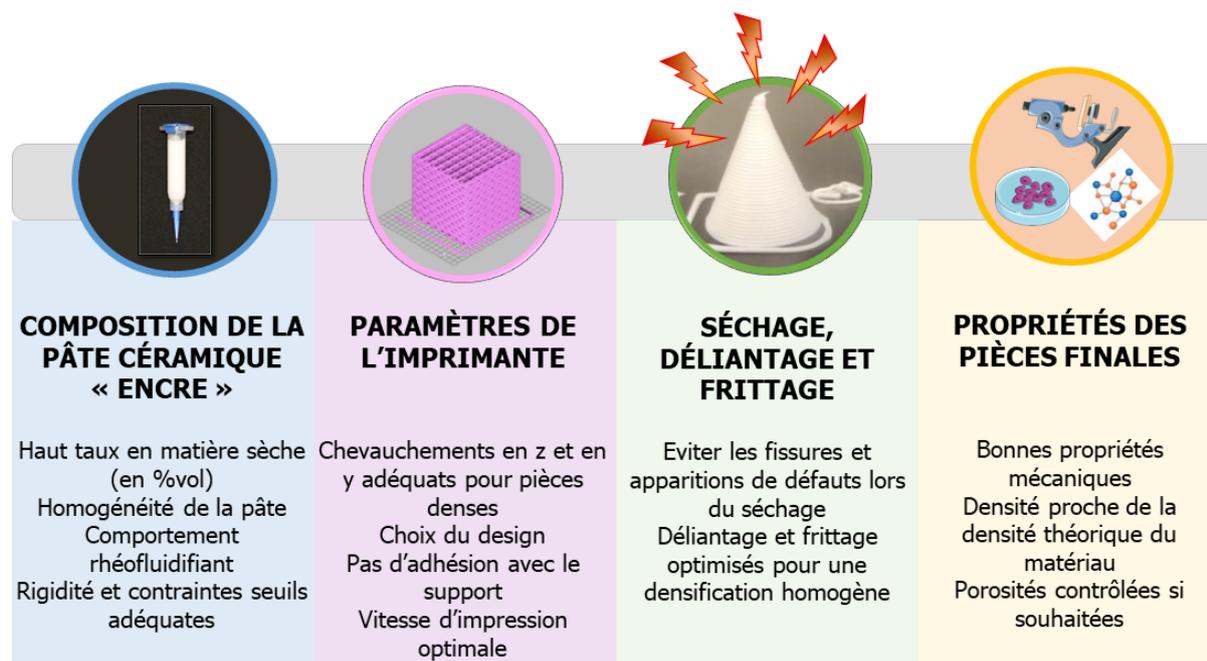


FIGURE 1.2 – Axes principaux et objectifs de la thèse.

ramiques formulées et étudiées, ainsi que les différents moyens et protocoles expérimentaux mis en œuvre pour les élaborer et les caractériser à MATEIS pour les pièces mono-matériaux et à Londres pour les multi-matériaux. Les techniques d'études rhéologiques et d'études mécaniques sont également détaillées. Enfin, les paramètres d'impressions sont explicités.

Le cinquième chapitre s'intéresse à l'étude des liens entre rhéologie et le concept '*d'imprimabilité*'. Avant de pouvoir imprimer des pièces, il faut s'assurer de certains prérequis rhéologiques. De plus, le comportement des pâtes pendant et après extrusion est déterminant concernant la bonne tenue des pièces et leur fidélité géométrique. Tous ces paramètres seront donc étudiés dans cette partie.

Le sixième chapitre est consacré à l'élaboration de pièces mono-matériaux et multi-matériaux avec la technique core-shell utilisée au laboratoire CASC de l'imperial College London. Les paramètres rhéologiques mis en avant dans le chapitre précédent permettront de réaliser des pièces dans le système alumine-zircone et d'étudier leurs propriétés mécaniques.

Enfin, les derniers chapitres 7 et 8 concerneront une autre contribution de cette thèse dans le cadre d'une aventure entrepreneuriale qui se nomme "Bien Dans Ma Thèse" et des réseaux de jeunes chercheurs en céramiques et en biomatériaux présents pendant ce

doctorat. Une participation au concours jeunes chercheurs visant à valoriser les travaux de recherche de la thèse par la Société d'Accélération et de Transfert Technologique (SATT) Pulsalys a également été illustrée dans cette dernière partie. Puisque mon introduction générale s'est surtout focalisée sur la fabrication additive utilisée actuellement dans le domaine biomédical, j'ai voulu implémenter une autre petite introduction concernant mon parcours entrepreneurial et qui, pour moi, fait intégralement partie de mon expérience de thèse.

L'entrepreneuriat est une voie qui se présente de plus en plus aux jeunes chercheurs grâce à l'augmentation d'une part, de la communication autour de cette carrière post-doctorat, mais d'autre part, grâce à l'émergence des subventions et différents concours ouverts aux publics des jeunes chercheurs. La valorisation de la Recherche en dehors du domaine public nécessite d'être mise en avant car beaucoup de découvertes, d'outils, de savoirs faire ou encore d'algorithmes peuvent être valorisés d'une autre manière que celle traditionnellement utilisée dans le domaine de la recherche publique. Dans un monde où l'accès à des postes académiques est de plus en plus difficile, il est important d'exposer toutes les autres voies possibles de l'après thèse. De multiples carrières sont possibles suite à un doctorat, que ce soit par la vulgarisation scientifique, le conseil ou encore la création de projets de recherche issus de ses propres travaux de thèse au travers par exemple d'une startup. La valorisation du diplôme du Doctorat réside également dans le fait d'affirmer aux jeunes doctorants qu'ils ont des compétences et des *soft skills* importantes qui ne sont pas utiles seulement pour poursuivre dans une carrière académique. L'impression 3D m'a personnellement permis de rencontrer des scientifiques de nombreux domaines différents et d'entrevoir différentes possibilités de carrière. Il était important à mes yeux d'apporter un discours concernant les diverses activités que j'ai pu entreprendre, grâce notamment à la création de ma micro-entreprise Bien Dans Ma Thèse, qui m'ont permis de découvrir et d'apprendre énormément sur le monde du Doctorat en dehors de mon propre domaine de Recherche, les nombreuses inégalités existantes entre les établissements, écoles doctorales et les disciplines elles-mêmes. Enfin, via ce projet, j'ai eu à cœur d'apporter ma voix concernant les combats que nous menons au quotidien auprès du grand public, mais aussi dans l'Enseignement Supérieur et la Recherche pour valoriser davantage ce diplôme. J'aborderai enfin le fait de *survivre* au Doctorat en pleine pandémie.

Références

- [1] Joseph CESARANO. « A Review of Robocasting Technology ». en. In : *MRS Proceedings* 542 (1998), p. 133.
- [2] Théo TRINCAT et al. « Influence of the printing process on the traces produced by the discharge of 3D-printed Liberators ». en. In : *Forensic Science International* 331 (fév. 2022), p. 111144.
- [3] « La pâtisserie numérique. <https://www.lapatisserienumerique.com/fr/home-fr/> ». In : (2021).
- [4] Mélanie W. « Chanel invente un mascara doté d'une brosse imprimée en 3D. <https://www.3dnatives.com/chanel-mascara-190320183/> ». In : *3D Natives* (2018).
- [5] Women in 3D PRINTING. « Creating new consumer usage of additive manufacturing. <https://www.youtube.com/watch?v=9tx9W6TcwxA> ». In : ().
- [6] Mélanie R. *AP-HP se dote de 60 imprimantes 3D pour concevoir des dispositifs médicaux en urgence. <https://www.3dnatives.com/ap-hp-imprimante-3d-covid-19-060420203/>*.
- [7] BONE3D. *Chirurgie guidée implantaire sur simulateur BUCCO-Train. YouTube.*
- [8] Anurup GANGULI et al. « 3D printing for preoperative planning and surgical training : a review ». en. In : *Biomedical Microdevices* 20.3 (sept. 2018), p. 65.
- [9] A. LOUVRIER et al. « How useful is 3D printing in maxillofacial surgery ? » en. In : *Journal of Stomatology, Oral and Maxillofacial Surgery* 118.4 (sept. 2017), p. 206-212.
- [10] Joanna RYDZ et al. « 3D-Printed Polyester-Based Prototypes for Cosmetic Applications—Future Directions at the Forensic Engineering of Advanced Polymeric Materials ». en. In : *Materials* 12.6 (mar. 2019), p. 994.
- [11] Nicolas BOUCHERIT, Laurent GORVEL et Daniel OLIVE. « 3D Tumor Models and Their Use for the Testing of Immunotherapies ». en. In : *Frontiers in Immunology* 11 (déc. 2020), p. 603640.
- [12] Chuang GAO et al. « 3D bioprinting for fabricating artificial skin tissue ». en. In : *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* 208 (déc. 2021), p. 112041.
- [13] Jelle ten KATE, Gerwin SMIT et Paul BREEDVELD. « 3D-printed upper limb prostheses : a review ». en. In : *Disability and Rehabilitation : Assistive Technology* 12.3 (avr. 2017), p. 300-314.

- [14] Marion ALBOUY et al. « A Preliminary Study for an Intraoperative 3D Bioprinting Treatment of Severe Burn Injuries ». en. In : (2022), p. 6.
- [15] Rachael M. CAREW, Ruth M. MORGAN et Carolyn RANDO. « A Preliminary Investigation into the Accuracy of 3D Modeling and 3D Printing in Forensic Anthropology Evidence Reconstruction, » en. In : *Journal of Forensic Sciences* 64.2 (mar. 2019), p. 342-352.
- [16] Rachael M. CAREW et David ERRICKSON. « An Overview of 3D Printing in Forensic Science : The Tangible Third-Dimension ». en. In : *Journal of Forensic Sciences* 65.5 (sept. 2020), p. 1752-1760.
- [17] Lars Chr. EBERT, Michael J. THALI et Steffen ROSS. « Getting in touch—3D printing in Forensic Imaging ». en. In : *Forensic Science International* 211.1-3 (sept. 2011), e1-e6.
- [18] Waltraud BAIER et al. « Introducing 3D Printed Models as Demonstrative Evidence at Criminal Trials ». en. In : *Journal of Forensic Sciences* 63.4 (juil. 2018), p. 1298-1302.
- [19] Agathe PINGET. *L'impression 3D, une alternative au cadavre ?* <https://bone3d.com/blog/>.
- [20] Hoon-Sang SOHN et Jong-Keon OH. « Review of bone graft and bone substitutes with an emphasis on fracture surgeries ». en. In : *Biomaterials Research* 23.1 (déc. 2019), p. 9.
- [21] 3DPRINTINGINDUSTRY. *Astronauts test 3D bioprinted skin bandages in space*. 2022.
- [22] 3DNATIVES. *COVID-19 : How 3D Printing is Helping the Fight*.
- [23] 3DNATIVES. *New antiviral 3D printing material could remove 70% of COVID-19 virus in two minutes*. 2022.
- [24] Erik POLONI et al. « Tough metal-ceramic composites with multifunctional nacre-like architecture ». en. In : *Scientific Reports* 11.1 (déc. 2021), p. 1621.
- [25] Rémy GAUTHIER et al. « 3D micro structural analysis of human cortical bone in paired femoral diaphysis, femoral neck and radial diaphysis ». en. In : *Journal of Structural Biology* 204.2 (nov. 2018), p. 182-190.
- [26] Antony COLOMBO. « La micro-architecture de l'os trabéculaire en croissance : variabilité tridimensionnelle normale et pathologique analysée par microtomodensitométrie ». fr. In : (2014), p. 285.
- [27] Van P. THOMPSON. « The tooth : An analogue for biomimetic materials design and processing ». en. In : *Dental Materials* 36.1 (jan. 2020), p. 25-42.

- [28] David B. KOLESKY et al. « Three-dimensional bioprinting of thick vascularized tissues ». en. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113.12 (mar. 2016), p. 3179-3184.
- [29] Assaf SHAPIRA et Tal DVIR. « 3D Tissue and Organ Printing—Hope and Reality ». en. In : *Advanced Science* 8.10 (mai 2021), p. 2003751.
- [30] Mark A. SKYLAR-SCOTT et al. « Voxelated soft matter via multimaterial multi-nozzle 3D printing ». en. In : *Nature* 575.7782 (nov. 2019), p. 330-335.
- [31] Tristan GARNAULT. « Frittage par micro-ondes de céramiques mises en forme par impression 3D. » Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2020.

2

2.1 Les technologies de fabrication additive

L'*American Society for Testing and Materials (ASTM)* et l'*International Organization for Standardization (ISO)* ont classifié les technologies de fabrication additive en 7 familles décrites dans la figure suivante 2.1[1].

Bien que la fabrication additive se soit d'abord développée avec des matériaux polymères et métalliques, elle est de plus en plus utilisée dans le domaine des céramiques grâce à leurs propriétés particulières et malgré les difficultés spécifiques à leur élaboration. Il existe plusieurs familles de procédés, fondées sur des principes d'élaborations différents et qui permettent d'élaborer toutes sortes de matériaux architecturés avec des géométries plus ou moins complexes. Les procédés évoqués dans la figure 2.1 correspondent à de l'extrusion de matière, une fusion et/ou un frittage de lit de poudre, une photopolymérisation de résine, au jet d'encre ou Polyjet. Ces technologies peuvent être répertoriées selon les acronymes suivants : le DIW, le Selective Laser Sintering (SLS), Stéréolithographie (SLA), Selective Laser Melting (SLM), ou InkJet Printing (IJP). Chaque technique montre des avantages et des inconvénients selon la finition que l'on souhaite obtenir, la vitesse de réalisation ou encore les propriétés finales ou les complexités de formes accessibles. Au-delà de l'état de surface qui peut être plus ou moins fin, la capacité d'une technologie à réaliser des designs plus ou moins complexes est déterminant pour l'utilisateur concernant son choix d'usage. Si l'on souhaite réaliser des structures avec des surplombs, ou encore des cavités, il sera important de choisir la technique permettant de travailler avec des matériaux capables de réaliser ces architectures. La technique parfaite n'existe pas, l'utilisateur doit donc faire preuve de compromis en connaissant au maximum les tenants

VAT PHOTO-POLYMERIZATION	POWDER BED FUSION (PBF)	BINDER JETTING	SHEET LAMINATION	MATERIAL JETTING	MATERIAL EXTRUSION	DIRECTED ENERGY DEPOSITION (DED)
<p>Alternative Names SLA™, Stereolithography Apparatus DLP™, Digital Light Processing 3DP™, Scan, Spin, and Selectively Photocure CLIP™, Continuous Liquid Interface Production</p>	<p>Alternative Names SLS™, Selective Laser Sintering DMLS™, Direct Metal Laser Sintering SLM™, Selective Laser Melting EBM™, Electron Beam Melting SHS™, Selective Heat Sintering MJF™, Multi-Jet Fusion</p>	<p>Alternative Names 3DP™, 3D Printing ExOne Voxeljet</p>	<p>Alternative Names PolyJet™ SCP™, Smooth Curvatures Printing MJM - Multi-Jet Modeling Project™</p>	<p>Alternative Names PolyJet™ SCP™, Smooth Curvatures Printing MJM - Multi-Jet Modeling Project™</p>	<p>Alternative Names FFF - Fused Filament Fabrication FDM™ - Fused Deposition Modelling APD™ - Augmented Polymer Deposition</p>	<p>Alternative Names LMD - Laser Metal Deposition LENS™ - Laser Engineered Net Shaping DMD - Direct Metal Deposition Laser cladding</p>
<p>Description A vat of liquid photopolymer resin is cured through selective exposure to light (via a laser or projector) which then initiates polymerization and converts the exposed areas to a solid part.</p>	<p>Description Powdered materials is selectively consolidated by melting it together using a heat source such as a laser or electron beam. The powder surrounding the consolidated part acts as support material for overhanging features.</p>	<p>Description Liquid bonding agents are selectively applied onto thin layers of powdered material to build up parts layer by layer. The binders include organic and inorganic materials. Metal or ceramic powdered parts are typically fired in a furnace after they are printed.</p>	<p>Description Droplets of material are deposited layer by layer to make parts. Common varieties include jetting a photocurable resin and curing it with UV light, as well as jetting thermally molten materials that then solidify in ambient temperatures.</p>	<p>Description Droplets of material are deposited layer by layer to make parts. Common varieties include jetting a photocurable resin and curing it with UV light, as well as jetting thermally molten materials that then solidify in ambient temperatures.</p>	<p>Description Material is extruded through a nozzle or orifice in tracks or beads, which are then combined into multi-layer models. Common variables include heated thermoplastic extrusion (similar to a hot glue gun) and syringe dispensing.</p>	<p>Description Powder or wire is fed into a melt pool which has been generated on the surface of the part where it adheres to the underlying part or layers by using an energy source such as a laser or electron beam. This is essentially a form of automated build-up welding.</p>
<p>Strengths</p> <ul style="list-style-type: none"> • High level of accuracy and complexity • Smooth surface finish • Accommodates large build areas 	<p>Strengths</p> <ul style="list-style-type: none"> • High level of complexity • Powder acts as support material • Wide range of materials 	<p>Strengths</p> <ul style="list-style-type: none"> • Allows for full color printing • High productivity • Uses a wide range of materials 	<p>Strengths</p> <ul style="list-style-type: none"> • High level of accuracy • Allows for full color parts • Enables multiple materials in a single part 	<p>Strengths</p> <ul style="list-style-type: none"> • High level of accuracy • Allows for full color parts • Enables multiple materials in a single part 	<p>Strengths</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inexpensive and economical • Allows for multiple colors • Can be used in an office environment • Parts have good structural properties 	<p>Strengths</p> <ul style="list-style-type: none"> • Not limited by direction or axis • Effective for repairs and adding features • Multiple materials in a single part • Highest single-point deposition rates
<p>Typical Materials UV-Curable Photopolymer Resins</p>	<p>Typical Materials Plastics, Metal and Ceramic Powders, and Sand</p>	<p>Typical Materials Powdered Plastic, Metal, Ceramics, Glass, and Sand</p>	<p>Typical Materials Paper, Plastic Sheets, and Metal Folts/Tapes</p>	<p>Typical Materials Photopolymers, Polymers, Waxes</p>	<p>Typical Materials Thermoplastic Filaments and Pellets (FFF); Liquids, and Slurries (Syringe Types)</p>	<p>Typical Materials Metal Wire and Powder, with Ceramics</p>

FIGURE 2.1 – 7 familles de fabrication additive par l'ASTM F2792[2].

et les aboutissants. Le DIW sera expliqué plus en détails puisqu'il s'agit de la technique utilisée lors de ces travaux de thèse.

2.1.1 Applications biomédicales

L'utilisation clinique de biomatériaux a débuté depuis le 18e siècle avec l'utilisation de porcelaine pour les couronnes dentaires puis fin 19e en orthopédie avec l'utilisation du gypse ou plâtre de Paris (sulfate de calcium déshydraté) pour le comblement de défauts osseux[3]. La nécessité d'utiliser des biomatériaux ne cesse d'augmenter en raison d'une population vieillissante et au souhait de 'vivre mieux' plus longtemps. De ce fait, de nombreuses recherches sont réalisées sur l'utilisation de métaux, polymères ou céramiques comme biomatériaux pouvant réparer, améliorer ou remplacer des parties du corps endommagées. Ainsi, les biomatériaux peuvent être utilisés à de nombreux endroits dans le corps humain comme le genou, la main, au niveau de la colonne vertébrale, le pied, etc[4]. Face à un besoin accru de formes de plus en plus complexes pour améliorer, réparer ou substituer des parties du corps, la fabrication additive de biomatériaux se révèle pertinente en raison de sa forte capacité de personnalisation géométrique qui s'avère être plus difficilement réalisable via des procédés de fabrication soustractive. Il existe de nombreuses technologies de fabrication additive différentes selon le besoin médical comme illustré sur la figure 2.2. De plus, les trois familles de matériaux et des mélanges de ces matériaux (composites) peuvent être utilisés via ce procédé afin d'obtenir des propriétés uniques.

Il a été très vite nécessaire de développer de nouveaux matériaux qui physiologiquement sont très proches de ceux du corps humain pour développer des modèles tissulaires *in vitro* de plus en plus complexes[5]. La fabrication d'organes complexes et fonctionnels reste aujourd'hui un vrai challenge, voire relève de la science-fiction (même si les progrès faits dans le domaine des organoïdes sont aujourd'hui stupéfiants). Toutefois, il est tout de même possible de concevoir des matériaux pouvant remplir des fonctions de comblement osseux ou de remplacement ayant des propriétés relativement proches des tissus à remplacer.

L'élaboration par fabrication additive permet aujourd'hui de réaliser des objets à moindre coût pour certains matériaux et ayant un temps de production plus faible selon la technique employée. Au-delà de ces aspects pouvant être industriellement intéressants tant sur le plan économique que pratique, la fabrication additive est versatile et peut se décliner dans de nombreux domaines. Dans le domaine médical, si elle représente une révolution sur les plans technologiques grâce à la bio-impression et la fabrication d'implants

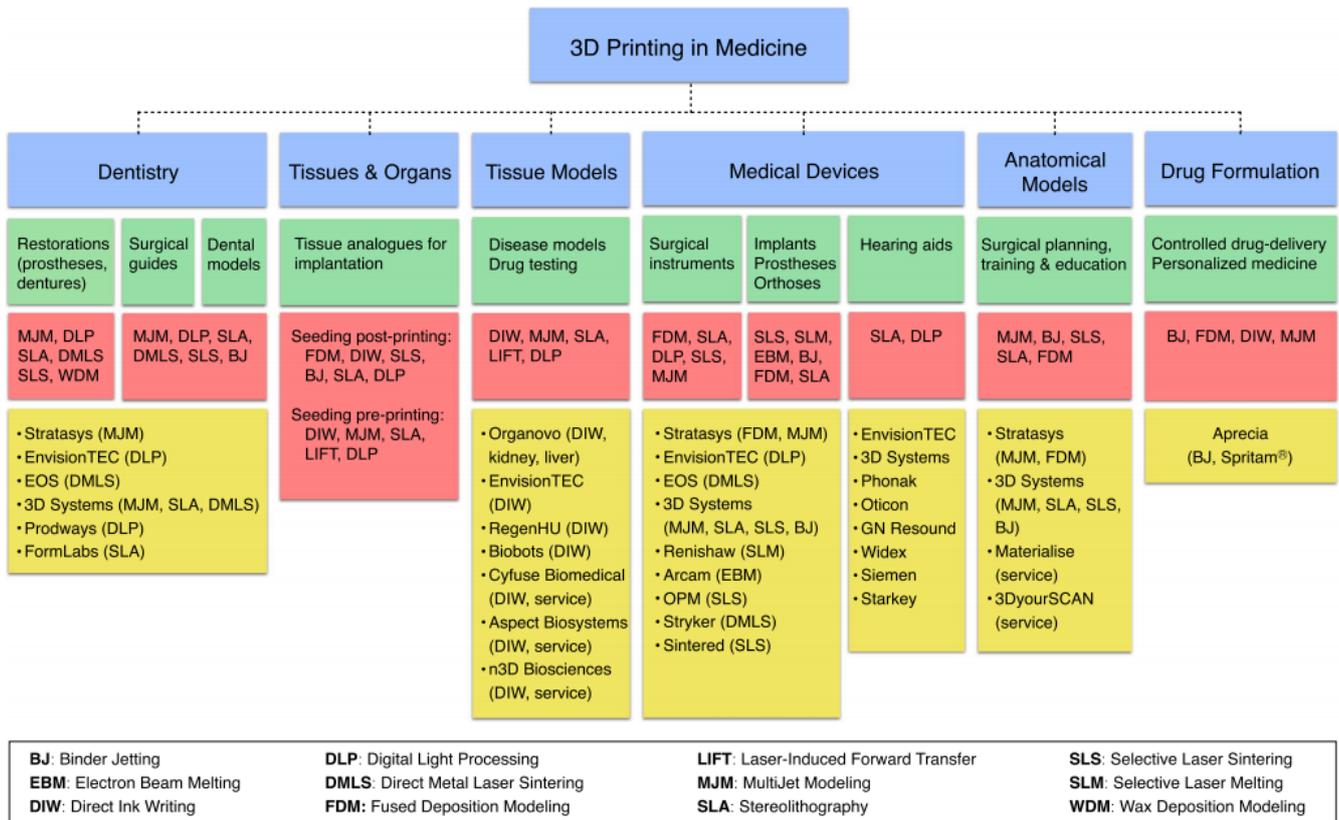


FIGURE 2.2 – Impression 3D en médecine, les applications en fonction des matériaux[6].

personnalisés, elle permet également de faire un grand pas en termes de pédagogie, mais aussi en termes de support d'informations. Dans la revue réalisée par Baptiste Charbonnier et al[7], les différentes utilisations de l'impression 3D dans le secteur médical sont regroupées par catégories : outils pour l'apprentissage aux étudiants en médecine, outils pour l'information aux patients, outils pour l'entraînement des chirurgiens, ainsi que des outils préopératoires plus spécifiques aux patients puisque réalisés à partir d'imageries sur eux-mêmes. Ces catégories sont récapitulées dans la figure 2.3.

Enfin, l'utilité de l'impression 3D pour la planification d'opérations chirurgicales se révèle très pertinente concernant la prise de décision des localisations d'un implant, le placement de vis, pour les discussions préopératoires avec les patients, ou encore pour estimer le temps nécessaire à l'opération[8].

	Traditional learning supports	3D models / Digital twin	3D prints / Physical twin	Cadaveric studies
Comprehensive visualization		✓ +	✓ +	✓
Easily available	✓	✓	✓	
Patient/case specific		✓	✓	
Haptic feedback			✓	✓

Patient education

Student education

FIGURE 2.3 – Les bénéfices de la fabrication additive pour les patients et l'apprentissage des étudiants (images provenant de l'université de Vanderbilt, peinture de Rembrandt *The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp*[7])

2.1.2 Fabrication additive de biomatériaux

Chaque matériau présente des propriétés différentes qu'il faut prendre en compte selon les besoins recherchés. On distingue trois catégories de matériaux en fonction de leurs propriétés physico-chimiques à savoir les métaux, les polymères et les céramiques.

2.1.2.1 Les métaux

Les métaux sont généralement plus denses que les autres classes de matériaux et présentent souvent un caractère 'seulement' au mieux biocompatible (on trouvera des contre-exemples : le titane, grâce à la formation d'une fine couche stable d'oxyde en surface, favorise l'ancrage osseux, le magnésium peut lui, dans certaines conditions, être résorbable). Leur utilisation est très répandue (ils représentent 50% de l'utilisation des biomatériaux), notamment dans le domaine orthopédique, grâce à leur grande ductilité, leur coût et leurs contraintes à la rupture largement suffisantes dans de nombreuses ap-

plications[9]. À l'heure actuelle et lorsque cela est possible, ils sont remplacés par des matériaux plus adaptés aux besoins biologiques et physiologiques des tissus présents sur le site d'implantation.

2.1.2.2 Les polymères

Les polymères et plus particulièrement les hydrogels sont très utilisés pour des applications d'ingénierie tissulaire en raison de leur forte biocompatibilité et leur capacité de biodégradation[10][11]. On retrouve l'utilisation de polymères synthétiques ou issus de matière naturelle comme les hydrogels à base d'alginate[12] ou dérivés de ressources marines[13]. Malgré ces qualités, l'utilisation des polymères présente de nombreuses contraintes. Leurs faibles propriétés mécaniques les empêchent d'être utilisés pour certaines applications orthopédiques et dentaires où les contraintes mécaniques sont trop fortes. Ils peuvent parfois provoquer diverses réponses inflammatoires[14] menant à des réactions biologiques nocives pour des applications en ingénierie tissulaire[14]. Enfin, malgré la formation d'une capsule fibreuse autour des biomatériaux implantés qui peut, parfois s'avérer bénéfique à la régénération cellulaire[15][16], celle-ci peut générer des gradients de contraintes mécaniques sur le biomatériau et les tissus. À titre d'exemple, les mammoplasties réalisées avec des silicones sont souvent vouées à l'échec en raison de leur contraction mécanique sur la peau engendrant des inflammations puis une infection[17]. Cependant, même si elle est souvent reportée avec les polymères, cette problématique d'encapsulation et/ou de 'misfit' mécanique n'est pas propre à cette classe de matériaux.

2.1.2.3 Les céramiques

Bien que la fabrication additive se soit principalement démocratisée grâce à l'impression de polymères, l'évolution des techniques et de la science des procédés en parallèle de l'optimisation des machines d'impression (et des logiciels) ont permis de pouvoir élargir les gammes de matériaux utilisés. Des matériaux plus difficiles à mettre en forme et pourtant très répandus sur le marché médical comme les céramiques sont aujourd'hui '*imprimables*'. C'est pourquoi, une grande partie de la fabrication additive '*céramique*' s'intéresse aujourd'hui aux applications de restauration dentaire ou osseuse.

Les céramiques peuvent être classifiées selon trois familles en fonction de leurs liaisons chimiques et de leurs propriétés principales[18] : '*biotolérantes*', '*bioinertes*' et '*bioactives*'[19]. L'utilisation de biocéramiques est souvent un choix pertinent pour des appli-

cations osseuses et dentaires en raison de leurs propriétés mécaniques intéressantes (en termes de contrainte à la rupture ou de résistance à l'usure par exemple) tout en présentant des réponses biologiques adaptées (l'os et la dent sont des composites où la phase inorganique, l'hydroxyapatite, est une céramique) et des propriétés optiques/esthétiques intéressantes (pour les applications dentaires)[20][21]. Il existe des céramiques appelées 'bioactives' (bioverres, phosphates et silicates de calcium) qui permettent de déclencher ou stimuler une réaction biologique[3]. Les autres céramiques qualifiées de 'bioinertes' (par exemple alumine et zircone) sont biocompatibles, mais ne déclenchent, en général, pas ou peu de réactions biologiques. Il est à noter que, même si le terme 'bioinerte' est souvent utilisé, un biomatériau est rarement complètement inerte dans l'organisme, que ce soit tout de suite après l'implantation ou à long terme (produits de dégradation, débris, etc.). La bioactivité d'un matériau dépend, en partie, de son état de surface[22][23]. Lorsqu'un biomatériau est inséré dans son site d'implantation, des protéines vont être plus ou moins absorbées à sa surface ce qui va avoir une influence sur la réponse cellulaire. Ces définitions sont donc à prendre avec précaution en fonction de l'usage et des propriétés souhaitées[24].

Toutefois, les céramiques sont considérées comme d'excellentes candidates pour la fabrication additive de biomatériaux grâce à leurs propriétés versatiles et leur haut degré de biocompatibilité. Elles présentent *in fine* des résistances à la corrosion importantes ou encore des mécaniques intéressantes pour justifier largement leurs études et leurs larges utilisations depuis plusieurs dizaines d'années. Couplés à la fabrication additive qui offre la possibilité de réaliser des formes complexes, les matériaux céramiques offrent un véritable intérêt dans les domaines médicaux. Devant l'émergence de la médecine personnalisée, l'élaboration de forme complexe de matériaux comme l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2), l'Hydroxyapatite (HA)[25], le Tricalcium Phosphate (TCP), ou encore le dioxyde de titane (TiO_2) intéresse fortement pour des applications dans les domaines de la régénération tissulaire ou encore dentaire[26][27] et osseux[28][29].

Les propriétés mécaniques de l'alumine ont par exemple permis d'améliorer la friction entre la tête d'une prothèse de hanche et la cupule et réduire la production de débris d'usure causant souvent l'échec de l'implant[30]. À l'inverse, au contact avec l'os et pour favoriser des processus biologiques, on aura alors recours à des phosphates de calcium ou des bioverres[31][32]. Concernant la zircone, sa forme quadratique stabilisée avec 3 mol.% d'yttrium (3Y-TZP) est devenue une référence dans le domaine dentaire grâce à ses excellentes propriétés mécaniques et ses propriétés optiques permettant d'obtenir des reconstructions dentaires d'aspect ressemblant à une dent naturelle (couleur, translucidité, voire opalescence...). Ce choix permet de tendre vers une médecine personnalisée du

Propriétés	Unité	Alumine	Y-TZP
Composition Chimique		99.95 Al ₂ O ₃	ZrO ₂ + 3% Y ₂ O ₃
Densité	g/cm ³	3.98	6.08
Moyenne taille de grain	μm	<1.8	0.3-0.5
Résistance à la traction	MPa	>550	1200
Résistance à la compression	MPa	5000	2200
Module de Young	GPa	380	200
Ténacité KIC	MPa.m ^{0.5}	4-5	9
Microdureté	HV	2200	1000-1300

TABLEAU 2.1 – Propriétés de biocéramiques Al₂O₃ et ZrO₂ utilisées en orthopédie[34]

côté esthétique et plus seulement pour l'aspect morphologie. Ajouté à cela la possibilité d'utiliser la fabrication additive pour les implants dentaires, il est envisageable d'élaborer des implants dentaires à façon en fonction de chaque individu. Cependant, pour répondre au cahier des charges d'une utilisation dans le domaine dentaire, certaines propriétés mécaniques sont essentielles. Le succès d'impression 3D de pièces céramiques denses avec de bonnes propriétés mécaniques est en partie un des enjeux de ce travail de thèse. Les valeurs de résistance à la flexion de la zircone peuvent être supérieures à 1 GPa, ce qui permet d'élaborer des dispositifs minces en gardant de bonnes résistances mécaniques. Ceci est en grande partie dû au renforcement par transformation de phase qui lui confère la capacité de résister plus efficacement à la propagation de fissure. Du côté biologique, les premières études concernant la biocompatibilité de zircone sont apparues dans les années 70[33]. La zircone ne semble pas présenter de cytotoxicité comme le montre le travail de revue de Piconi et al. par les différentes études de prolifération cellulaire de fibroblastes de peau humaine, de lymphocytes ou encore de macrophages cultivés en présence de zircone sous forme de poudres ou sous forme de pièces céramiques frittées[34]. D'autres études ont été réalisées de nouveau au sein de MATEIS sur des céramiques industrielles ou des composites [35]. De plus, Scarano et al. ont montré que l'adhésion bactérienne sur une surface en zircone était plus faible que celle sur une surface en titane (12% pour la zircone, 19,3% pour le titane)[36]. Quelques propriétés de ces deux céramiques sont récapitulées dans le tableau 2.1.

Les études ont montré qu'un couple céramique-céramique diminuait l'usure des composants de prothèses de la hanche par rapport à un couple métal-métal ou encore métal-polymère. Les couples métaux-polymères peuvent engendrer un grand nombre de débris suite aux nombreux frottements ce qui va en général, provoquer une réaction inflammatoire jusqu'à l'ostéolyse (destruction du tissu osseux). Ce phénomène va avoir comme conséquence le délogement de la prothèse du site osseux suite à un descellement infec-

tieux[37].

Cependant, la dualité des matériaux céramiques entre leur fragilité mécanique et leur résistance à l'usure contraint l'utilisateur à devoir identifier un *compromis*. En effet, l'alumine dispose d'une ténacité modeste, synonyme d'une forte sensibilité aux défauts et d'une résistance à la propagation de fissure limitée[34]. Si une augmentation des propriétés mécaniques est recherchée, la réalisation de matériaux composites peut aider pour améliorer les propriétés du matériau. L'émergence des composites, additionnée à la possibilité de réaliser des architectures complexes tend vers cette optimisation de propriétés. En effet, on peut par exemple réaliser des matériaux renforcés avec des fibres dans le but d'augmenter la raideur ou la résistance spécifique[38]. En revanche, les propriétés intrinsèques de la céramique ne sont pas les seuls éléments déterminants concernant leurs applications. En effet, l'architecture semble être un paramètre déterminant concernant les propriétés mécaniques d'un matériau. En exemple, la nacre naturelle, dispose d'une ténacité plus élevée que l'alumine grâce à son architecture particulière[39][40]. En général, la résistance d'un matériau sera aussi liée à la porosité et son organisation ce qui nécessite d'établir des stratégies dans le choix du design ou encore la stratégie utilisée pour réaliser des pores. Les travaux de Lucie Tabard[41] montrent qu'on peut par exemple maîtriser trois niveaux de porosités hiérarchisées et obtenir des propriétés mécaniques assez hautes pour maintenir en état la pièce, tout en favorisant d'autres propriétés fonctionnelles. Ainsi, la recherche s'inspire depuis plusieurs années d'architectures déjà présentes dans la Nature 2.4 comme la dentine avec son architecture tubulaire, l'émail avec un fort taux de phase inorganique pour résister à l'usure, ou la dent dans son entièreté qui dispose d'un gradient de structure et donc de propriétés[42]. Ces architectures complexes présentes dans la nature, ne peuvent être reproduites que par des techniques de fabrication additive[43]. Cette technique est donc pertinente pour la réalisation de matériaux bioinspirés.

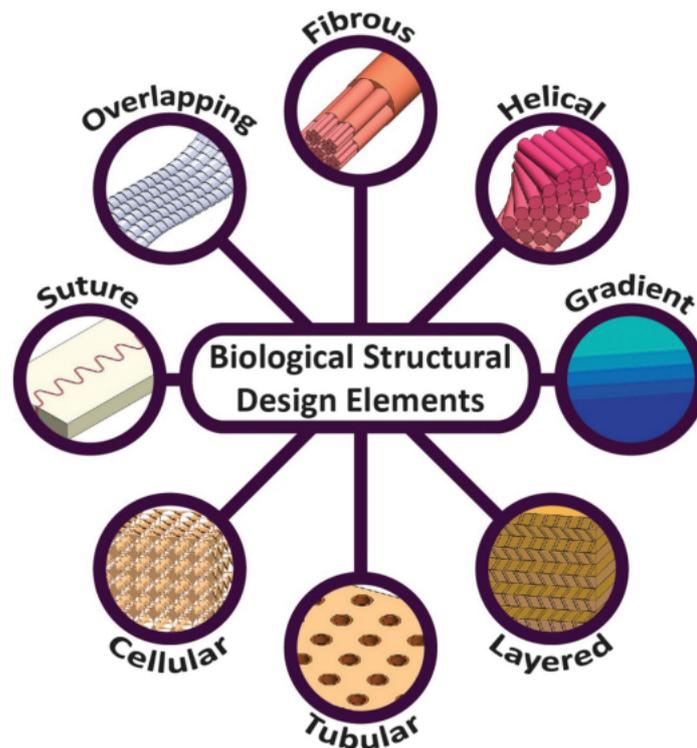


FIGURE 2.4 – Stratégie de huit designs utilisés pour réaliser des structures inspirées biologiquement[44].

2.1.3 Procédés de fabrication additive de céramiques

Il existe de nombreux procédés pour la fabrication additive. Le choix du procédé doit se faire en fonction de sa capacité à réaliser des pièces denses ou non, avec une finition de surface adaptée au cahier des charges, tout en prenant en compte le coût de production (procédé et matière première). On distingue souvent deux catégories de procédés : les procédés dits '*directs*' et les procédés '*indirects*'.

- **Procédés directs** : Une pâte est directement déposée sur un support selon la forme de l'objet final souhaitée. Il n'y a pas d'excédent de matière sauf dans le cas de l'impression d'un éventuel support.
- **Procédés indirects** : Une couche du matériau est déposée par un racleur, puis consolidée aux endroits voulus (par exemple à l'aide d'un laser). Une fois que toutes les couches sont empilées, l'excédent de matière est retiré à l'aide d'outils permettant de maintenir au maximum l'état de surface de la pièce.

Dans les buts du projet **ANR CERAPIDE**, on souhaite réaliser des pièces rapidement, avec un coût le plus faible possible et sans perte de matière. Les procédés directs

semblent les plus adaptés puisque les procédés indirects demandent plusieurs étapes de traitements avant et/ou après impression et sont plus souvent onéreux et consommateurs de matière comme décrit dans la revue de Zocca et al.[45].

Le choix d'un procédé d'impression implique de sélectionner la matière première sous forme de poudre, de pâte ou d'une suspension. D'après la figure 2.5, les matières premières sous forme de pâte permettent d'élaborer des pièces avec des taux de matières sèches entre 35 et 55% volumique. Dans le but d'élaborer des pièces finales denses, la teneur volumique de matière sèche doit être élevée, afin de limiter les porosités résiduelles.

Type of feedstock	Habitus	Rheological and physical properties	Notes about processability	Technology	Notes about composition
Powder	Particle size > 20 μm >20 μm 80 μm > <80 μm	Solid	Poor flowability	P-3DP	Several possible binder systems, organic or inorganic based.
			Good flowability	P-SLS P-SLM	
			Excellent flowability; high powder packing density		
Paste	Filament diameter 50 μm < <1000 μm	Viscosity: ^{107, 110, 146} 10–100 Pas @ 100 s ⁻¹ G' (eq) = 10 ⁵ –10 ⁶ Pa Yield stress 10 ² –10 ³ Pa	Shear thinning	DIW Robocasting	Ceramic solid loading 35–55 vol%. Use of flocculated suspensions or of polymeric binders
				FDM	
Suspension	Layer thickness 10 μm < <50 μm	Viscosity: ^{11, 64} 100 mPa·s–110 Pa·s @ 100 s ⁻¹	Shear thinning, suitable viscosity highly depends on the recoating system	SL	Typical composition includes: monomer, photoinitiator, dispersants Ceramic solid loading 40–60 vol% Solids loading 2–30 vol%
			Shear thinning	DIP	
			Shear thinning	S-3DP S-SLS	

FIGURE 2.5 – Les différents états des matières premières pour l'impression 3D de céramiques[45]

Au-delà de tous ces aspects, le DIW permet de réaliser des pièces denses ayant des dimensions de l'ordre du millimètre au mètre, avec des coûts en procédés et matière premières relativement faibles et une précision pouvant être de l'ordre de la dizaine de μm . Enfin, l'impression de filament de pâte en continu concerne trois technologies différentes que sont le dépôt de filament fondu, le dépôt de filament gelé et le robocasting comme récapitulé en figure 2.6. Ces trois technologies nécessitent de réaliser des mélanges de la poudre avec des liants, des gélifiants et des dispersants bien choisis pour obtenir les rhéologies adéquates pour l'extrusion. Enfin, dans le but d'obtenir les pièces les plus denses

Technique	Robocasting	Freeze-extrusion fabrication	Fused deposition of ceramics
Particle properties	30 nm to 2.2 μm , max. $\sim 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Similar to RC	$\sim 1 \mu\text{m}$
Volume fraction particles [%]	<61	~ 50	<55
Solvent	Water/LMW organic solvents (water, 2-propanol)	Water	-
Dispersant	Polyelectrolytes (mostly PAA), steric dispersants	Polyelectrolytes	Oleates (steric), oleyl-alcohol, stearic acid
Binder/viscosifier	Cellulose derivatives, PVB	Polyoxazoline	High molecular weight amorphous polyolefin, ethylvinylacetate
Other additives	Coagulant (polyelectrolyte/salt, pH modifiers); defoamer (octanol); crosslinkers	Glycerol (water prevents ice formation during extrusion)	LMW partly crystalline wax, hydrocarbon resin (tackifier), elastomer, low molecular weight polyolefin (plasticizer)

FIGURE 2.6 – Caractéristiques des matières premières selon la technologie d'extrusion de pâte sélectionnée[46].

possibles, le robocasting permettrait d'obtenir des pièces imprimées avec le plus haut taux de matière sèche (< 61% volume de particules sèches), ce qui permettrait de s'affranchir au maximum de problèmes lors des étapes de post traitements ; c'est pourquoi, nous avons opté pour ce procédé.

2.1.4 Micro-extrusion de matière : Le Robocasting

2.1.4.1 Généralités sur le Robocasting

Cette technologie consiste en l'extrusion de matière sous forme de filament dans les 3 directions de l'espace, x, y et z. Le filament de pâte céramique (parfois encore appelée "encre") est extrudé à travers une seringue au bout de laquelle se trouve un embout de très faible diamètre, souvent appelée "aiguille". Cette technologie a été développée par l'équipe de Cesarano en 1997[47]. Les pâtes utilisées sont généralement des suspensions colloïdales ou des pâtes contenant un hydrogel, de la poudre céramique et un agent dispersant. Il est également possible d'ajouter des agents de réticulation ou des modificateurs de pH[48]. Cette matière est extrudée à travers une aiguille conique ou cylindrique pouvant aller de 30 μm à 1 mm (la valeur peut augmenter si l'on considère certaines applications actuelles dans le domaine du bâtiment[49]). Pour le système d'extrusion, il existe des pistons à pression d'air ou des pistons mécaniques qui vont appliquer un déplacement contrôlé. Dans le cadre de cette thèse, l'imprimante utilisée fonctionne avec un déplacement mécanique d'un piston, contrôlé par un programme G-Code. On parle donc ici de modèle Computer-Aided Design (CAD)-Computer-Aided Manufacturing (CAM). Ce programme contient toutes les instructions permettant de réaliser une impression. De plus, une des

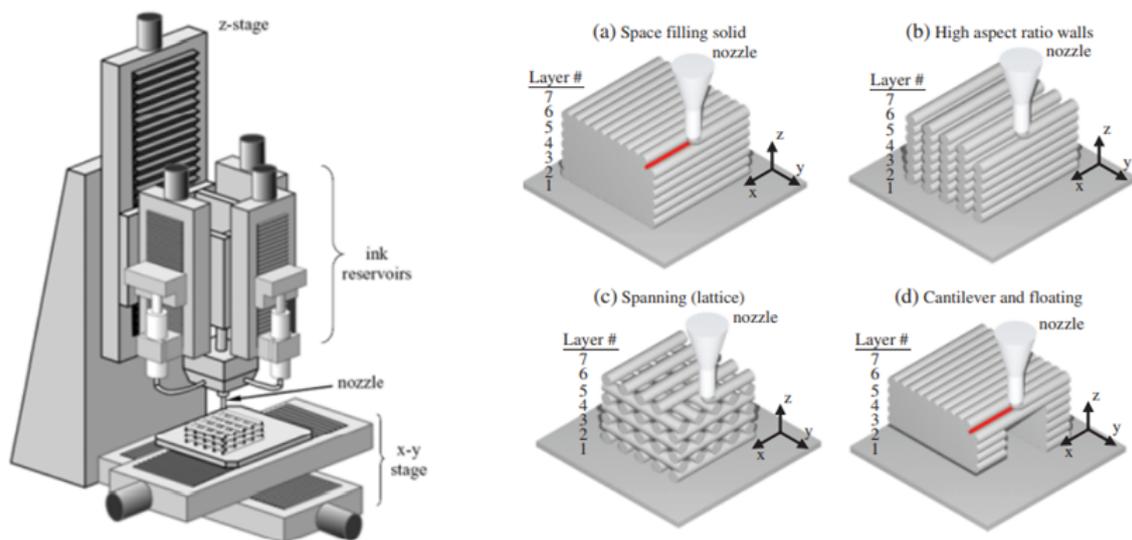


FIGURE 2.7 – Schéma représentant une des imprimantes de robocasting et les différentes structures réalisables grâce au procédé d’extrusion de matière ou DIW[48]

particularités de cette imprimante est de disposer de trois porte-seringues et d’être capable d’extruder des matières très visqueuses grâce à ses trois systèmes de pistons mécaniques (cf. schéma 2.7). Ainsi, elle offre la possibilité théorique de réaliser des formes complexes, avec des matériaux différents, des gradients de composition ou encore des architectures avec surplomb. Il est donc tout à fait possible d’envisager la réalisation de pièces poreuses type ‘scaffolds’ mais également de pièces denses. Il est envisageable d’élaborer des tubes, des structures avec plusieurs degrés de porosités ou encore avec des formes complexes et bio inspirées, ce qui permet un large choix d’utilisation possible. Dans ce manuscrit, il sera question de réaliser des pièces denses en mono et multi-matériaux, avec des bonnes propriétés mécaniques. L’étude de l’imprimabilité et des paramètres d’impressions adéquats pour réaliser ces pièces denses peuvent apporter des indications pour la réalisation de pièces bio inspirées par la suite. Grâce à cette technologie, il est par exemple possible de réaliser des pièces de compositions différentes comme le phosphate β -tricalque[50], des matériaux métalliques[51], des céramiques[52], parfois à base de graphène[53], ou d’autres pour des applications écologiques[54].

Ce procédé s’utilise en général à température ambiante et à taux d’humidité important (proche de 100%) pour empêcher la pâte céramique de sécher. Il est également possible d’utiliser la technologie du DIW pour réaliser des impressions dans des milieux contraints[55] ou dans un bain de polymères fondus (PLA et PCL) dans le but d’augmenter les propriétés mécaniques des pièces céramiques[56].

L'utilisation de matériaux céramique contraint de réaliser plusieurs étapes de traitements thermiques à la suite de l'impression pour retirer les phases organiques, consolider et densifier la pièce imprimée. Dans un premier temps, il sera nécessaire de sécher l'échantillon tout en lui conservant sa forme intacte (sans fissure) à l'aide d'une enceinte climatique grâce à des cycles lents permettant de monter la température tout en diminuant progressivement l'humidité. S'ensuit une étape de déliantage et de frittage pour, d'une part, retirer toutes traces de matière organique sans provoquer de fissures dans la pièce imprimée, et d'autre part pour la consolidation de la pièce. Lors de ce projet ANR, il a été question d'utiliser un frittage micro-ondes pour avoir un ensemble de procédés d'élaboration plus rapide et moins coûteux en énergie.

2.1.4.2 Autres exemples d'applications du robocasting

D'après la revue réalisée par Chen et al[57], de nombreuses formulations permettent d'obtenir des pièces avec une densité $>97\%$: l'alumine mélangée à du pluronic F-137 et du 1-octanol, le TCP ajouté à du pluronic F-127 et du 1-octanol également, le Si_3N_4 mélangé à du APA, PEI et HPMC. De ce fait, il est possible de réaliser toutes sortes de pièces avec des propriétés particulières grâce à la multitude de matériaux utilisables.

Les travaux de Tabard [58] montrent par exemple l'utilisation d'agents porogènes comme de l'amidon de maïs dans une pâte de zircone pour permettre la réalisation de structures comportant plusieurs niveaux de porosité dans la pièce finale et donc d'obtenir des propriétés mécaniques particulières. Ces matériaux à gradient de porosités trouvent ici une utilisation pour des applications thermiques en génie civile.

Pour des applications d'implants orthopédiques le titane est un excellent candidat grâce à ses propriétés mécaniques pertinentes et son rapport poids / force. De ce fait, des formulations contenant de l'oxyde de titane sont étudiées comme le montre les travaux de Coffignez[59] dans le but de réaliser des structures poreuses pour améliorer notamment l'ostéointégration.

Enfin, le DIW donne la possibilité d'utiliser des matériaux qui peuvent évoluer dans le temps. En effet, des formulations pour des applications "4D" ont été développées et permettent de réaliser des pâtes qui réagiront différemment selon des stimulus extérieurs (pH, lumière, température, solutions de réticulation, champ électrique...) pour obtenir des propriétés physico-chimiques différentes[60] ou encore des géométries qui évoluent dans le temps. L'un des principaux challenge de l'impression 4D est de pouvoir reproduire des événements présents dans la nature reproduisant par exemple des processus d'auto-évolution

d'un système[61][62]. Les domaines d'applications sont variés tout comme l'impression 3D[63] et s'étend de l'ingénierie tissulaire à la robotique ou encore l'électronique. Les matériaux utilisés pour ses applications avec une technologie de DIW sont nombreux, principalement des hydrogels contenant la plupart du temps de l'alginate, des polysaccharides[64] ou encore polyuréthane[65].

2.1.4.3 Forces et contraintes du robocasting

Le Robocasting permet d'élaborer des pièces avec un coût généralement plus faible et de façon plus rapide que d'autres technologies fondées sur des lits de poudres ou nécessitant des photo polymérisations. La possibilité d'extruder des matériaux avec une viscosité à seuil permet également de pouvoir réaliser des pièces avec des formes variées et complexes, des surplombs sans forcément avoir besoin d'élaborer un support sacrificiel[66]. Le robocasting est certainement l'une des technologies de fabrication additive les plus versatiles puisqu'à partir de la plupart des poudres, il est possible de réaliser des pâtes. La limitation première est la taille des particules puisque si elles sont trop volumineuses, elles risquent d'entraîner l'obstruction de la buse, et au contraire si elles sont nanométriques, la viscosité de la pâte finale peut devenir trop importante et détériorer le caractère extrudable de la pâte. Le DIW est rapide d'utilisation et facile à prendre en main, mais la qualité de finition de surface est souvent moins bonne que celle offerte par exemple par la stéréolithographie. La résolution maximale possible est souvent reliée à la taille de la buse en bout de seringue et à d'autres paramètres d'impression comme la vitesse[67]. Cependant, réduire la taille de la buse d'impression entraîne une augmentation très forte de la contrainte de cisaillement et donc un comportement rhéologique différent de l'encre lors de l'extrusion[68]. Enfin, une des forces du robocasting est la possible réalisation de pièces multi-matériaux. En effet, il est possible d'utiliser des outils s'ajoutant à la machine comme un mélangeur statique pour réaliser des pièces à gradients de compositions[69]. La présence également des trois portes seringues permet d'alterner l'extrusion des différentes pâtes contenues dans les seringues et donc d'obtenir plusieurs types de filaments dans une même couche. C'est donc un avantage théorique indéniable, comparé à d'autres techniques ne permettant pas aujourd'hui de réaliser des multi-matériaux.

2.2 Élaboration de pièces céramiques par robocasting

L'élaboration d'une pièce par Robocasting est un processus complexe qui nécessite de maîtriser de nombreux paramètres récapitulés dans la figure suivante :

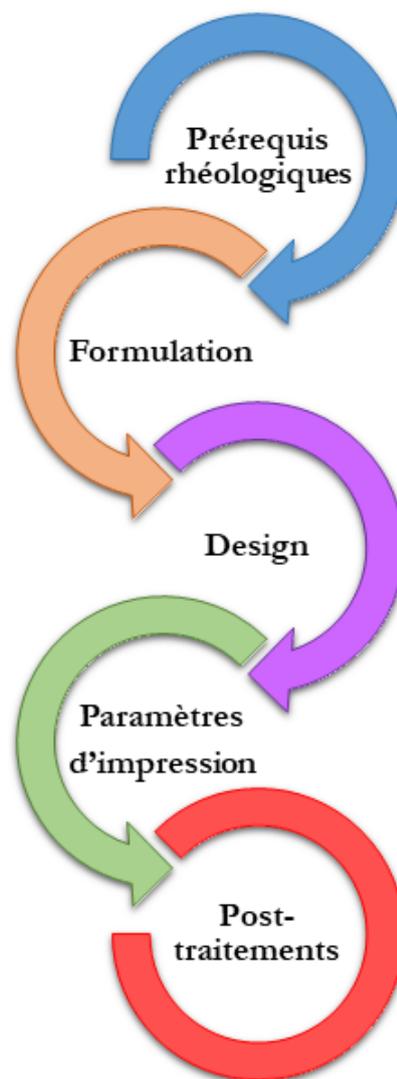


FIGURE 2.8 – Processus d'élaboration d'une pièce céramique par Robocasting

2.2.1 Pré-requis rhéologique

La rhéologie est la science de l'écoulement et de la déformation d'un matériau sous contrainte. Cette science est utilisée dans de nombreux domaines industriels comme la cosmétique, l'agro-alimentaire, la plasturgie ou encore le médical[70]. Elle est indissociable de l'impression 3D puisqu'elle permet d'identifier dans un premier temps les matériaux qui pourront ou non être *imprimés*. Dans un second temps, elle permet de réaliser une étude approfondie de la structure du matériau avant, pendant et après l'extrusion.

2.2.1.1 Exigences rhéologiques pour l'extrusion de matière

Pour pouvoir garantir a priori une bonne impression, la pâte doit pouvoir s'écouler à travers la seringue, et ce, en filament continu et homogène. Cette extrusion homogène est possible seulement si la structure interne de la pâte peut être modifiée lorsque les contraintes de cisaillement (propres à l'extrusion) augmentent. De plus, pour garantir un bon maintien de la pièce juste imprimée, il est nécessaire que la pâte puisse s'autoporter lors de l'ajout des couches successives, résister aux forces de gravités et de tensions de surface ou encore être capable de recouvrir une *rigidité* suffisante rapidement pour ne pas s'écrouler pendant l'empilement des couches[48]. Tous ces phénomènes macroscopiques peuvent être appréhendés par des études rhéologiques appliquées au processus d'extrusion.

Il est admis dans la littérature que les matériaux idéaux pour l'élaboration de pâte céramiques sont des matériaux viscoélastiques comme les gels colloïdaux[48] disposant d'une réponse élastique caractérisée par un module élastique ou de stockage (G'). De plus, ces matériaux sont également thixotropes[71], car leur viscosité va décroître lorsqu'un gradient de vitesse de cisaillement est appliqué. Ainsi, les paramètres d'un matériau viscoélastique thixotrope, qu'on appelle aussi fluide à seuil complexe, vont dépendre de l'historique de déformation qu'aura subi le matériau. Pour obtenir la plupart du temps des caractéristiques rhéologiques intéressantes pour une application en DIW, des additifs vont être ajoutés à la formulation pour modifier la viscosité, ou provoquer des phénomènes rhéofluidifiant, rhéoépaississant ou encore de gélification[72].

2.2.1.2 Viscosité : comportement d'écoulement

La tendance des matériaux viscoélastiques (pâtes céramiques) à résister à l'écoulement est représentée par la viscosité. D'autre part, la faisabilité de l'impression d'une pâte pour le DIW est fortement liée à un changement de viscosité puisque ce procédé nécessite que la pâte se fluidifie lors de son passage à travers la buse. Les interactions entre les composants d'un mélange sont responsables de la valeur de la viscosité. Dans le cas des pâtes céramiques, c'est bien les interactions entre les particules, la phase liquide correspondant au liant (ou gélifiant) et le dispersant. Elle doit par ailleurs, ne pas être trop faible pour de faibles vitesses de cisaillement au risque d'un écoulement trop facile 'au repos'. La viscosité apparente η d'une pâte, va donc dépendre des propriétés intrinsèques de la pâte, mais aussi de la vitesse de cisaillement provoquée par le passage à travers la seringue et est souvent exprimée par la relation :

$$\eta = k.(\dot{\gamma})^{n-1} \quad ([1])$$

avec $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement [s^{-1}], k le coefficient de viscosité et n l'indice de pseudo-plasticité (ou indice d'écoulement, dépendant des propriétés intrinsèques du matériau).

L'indice n permet d'indiquer le comportement du matériau viscoélastique pendant un écoulement. Si $0 < n < 1$ ou $(n-1) < 0$ le matériau est rhéofluifiant ou pseudo plastique, c'est-à-dire qu'il va s'écouler grâce à la diminution de sa viscosité sous une contrainte de cisaillement suffisante. Lorsque $n = 1$ le matériau est qualifié de newtonien. Dans ce cas, la viscosité est indépendante à la contrainte de cisaillement appliquée et du temps. Enfin, lorsque $n > 1$ le matériau est qualifié de rhéoépaississant, à savoir que la viscosité va augmenter sous une contrainte. D'après la revue de Del-Mazo-Barbara et al.[73], les pâtes formulées pour des applications en robocasting, ont un indice d'écoulement n qui se situe généralement entre 0,6 et 0,8.

La diminution de la viscosité de la pâte s'explique par un changement d'organisation du réseau entier (molécules du gélifiant, particules de céramiques, dispersant). Lors de l'extrusion, la déformation va provoquer un désenchevêtrement des molécules réduisant la résistance à l'écoulement du système. Les particules céramiques, qui au repos étaient orientées de façon aléatoire, vont s'aligner parallèlement dans le sens de l'écoulement. Cette modification structurelle va générer l'écoulement de la pâte à travers la seringue. Ce phénomène est schématisé dans la figure 2.9.

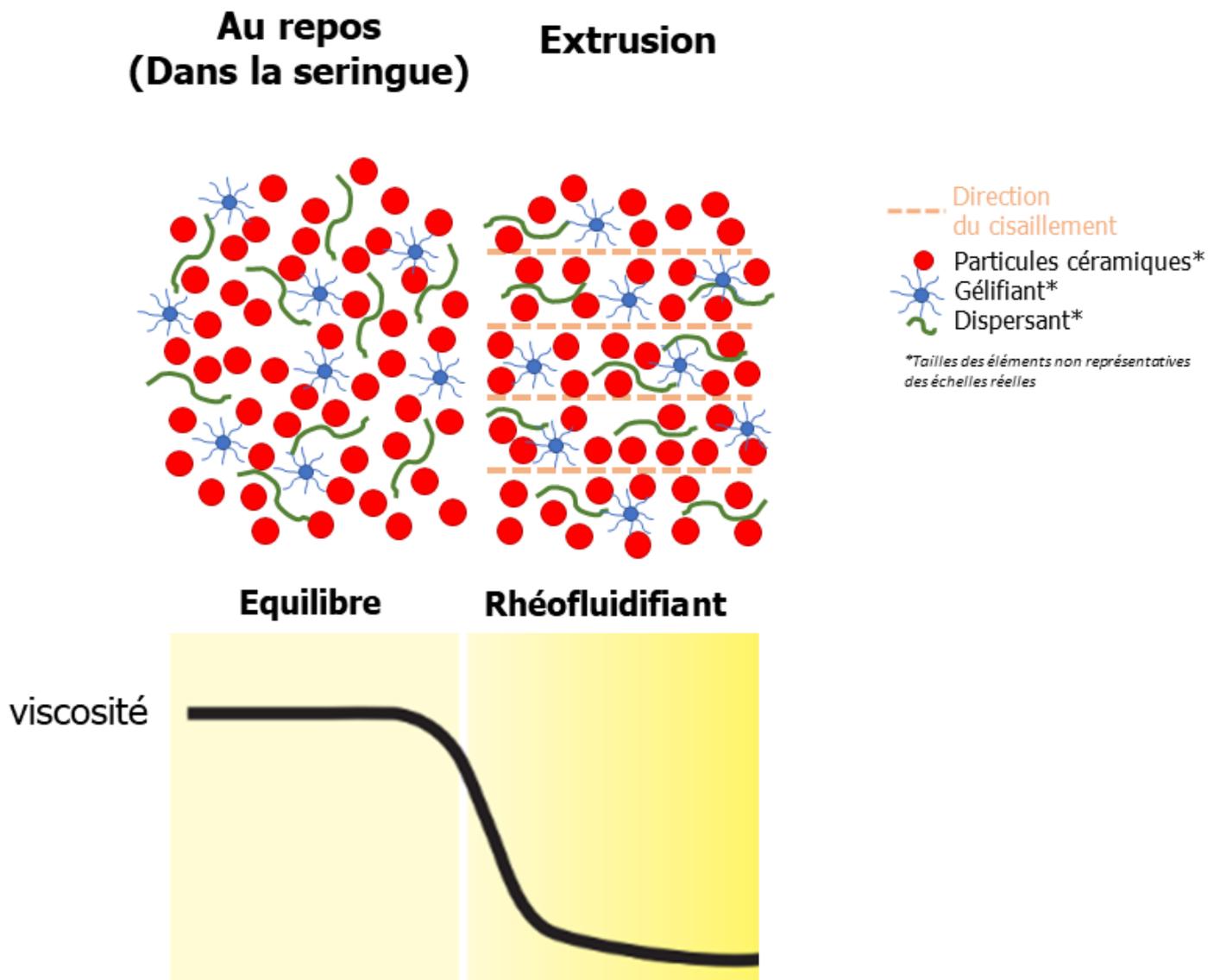


FIGURE 2.9 – Schéma descriptif du changement de viscosité pendant l'extrusion inspiré des travaux de Wagner et al.[74].

2.2.1.3 Seuil d'écoulement

De nombreux matériaux ne peuvent s'écouler qu'à partir d'une contrainte critique nécessaire pour l'écoulement. Cette valeur s'appelle la contrainte seuil (limite d'élasticité) τ_y . L'écoulement commencera seulement si les forces extérieures qui lui sont appliquées sont plus fortes que les forces contenues dans sa structure interne (qui le maintiennent en place). Ainsi, ces matériaux qui ne s'écoulent pas avant d'être soumis à une certaine contrainte sont très utilisés dans les domaines de la cosmétique ou de l'impression 3D[75]. Il suffit de regarder une pâte de dentifrice pour illustrer le comportement recherché ! Dans le cas de pâtes céramiques, l'écoulement à travers une seringue est d'abord influencé par son taux de matière sèche, mais aussi par un glissement apparent au niveau de la paroi de la seringue. Ce comportement d'écoulement peut être décrit selon le modèle Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_y + k(\dot{\gamma})^n \quad ([2])$$

où τ est la contrainte de cisaillement appliquée, τ_y est la contrainte seuil et $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, n est l'indice de pseudoplasticité et k le paramètre de viscosité. Il est important de noter que τ_y va dépendre du prétraitement de l'échantillon et de la méthode de mesure utilisée[76]. Ainsi, le comportement des pâtes céramiques après l'extrusion va dépendre des contraintes appliquées en sortie de seringue (au niveau de la buse). Pour une application en DIW, un gradient de vitesse de cisaillement apparaît tout au long de la seringue[73]. D'abord très faibles lorsque la pâte est au repos dans la seringue, elles s'accroissent lors du passage de la pâte dans la buse vers la sortie. On peut estimer la vitesse de déformation (ou vitesse de cisaillement) maximale pouvant être ressentie par le matériau (en périphérie du cylindre d'extrusion) d'après la relation suivante :

$$\dot{\gamma}_{max} = \frac{4\dot{Q}}{\pi r^3} \quad ([3])$$

et

$$\dot{Q} = Sr^2 \quad ([4])$$

avec \dot{Q} correspondant au débit d'extrusion avec S la vitesse d'impression et r le diamètre de la buse.

Cependant, *l'histoire* du cisaillement réellement subi par la pâte pendant tout son trajet jusqu'au dépôt est plus complexe que cela, comme le montrent les travaux de

Morissette et al.[77]. En effet, il existe en réalité plusieurs zones dans lesquelles la pâte va subir divers environnements de cisaillement. Dans notre cas, on distingue deux zones, celle correspondant à l'extrusion en dehors de la buse et celle correspondant au dépôt sur la table avec un mouvement X-Y-Z. Ces zones d'écoulement ont été modélisées par Morissette et al.[78] en prenant comme paramètres d'impressions une buse de 0.25 mm et une vitesse d'impression de 5 mm/s, représentées dans la figure 2.10.

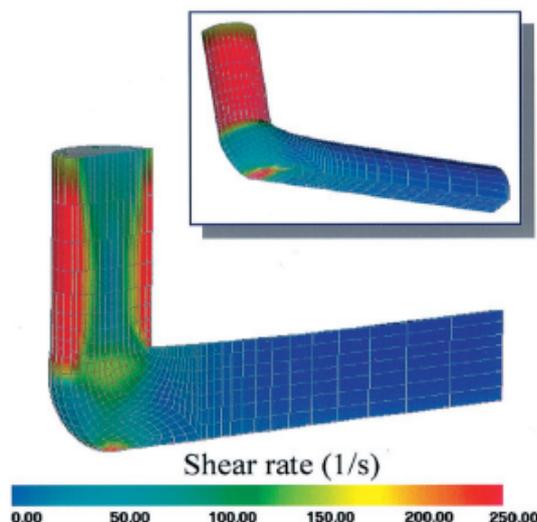


FIGURE 2.10 – Représentations des contraintes de cisaillement d'une pâte céramique d'une viscosité de 100 Pa.s à travers une buse d'impression de 0.25 mm à vitesse de 5 mm/s[79].

Les matériaux viscoélastiques, aussi appelés fluides à seuils, se caractérisent par deux contraintes : une contrainte minimale nécessaire à l'écoulement connue sous le nom de contrainte seuil statique σ_y^{stat} (souvent vulgarisée par la limite d'élasticité comme présenté juste avant) et une contrainte seuil dynamique σ_y^{dyn} qui est la contrainte minimale nécessaire pour qu'un matériau en écoulement continue de s'écouler. Généralement, la contrainte seuil statique est plus élevée que la contrainte seuil dynamique, car la contrainte nécessaire pour transformer la pâte d'un état *solid like* à un état *liquid like* et donc entraîner un écoulement, est plus importante. Les travaux de M'barki[80] montrent que l'étude de ces deux contraintes seuils permet de mieux comprendre le comportement de l'encre pendant le processus d'impression pendant l'extrusion et après. En effet, la contrainte seuil statique σ_γ^{stat} est déterminante pour assurer un bon empilement des couches. Si sa valeur est trop faible, la structure s'effondrera[81].

De plus, pendant le procédé de fabrication additive par DIW, la pâte imprimée est soumise aux contraintes provoquées par la seringue, mais également à des forces extérieures comme la gravité ou encore les tensions de surfaces. Concernant la contrainte seuil

minimale nécessaire à contrer les effets de la gravité (affaissement) et des tensions de surfaces (forces capillaires), M'Barki et al. [82] la définissent comme telle :

$$\tau_y \geq \gamma D^{-1} + \rho gh \quad ([5])$$

avec τ_y la contrainte de cisaillement, γ est la tension de surface de la suspension colloïdale (l'encre), D est le diamètre de la seringue, g l'accélération de la pesanteur et h la hauteur de la pièce imprimée. Il est nécessaire de trouver un équilibre entre les forces capillaires et celles de la gravité pour que la pâte soit "imprimable", c'est-à-dire qu'elle conserve sa fidélité de forme après impression.

Il existe enfin dans les pâtes des phénomènes qualifiés de thixotropes (viscosité dépendante de *l'histoire* de la pâte)[83]. La thixotropie est définie par l'IUPAC[84] comme "la diminution continue de la viscosité avec le temps lorsqu'un matériau est en écoulement après un état initialement au repos et le retour vers une viscosité plus haute lorsque l'écoulement est terminé." Pour distinguer de la viscoélasticité (qui correspond aux changements de viscosité en fonction du temps) on peut définir aussi la thixotropie comme "La dépendance non linéaire et non élastique des viscosités et des contraintes seuils en fonction du temps, pendant et après l'écoulement." [85][86].

Cependant, il est important de noter que pour les matériaux utilisés pendant cette thèse, il est difficile macroscopiquement d'obtenir une réponse homogène en déformation, car des pâtes étant plutôt visqueuses, il existe de nombreux phénomènes de sédimentations ou de séchage. Pour s'affranchir au maximum de ces effets, des géométries cône-plan peuvent être utilisées. Ainsi, les différents résultats de ces travaux de recherche doivent être discutés avec précautions puisque nous ne sommes pas dans le cas d'un matériau restant parfaitement homogène pendant les étapes de caractérisation.

2.2.1.4 Propriétés viscoélastiques de la pâte

Les propriétés viscoélastiques des pâtes sont généralement caractérisées avec des tests oscillatoires. Ainsi, le comportement complet d'un matériau viscoélastique peut être décrit grâce à son module de cisaillement complexe G^* [Pa]. La loi de l'élasticité s'appliquant aux tests de cisaillement est décrit par la relation suivante :

$$G^* = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \quad ([6])$$

avec l'amplitude de contrainte de cisaillement τ_A [Pa] et la déformation de cisaillement γ_A . Cette information intègre deux composantes : élastiques (G') et visqueuses (G'').

$$(G^*)^2 = G'^2 + G''^2 \quad ([7])$$

G' est appelé module de stockage (ou module élastique) et représente la partie élastique du comportement de la pâte. Il décrit le comportement 'solide'. G'' est le module de perte (ou visqueux) et représente l'état 'liquide' de la pâte. Enfin, le comportement visqueux de la pâte résulte du ratio entre ces deux modules[76]. Pour mieux comprendre la dominance du module élastique sur le module visqueux et inversement, ainsi que pour caractériser le 'frottement intérieur', le facteur de perte $\tan \delta$ d'énergie est utilisé.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad ([8])$$

avec δ correspondant à l'angle de déphasage.

L'écoulement sous contrainte n'est pas l'unique prérequis pour une application en DIW. Il est aussi important de travailler avec des pâtes qui vont être capables de supporter d'une part leur propre poids, et d'autre part le poids des couches supérieures lors de l'impression. Ainsi, le modules de stockage (G'_{eq}) est un paramètre primordial et déterminant concernant la possibilité d'empiler le plus de couches possibles sans effondrement. Les travaux de Zocca montrent notamment qu'une encre céramique, pour être qualifiée "d'imprimable" doit disposer d'un module de stockage entre 10^5 - 10^6 Pa et d'une contrainte seuil comprise entre 10^2 - 10^3 Pa[45]. Dans un vocabulaire plus universel, on entendra souvent parler de "rigidité" de l'encre ou de la pâte. La rigidité peut être définie comme la valeur du module de stockage aux faibles déformations, ou encore comme le module de stockage à l'équilibre, c'est-à-dire dans une gamme non '*destructurante*' pour la pâte (domaine linéaire LVER). Bien que ce terme de rigidité soit largement employé dans le domaine des céramistes, ce terme n'est pas physiquement correct du point de vue de la rhéologie, c'est pourquoi on parlera uniquement de modules de stockages dans le reste de ces travaux de thèse.

Smay et al.[47] proposent d'évaluer le module de stockage minimal pour être capable d'imprimer une structure en échafaudage capable de supporter son propre poids :

$$G' \geq 1.4\rho g \left(\frac{L_f}{D}\right)^4 D \quad ([9])$$

où G' est le module de stockage, ρ la densité de l'encre céramique, L_f la distance entre

deux centres de filaments adjacents et D le diamètre d'un filament.

2.2.1.5 Comportement en fonction du temps : temps de recouvrement

Pour finir, une des caractéristiques rhéologiques importantes pour un système thixotrope utilisé dans le cadre de la fabrication additive DIW correspond à la capacité de ce système à recouvrir une certaine *rigidité* macroscopique (et à 'guérir') après avoir subi un cisaillement (ici l'extrusion). Cette capacité d'un matériau à 's'auto-restaurer' est une propriété de plus en étudiée et recherchée notamment dans le domaine des polymères avec l'utilisation de polymères à force supramoléculaire (liaisons hydrogènes, interactions $\pi - \pi$, liaisons ioniques, métal-ligands) ayant des comportements réversibles[87][88][89]. On peut aussi établir une relation entre l'état structurel du matériau (λ) et les propriétés intrinsèques comme la viscosité ou le module élastique[90]. Ainsi, on parlera de matériau structuré lorsque (λ) est proche de 1 et de matériau déstructuré lorsque (λ) est proche de 0, correspondant à une diminution de la viscosité dans notre cas. Généralement, cette nature structurelle est définie lors de tests de *flow curve*, c'est-à-dire d'études d'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement et des contraintes appliquées[91]. Dans notre système, le cisaillement correspondant au passage du matériau à travers la buse va entraîner une destruction du réseau tridimensionnel mis en place par les interactions des différents additifs avec les particules de céramiques. Le système complexe des pâtes céramiques permet, grâce à l'ajout de ces additifs, d'obtenir des comportements de destruction souvent réversibles. En effet, le temps de transition d'un état déstructuré vers un état restructuré dépendra du nombre de liaisons réversibles présent dans ce système, en particulier à la nature du liant et des interactions avec les particules céramiques. C'est pourquoi il est intéressant d'évaluer ce temps caractéristique nécessaire à la reconstruction du système, et donc de la pâte, après extrusion pour garantir une bonne tenue de la pièce après impression.

2.2.1.6 Rhéologie appliquée à l'extrusion de matière

En évaluant toutes ces propriétés rhéologiques, on cherche à évaluer les caractères *extrudable* ou encore *imprimable* d'un matériau. Les travaux de Champeau[63] montrent les tests rhéologiques nécessaires pour caractériser les pâtes réalisées à l'aide d'hydrogels afin d'évaluer l'extrudabilité par exemple ou encore la fidélité de forme. Dans un premier temps l'extrudabilité est directement reliée à la contrainte nécessaire pour permettre l'écoulement de la pâte à travers l'aiguille en fin de seringue. Elle peut être appréhendée en mesurant la viscosité, le comportement rhéofluidifiant ou encore la thixotropie par expériences en régime continu. Dans un second temps, la fidélité de forme intervient après le dépôt des filaments couche après couche. Étant donné que la pâte est un matériau viscoélastique, il faut s'assurer qu'après impression la pièce imprimée dispose d'une tenue mécanique lui permettant de ressembler à un "solide" et non à un "liquide". Dans ce cas, il est important de mesurer le module de stockage G'_{eq} ainsi que la contrainte seuil τ_y de la pâte par des tests en régime oscillatoire.

En outre, pour optimiser les chances de succès concernant les propriétés finales, on distingue plusieurs prérequis schématisés dans la figure suivante 2.11.

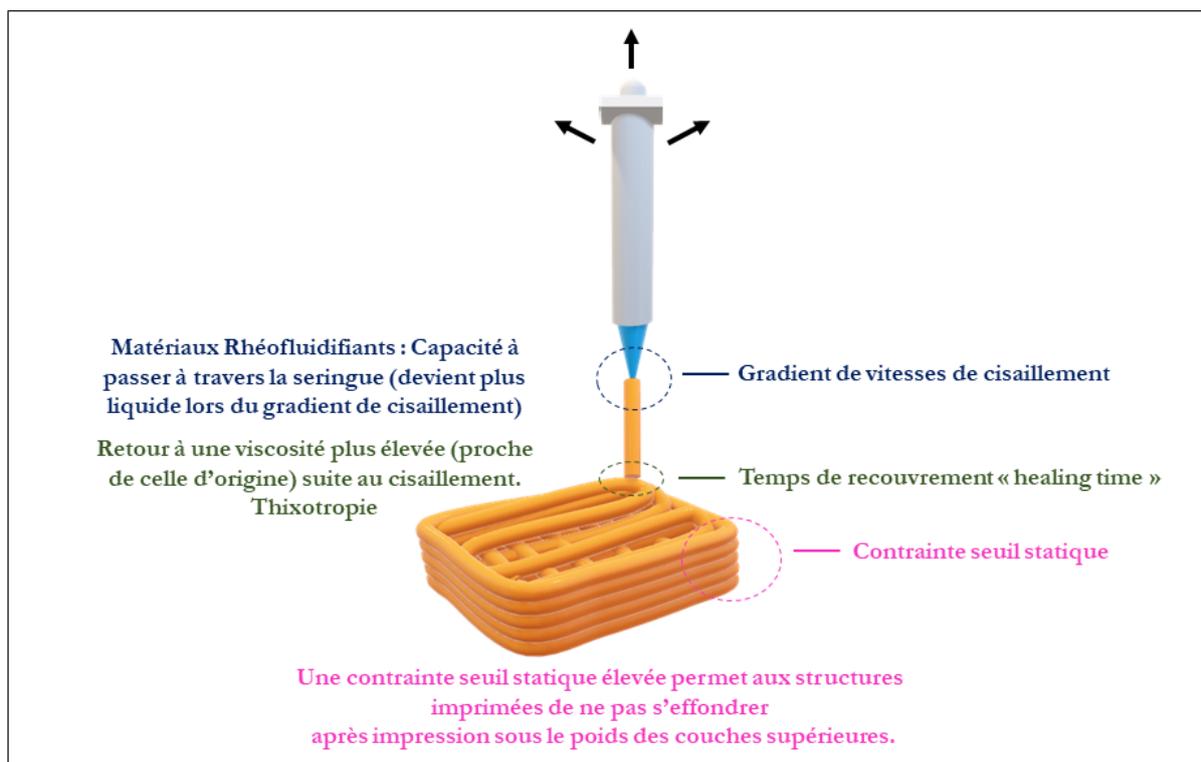


FIGURE 2.11 – Prérequis rhéologiques pour permettre l'extrusion de pâtes céramiques et la tenue mécanique des pièces crues.

Pour finir, si la contrainte seuil est un des paramètres revenant souvent dans la littérature de l'impression 3D de céramique, il est important de noter que sa définition est dispersée au sein de la communauté des céramistes. En effet, les différentes contraintes seuils ne se mesurent pas de la même façon et ne représentent pas les mêmes *moments physiques* du matériau. Ces contraintes seuils mesurées dépendent de nombreux paramètres liés directement à l'utilisateur comme le temps d'observation ou encore la vitesse de sollicitation. De plus, comme expliqué précédemment, elle est dépendante des conditions de mesure et du prétraitement de l'échantillon testé. Ainsi, si les conditions expérimentales ne sont pas correctement définies de la même façon pour chaque utilisateur, les résultats peuvent grandement différer puisque les paramètres rhéologiques sont dépendants des paramètres de mesures utilisés[76]. Au-delà de la difficulté de parfois "définir" le sens physique d'un paramètre rhéologique, la méthodologie de mesure peut grandement changer le résultat, comme le montre les travaux de Dinkgreve et al.[92]. Par exemple, la valeur relevée au point de *crossover* entre G' et G'' , appelé *flow point* ou point d'écoulement, conduit à des valeurs de contraintes seuils τ_f "surestimées" selon Dinkgreve et al.[92]. De plus, les travaux de Møller et al.[93]. et de Bonn et al.[94] montrent qu'il est très difficile d'obtenir expérimentalement les valeurs seuils réelles du matériau, pourtant nécessaire dans de nombreux domaines industriels. Ils définissent ces difficultés provenant d'une part, d'un problème d'outils de mesures plus ou moins capables de mesurer efficacement ces valeurs, mais surtout d'une difficulté fondamentale à expliquer correctement tous les processus physiques impliqués dans l'écoulement de matériaux à seuil. Au-delà de ces difficultés techniques, selon le domaine disciplinaire, on retrouve dans la littérature des divergences dans l'utilisation des termes rhéologiques, par exemple avec l'emploi de 'la contrainte seuil'.

Au sein de la communauté des céramistes, la tendance est de mesurer une contrainte seuil "apparente" ou *flow point* via un balayage en amplitude en régime oscillatoire, correspondant à l'intersection entre les modules de stockages et de pertes en fonction de γ . Ce point de passage entre un état physique *solid-like* vers un état physique *liquid-like* résulte d'une prédominance de déformations élastiques, qui transite vers un état avec une prédominance de déformations plastiques[47]. C'est pourquoi, la méthodologie expérimentale employée doit être précisée aux lecteurs des différents travaux de recherche pour appréhender au mieux la valeur expérimentalement identifiée. On notera tout de même que pour des utilisations en fabrication additive, les différentes méthodes expérimentales mènent à des résultats de valeurs de contrainte seuils relativement proches.

2.2.2 Le concept d'imprimabilité

Si l'élaboration d'encre céramiques par DIW reste un processus rapide avec un coût peu élevé, réussir à obtenir les propriétés rhéologiques adéquates et nécessaires pour garantir une bonne extrusion et une bonne qualité d'impression est un challenge. Les travaux de Fu et al.[95] présentent les clés principales pour caractériser l'imprimabilité selon un prisme représentant les paramètres d'extrusions, les paramètres rhéologiques de l'encre ainsi que la stratégie choisie pour la construction du design. En effet, le terme d'imprimabilité d'abord présent dans le domaine de la bio-impression peut être décrit par l'étude de la fidélité de forme[96], de la survie cellulaire[68], ou encore de la tenue mécanique de la *bio-encre* en fonction de son degré de réticulation ou de la température d'utilisation[97]. L'imprimabilité est également étudiée dans le domaine de la fabrication additive de nourriture, notamment la fidélité de forme de l'aliment après impression[98] ! L'utilisation des hydrogels pour la réalisation des bio-encre a permis également de mettre en relation les propriétés rhéologiques des encre avec la survie cellulaire et l'intégrité du *scaffold*. Ainsi, on peut voir apparaître des corrélations entre le rapport des modules de perte et de stockage (qui doit être supérieur à 0.45) en fonction de la survie cellulaire d'après les travaux de Gao et al.[99]. De plus, des études approfondies sur les paramètres d'impressions des hydrogels ont permis d'optimiser la qualité d'impression. Les paramètres dominants ont été décrits dans les travaux de He et al. [100] comme la vitesse d'extrusion ou la valeur de chevauchement des couches.

Pour parler de l'imprimabilité de pâtes céramiques, il faut à minima ajouter les étapes de post-traitements thermiques. C'est pourquoi, le terme d'imprimabilité commence depuis peu à apparaître dans la sphère des céramistes notamment grâce aux travaux de Feilden[52] qui décrit une bonne *imprimabilité* comme la possibilité d'extruder un matériau et d'empiler des couches jusqu'à obtenir une pièce semblable à la pièce du fichier *.stl*. Pour réaliser cela, il faut s'assurer d'avoir une déformation du filament optimisée de façon à ce qu'il soit capable de maintenir sa forme, tout en permettant un bon empilement des couches et une fusion optimale à l'interface des filaments. Dans un premier temps le filament doit donc pouvoir être extrudé en filament continu et contrôlable, c'est-à-dire qu'il ne doit pas changer d'aspect pendant le processus d'extrusion comme représenté dans la figure 2.12.

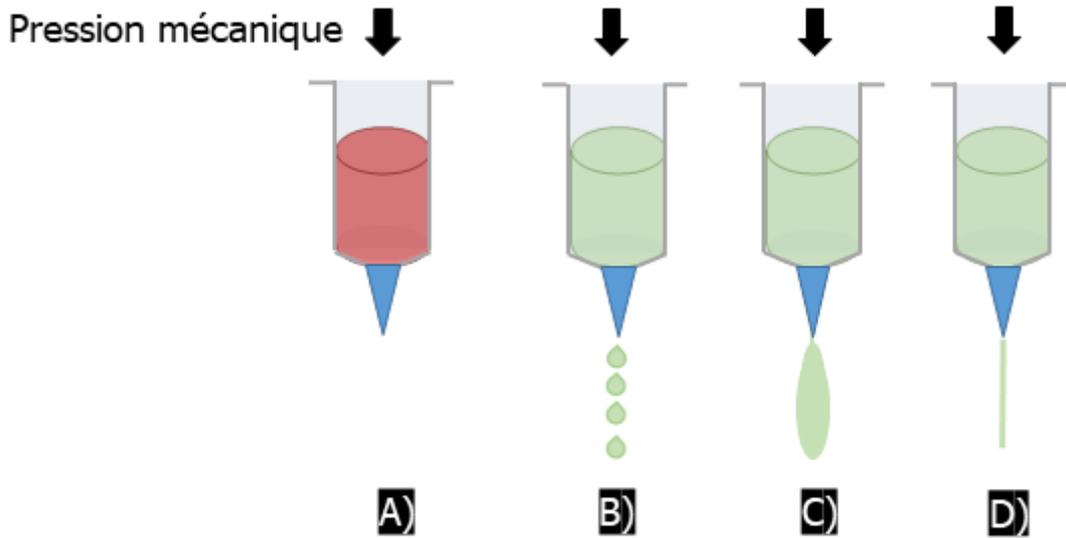


FIGURE 2.12 – Comportements possibles d'une encre céramique lors de l'extrusion à travers une seringue : A) Encore trop visqueuse pour être extrudée, B) encre non extrudable, C) encre extrudable en filament non homogène D) encre parfaitement extrudable en filament continu et homogène.

Ensuite, pour estimer la propriété permettant un "bon empilement" des couches et une fusion optimale des couches dans l'axe Z, Feilden a estimé la relation suivante :

$$\Phi = \frac{G'_{eq}}{\tau_\gamma} \quad ([10])$$

avec τ_γ correspondant à la contrainte seuil d'écoulement ou "point d'écoulement", c'est-à-dire la contrainte pour laquelle G' croise G'' . Φ , grandeur adimensionnelle caractérisant un bon empilement, doit tendre vers une valeur supérieure à 20 pour qualifier une encre d'imprimable selon les critères de Feilden.

Cette relation peut être utilisée dans le cas où la vitesse d'impression qui va influencer sur la force exercée par la machine d'impression 3D n'est pas prise en compte. Cette imprimabilité n'est donc pas mesurée précisément, mais est plutôt ressentie par l'usage. Un autre paramètre pouvant influencer l'imprimabilité de formulations concerne l'évolution des propriétés rhéologiques des pâtes dans le temps. M'Barki[82] a étudié l'impact du vieillissement d'une encre de bohémite sur les propriétés rhéologiques et a observé que la contrainte seuil statique était différente en fonction du temps de vieillissement et que cela avait un impact direct sur la qualité d'impression comme illustré dans la figure 2.13.

En effet, la contrainte seuil statique d'une pâte augmente avec le temps ce qui laisse à penser que les formulations nécessitent un temps minimum pour atteindre le point de "gel" permettant d'obtenir des structures supportant un poids important de couches.

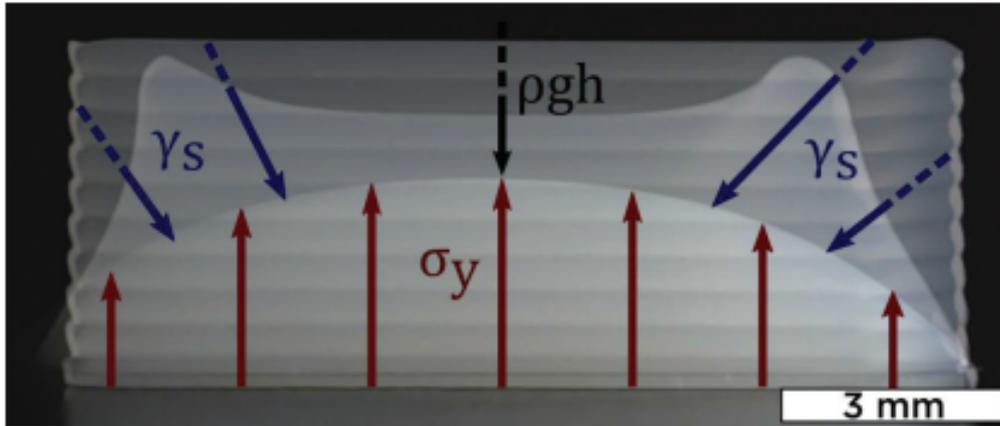


FIGURE 2.13 – Superposition de 3 photographies d'une pâte de bohémite à 45wt% imprimée, après 1H, 5H et 10H avec un tips de $500\mu\text{m}$

De plus, dans la littérature concernant l'impression 3D, on retrouve souvent la contrainte seuil statique comme l'indication pertinente concernant la faisabilité d'empiler des couches sans effondrement. Il existe également une formule permettant d'estimer la hauteur maximale pouvant être imprimée selon la pâte avec la relation suivante[82] :

$$h_{max} = \frac{\sigma_{\gamma}^{Dyn}}{\rho g} \quad ([11])$$

avec ρ la densité de la pâte céramique et g l'accélération gravitationnelle. Dans cette équation, on néglige donc simplement le terme de tension de surface et on considère que la hauteur maximale est donc liée au poids subi par la pâte et à la contrainte d'écoulement statique.

Or, avec la figure 2.13, M'Barki[101] montre que malgré la formulation d'une pâte qui dispose d'une contrainte seuil suffisante de 200 Pa, on observe un effondrement de la structure. Cet effondrement s'explique par la présence d'autres forces venant agir sur la tenue mécanique de la pièce imprimée, notamment très certainement les tensions de surface.

C'est pourquoi, il propose d'utiliser deux paramètres sans dimensions Ξ et Ξ_{γ} d'après les relations suivantes :

$$\Xi = \frac{\sigma_{\gamma}^{dyn}}{\gamma D^{-1} + \rho g h} \quad ([12])$$

$$\Xi_{\gamma} = \frac{\sigma_{\gamma}^{dyn}}{\gamma D^{-1}} \quad ([13])$$

avec γ correspondant aux tensions de surface, D le diamètre de la buse, ρ la densité des pâtes, g l'accélération gravitationnelle, h la hauteur de la pièce imprimée.

Les travaux de Chan et al.[102] indiquent que ces prédictions ne correspondent pas toujours aux résultats expérimentaux et ne s'appliquent pas rigoureusement aux pâtes ayant une densité élevée, et donc une faible partie organique. Pour éviter l'effondrement de la pièce imprimée, il a été admis que le produit entre le module de stockage et la contrainte apparente (*flow point*) doit dépasser une valeur critique correspondant à la constante C_1 égale à 5.10^6 qui se nomme le *critère de Chan*. Ce critère est exprimé avec la relation suivante :

$$G' = \frac{C_1}{\tau_{\gamma}} \quad ([14])$$

De plus, un autre critère apparaît et correspond à la cicatrisation de l'encre, c'est-à-dire au temps de recouvrement qui est défini par le temps nécessaire pour que le module de stockage après impression se rapproche du module avant cisaillement, donc avant le passage dans la buse. Cette valeur correspondant au module de stockage retrouvé après le cisaillement intense et rapide de l'impression est directement relié à la contrainte seuil et au module de stockage initial. On parle donc ici du caractère thixotrope du matériau illustré dans la figure (2.14 (C)). Ainsi, en couplant les données expérimentales, les matériaux peuvent être définis comme imprimable ou non comme indiqué dans la figure (A) et (D) 2.14).

Plusieurs travaux de revue ont permis de mettre en évidence des tendances rhéologiques indispensables pour garantir une bonne imprimabilité[73]. Les travaux de Rocha et al.[54] indiquent que la pâte doit présenter un point d'écoulement (*flow point*) assez élevé en absence de contrainte (de l'ordre de 500Pa) mais sans être trop élevé (>2500Pa) car cela peut provoquer un bouchon au niveau de la seringue et empêcher l'extrusion. Enfin, Rocha et al.[54] présentent un indice sans dimension appelé Flow Transition Index (FTI) correspondant au rapport de la contrainte seuil d'écoulement (*flow point*) et de la contrainte mesurée lorsque la limite d'élasticité est atteinte (*yield point*). Ils estiment que le FTI doit être inférieur à 20 pour qualifier une pâte "d'imprimable".

Les travaux de Coppola [103] mesurent des zones "imprimables" de leurs formulations en évaluant d'une part la viscosité de leurs encres en fonction des pourcentages volumiques

de liquides et de solides choisis dans les formulations et d'autre part en mesurant le temps de recouvrement du module de stockage après 15 secondes.

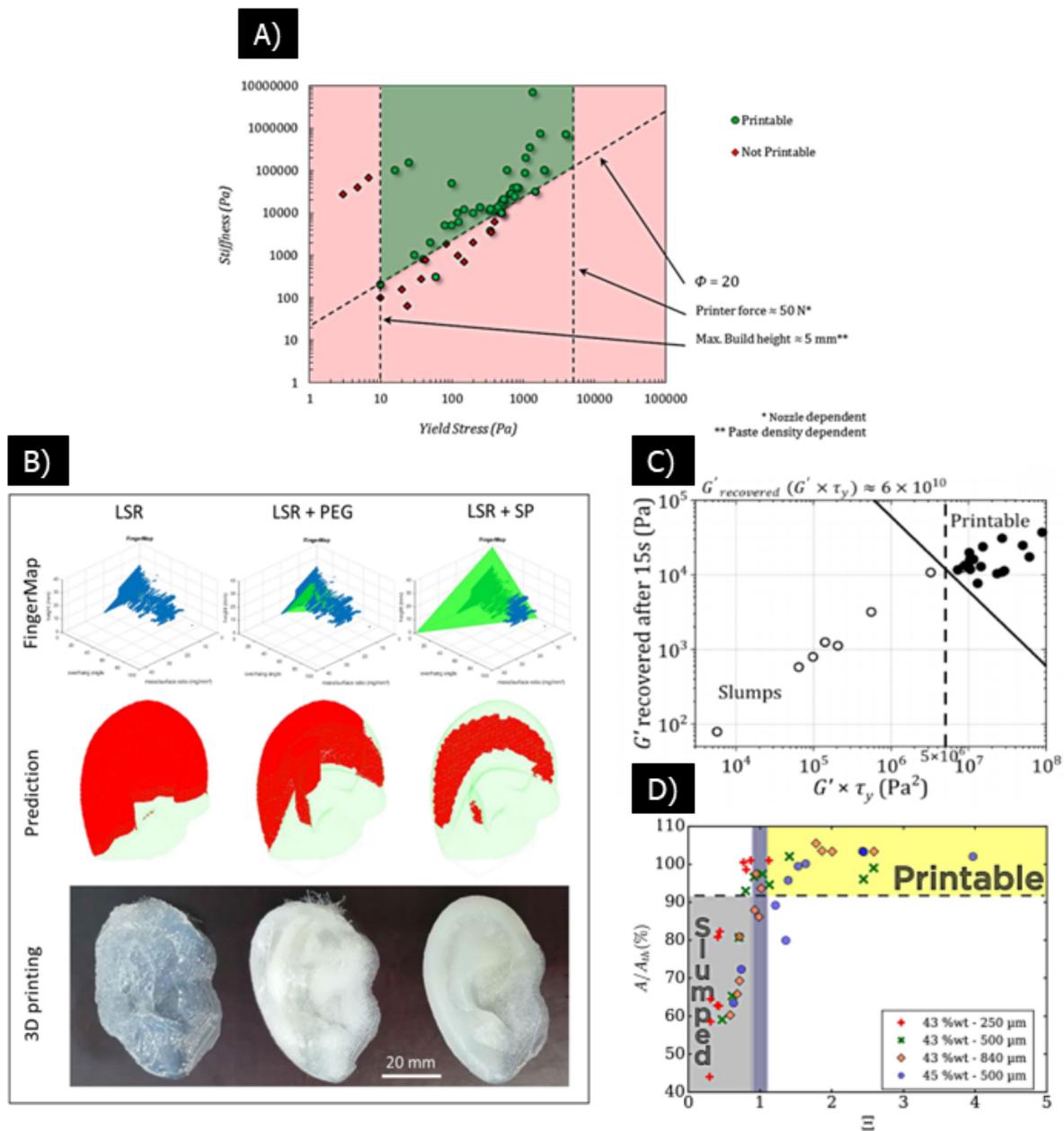


FIGURE 2.14 – A) Évaluation du caractère imprimable d'une encre par sa rigidité (G' au plateau) en fonction de la contrainte seuil. B) Utilisation d'un modèle numérique FingerMap pour la prédiction de l'imprimabilité en fonction de la qualité de la pièce imprimée vis-à-vis du fichier CAD. C) Valeurs des modules de stockages de recouvrement d'après les travaux de Chan. D) Caractère imprimable en fonction du critère Ξ .

Pour récapituler, plusieurs paramètres rhéologiques peuvent être utilisés pour caractériser l'imprimabilité d'une pâte, à savoir le FTI, Φ ou encore le produit de Chan. Ces paramètres sont à ajouter aux exigences prérequis pour garantir l'impression des pâtes. Par cette étude bibliographique nous retiendrons donc les caractéristiques suivantes récapitulées dans la figure 2.15 dans le but d'appréhender l'imprimabilité et de l'étudier grâce à différents paramètres rhéologiques allant au-delà de simples mesures de viscosités.

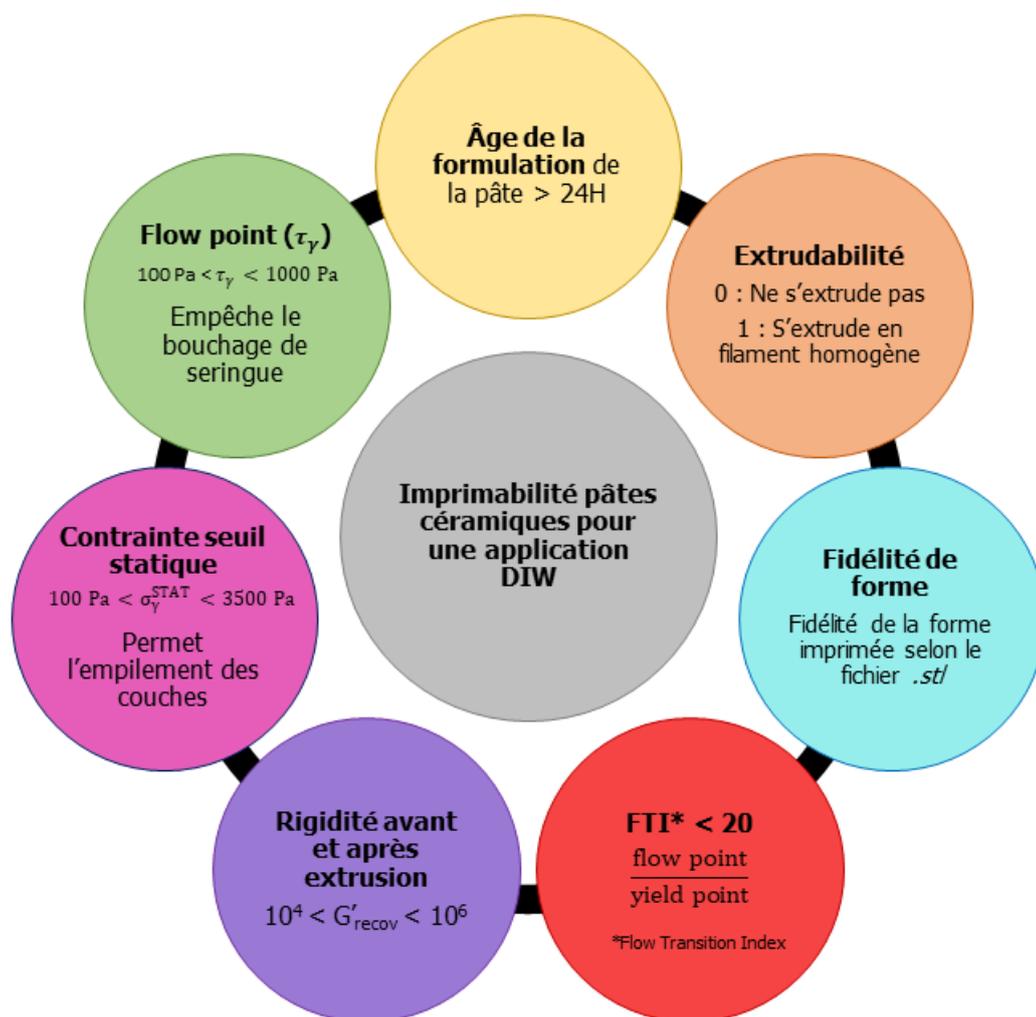


FIGURE 2.15 – Cartographie de l'imprimabilité des pâtes céramiques pour une technologie de DIW, list non exhaustive.[82][54][45][104][79][73].

2.2.3 Modéliser l'imprimabilité

De plus en plus d'études tentent de définir l'imprimabilité en cherchant à définir une valeur précise de l'extrudabilité par exemple, ou de la conservation de forme. Souvent, pour l'extrudabilité, il est admis deux valeurs 0 ou 1 qui signifie si la pâte peut s'écouler à travers l'aiguille (1) ou non (0) comme dans les travaux de Jooyoung [104]. En partant de ce constat, il est possible d'imaginer la création de programmes informatiques (logiciels) permettant de prédire certains comportements (fidélité de forme après impression, extrudabilité...) de la pâte selon les propriétés recherchées. Le Machine Learning (ML) est utilisé dans l'impression 3D comme outil pour réussir à prédire par exemple les designs pouvant être obtenus par fabrication additive avec un matériau donné [105] ou encore le succès d'une impression à partir d'une formulation [104]. Pour permettre l'utilisation d'un outil de machine learning comme prédiction de propriétés particulières, il est nécessaire de récolter un grand nombre de données. La difficulté de l'utilisation de ML est de réussir à bien sélectionner les inputs et les outputs. En effet, les paramètres ayant un impact direct sur la qualité des pièces sont nombreux, allant des paramètres environnementaux, d'impression, de choix de design ou encore concernant la formulation entière. Dans le cas d'application bio-printing, la viscosité ainsi que les modules de stockages sont souvent associés à l'extrudabilité de l'encre. La fidélité de forme peut elle être reliée à la valeur de la contrainte seuil. Ainsi, $G'eq$ et τ_y sont souvent utilisés comme *inputs*. Des *outputs* doivent aussi être définis. Par exemple, toujours dans le cadre de la bioimpression, un output peut représenter la survie cellulaire suite à l'extrusion. Ainsi, l'imprimabilité sera décrite ici comme la capacité d'une encre à conserver les cellules vivantes après une extrusion à travers la seringue.

L'inconvénient de ces nouveaux outils prédictifs est le fait de nécessiter énormément de résultats expérimentaux, qui doivent être fiables et robustes afin d'obtenir des valeurs représentatives du comportement réel des matériaux lors des impressions.

2.2.4 La Formulation

Dans le but d'obtenir des pièces céramiques ayant de bonnes propriétés mécaniques comme une contrainte à la rupture élevée, le taux de matière sèche doit être maximisé. Cependant, un taux trop élevé de matière sèche peut aussi conduire à des problèmes d'homogénéisation. Il est donc nécessaire de trouver un compromis. Cet objectif nécessite de comprendre le rôle de chaque additif et de réussir à trouver un dosage permettant d'obtenir à la fois les propriétés rhéologiques permettant le succès de l'impression et un taux volumique de céramique élevé. Afin de garantir des propriétés rhéologiques adéquates et une bonne homogénéité, la matière sèche est mélangée à un dispersant ainsi qu'à un hydrogel puisqu'ils permettent de bien disperser les particules de céramique d'une part et de modifier les paramètres rhéologiques d'autre part, en modifiant leur concentration ou leur longueur de chaîne. Enfin, pour améliorer la résistance mécanique des crus, des liants sont généralement ajoutés.

2.2.4.1 Matière sèche : Zoom sur la zircone et l'alumine

Un des avantages majeurs de l'utilisation de la technique du robocasting est le fait d'imprimer directement une pâte contenant un taux de matière sèche élevé pour permettre d'obtenir a priori des bonnes densités à la fin du processus. Les encres céramiques utilisées pour des applications de DIW sont généralement chargées en matière sèche entre 30 et 42% volumique d'après la littérature[48]. Ainsi, formuler des pâtes avec un haut taux de matière sèche, tout en minimisant le taux de matière organique et en maintenant un comportement rhéologique adéquat est essentiel. En effet, la viscosité est, entre autres, directement reliée à la quantité de matière sèche d'une pâte[106][107], il est important de contrôler cette donnée.

Les travaux de Vlassopoulos et al.[108] montrent dans la figure 2.16 qu'à partir d'une certaine valeur de fraction volumique de particules rigides dans une suspension de polymère (environ 0,45 à 0,50 vol.%), la viscosité diverge et augmente très fortement, dû aux contacts entre particules. Il faut cependant noter que selon la taille des particules du mélange, il est préférable de parler en fraction volumique effective ou en fraction volumique. Dans le cas de particules > 100 nm, la fraction volumique sera suffisante[109].

Cependant, pour réaliser des formulations homogènes dépourvues d'agglomérats et qui pourront s'extruder en filaments homogènes, il est nécessaire de maîtriser la dispersion des particules céramiques en choisissant une taille de particules ni trop petite ni trop grande.

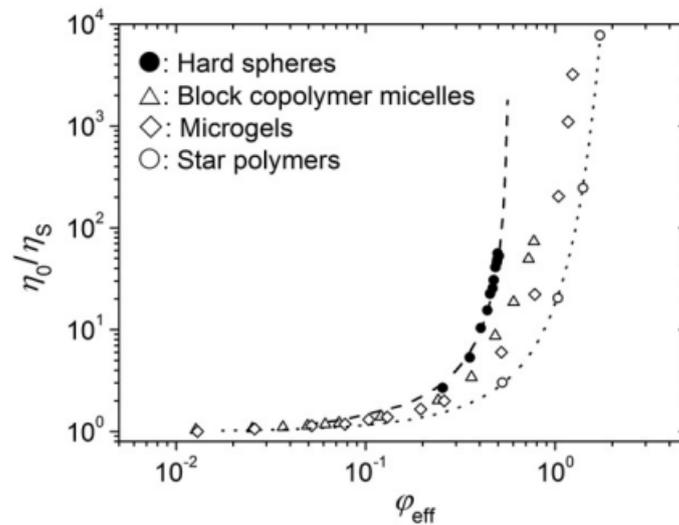


FIGURE 2.16 – Dépendance des fractions volumiques de particules rigides ϕ_{eff} (en noir) sur la viscosité des suspensions colloïdales $\frac{\eta_0}{\eta_s}$ [108].

Si les particules sont de petites tailles, il est difficile de bien les disperser. Au contraire, si les particules ont une taille conséquente (de l'ordre du μm), on peut retrouver des effets de sédimentations. La quantité de dispersant adéquate va dépendre de la taille et de la forme des particules. La surface spécifique des matériaux céramiques choisie est donc déterminante pour ajuster ce taux de dispersant [108][110] et obtenir les propriétés rhéologiques adaptées à l'extrusion de la matière par DIW.

Pour obtenir des pièces sans fissures ni distorsions après les étapes de post-traitements thermiques, il est nécessaire d'optimiser les formulations. Pour cela, plusieurs additifs peuvent être ajoutés pour permettre d'ajuster et de contrôler tous ces paramètres. Dans ces additifs on retrouve des liants, des dispersants, plastifiants, lubrifiants ainsi que des solvants[111]. Ces systèmes complexes nécessitent beaucoup d'essai et de compréhension afin de trouver la recette adéquate selon les propriétés recherchées.

2.2.4.2 Les agents dispersants

Les dispersants sont par exemple nécessaires pour désagglomérer la poudre et ainsi éviter la sédimentation. Ils permettent de maintenir les particules séparées. En effet, ils vont assurer la dispersion des suspensions céramiques grâce aux répulsions stériques et/ou par des différentes interactions électrostatiques [112]. Des faibles quantités de dispersants sont nécessaires pour homogénéiser une pâte chargée en particules de céramique comme le montrent les travaux de Cesarano[113]. Il existe des dispersants anioniques ou cationiques de différentes masses moléculaires. L'ajout de dispersant et la modification du pH

de la formulation peut permettre des réactions de complexation à la surface de la céramique (oxyde). Ainsi, la rhéologie des formulations va pouvoir être contrôlée et adaptée selon les besoins comme le montre les travaux de Feilden avec l'utilisation du dispersant Dolapix dans la figure 2.17. L'exemple du polyacrylate de sodium utilisé dans cette thèse permet d'obtenir des répulsions électrostatiques et stériques entre les particules de céramiques[111].

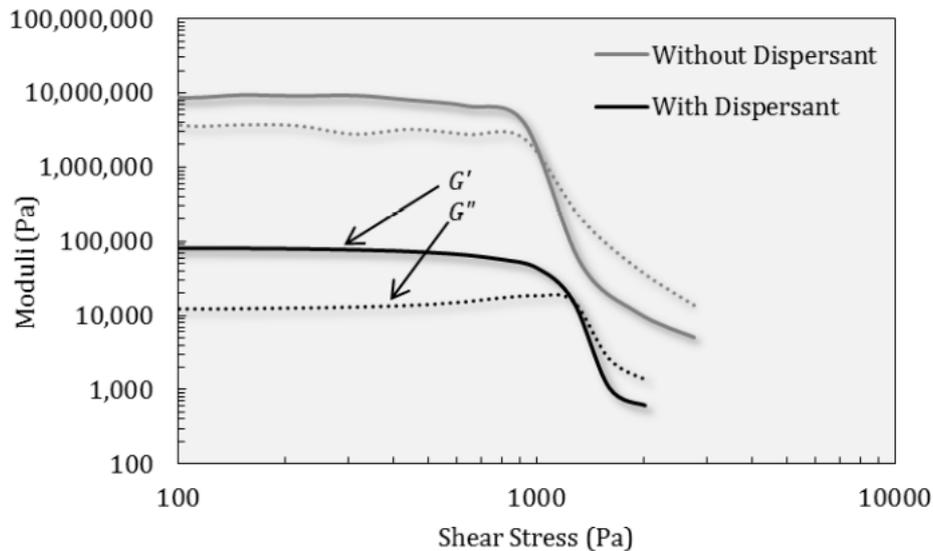


FIGURE 2.17 – Effet de l'ajout de dispersant sur les modules de pertes et de stockages d'une encre alumine réalisée par Ezra Feilden[52].

2.2.4.3 Les liants : pluronic et PEG

Les liants organiques permettent de moduler les propriétés rhéologiques nécessaires, à savoir le caractère rhéofluidifiant indispensable à l'extrusion. Par ailleurs, ils peuvent aussi jouer sur la tenue mécanique des pièces crues, qui est améliorée grâce à la présence de polymères généralement de haute masse moléculaire qui vont pouvoir créer des réseaux tridimensionnels entre les particules de céramiques. De nombreux polymères synthétiques sont utilisés pour des applications médicales en raison de leur influence sur le système rhéologique et de leur compatibilité avec les tissus vivants pour des applications de bioprinting. La Food and Drug Administration (FDA) considère les polymères suivant comme sûrs pour des utilisations nécessitant un haut degré de biocompatibilité : Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (polyHEMA), Poly(ethylene oxide) (PEO), polyethylene glycol (PEG), Poly(vinyl alcohol (PVA), Poly(acrylamide) (PAAm), Poly(lacti-co-glycolic acid) (PLGA), Acide polyglycolique (PGA) et PLA. Dans le cas d'une céramique frittée,

le polymère est pyrolysé lors des traitements à très haute température, mais ne doit pas laisser de résidu toxique.

Historiquement, le pluronic F-127®(copolymère de trois blocs possédant un bloc central hydrophobe et deux blocs externes de PEG hydrophiles) est l'hydrogel le plus utilisé pour le robocasting mais également dans le bio-printing puisqu'il est disponible à faible coût et qu'il dispose de propriétés thermosensibles très intéressantes pour ce processus de fabrication additive. Si la température du mélange s'approche de la température critique (température de transition sol-gel), les blocs s'agglomèrent pour former des micelles ce qui peut *bloquer* le réseau et provoquer un encombrement stérique empêchant le matériau de s'écouler[72]. Si la concentration en pluronic augmente considérablement, cet effet peut se produire à plus basse température, dû au nombre de micelles plus conséquent. La formation des micelles permet la création d'une structure tridimensionnelle qui sera à l'origine des propriétés viscoélastiques de la pâte[114].

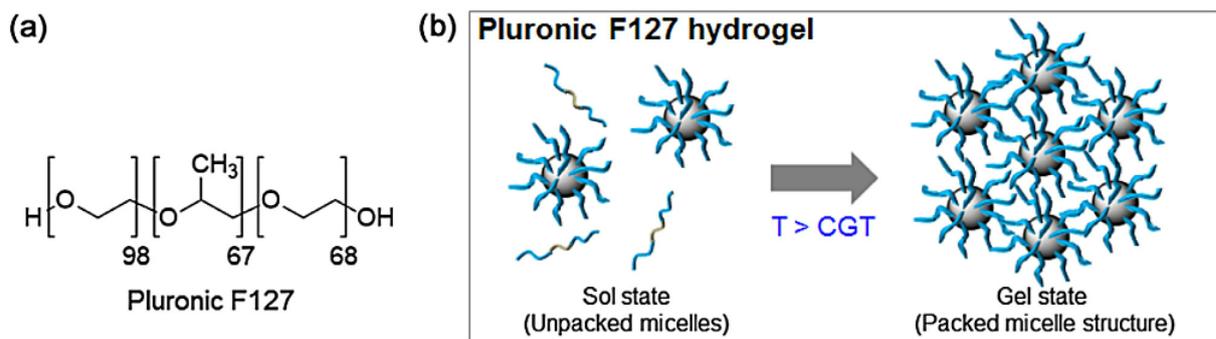


FIGURE 2.18 – A) Molécule de pluronic F-127 B) Schéma de la transition de l'état liquide vers l'état gel lorsque la température est supérieure à la température de transition de gel[115].

Le pluronic peut aussi agir en tant que plastifiant puisqu'il va se gonfler d'eau (plus ou moins selon sa masse moléculaire) et ainsi former *une couche de protection* enrobant les particules de céramiques les empêchant de '*frotter*' mécaniquement entre elles. Ce réseau tridimensionnel va permettre un glissement des particules les une sur les autres ce qui va diminuer la fragilité de la pièce crue et donc augmenter sa manipulation[18]. Le pluronic présente un comportement réversible liquide-solide selon la température d'utilisation qui permet à l'utilisateur de disposer d'une encre plus ou moins visqueuse en fonction des conditions expérimentales. Ce phénomène est caractérisé par une température $T_{c_{gel}}$ qui lorsqu'elle est atteinte, induit le réarrangement du réseau polymère sous forme de gel et provoque un changement majeur du comportement rhéologique. Inversement, avant d'atteindre cette température de $T_{c_{gel}}$, le comportement est celui d'une suspension ('sol'). Cet hydrogel fait partie des matériaux subissant une transition sol-gel étant en lien direct

avec la quantité de polyols et la température de transition. La viscosité de ce gel est reliée à sa masse molaire et en particulier à la formation de micelles, issues de chaînes polymères, qui vont se connecter les une avec les autres[116]. Ainsi, en contrôler la masse molaire du liant choisi ainsi que la température d'utilisation, les propriétés rhéologiques pourront être adaptées. Contrairement aux impressions de fil fondu où une source de chaleur est indispensable pour pouvoir ramollir le filament, la composition directe de la pâte peut être modifiée et/ou arrangée pour réaliser ce processus et obtenir une pâte *extrudable*.

Lors de l'impression de la pâte contenant du pluronic, il est donc important de contrôler la température pour s'assurer de la transition vers un état gélifié et ainsi garantir la bonne tenue mécanique des crus. Ainsi, d'après la figure 2.19 on constate que pour une utilisation à température ambiante, il sera préférable de choisir un hydrogel de pluronic entre 20% et 25% massique puisqu'on observe que la solution devient gélifiée avant 25°C.

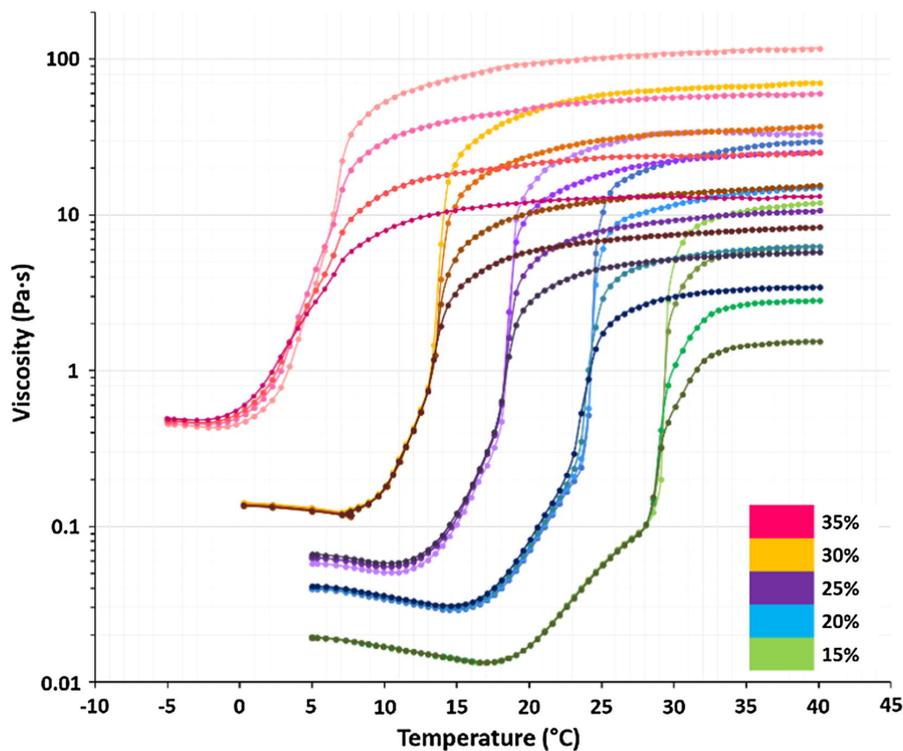


FIGURE 2.19 – Rampe en température de différentes solutions de pluronic[117].

2.3 Comment *designer* ou concevoir une pièce.

D'après Sarat Babu[118], "*L'un des gros challenges (pour le design de fabrications additives) est que les logiciels nécessitent de prendre en compte l'entièreté du processus de fabrication, du design à la production. Du côté du design, nous avons besoin d'outils nous aidant à explorer l'espace, et ce, sans aucune contrainte.*". Ainsi, la littérature informe l'utilisateur qu'une potentielle limitation à l'utilisation de la fabrication additive proviendrait des logiciels utilisés et/ou du matériel propre à l'imprimante choisie.

2.3.1 Designer sa pièce en langage GCode

L'imprimante utilisée dans le cadre de cette thèse utilise un logiciel nommé Robocad sur lequel le GCode *Machine control code* est directement généré. Ce GCode retranscrit les instructions sélectionnées par l'utilisateur, sans avoir recours à des logiciels de tranchages (*slicing*), ni d'importation de fichiers STL, directement à la machine de fabrication additive. Les programmes de tranchage peuvent souvent apporter des complications à l'utilisateur, car il se retrouve dépendant de la capacité du logiciel à trancher "finement" ou non un objet. Cette étape peut parfois prendre un temps considérable et peut également amener à des finitions grossières. La possibilité de créer entièrement le design de l'impression et le chemin que va parcourir la seringue permet de s'affranchir de certaines contraintes. Bien que dans cette thèse, il n'a pas été question de travailler sur le développement de nouveaux logiciels, il est important de comprendre comment fonctionne un GCode à minima pour avoir les capacités d'effectuer des modifications concernant certaines instructions quand cela était nécessaire. La figure 2.20 provenant des travaux d'Andrew Gleadall[119] montre comment le GCode peut aider à éviter des erreurs affectant la qualité de la pièce finale. Gleadall et son équipe ont d'ailleurs développé un logiciel 'open source' permettant de mieux contrôler les relations entre le GCode et le réel chemin de la seringue. Les utilisateurs des logiciels d'imprimante 3D savent qu'un facteur limitant pour réaliser de bonnes pièces par fabrication additive peut être le logiciel de CAD-CAM lui-même. Le logiciel qu'ils ont développé *FullControl GCode Designer* (illustré dans la figure 2.20) permet de générer un code où le chemin de la seringue est explicitement décrit. Ce logiciel permet également de contrôler toutes les instructions d'impression existantes, et ce, en tout point du parcours de la seringue d'impression. Le but de ce logiciel est de pouvoir lever les restrictions souvent nombreuses lors de la création du design dans le logiciel CAD. Les travaux de Hergel et al. [120] permettent également de réfléchir en amont sur le choix à faire concernant les paramètres d'impression pour sélectionner le chemin

optimal de la seringue. La création d'algorithmes peut aider concernant la décision du chemin de seringue en fonction du design et de la qualité finale souhaitée et être utilisé comme outils prédictifs.

Enfin, lors du design des pièces, l'utilisateur imagine souvent les filaments comme des cylindres continus homogènes et bien concentriques. Les logiciels de conception affichent également des filaments ronds, même si les filaments se chevauchent. Or, pour la réalisation de pièces denses, les filaments vont forcément interagir plus ou moins les uns avec les autres en fonction des paramètres d'impression sélectionnés. Cela va modifier leur géométrie et leurs propriétés mécaniques. C'est pourquoi l'équipe de Gleadall et al. propose des modèles prédictifs dans le but de simuler l'extrusion du matériau (ou de la pâte) et de générer un modèle 3D qui prédira la micro-architecture[121]. Ces études sont particulièrement intéressantes pour prédire les dimensions des pièces après impression et donc après frittage, ce qui est un des challenges de la fabrication additive de céramiques.

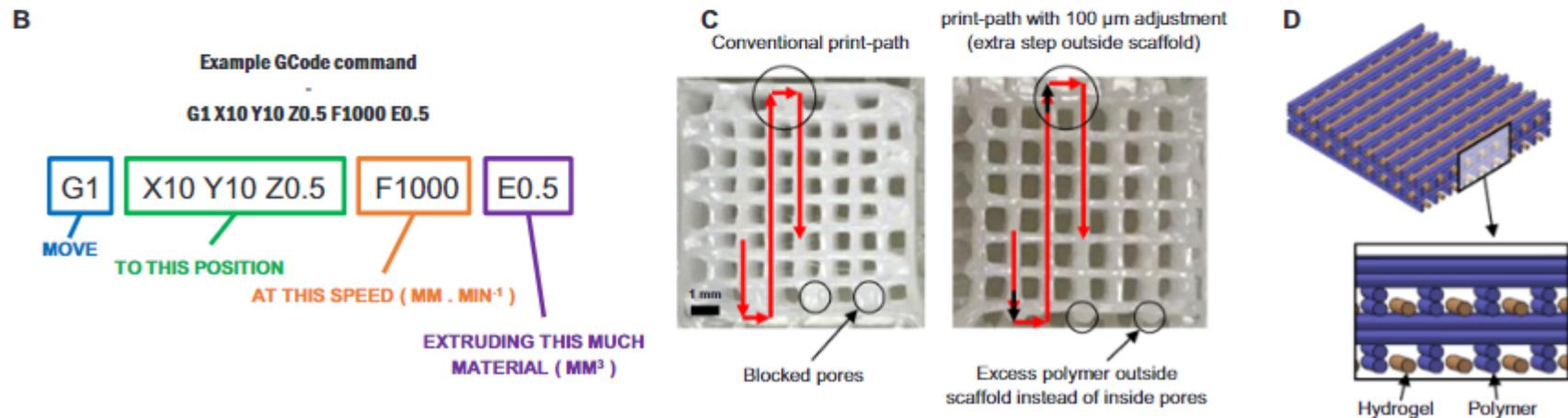
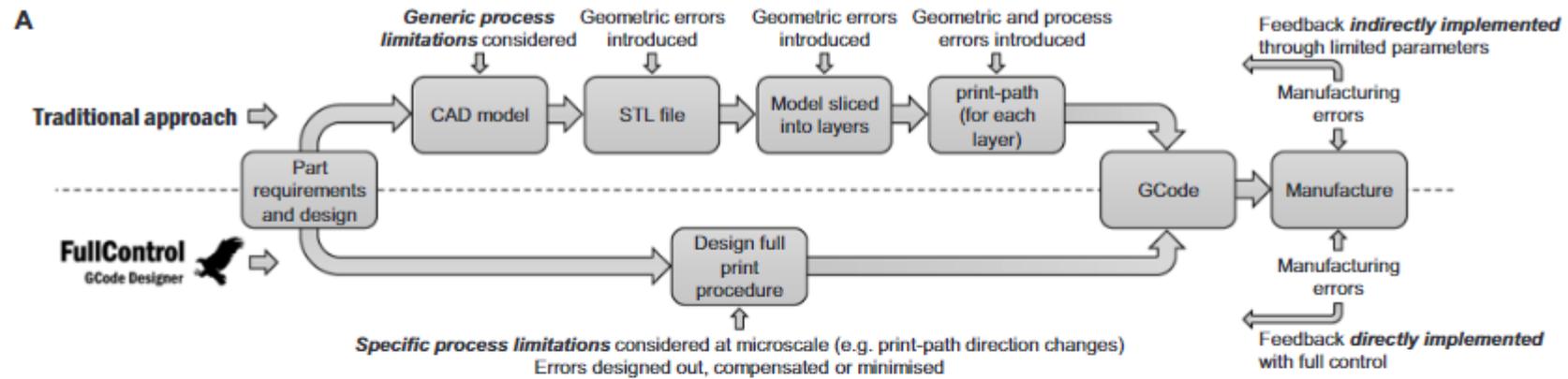


FIGURE 2.20 – a) Exemple d’une approche traditionnelle de conception de pièces par fabrication additive vs une approche "FullControl GCode Designer". b) Un exemple de ligne de GCode pour un segment d’impression c) Exemple d’un changement dans le chemin de la seringue sur un design de scaffold d) Exemple d’un design d’un multimatériaux réalisable grâce aux instructions GCode

Enfin, dans le but de réaliser des pièces denses, il est primordial de prendre en compte le choix du degré de recouvrement entre les couches que ce soit sur l'axe z , mais aussi sur les axes x et y , ainsi que l'orientation des filaments. Les travaux de Feilden [52] montrent que le choix d'orientation des filaments va influencer directement les propriétés mécaniques de la pièce finale. Sur la figure 2.21, on peut voir que lorsque les filaments sont orientés dans le sens *lengthwise* de la longueur d'une barrette de flexion, les contraintes à la rupture sont plus élevées. Les barres imprimées dans le sens longitudinal présentent ainsi une contrainte à la rupture de l'ordre de 297 MPa pour l'alumine et un module de weibull de l'ordre de 9. Pour les barres de SiC, les contraintes à la rupture maximales sont de l'ordre de 377 MPa et le module de weibull de l'ordre de 6. Ces valeurs sont alors loin d'être comparables, même dans le meilleur des cas, avec les propriétés obtenues par une élaboration 'classique'. Au-delà de l'orientation des filaments, l'aspect macroscopique de la pièce dense et son état de surface dû à l'empilement des filaments semble influencer grandement sur les propriétés mécaniques finales de la pièce [122]. Andrew Gleandall [123] montre que la zone de contact entre les filaments va jouer un rôle sur les propriétés mécaniques finales des pièces imprimées. L'état de surface est donc un point d'intérêt et certainement un levier d'amélioration.

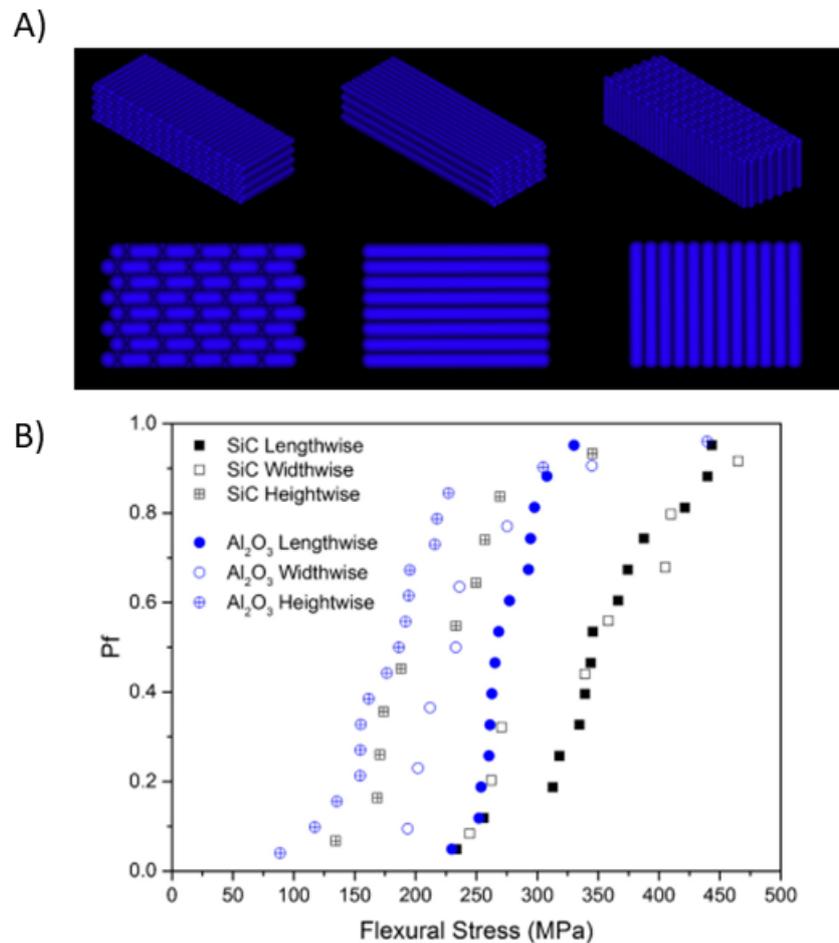


FIGURE 2.21 – A) Schémas représentant les chemins de la seringue selon l'orientation des filaments de gauche à droite : dans le sens de la largeur (widthwise), de la longueur (lengthwise) et de la hauteur (heightwise), B) Distribution des probabilités de ruptures en flexion 4 points de barres imprimées en Al_2O_3 et SiC.

2.3.2 Choix des paramètres d'impression

Dans le but de réaliser des matériaux céramiques denses, les paramètres d'impression ne doivent pas être sélectionnés aléatoirement. Que ce soit la vitesse d'impression, le choix de la buse en bout de seringue, la quantité de matériau extrudée par millimètre ou encore le retrait du piston utilisé pour stopper l'écoulement.

Le choix de la taille de buse est primordial puisqu'elle va influencer sur les propriétés rhéologiques des pâtes pendant et après l'extrusion. Les travaux de Lemarié [68] montrent que l'utilisation de buses tubulaires ou coniques ont un véritable effet sur les gradients de contraintes de cisaillement. Ce gradient de contrainte de cisaillement est bien évidemment

relié à la structure de la tête d'impression elle-même, mais aussi à la force ou la pression exercée sur le piston relié à la seringue et les propriétés rhéologiques intrinsèques du matériau. L'utilisation de seringues d'impression très petites provoque un gradient de contrainte de cisaillement très important dans la buse. Pour les processus de bio-printing ce gradient de contrainte de cisaillement est important à maîtriser et à minimiser pour réduire la mort cellulaire (l'apoptose des cellules). Dans le cas des céramiques, ce gradient entraînera une diminution importante de la viscosité du matériau, mais qui doit également être contrôlé et maîtrisé pour éviter que le matériau soit trop liquide au point de ne pouvoir s'empiler correctement sur la couche déjà imprimée. Enfin, des travaux préliminaires de Franchin et al.[124] montrent que des filaments composites (filaments à fibres) imprimés avec une taille de buse de 0.410mm ou 0.580mm vont avoir des résistances à la flexion différentes. En effet, les filaments plus épais présentent une meilleure résistance que les filaments plus fins. Néanmoins, cela dépend de la composition de la pâte.

La vitesse d'impression est également importante lorsqu'il s'agit de la fidélité de forme de la pièce finale. En effet, dans les travaux de Feilden [52] on observe que selon la vitesse, le filament est plus ou moins déformé à cause des changements de directions de la tête d'impression. Ce phénomène est illustré dans la figure 2.22. Pour augmenter la précision du filament, une vitesse de 10mm/s sera utilisée pendant cette thèse.

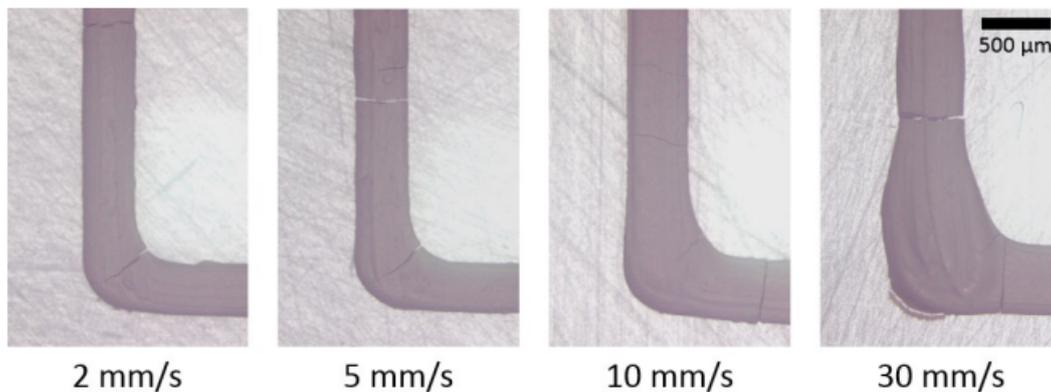


FIGURE 2.22 – Impression d'un filament vu à 90° d'une pâte de SiC à 36% volumique. Les fissures correspondent à un séchage rapide de la pâte lors de l'extrusion[52].

Il est possible de mesurer une vitesse d'impression critique (u_c) en fonction du diamètre de seringue choisi et de la distance (h) entre le bout de la seringue et le plateau d'impression. La revue d'Udofia et al.[125] présente la relation [15] afin de déterminer cette vitesse d'impression critique et d'ajuster soit la distance entre la seringue et le plateau,

soit la vitesse d'extrusion.

$$u_c = \frac{Q}{Dh} \quad ([15])$$

avec Q correspondant à la vitesse d'extrusion, D le diamètre de la seringue et h la distance entre le plateau et le bout de la seringue appelé aussi dans la littérature *standoff distance*.

Ainsi, en optimisant conjointement la vitesse d'impression et/ou la distance entre la seringue et le plateau d'impression, il est possible de modifier la structure de la pâte extrudée comme illustré dans la figure 2.23[126].

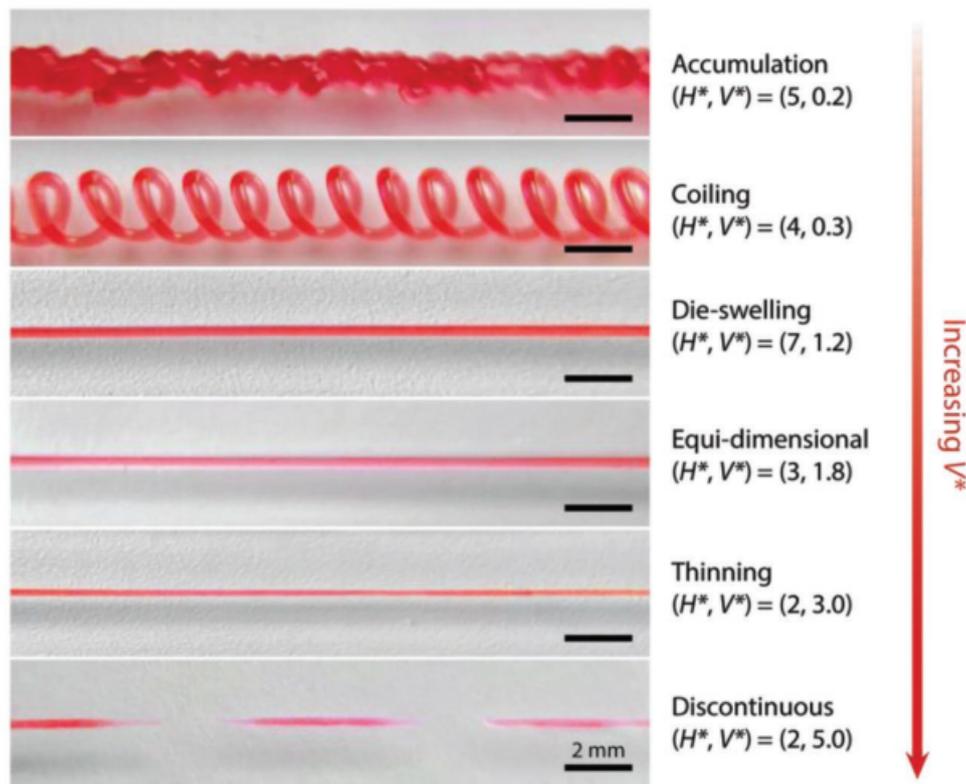


FIGURE 2.23 – Différentes photographies de l'état d'un filament extrudé à une vitesse d'extrusion Q constante lors de variation de paramètres d'impression comme la vitesse de mouvement de la seringue V^* et la hauteur entre la seringue et le plateau H^* [126].

Enfin, il est également nécessaire de contrôler la température de l'environnement selon le choix du polymère utilisé dans l'encre ainsi que le taux d'humidité pour empêcher la céramique de sécher. Si l'encre est composée de pluronic, notamment, il sera nécessaire de travailler à une température bien contrôlée puisque celui-ci est thermo-sensible.

2.4 Élaboration de pièces multimatériaux céramiques et composites

Les céramiques sont très sensibles à la présence de défauts pouvant être issus du procédé de fabrication additif. Ces défauts en devenant critiques provoquent une rupture brutale de la structure lorsqu'une fissure s'amorce. C'est pourquoi, il est pertinent de s'intéresser aux composites alumine-zircone. En effet, la combinaison de la stabilité de l'alumine et de la ténacité de la zircone est un atout en termes de fiabilité et ce composite présente notamment une contrainte à la rupture plus importante que l'alumine seule et une stabilité hydrothermale meilleure que la zircone monolithique[127]. Au-delà de ces aspects, pour des applications biomédicales notamment dans la cadre de prothèses de hanche, ces composites permettent d'augmenter la durée de vie des implants [128][129].

Comparé à d'autres procédés de fabrication additive, le robocasting permet en théorie d'élaborer des multimatériaux à gradient, mais aussi d'utiliser les trois portes seringues pour imprimer des couches de différents matériaux. Un mélangeur statique peut par exemple être installé sur la machine et permet de réaliser des gradients de compositions en introduisant deux matériaux différents et en sélectionnant via le logiciel, la proportion de chaque seringue qui sera mixée ensemble avant d'être extrudée. Cet outil nécessite de travailler avec des matériaux qui n'ont pas une viscosité trop importante puisqu'il faut que la machine soit capable de les extruder à travers une petite buse tout en permettant d'avoir un mélange homogène[130]. Une deuxième méthode consiste à utiliser les trois portes seringues avec trois compositions différentes pour réaliser des multicouches ou filaments alternés sur une même couche de matériaux différents. On peut imaginer commencer la base de la pièce avec un matériau A, et finir avec un matériau B. Des travaux de Bermejo et al.[131] montrent qu'avec une technique traditionnelle de *slip casting* (coulage) il est possible de réaliser des composites céramiques en empilant des couches d'alumine et de zircone d'épaisseurs différentes ou des couches de composites de différentes compositions alternées. Si l'empilement des couches successives de composites alumine-zircone ayant des compositions différentes n'influe pas directement sur les propriétés intrinsèques de chaque couche, la résistance à la propagation de fissure d'une architecture complexe comme celle-ci peut à nouveau être supérieure à chacune des couches prises séparément, si l'on est capable de bien maîtriser le champ de contraintes résiduelles dû aux différences de vitesses frittage et/ou de coefficient de dilatation.

Enfin, il est également envisageable d'imprimer des matériaux renforcés par des fibres pour pouvoir imprimer des pièces composites. Grâce au mouvement de l'encre lorsque

celle-ci est extrudée, il est possible d'aligner les fibres dans le sens des filaments lors du passage du composite dans la buse de la seringue pour obtenir une pièce ayant des propriétés mécaniques particulières selon l'application recherchée. Feilden [38] a par exemple développé des composites céramiques - polymères par Robocasting en cherchant à optimiser la rigidité de l'ensemble.

2.4.1 Élaboration de pièces core-shell

Il est également possible de réaliser des matériaux composites en utilisant une technique de fabrication coaxiale. Cette technique aussi appelée *core-shell* consiste à la co-extrusion d'un filament contenant en son centre un matériau A sacrificiel ou non et en périphérie un matériau B (avec la possibilité de varier les proportions de l'un et de l'autre). Des travaux préliminaires de Schlordt et al. ont montré la réalisation de pièces à l'aide de filaments creux[132]. Les travaux de Moon et al. ont permis de mettre en évidence l'utilisation de l'impression coaxiale pour la réalisation de structures céramiques-polymères illustrées dans la figure 2.24. L'objectif de ces travaux était de proposer des structures avec des macro et micro porosités pour des applications en ingénierie tissulaire[133].

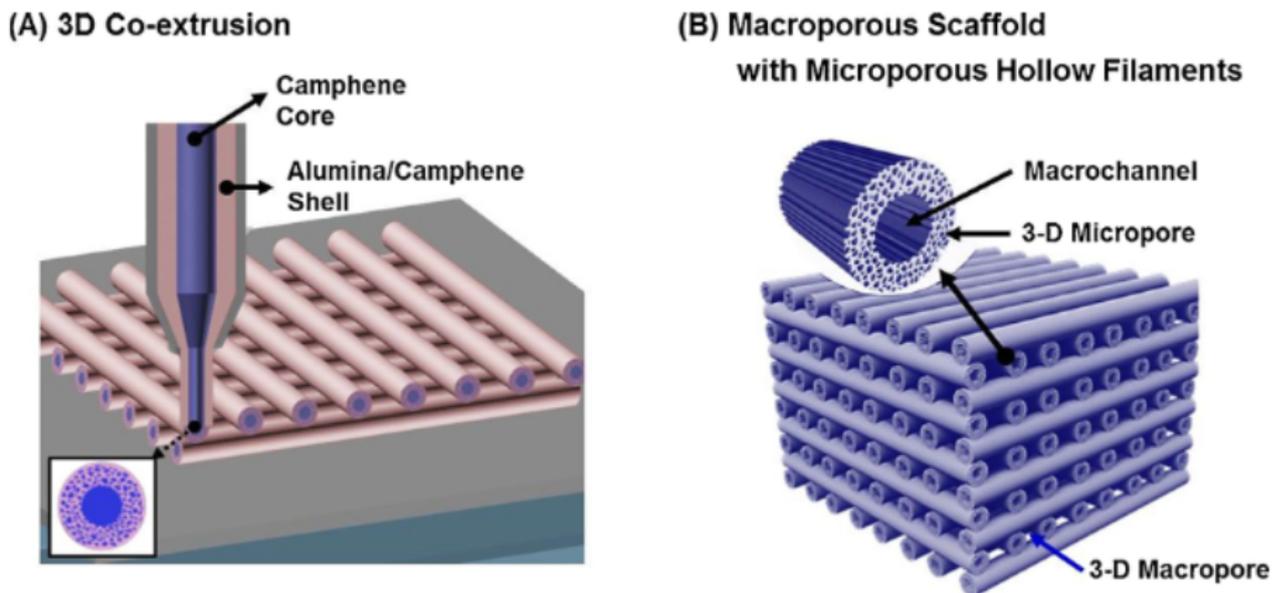


FIGURE 2.24 – Schéma illustrant la coextrusion de matériaux. A) Schéma de la seringue contenant le filament core-shell constitué du cœur en camphène et de la coquille en composite alumine-camphène. B) Schéma du gradient de porosités induit par le design scaffold de la pièce et par le filament core-shell[133]

Enfin la technique de core-shell utilisée en robocasting a continué d'être explorée

au sein du laboratoire du CASC à l'Imperial College London. Des structures core-shell alumine-fibres de carbone ont par la suite été réalisées par Cai [134]. Dans ces travaux, il a été possible de réaliser des structures core-shell avec un et plusieurs 'coeurs' (jusqu'à 3). Cependant, des mesures de résistance à la rupture de filament core-shell ont montré que les filaments contenant un seul cœur disposaient des meilleures propriétés (850 MPa). Pour obtenir un cœur bien défini, c'est-à-dire qu'il reste *bien rond* après les différentes étapes d'impression et de post traitement thermique, il faut prendre en compte les propriétés rhéologiques des pâtes. Ces dernières doivent avoir des rhéologies similaires afin de ne pas se mélanger ni de se déformer. Les différents filaments core-shell réalisés par Cai sont illustrés dans la figure 2.25. La structure en E) est un filament core-shell contenant une interface en carbone entre le cœur et la coquille. Cette stratégie est très intéressante puisqu'elle permet d'entrevoir la possibilité de réalisation de multimatériaux avec des concentrations de contraintes moins élevées, et donc de meilleures tenues mécaniques en fin de processus.

Dans le but de réaliser des pièces core-shell dans cette thèse, il a été question de s'inspirer de composites aluminés zircons. La littérature [135] montre qu'il est possible d'optimiser des formulations contenant des poudres d'alumine et de zircon afin d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, comme une meilleure ténacité[136].

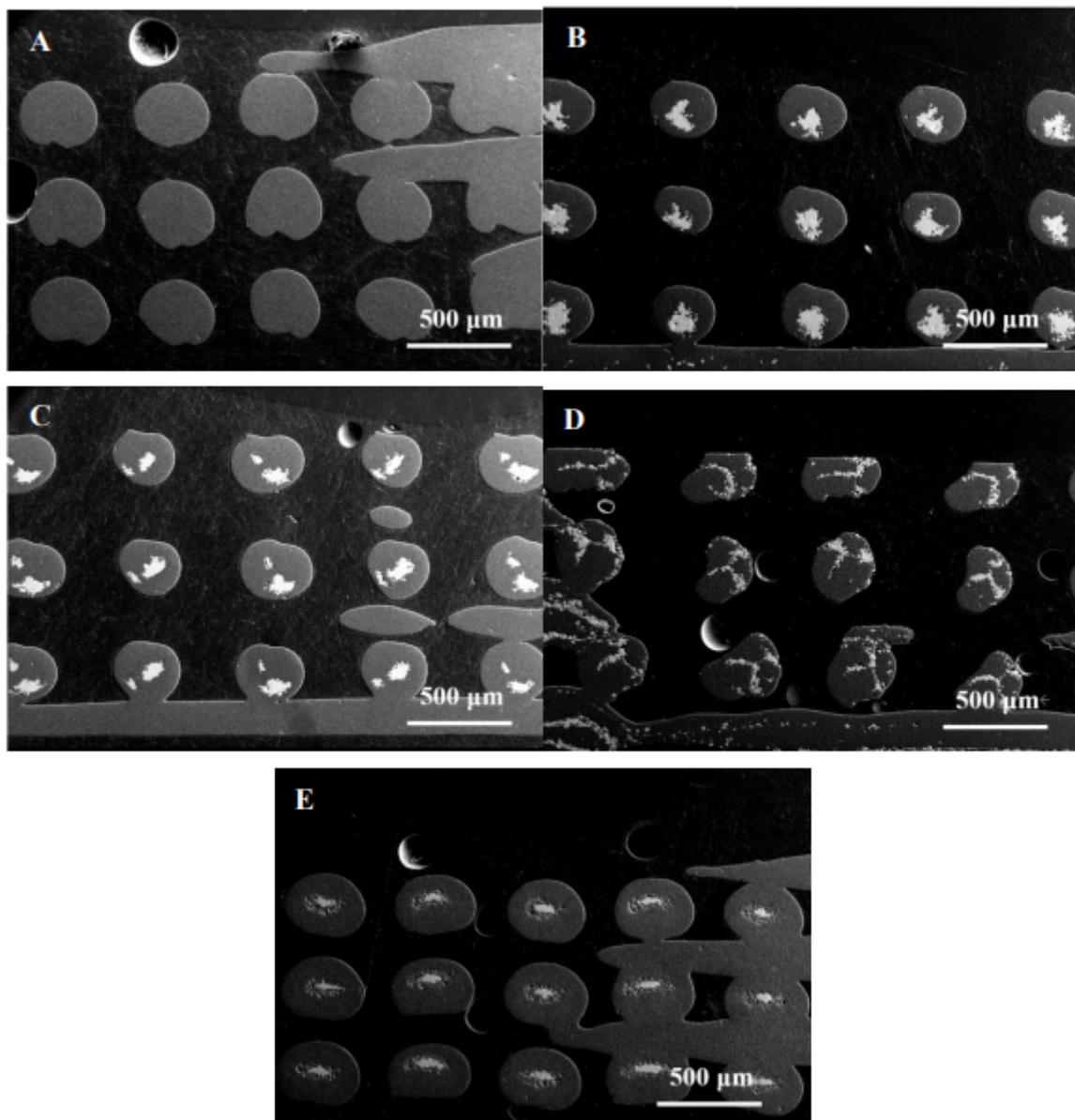


FIGURE 2.25 – Images par Microscope Electronique à Balayage de scaffolds sectionnés A) Alumine sans core-shell B) 1 cœur C) 2 cœurs D) 3 cœurs E) Interface avec du carbone réalisée par Cai Qiaosong[134].

2.5 Processus thermiques

Une des principales difficultés de travailler avec les matériaux céramiques est la nécessité de réaliser des étapes de post traitements suite à l'impression. Avant le chauffage permettant la consolidation et densification, une étape de séchage dans une enceinte climatique est nécessaire pour évaporer l'eau. Cette étape doit être maîtrisée pour éviter l'apparition de fissures. À cause du procédé de mise en forme et en l'occurrence des éven-

tuels défauts dans les pièces crues après impression, des gradients de compositions peuvent entraîner des anisotropies microstructurales lors des processus de post traitement thermique[137]. Ces anisotropies entraînent des difficultés de contrôle des paramètres finaux de la pièce comme les dimensions exactes dans les trois dimensions. De plus, il est aussi nécessaire de limiter les contraintes entre la pièce imprimée et son support, en enduisant ce dernier de produit non adhésif comme le Polytétrafluoroéthylène (PTFE) et l'huile de coco par exemple, pour permettre un glissement de la pièce. Suite à ce séchage, une étape de déliantage est nécessaire pour permettre aux matériaux organiques de s'échapper de la pièce. Une possible optimisation concernant les formulations des encres céramiques consiste à diminuer la partie organique en augmentant la partie "sèche" afin de limiter les défauts générés par le départ des matières organiques.

2.5.1 Le frittage

Le frittage est un processus permettant à un matériau d'être consolidé et densifié grâce à des mécanismes de transport de matière thermiquement activés. Le frittage peut être effectué sous pression ou naturellement, c'est-à-dire sous pression atmosphérique. Lorsqu'une céramique est frittée, elle s'est densifiée suite à des mécanismes de diffusion de la matière (diffusion en volume et diffusion aux joints de grains) induits par la force motrice liée aux gradients de lacunes (pression de Laplace) et de diminution d'énergie de surface. Cette densification s'accompagne par une perte de volume suite à la diminution de la porosité. Ainsi, on distingue généralement trois étapes :

- La consolidation qui consiste en un réarrangement et rapprochement des particules (formation de cous).
- La densification qui se traduit d'abord par une élimination des porosités ouvertes.
- Le grossissement des grains et l'élimination progressive des porosités fermées.

Le processus de frittage et en particulier la température maximale ainsi que les paramètres de chauffage sélectionnés (rampe en températures, plateau...), vont avoir une influence directe sur la porosité, les densités et les tailles de grains des céramiques[138][139]. De plus, la surface des particules, et notamment leur taille et leur degré de sphéricité vont également jouer un rôle concernant les étapes de frittage. En effet, une augmentation de la surface spécifique des particules va augmenter leur réactivité et permettre un frittage à plus basse température (mais au risque d'une agglomération dans les pâtes). Dans le but d'obtenir des pièces denses avec des propriétés mécaniques élevées, il est en tout cas

nécessaire d'obtenir une densité relative proche de la densité théorique du matériau tout en limitant la croissance granulaire et la taille des porosités résiduelles (le plus gros défaut, placé au '*plus mauvais endroit*' étant responsable de la rupture). La masse volumique relative (ou densité relative d'un matériau) ρ_r correspond à la relation suivante :

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{théo}} \quad ([16])$$

avec ρ la masse volumique de la pièce finale imprimée et $\rho_{théo}$ la masse volumique théorique du matériau totalement densifié correspondant à 6,10 g.cm⁻³ pour la zircone quadratique et l'alumine α de 3,98 g.cm⁻³.

Pour limiter le grossissement des grains lors du frittage, il est nécessaire d'effectuer des optimisations concernant le choix des paramètres du cycle thermique (vitesse de montée en température, température et durée de palier). En effet, des températures différentes de frittage vont donner des microstructures différentes et donc modifier les valeurs de contraintes à la rupture, le module d'élasticité ou encore la dureté du matériau final[140]. La température alors sélectionnée dépendra de la nature des matériaux et des propriétés souhaitées. Le frittage conventionnel est le processus largement utilisé pour la consolidation et densification de pièces céramiques réalisées par robocasting [77]. Cependant, dans une logique d'obtenir des pièces plus rapidement et en consommant moins d'énergie, de plus en plus de travaux de recherches s'intéressent à l'utilisation du frittage micro-ondes couplé à des procédés de fabrication additive[141].

2.5.2 Le frittage micro-ondes : zoom sur le projet ANR CERAPIDE

Cette partie d'état de l'art est directement liée aux travaux de Tristan Garnault[142] qui a fait partie du projet ANR CERAPIDE en étudiant le procédé de frittage par micro-ondes des pièces céramiques réalisées par robocasting lors de cette thèse. L'enjeu principal de cette méthode de chauffage est de réduire le temps nécessaire au traitement thermique par rapport au chauffage conventionnel[143]. En effet, ce procédé induit une interaction directe entre la matière et une onde électromagnétique grâce à un montage illustré dans la figure 2.26.

Cette méthode de chauffage est étudié et utilisé dans de nombreux domaines concernant les matériaux céramiques conventionnels[144] et les bio céramiques[145]. Le frittage micro-ondes peut améliorer la densité relative des échantillons et limiter la croissance gra-

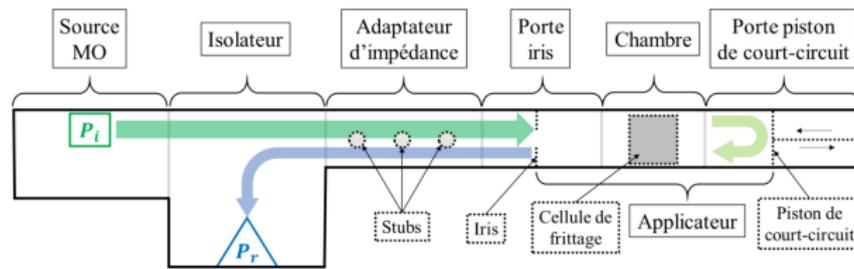


FIGURE 2.26 – Schéma des composants principaux d'une ligne de cavité micro-ondes monomode

nulaire grâce à un chauffage plus rapide comme le montre la figure 2.27 tout en réduisant considérablement le temps global nécessaire pour cette étape de post traitement. En effet, les travaux de recherche illustrés dans la figure 2.27 montre une taille de grain moyenne de $4,4 \mu\text{m}$ pour une pièce frittée en frittage conventionnel (A) et une valeur de $1,3 \mu\text{m}$ pour un frittage micro-ondes (B).

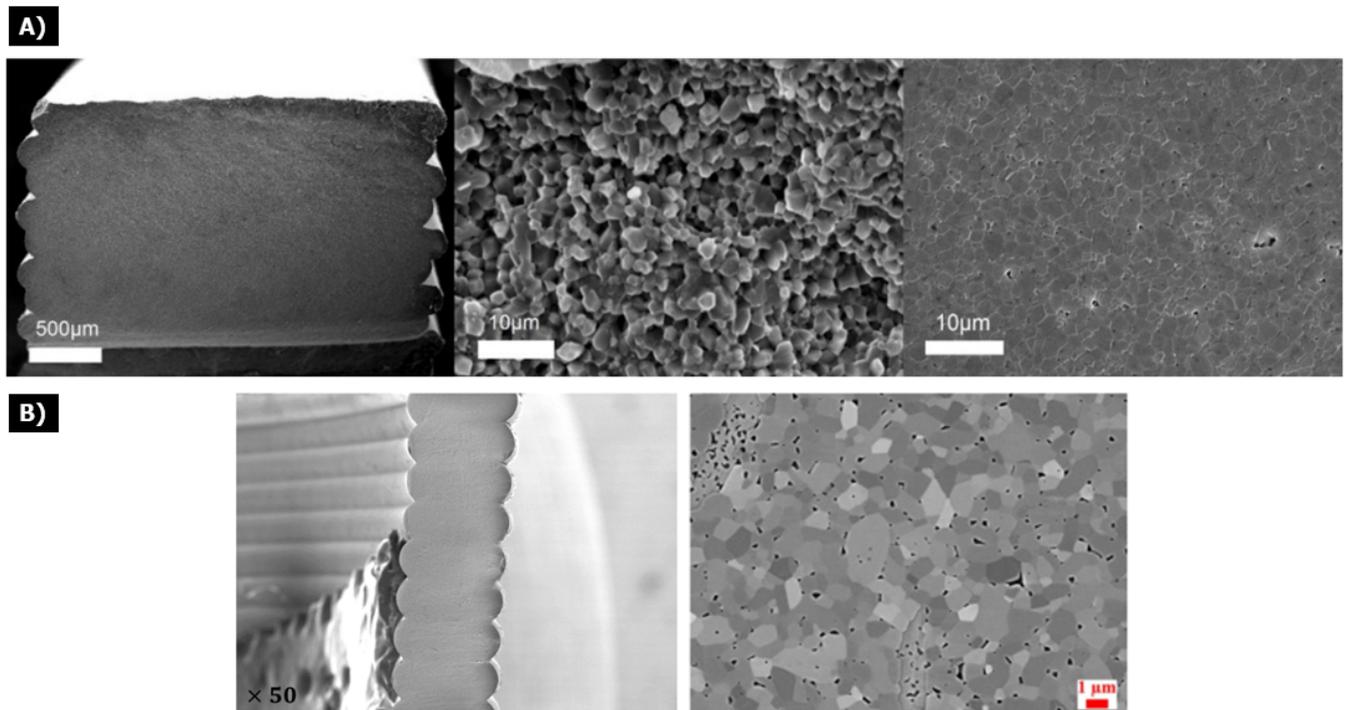


FIGURE 2.27 – A) Faciès de rupture polie d'une barrette Al_2O_3 réalisée par robocasting[38] B) Section d'un tube creux Al_2O_3 réalisé pendant cette thèse et fritté par frittage micro-ondes avec une rampe de $286^\circ\text{C}/\text{min}$ et un palier à 1550°C pendant cinq minutes[142].

Cela contribue, au même titre que la fabrication additive, à disposer d'un ensemble de procédés permettant de gagner globalement du temps de production. Le but des travaux de Tristan Garnault était d'apporter de nouvelles connaissances en maîtrisant au mieux le procédé de frittage. Les chauffages micro-onde des pièces imprimées pendant cette thèse ont été réalisés au sein de deux laboratoires différents (SIMaP et CRISMAT). Les deux dispositifs utilisés sont illustrés dans les deux photographies 2.28 2.29. Le dispositif 2.28 permet un chauffage direct des pièces, tandis que le dispositif 2.29 est un chauffage indirect avec l'aide de suscepteurs. La bande de fréquence utilisée est celle que l'on retrouve couramment pour les micro-onde domestiques à savoir 2,45 Ghz et les puissances peuvent aller jusqu'à 2 KW.

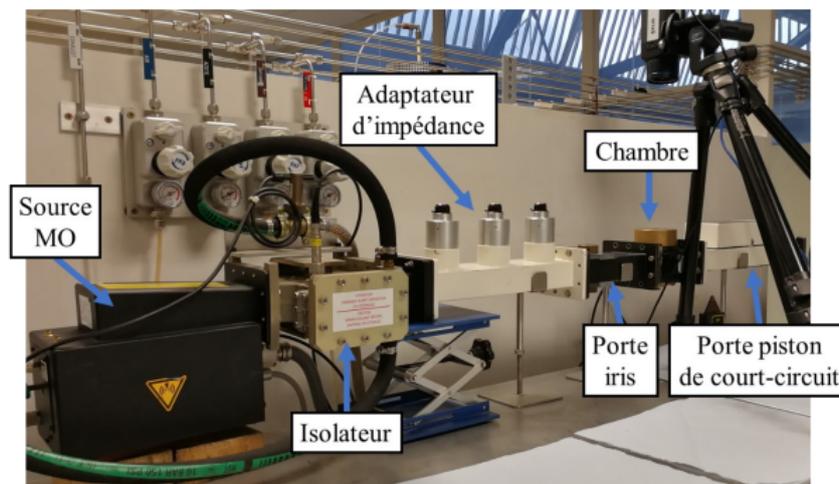


FIGURE 2.28 – Dispositif micro-onde pour le chauffage direct au SIMaP

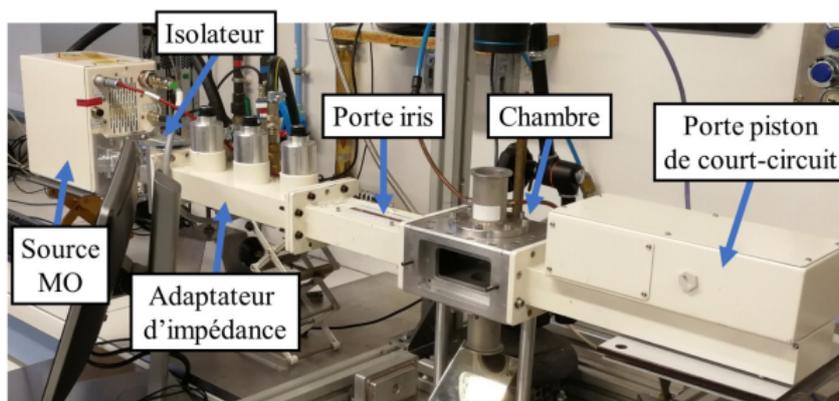


FIGURE 2.29 – Dispositif micro-onde pour le chauffage assisté au CRISMAT

L'utilisation du frittage direct par micro-onde est possible lorsqu'on est en présence de matériaux dits absorbants. Ces derniers ont la capacité d'absorber l'énergie électromagnétique et de la convertir en chaleur. On parlera alors de matériaux qui ont une bonne

capacité de couplage. Selon le degré de couplage, il sera important d'utiliser différentes méthodes de chauffage pour maximiser son efficacité et obtenir un chauffage homogène dans tout le volume de la pièce. Dans le cas où le matériau ne couple pas assez, un chauffage indirect à l'aide d'un suscepteur sera nécessaire. Généralement, le suscepteur est en carbure de silicium (SiC) et permet d'absorber l'énergie micro-ondes et de s'échauffer jouant ainsi le rôle de source de chaleur *principale*. L'énergie emmagasinée par le suscepteur sera alors transmise au matériau et permettra d'éviter une apparition de point chaud dans le matériau ce qui induirait des contraintes dommageables lors du frittage. Au cours de ce projet ANR, il a été possible de fritter des pièces de formes simples et de formes plus complexes en Alumine, en Zircone, mais aussi des bi-matériaux à plus de 97% de densité relative avec des temps de cycles proches de 15 minutes.

2.6 Propriétés finales des pièces céramiques imprimées

Si la fabrication additive présente de nombreux avantages décrits précédemment, certaines techniques d'impression marquent les pièces finies par des défauts propres liés à leurs technologies. Les propriétés mécaniques sont en général (et quels que soient les matériaux) encore en deçà des valeurs obtenues par des procédés plus classiques. Les technologies additives entraînent souvent de plus gros défauts et présentent une plus faible reproductibilité des résultats. La mesure des propriétés mécaniques de pièces réalisées par fabrication additive doit donc être encore considérée avec beaucoup de précaution.

2.6.1 Défauts liés au processus d'élaboration par extrusion

Les travaux d'Allum et al. ainsi que Gao et al. ont pu mettre en évidence le caractère anisotrope des pièces imprimées et mettent en relation les paramètres d'impression et les propriétés mécaniques finales des pièces[146][123]. De plus, les tests mécaniques réalisés sur les pièces comme les tests en flexion 3 et 4 points méritent une attention particulière en raison de leurs diversités de résultats. Les mesures sont extrêmement dépendantes de la technique utilisée pour obtenir la '*contrainte à la rupture*' (tout comme expliqué dans la section rhéologie pour les valeurs de contraintes seuils...). Par exemple, la probabilité de rupture augmente considérablement lorsque le volume des pièces testées augmente, puisque la probabilité de trouver un défaut critique augmente. De même, il n'est pas correct de comparer directement flexion 3 points et flexion bi-axiale, ou même flexion 3 points et 4 points.

Les travaux de Kammler ont pu mettre en évidence sur des images de microscopie MEB que les défauts de surfaces présents sur des pièces en alumine réalisées par fabrication additive dominant le comportement de rupture de ces pièces[147]. De ce fait, il est important de considérer le procédé de fabrication additif choisi et l'état de surface réalisable avec celui-ci. Si les techniques de SLA apportent une meilleure résolution et donc moins de défauts de surface, le robocasting entraîne des défauts visibles macroscopiquement dûs au chemin de la seringue et à la taille des buses en bout de seringues. Les défauts externes liés aux procédés de fabrication additifs qui apparaissent lors de l'étape d'impression peuvent être évités ou tout au moins limités en changeant les paramètres d'impressions. Cependant, il est possible que des défauts soient créés à l'intérieur de la pièce pendant les étapes de séchage, de déliantage ou de frittage. Un mauvais mélange

des composants ou un mauvais dosage peut également provoquer des hétérogénéités irréversibles au sein de la pâte. Ainsi, selon la taille des défauts, il est possible de remonter à la source de la génération du défaut. Pour estimer la taille des défauts responsables de la rupture, il existe une relation[148] :

$$a_c = \left(\frac{K_{Ic}}{Y\sigma_r} \right)^2 \quad ([17])$$

avec K_{IC} la ténacité, Y le facteur de forme et σ la contrainte et a_c la taille du défaut critique.

L'origine de la fracture des matériaux fragiles a généralement deux origines. La première étant intrinsèque à la microstructure et résultante de tous les processus utilisés pour formuler, mettre en forme et traiter thermiquement la pièce. La seconde, extrinsèque au matériau, correspond à la façon de finir l'état de surface, manipuler la pièce ou encore de la conserver[149]. Pour l'alumine, on peut par exemple établir assez clairement les relations entre type et taille de défaut et contrainte à la rupture obtenue comme le montre la figure 2.30, qui traduit l'équation donnée précédemment.

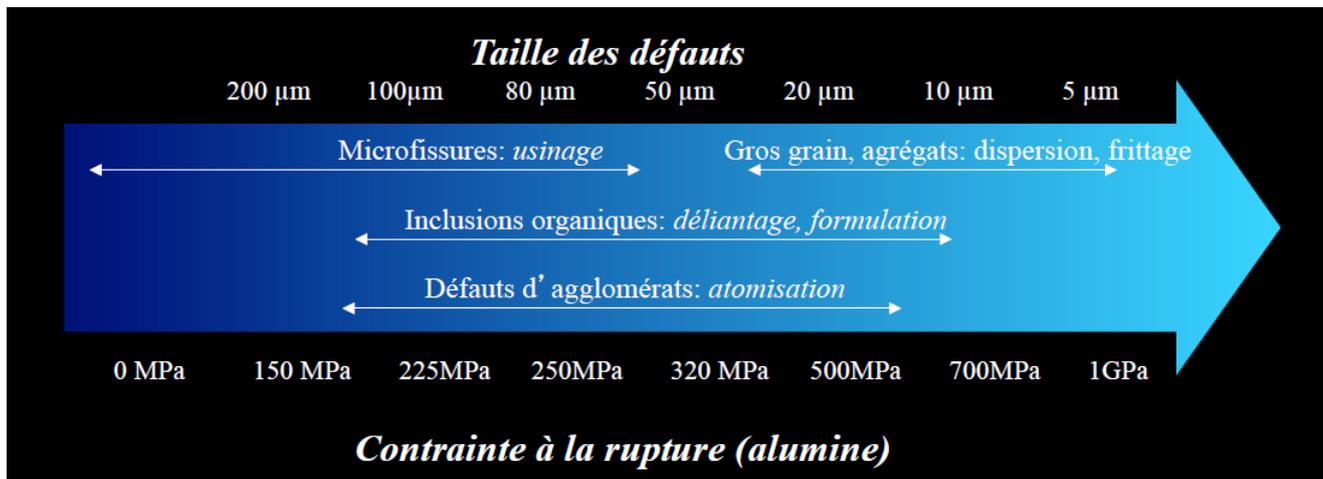


FIGURE 2.30 – Relation entre la taille des défauts et leur origine avec les valeurs de contraintes à la rupture de l'alumine[150]

2.6.2 Relations entre propriétés rhéologiques, paramètres d'impressions, défauts et performances finales de la pièce imprimée

De plus en plus de littérature aborde les sujets de l'imprimabilité jusqu'aux propriétés finales de la pièce imprimée. Selon le domaine d'application, il sera demandé à la pièce de

remplir un cahier des charges différent. Par exemple, Andrea Schwab explique que concernant l'imprimabilité et la fidélité de forme des bio-encre utilisés dans la bio-impression [151], les paramètres introduits permettant d'évaluer ces critères sont essentiellement étudiés via la rhéologie, la formation des filaments, l'extrudabilité ou la forme de la pièce après impression. Si les critères rhéologiques sont beaucoup utilisés pour des matériaux type *scaffolds*, il est parfois difficile d'utiliser exactement les mêmes de manière très précise pour définir les pièces denses et rigides sans porosité ni espace entre les filaments. Pour minimiser les espaces entre les filaments, il est important d'utiliser des matériaux qui se déformeront assez pour que les couches fusionnent à minima, mais qui garderont tout de même une bonne tenue mécanique au cours et après l'impression. Amin M'barki montre dans ses travaux que la charge céramique de la pâte et son temps de repos entre le moment de sa préparation et de son impression influent directement sur la tenue mécanique des crus imprimés [80]. Ainsi, certaines formulations nécessitent un temps de *prise* plus long pour ne pas s'effondrer lors de l'impression, ce comportement est relié à la thixotropie de la pâte. Au-delà du temps de prise, il semblerait que les pâtes céramiques soient aussi influencées par leur âge. En effet, étant donné que ces formulations sont des suspensions céramiques, il peut y avoir des effets de sédimentations et/ou de réagglomération. Comme énoncé dans cet état de l'art, les paramètres englobant l'environnement, paramètres d'impressions, rhéologiques et choix du design vont conduire aux performances finales de la pièce imprimée. Au-delà des aspects rhéologiques, les paramètres d'impressions vont également jouer directement un rôle sur les propriétés mécaniques des pièces.

Les travaux d'Allum et al.[152] ont mis en évidence le rôle de la géométrie des filaments extrudés. Bien que ces études soient réalisées avec du PLA, ces résultats peuvent également s'appliquer aux pièces céramiques puisque les filaments extrudés en DIW provoquent un état de surface particulier comme illustré dans la figure 2.31. L'état de surface présente des entailles entre chaque couche de filaments avec des angles plus importants (de l'ordre de 50° dans les travaux de d'Allum et al.[153]) qu'une entaille faite manuellement dans un matériau pour des tests. Cette entaille provoquée naturellement par l'empilement des filaments peut jouer un rôle critique en créant des concentrations de contraintes à la surface et diminuant ainsi les propriétés mécaniques des pièces finales.

Est-il possible d'améliorer l'état de surface de pièces imprimées par robocasting ?

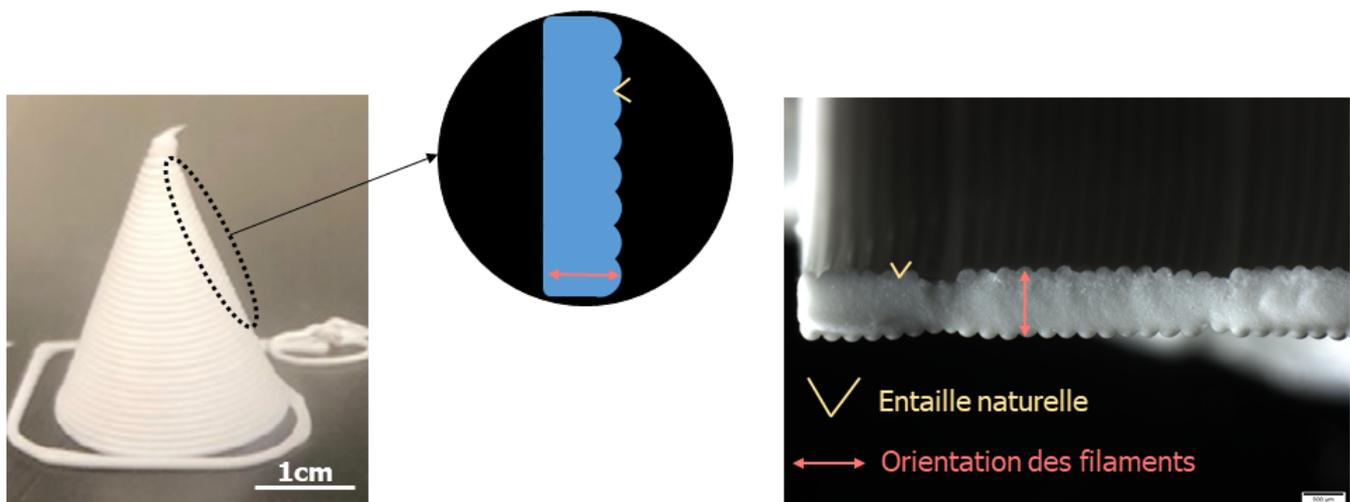


FIGURE 2.31 – Photographies illustrant l'aspect de surface des pièces céramiques réalisées par robocasting en fonction de l'orientation des filaments extrudés.

D'après toutes les données et informations données dans la littérature, obtenir des pièces céramiques denses présentant des résistances mécaniques suffisantes est possible lorsque tous les paramètres suivant 2.32 sont pris en compte. On peut ainsi parler d'imprimabilité pour les pièces céramiques selon 3 niveaux. Le niveau 1 correspondant aux paramètres à mettre en place en amont, le niveau 2 correspondant à l'extrudabilité et la fidélité de forme de la pièce en cours d'impression et enfin un niveau 3 qui correspond aux propriétés finales de la pièce.

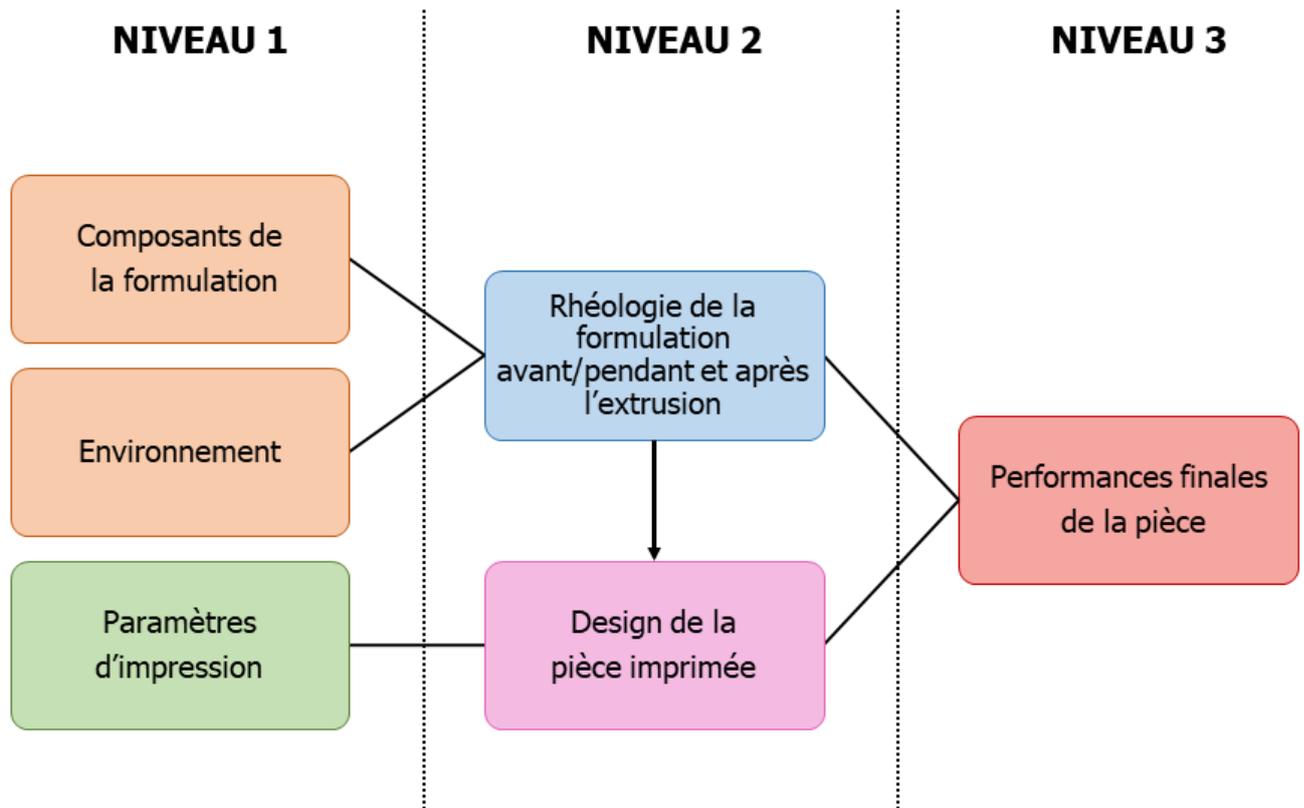


FIGURE 2.32 – Paramètres influant les propriétés finales d'une pièce céramique réalisée par robocasting.

2.7 Du côté légal et éthique de l'impression 3D

Devant la recrudescence du nombre d'utilisateurs d'imprimantes 3D, professionnels ou occasionnels, il existe une augmentation du nombre de comités éthiques et de compagnies d'assurances travaillant sur des problématiques liées à ce domaine. Aujourd'hui les imprimantes 3D sont de plus en plus accessibles dans nos foyers, notamment celles permettant l'impression de polymères classés par la FDA comme biocompatibles et ayant un faible degré de toxicité. Les conséquences pouvant être dangereuses résident dans le fait que *tout le monde peut enregistrer le design .stl d'un dispositif médical et l'imprimer*. Au-delà de l'impression de *pseudo dispositifs médicaux*, l'impression d'outils plus dangereux comme des *armes*[154] peut menacer la protection civile. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées, par exemple au sein de l'École des Sciences Criminelles de Lausanne pour tenter d'étudier les traces possibles provenant d'outils réalisés par impression 3D[155][156].

En repartant du côté médical, cela entraîne bien évidemment des problèmes de contre

façons, mettant sur le marché des dispositifs médicaux illégaux et non évalués, voire toxiques. C'est pourquoi, la législation européenne s'est très vite intéressée à ces phénomènes en élaborant des directives de plus en plus strictes années après années. La directive 93/42/CEE du 14 juin 1993 relative aux dispositifs médicaux[157] indique que la définition de « dispositifs » s'applique aux dispositifs médicaux eux-mêmes, mais également à leurs accessoires « *dispositif médical : tout instrument, appareil, équipement, matière ou autre article, utilisé seul ou en association, y compris le logiciel nécessaire pour le bon fonctionnement de celui-ci, destiné par le fabricant à être utilisé chez l'homme* ». La directive inclue également les « dispositifs destinés au diagnostic *in vitro* », les « dispositifs sur mesure », « dispositifs destinés à des investigations cliniques », « accessoire », « fabricant » à savoir la personne physique ou morale responsable de la conception, fabrication, du conditionnement et de l'étiquetage. La « destination, mise sur le marché et mise en service » sont également décrites dans cette directive.

Les dispositifs médicaux sont ainsi classés dans 4 catégories décrites selon les règles listées dans la précédente directive en annexe 9. Ces quatre classifications sont explicitées dans le tableau 2.33.

Table 1
Examples of product classification

Classification	Risk	Description	Examples
I General controls Sterile (Is)	Low	Most non-invasive devices that do not interact with the body.	Hospital beds, bed pans Sterile plasters
Ila Measuring (Im) Special controls required: may include special labelling, mandatory performance standards & post-market surveillance	Medium	Exchange energy with a patient in a therapeutic manner or are used to diagnose or monitor medical conditions. Generally invasive but limited to natural orifices, if hazardous to a patient then it becomes a class IIb	Thermometers, weighing scales. Powered wheelchairs, hearing aids, ultrasonic diagnostic equipment
IIb Special controls (as Ila)	Medium	Most surgically invasive/active devices partially or totally implantable in the body. May modify composition of body fluids.	Infusion pumps, ventilators, surgical lasers
III Pre-market approval is the required process of scientific review to ensure the safety and effectiveness of these	High	Support or sustain human life and are of substantial importance in preventing impairment of human health, or which present a potential, unreasonable risk of illness or injury. Device that connects directly with the Central Circulatory System or CNS, or contains a medicinal product.	Many implants: vascular & neurological, replacement heart valves, silicone gel-filled breast implants, and implanted cerebella stimulators

FIGURE 2.33 – Classification des dispositifs médicaux selon la directive 93/42/CEE [158]

L'imprimante 3D est-elle un dispositif médical ?

L'imprimante 3D peut alors être considérée comme dispositif médical puisqu'elle représente *l'instrument ou l'appareil* servant à créer des dispositifs médicaux. En effet, le règlement européen relatif aux dispositifs médicaux UE 2017/745, dont l'application a été reportée en mai 2021 indique dans l'article 2 du premier chapitre : "*tout instrument, appareil, équipement, logiciel, implant, réactif, matière ou autre article, destiné par le fabricant à être utilisé, seul ou en association, chez l'homme pour l'une ou plusieurs des fins médicales précises suivantes :... investigation, remplacement ou modification d'une structure ou fonction anatomique ou d'un processus ou état physiologique ou pathologique*"[159].

Cependant, si ces règles s'appliquent sur la majorité des dispositifs existants, des produits peuvent échapper à cela. En effet, lors de la crise sanitaire du COVID 19, un grand élan de solidarité s'est lancé très rapidement dans le monde entier permettant aux personnes disposant d'imprimantes 3D à la maison de concevoir des visières et des outils aidant le corps médical sans disposer par exemple du marquage CE. Un parc d'imprimante 3D a par exemple été mis en place dans l'urgence au sein de l'Assistance Publique Hôpitaux de Paris afin de produire des produits d'équipement pour les patients, mais aussi pour les soignants [160]. Cela a aussi été fait plus proche de nous, à l'INSA en relation avec les Hospices Civils de Lyon[161]. Cela peut conduire à de nombreuses interrogations concernant la longueur administrative pour l'obtention de ces marquages ainsi que le développement de nouveaux dispositifs médicaux.

Au-delà de la réglementation assez récente et encore perfectible de l'impression 3D, l'utilisation de biomatériaux est déjà à elle seule une source de complications légales tant sur le choix des termes que sur la réglementation à apporter sur son utilisation. En 1982, lors de la conférence National Institute of Health (NIH) Consensus Development une définition pour l'utilisation clinique des biomatériaux a été donnée comme suivant : « any substance, other than a drug, or combination of substances, synthetic or natural in origin, which can be used for any period of time, as a whole or as a part of a system, which treats, augments or replaces any tissue, organ or function of the body ». En 1986, lors de la conférence tenue par l'European Society For Biometaterials, la définition s'est simplifiée par « Biomaterial - a non-viable material used in a medical device intended to interact with biological systems »[21]. Les réglementations s'intensifient de plus en plus, il est donc important de prendre en considération tous ces prérequis et obligation lors de développement de dispositifs médicaux. Dans le but de valoriser des travaux de thèses en dehors de la Recherche académique par la création d'une startup ou la commercialisation

d'un produit, ces nombreuses réglementations peuvent devenir un véritable frein.

2.8 Entrepreneuriat, modèles économiques et réseaux de la fabrication additive de céramiques pour des applications biomédicales

Aujourd'hui l'impression 3D de céramiques est de plus en plus présente sur le marché [162]. En effet, depuis 2010 on observe une augmentation d'un facteur trois concernant la présence de l'impression 3D de différents matériaux sur le marché mondial. Les métaux représentent la plus faible part du marché derrière les céramiques et les polymères largement majoritaires d'après le rapport complet Wohlers Report [163]. Si le marché global de la céramique est pour l'instant une niche, les améliorations technologiques des outils de production couplées aux nombreux travaux de Recherche permettent de mieux contrôler l'impression de céramiques et les étapes de post-traitements indispensables à ces matériaux. Parmi les acteurs clés concernant l'expansion de ce marché, on retrouve les groupes de recherches universitaires dans le monde entier utilisant de nombreuses technologies et des matériaux céramiques différents. En France, de nombreux groupes de recherche ont une activité importante dans le domaine des céramiques réalisées par impression 3D, les précurseurs étant l'Université de Limoges (laboratoire IRCER notamment) dans le domaine de la SLA. On citera aussi, sans être exhaustif, l'Université de Toulouse (CIRIMAT) responsable d'un récent projet européen DOC3Printing, le laboratoire LMPCA à Maubeuges, l'université de Saint-Etienne, sans oublier le laboratoire MATEIS et les équipements installés sur la plateforme 3D-FAB (SLA, FFF et DIW).

Les industries traditionnelles de céramiques ou encore les laboratoires de Recherche répondent ensemble à hauteur de 15% des besoins en impression 3D aux domaines industriels tels que l'aéronautique, l'électrochimie, ou encore le médical. Devant l'émergence de cette technologie, des industries et des fournisseurs uniquement spécialisés dans la fabrication additives de céramiques ont émergé comme (à nouveau sans être exhaustif) Lithoz AG en Autriche ou encore 3D Ceram (SLA) et Nano-e (FFF) en France. Ainsi, cette technologie permet à de nombreux chercheurs de se lancer dans la création de startups pour répondre à des besoins novateurs sur le marché à savoir la médecine personnalisée ou encore des modèles pédagogiques tout en valorisant les travaux de recherche des équipes. Il est également important de noter la présence d'industries spécialisées dans la conception d'imprimante 3D comme TOBECA située à Vendôme ou encore l'émergence des outils

de simulation ou de conception numérique. Ainsi, le secteur de la fabrication additive de céramique ne cesse de déployer de nouveaux acteurs sur le plan académique et industriel. Cette commercialisation croissante permet à des chercheurs d'entrevoir des possibilités de valorisation autres qu'au travers d'article dans des revues académiques. Ainsi, les travaux de Recherche à partir de la Thèse ont de plus en plus la possibilité d'être valorisés industriellement notamment grâce à la présence des SATT au sein des universités et de leurs intérêts pour les travaux des chercheurs. Les travaux de Thèse de M.Hadida [164] ont par exemple été valorisés grâce à la SATT PULSALYS.

En plus du côté industriel qui se développe de plus en plus, la présence de nombreuses sociétés savantes liées à ce domaine est révélatrice de l'intérêt porté par les chercheurs dans ce domaine. Je vais bien évidemment évoquer le Young Ceramist Network[165], qui présent depuis le début de ce projet de thèse, m'a permis personnellement et avec le soutien du JECS Trust de me rendre à l'Imperial College London pour une mobilité dans le cadre de mes travaux de recherche. Cette association européenne a pour objectif de mettre en relation tous les jeunes chercheurs européens dans le domaine de la fabrication additive de céramique par divers évènements. Une autre association, dont je suis membre du bureau, a fait intégralement partie de mon travail de jeune chercheur est l'association des jeunes chercheurs BIOMAT. Bien que cette dernière ne soit pas directement reliée à la fabrication additive, on voit apparaître de plus en plus d'interventions orales présentant l'utilisation de cette technologie pour la réalisation de toutes sortes de biomatériaux permettant de réaliser des liens scientifiques fort entre biologistes et ingénieurs.

Un point d'honneur à ajouter à cette dernière partie est la mobilisation du réseau féminin au sein de l'industrie de l'impression 3D. En effet, on peut voir de nombreux réseaux comme Women in 3D printing[166] dont Mathilde Berchon est actuellement l'ambassadrice. Le but de ce réseau est de prétendre à une égalité des genres dans les domaines industriels de l'impression 3D. Si aujourd'hui le taux de femmes est seulement de 13 %, il tend à augmenter. De nombreux rassemblements sont proposés chaque mois mettant en relation des femmes travaillant dans le domaine de l'impression 3D dans les domaines industriels et universitaires.

Conclusion état de l'art

La fabrication additive étant une technologie pluridisciplinaire, elle nécessite de maîtriser et de comprendre plusieurs phénomènes à la fois. L'état de l'art a montré que la modification d'un seul paramètre pouvait entraîner des changements sur la qualité finale d'une pièce et/ou sur le bon déroulement de l'impression. Le choix des paramètres d'impressions, ainsi que la composition des additifs lors de la formulation sont des paramètres primordiaux pour garantir la réalisation de pièces denses avec le moins de défauts possible. De plus, de nombreux prérequis rhéologiques sont indispensables pour garantir la bonne imprimabilité des pâtes formulées. Enfin, les traitements thermiques faisant suite à l'impression doivent également être sélectionnés avec justesse pour permettre le séchage optimal des pièces et la bonne densification des grains sans que des fissures apparaissent. Ainsi, les objectifs de l'ANR cerapide se sont élargis au-delà de la production des livrables, pièces céramiques destinées à être frittées par chauffage micro-ondes, puisque la compréhension des concepts rhéologiques et technologiques limitant pour réaliser une "bonne" impression ont été étudiés avec grand intérêt.

L'utilisation de la rhéologie pour illustrer et expliquer des phénomènes issus de technologies de fabrications additives, est assez récente et de fait on constate un manque de littérature sur ce sujet concernant le domaine de la céramique. En effet, les auteurs ne sont pas toujours accordés sur l'utilisation des termes techniques et de leurs définitions. Il est alors question de mieux appréhender et de mieux définir tous les phénomènes rhéologiques entrant en jeu dans le domaine de l'élaboration de céramiques par DIW. Une fois ces phénomènes identifiés, ils seront mesurés pour chaque élaboration d'encres céramiques. De plus, pour évaluer la qualité finale d'une pièce imprimée par robocasting, il est nécessaire d'effectuer des tests mécaniques (résistance à la rupture...). Enfin, ces pièces contenant de l'alumine et/ou de la zircone peuvent tout à fait être utilisées dans des applications biomédicales, ce qui nécessite de contrôler leur état de surface, leur biocompatibilité ou leur cytotoxicité. Par conséquent, pendant cette thèse, il sera question d'étudier la rela-

tion entre les propriétés rhéologiques et les performances finales des pièces imprimées par robocasting avec une démarche empirique.

Enfin, il est important d'apporter un peu de nuance concernant la grande popularité de l'impression 3D et son utilisation exponentielle dans de nombreux domaines de Recherche. En effet, elle est parfois utilisée à tort et à travers, par un *effet de mode* sans déterminer au préalable le réel intérêt scientifique valable et l'éventuel apport à la communauté scientifique. Il faut notamment toujours se poser la question de la véritable valeur ajoutée comparée aux procédés soustractifs. De plus, et pour les domaines de la santé plus particulièrement, il faut prendre en compte de réels besoins cliniques tout en gardant en tête qu'il faut des produits pouvant être utilisés rapidement, à moindre coût et pouvant être manipulés facilement par les professionnels de santé.

Le projet ANR accompagnant cette Thèse a essayé de proposer des solutions pouvant amener à une production plus rapide, à moindre coût et plus respectueuse de l'environnement, ce qui constituait à nos yeux, un véritable apport scientifique.

Références

- [1] Stacey M DELVECCHIO, éd. *Women in 3D Printing : From Bones to Bridges and Everything in Between*. en. *Women in Engineering and Science*. Cham : Springer International Publishing, 2021.
- [2] HYBRIDMANUTECH. *7 Families of Additive Manufacturing*. <https://hybridmanu-tech.com/resources/>.
- [3] J. CHEVALIER et L. GREMILLARD. « Ceramics for medical applications : A picture for the next 20 years ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 29.7 (avr. 2009), p. 1245-1255.
- [4] Saba ABDULGHANI et Geoffrey MITCHELL. « Biomaterials for In Situ Tissue Regeneration : A Review ». en. In : *Biomolecules* 9.11 (nov. 2019), p. 750.
- [5] Zeming GU et al. « Development of 3D bioprinting : From printing methods to biomedical applications ». en. In : *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* 15.5 (sept. 2020), p. 529-557.
- [6] Chya-Yan LIAW et Murat GUVENDIREN. « Current and emerging applications of 3D printing in medicine ». en. In : *Biofabrication* 9.2 (juin 2017), p. 024102.
- [7] Baptiste CHARBONNIER, Mikhael HADIDA et David MARCHAT. « Additive manufacturing pertaining to bone : Hopes, reality and future challenges for clinical applications ». en. In : *Acta Biomaterialia* 121 (fév. 2021), p. 1-28.
- [8] Payal MUKHERJEE et al. « Utility of 3D printed temporal bones in pre-surgical planning for complex BoneBridge cases ». eng. In : *European archives of oto-rhino-laryngology : official journal of the European Federation of Oto-Rhino-Laryngological Societies (EUFOS) : affiliated with the German Society for Oto-Rhino-Laryngology - Head and Neck Surgery* 274.8 (août 2017), p. 3021-3028.
- [9] Manmeet KAUR et K. SINGH. « Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications ». en. In : *Materials Science and Engineering : C* 102 (sept. 2019), p. 844-862.
- [10] Atul CHAUDHARI et al. « Future Prospects for Scaffolding Methods and Biomaterials in Skin Tissue Engineering : A Review ». en. In : *International Journal of Molecular Sciences* 17.12 (nov. 2016), p. 1974.
- [11] Qiqi GAO, Byoung-Soo KIM et Ge GAO. « Advanced Strategies for 3D Bioprinting of Tissue and Organ Analogs Using Alginate Hydrogel Bioinks ». en. In : *Marine Drugs* 19.12 (déc. 2021), p. 708.

- [12] M. Fata MORADALI, Shirin GHODS et Bernd H. A. REHM. « Alginate Biosynthesis and Biotechnological Production ». en. In : *Alginates and Their Biomedical Applications*. Sous la dir. de Bernd H.A. REHM et M. Fata MORADALI. T. 11. Series Title : Springer Series in Biomaterials Science and Engineering. Singapore : Springer Singapore, 2018, p. 1-25.
- [13] Yi ZHANG et al. « Biomaterials Based on Marine Resources for 3D Bioprinting Applications ». en. In : *Marine Drugs* 17.10 (sept. 2019), p. 555.
- [14] Liping TANG et John W. EATON. « Inflammatory Responses to Biomaterials ». en. In : *American Journal of Clinical Pathology* 103.4 (avr. 1995), p. 466-471.
- [15] Laurent MATHIEU et al. « Induced membrane technique : a critical literature analysis and proposal for a failure classification scheme ». en. In : *European Journal of Trauma and Emergency Surgery* 47.5 (oct. 2021), p. 1373-1380.
- [16] P. H. PELISSIER et al. « Induced membranes secrete growth factors including vascular and osteoinductive factors and could stimulate bone regeneration ». en. In : *Journal of Orthopaedic Research* 22.1 (jan. 2004), p. 73-79.
- [17] Maria Elsa MEZA BRITZ, Carmelo CABALLERO LLANO et Alcides CHAUX. « Periprosthetic breast capsules and immunophenotypes of inflammatory cells ». en. In : *European Journal of Plastic Surgery* 35.9 (sept. 2012), p. 647-651.
- [18] Frank HÄNDLE, éd. *Extrusion in ceramics*. en. Engineering materials and processes. Springer, 2007.
- [19] Monika SAINI. « Implant biomaterials : A comprehensive review ». en. In : *World Journal of Clinical Cases* 3.1 (2015), p. 52.
- [20] R. Gilbert TRIPLETT et al. « Implant Materials, Design, and Surface Topographies : Their Influence on Osseointegration of Dental Implants ». en. In : *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants* 13.6 (2003), p. 18.
- [21] A. RAVAGLIOLI et A. KRAJEWSKI. *Bioceramics*. Faenza Editrice. Chapman & Hall, 1992.
- [22] Kathleen ZOHORSKY et Kibret MEQUANINT. « Designing Biomaterials to Modulate Notch Signaling in Tissue Engineering and Regenerative Medicine ». en. In : *Tissue Engineering Part B : Reviews* 27.5 (oct. 2021), p. 383-410.
- [23] Jinku KIM. « Systematic approach to characterize the dynamics of protein adsorption on the surface of biomaterials using proteomics ». en. In : *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* 188 (avr. 2020), p. 110756.

- [24] Jiang CHANG, Xingdong ZHANG et Kerong DAI. « Material characteristics, surface/interface, and biological effects on the osteogenesis of bioactive materials ». en. In : *Bioactive Materials for Bone Regeneration*. Elsevier, 2020, p. 1-103.
- [25] Christophe DROUET. « Apatite Formation : Why It May Not Work as Planned, and How to Conclusively Identify Apatite Compounds ». en. In : *BioMed Research International* 2013 (2013), p. 1-12.
- [26] Mohsen MHADHBI. *Advanced ceramic materials*. English. OCLC : 1255863356. 2021.
- [27] A KESSLER, R HICKEL et M REYMUS. « 3D Printing in Dentistry—State of the Art ». en. In : *Operative Dentistry* 45.1 (jan. 2020), p. 30-40.
- [28] Hongshi MA et al. « 3D-printed bioceramic scaffolds : From bone tissue engineering to tumor therapy ». en. In : *Acta Biomaterialia* 79 (oct. 2018), p. 37-59.
- [29] Amit BANDYOPADHYAY, Indranath MITRA et Susmita BOSE. « 3D Printing for Bone Regeneration ». en. In : *Current Osteoporosis Reports* 18.5 (oct. 2020), p. 505-514.
- [30] Furqan A. SHAH, Peter THOMSEN et Anders PALMQUIST. « Osseointegration and current interpretations of the bone-implant interface ». en. In : *Acta Biomaterialia* 84 (jan. 2019), p. 1-15.
- [31] Nilabh S KAJAVE et al. « Bioglass incorporated methacrylated collagen bioactive ink for 3D printing of bone tissue ». In : *Biomedical Materials* 16.3 (mai 2021), p. 035003.
- [32] Maziar MONTAZERIAN et Edgar Dutra ZANOTTO. « Bioactive and inert dental glass-ceramics : DENTAL GLASS-CERAMICS ». en. In : *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 105.2 (fév. 2017), p. 619-639.
- [33] Samuel F. HULBERT et Frank A. YOUNG, éd. *Use of ceramics in surgical implants*. Meeting Name : International Biomaterials Symposium. New York : Gordon et Breach, 1978.
- [34] C PICONI et al. « Alumina and Zirconia Ceramics in Joint Replacements ». en. In : (), p. 14.
- [35] Nicolas COURTOIS. « Développement de nouveaux matériaux céramiques à base de zircone pour application dentaire ». fr. Thèse de doct. 2011.
- [36] Antonio SCARANO et al. « Bacterial Adhesion on Commercially Pure Titanium and Zirconium Oxide Disks : An In Vivo Human Study ». en. In : *Journal of Periodontology* 75.2 (fév. 2004), p. 292-296.

- [37] M. SCHALDACH et D. HOHMANN. *Advances in Artificial Hip and Knee Joint Technology*. 1976.
- [38] Ezra FEILDEN. « Additive Manufacturing of Ceramics and Ceramic Composites via Robocasting ». en. Thèse de doct. 2017.
- [39] Florian BOUVILLE et al. « Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents ». en. In : *Nature Materials* 13.5 (mai 2014), p. 508-514.
- [40] Sylvain DEVILLE et al. « Freezing as a Path to Build Complex Composites ». en. In : *Science* 311.5760 (jan. 2006), p. 515-518.
- [41] Tabard LUCIE. « Elaboration de céramiques architecturées pour le stockage d'énergie thermique ». fr. Thèse de doct. 2020, p. 198.
- [42] M GIANNINI. « Ultimate tensile strength of tooth structures ». en. In : *Dental Materials* 20.4 (mai 2004), p. 322-329.
- [43] Danial KHORSANDI et al. « 3D and 4D printing in dentistry and maxillofacial surgery : Printing techniques, materials, and applications ». en. In : *Acta Biomaterialia* 122 (mar. 2021), p. 26-49.
- [44] Steven E. NALEWAY et al. « Structural Design Elements in Biological Materials : Application to Bioinspiration ». en. In : *Advanced Materials* 27.37 (oct. 2015), p. 5455-5476.
- [45] Andrea ZOCCA et al. « Additive Manufacturing of Ceramics : Issues, Potentialities, and Opportunities ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 98.7 (juil. 2015). Sous la dir. de D. J. GREEN, p. 1983-2001.
- [46] Nahum TRAVITZKY et al. « Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials : Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials ». en. In : *Advanced Engineering Materials* 16.6 (juin 2014), p. 729-754.
- [47] James E. SMAY, Joseph CESARANO et Jennifer A. LEWIS. « Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures ». en. In : *Langmuir* 18.14 (juil. 2002), p. 5429-5437.
- [48] Jennifer A. LEWIS et al. « Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 89.12 (déc. 2006), p. 3599-3609.
- [49] Freek BOS et al. « Additive manufacturing of concrete in construction : potentials and challenges of 3D concrete printing ». en. In : *Virtual and Physical Prototyping* 11.3 (juil. 2016), p. 209-225.

- [50] Pedro MIRANDA et al. « Sintering and robocasting of -tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications ». en. In : *Acta Biomaterialia* 2.4 (juil. 2006), p. 457-466.
- [51] Ana VAFADAR et al. « Advances in Metal Additive Manufacturing : A Review of Common Processes, Industrial Applications, and Current Challenges ». en. In : *Applied Sciences* 11.3 (jan. 2021), p. 1213.
- [52] Ezra FEILDEN et al. « Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 36.10 (août 2016), p. 2525-2533.
- [53] Nestor Washington SOLÍS PINARGOTE et al. « Direct Ink Writing Technology (3D Printing) of Graphene-Based Ceramic Nanocomposites : A Review ». en. In : *Nanomaterials* 10.7 (juil. 2020), p. 1300.
- [54] Victoria G. ROCHA et al. « Direct ink writing advances in multi-material structures for a sustainable future ». en. In : *Journal of Materials Chemistry A* 8.31 (2020), p. 15646-15657.
- [55] Arthur COLLY, Christophe MARQUETTE et Edwin-Joffrey COURTIAL. « Poloxamer/Poly(ethylene glycol) Self-Healing Hydrogel for High-Precision Freeform Reversible Embedding of Suspended Hydrogel ». en. In : *Langmuir* 37.14 (avr. 2021), p. 4154-4162.
- [56] Francisco J. MARTÍNEZ-VÁZQUEZ et al. « Improving the compressive strength of bioceramic robocast scaffolds by polymer infiltration ». en. In : *Acta Biomaterialia* 6.11 (nov. 2010), p. 4361-4368.
- [57] Erwin PENG, Danwei ZHANG et Jun DING. « Ceramic Robocasting : Recent Achievements, Potential, and Future Developments ». en. In : *Advanced Materials* 30.47 (nov. 2018), p. 1802404.
- [58] Lucie TABARD. « Elaboration de céramiques architecturées pour le stockage d'énergie thermique ». fr. In : (2020), p. 198.
- [59] Marion COFFIGNIEZ. « Additive manufacturing of 3D architected metallic biomaterials by robocasting ». These de doctorat. Lyon, jan. 2021.
- [60] Xue WAN et al. « Direct Ink Writing Based 4D Printing of Materials and Their Applications ». en. In : *Advanced Science* 7.16 (août 2020), p. 2001000.
- [61] Skylar TIBBITS. « 4D Printing : Multi-Material Shape Change ». en. In : *Architectural Design* 84.1 (jan. 2014), p. 116-121.
- [62] Dan RAVIV et al. « Active Printed Materials for Complex Self-Evolving Deformations ». en. In : *Scientific Reports* 4.1 (déc. 2014), p. 7422.

- [63] Mathilde CHAMPEAU et al. « 4D Printing of Hydrogels : A Review ». en. In : *Advanced Functional Materials* 30.31 (août 2020), p. 1910606.
- [64] Shannon E. BAKARICH et al. « 3D/4D Printing Hydrogel Composites : A Pathway to Functional Devices ». en. In : *MRS Advances* 1.8 (fév. 2016), p. 521-526.
- [65] Zhe CHEN et al. « 3D Printing of Multifunctional Hydrogels ». en. In : *Advanced Functional Materials* 29.20 (mai 2019), p. 1900971.
- [66] Francisco J. MARTÍNEZ-VÁZQUEZ, Antonia PAJARES et Pedro MIRANDA. « A simple graphite-based support material for robocasting of ceramic parts ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 38.4 (avr. 2018), p. 2247-2250.
- [67] Christin ARNOLD et al. « Surface Quality of 3D-Printed Models as a Function of Various Printing Parameters ». en. In : *Materials* 12.12 (juin 2019), p. 1970.
- [68] Lucas LEMARIÉ et al. « Rheology, simulation and data analysis toward bioprinting cell viability awareness ». en. In : *Bioprinting* 21 (mar. 2021).
- [69] María PUERTAS-BARTOLOMÉ et al. « 3D Printing of a Reactive Hydrogel Bio-Ink Using a Static Mixing Tool ». en. In : *Polymers* 12.9 (août 2020), p. 1986.
- [70] Philippe COUSSOT. *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials : applications in industry and environment*. Hoboken, N.J : Wiley, 2005.
- [71] J. MEWIS. « Thixotropy - a general review ». en. In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 6.1 (jan. 1979), p. 1-20.
- [72] Christophe CHASSENIEUX, Taco NICOLAI et Lazhar BENYAHIA. « Rheology of associative polymer solutions ». en. In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16.1 (fév. 2011), p. 18-26.
- [73] Laura DEL-MAZO-BARBARA et Maria-Pau GINEBRA. « Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing : A review ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 41.16 (déc. 2021), p. 18-33.
- [74] Norman J WAGNER et John F BRADY. « Shear thickening in colloidal dispersions ». en. In : (), p. 7.
- [75] Philippe COUSSOT et al. « Avalanche Behavior in Yield Stress Fluids ». en. In : *Physical Review Letters* 88.17 (avr. 2002), p. 175501.
- [76] Thomas G MEZGER. *Rheologie appliquée : a la decouverte de la rheologie avec Joe Flow*. French. OCLC : 994005157. 2017.

- [77] Sherry L. MORISSETTE et al. « Direct-Write Fabrication of $\text{Pb}(\text{Nb,Zr,Ti})\text{O}_3$ Devices : Influence of Paste Rheology on Print Morphology and Component Properties ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 84.11 (nov. 2001), p. 2462-2468.
- [78] Sherry L. MORISSETTE et al. « Solid Freeform Fabrication of Aqueous Alumina-Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 83.10 (déc. 2004), p. 2409-2416.
- [79] Jennifer A. LEWIS. « Colloidal Processing of Ceramics ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 83.10 (déc. 2004), p. 2341-2359.
- [80] Amin M'Barki et AL. « Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing ». en. In : *Scientific REPOrtS* (), p. 10.
- [81] Edwin-Joffrey COURTIAL et al. « Silicone rheological behavior modification for 3D printing : Evaluation of yield stress impact on printed object properties ». en. In : *Additive Manufacturing* 28 (août 2019), p. 50-57.
- [82] Amin M'BARKI, Lydéric BOCQUET et Adam STEVENSON. « Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing ». en. In : *Scientific Reports* 7.1 (déc. 2017), p. 6017.
- [83] Frédéric PIGNON, Albert MAGNIN et Jean-Michel PIAU. « Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum : Identification of flow regimes and rheometric consequences ». en. In : *Journal of Rheology* 40.4 (juil. 1996), p. 573-587.
- [84] « International Union of Pure and Applied Chemistry ». In : Blackwell Scientific, Hoboken, NJ. A.W.A.D McNaught, 1997.
- [85] Ronald G. LARSON et Yufei WEI. « A review of thixotropy and its rheological modeling ». en. In : *Journal of Rheology* 63.3 (mai 2019), p. 477-501.
- [86] Jan MEWIS et Norman J. WAGNER. « Thixotropy ». en. In : *Advances in Colloid and Interface Science* 147-148 (mar. 2009), p. 214-227.
- [87] Mark BURNWORTH et al. « Optically healable supramolecular polymers ». en. In : *Nature* 472.7343 (avr. 2011), p. 334-337.
- [88] Tingzi YAN et al. « What Controls the Structure and the Linear and Nonlinear Rheological Properties of Dense, Dynamic Supramolecular Polymer Networks ? » en. In : *Macromolecules* 50.7 (avr. 2017), p. 2973-2985.
- [89] Florian HERBST et al. « Self-Healing Polymers via Supramolecular Forces ». en. In : *Macromolecular Rapid Communications* 34.3 (fév. 2013), p. 203-220.

- [90] Paulo R. de SOUZA MENDES et Roney L. THOMPSON. « A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling ». en. In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 187-188 (nov. 2012), p. 8-15.
- [91] Navid HERMIDAS et al. « A new rheological model for thixoelastic materials in subaqueous gravity driven flows ». en. In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 266 (avr. 2019), p. 102-117.
- [92] Maureen DINKGREVE et al. « On different ways of measuring “the” yield stress ». en. In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 238 (déc. 2016), p. 233-241.
- [93] Peder C. F. MØLLER, Jan MEWIS et Daniel BONN. « Yield stress and thixotropy : on the difficulty of measuring yield stresses in practice ». en. In : *Soft Matter* 2.4 (2006), p. 274.
- [94] Daniel BONN et al. « Yield Stress Materials in Soft Condensed Matter ». en. In : *Reviews of Modern Physics* 89.3 (août 2017). arXiv : 1502.05281, p. 035005.
- [95] Zhouquan FU et al. « Printability in extrusion bioprinting ». In : *Biofabrication* 13.3 (juil. 2021), p. 033001.
- [96] Alix LOPEZ, Christophe A. MARQUETTE et Edwin-Joffrey COURTIAL. « Finger-Map : a new approach to predict soft material 3D objects printability ». en. In : *Progress in Additive Manufacturing* 6.1 (fév. 2021), p. 53-62.
- [97] Priscila MELO et al. « 3D Printing in Alginic Acid Bath of In-Situ Crosslinked Collagen Composite Scaffolds ». en. In : *Materials* 14.21 (nov. 2021), p. 6720.
- [98] Chang HE, Min ZHANG et Zhongxiang FANG. « 3D printing of food : pretreatment and post-treatment of materials ». en. In : *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 60.14 (août 2020), p. 2379-2392.
- [99] Teng GAO et al. « Optimization of gelatin–alginate composite bioink printability using rheological parameters : a systematic approach ». en. In : *Biofabrication* 10.3 (juin 2018), p. 034106.
- [100] Yong HE et al. « Research on the printability of hydrogels in 3D bioprinting ». en. In : *Scientific Reports* 6.1 (juil. 2016), p. 29977.
- [101] Amin M'BARKI. « 3D Printed boehmite based objects ». en. In : (), p. 126.
- [102] Shareen S. L. CHAN, Mitchell L. SESSO et George V. FRANKS. « Direct ink writing of hierarchical porous alumina-stabilized emulsions : Rheology and printability ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 103.10 (sept. 2020), p. 5554-5566.

- [103] Bartolomeo COPPOLA et al. « 3D printing of dense and porous alkali-activated refractory wastes via Direct Ink Writing (DIW) ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 41.6 (juin 2021), p. 3798-3808.
- [104] Jooyoung LEE et al. « Machine learning-based design strategy for 3D printable bioink : elastic modulus and yield stress determine printability ». en. In : *Biofabrication* 12.3 (mai 2020), p. 035018.
- [105] G. D. GOH, S. L. SING et W. Y. YEONG. « A review on machine learning in 3D printing : applications, potential, and challenges ». en. In : *Artificial Intelligence Review* 54.1 (jan. 2021), p. 63-94.
- [106] Dae Sung KIM et Jong Kook LEE. « Effect of Slurry Viscosity and Dispersant Agent on the Sintering of 3Y-TZP Ceramics Fabricated by Slip Casting ». en. In : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 19.2 (fév. 2019), p. 1118-1121.
- [107] Kuttan PRABHAKARAN et al. « Novel Coagulation Method for Direct Coagulation Casting of Aqueous Alumina Slurries Prepared Using a Poly(Acrylate) Dispersant ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 91.2 (fév. 2008), p. 615-619.
- [108] Dimitris VLASSOPOULOS et Michel CLOITRE. « Tunable rheology of dense soft deformable colloids ». en. In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19.6 (déc. 2014), p. 561-574.
- [109] Amin M'BARKI. « 3D Printed boehmite based objects ». en. Thèse de doct. 2018, p. 126.
- [110] P. N. SEGRÈ et al. « Viscosity and Structural Relaxation in Suspensions of Hard-Sphere Colloids ». en. In : *Physical Review Letters* 75.5 (juil. 1995), p. 958-961.
- [111] Julie BOURRET et al. *MOOC High Performance Ceramic Materials*. en. Fun-MOOC, 2019.
- [112] A.-L. PENARD et al. « Dispersion of alpha-alumina ultrafine powders using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid for the implementation of a DCC process ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 25.7 (mai 2005), p. 1109-1118.
- [113] Joseph CESARANO TIL, Thomas A. BAER et Paul CALVERT. « Recent Developments in Freeform Fabrication of Dense Ceramics From Slurry Deposition ». eng. In : Accepted : 2018-11-28T17 :21 :40Z. 1997.
- [114] Longyu LI et al. « Advanced Polymer Designs for Direct-Ink-Write 3D Printing ». en. In : *Chemistry – A European Journal* 25.46 (août 2019), p. 10768-10781.

- [115] Young-seok JUNG et al. « Thermo-sensitive injectable hydrogel based on the physical mixing of hyaluronic acid and Pluronic F-127 for sustained NSAID delivery ». en. In : *Carbohydrate Polymers* 156 (jan. 2017), p. 403-408.
- [116] Ratima SUNTORNNOND, Jia AN et Chee Kai CHUA. « Bioprinting of Thermoresponsive Hydrogels for Next Generation Tissue Engineering : A Review ». en. In : *Macromolecular Materials and Engineering* 302.1 (jan. 2017), p. 1600266.
- [117] Bana SHRIKY et al. « Pluronic F127 thermosensitive injectable smart hydrogels for controlled drug delivery system development ». en. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 565 (avr. 2020), p. 119-130.
- [118] Sarat BABU. *The future of additive manufacturing is all about design*. <https://www.theengineer.co.uk>.
- [119] Andrew GLEADALL. « FullControl GCode Designer : Open-source software for unconstrained design in additive manufacturing ». en. In : *Additive Manufacturing* 46 (oct. 2021), p. 102109.
- [120] Jean HERGEL et al. « Extrusion-based ceramics printing with strictly-continuous deposition ». In : *ACM Transactions on Graphics* 38.6 (nov. 2019), 194 :1-194 :11.
- [121] Andrew GLEADALL, Ian ASHCROFT et Joel SEGAL. « VOLCO : A predictive model for 3D printed microarchitecture ». en. In : *Additive Manufacturing* 21 (mai 2018), p. 605-618.
- [122] Ezra FEILDEN et al. « 3D Printing Bioinspired Ceramic Composites ». en. In : *Scientific Reports* 7.1 (déc. 2017), p. 13759.
- [123] James ALLUM et al. « Discussion on the microscale geometry as the dominant factor for strength anisotropy in material extrusion additive manufacturing ». en. In : *Additive Manufacturing* 48 (déc. 2021), p. 102390.
- [124] Giorgia FRANCHIN et al. « Optimization and Characterization of Preceramic Inks for Direct Ink Writing of Ceramic Matrix Composite Structures ». en. In : *Materials* 11.4 (mar. 2018), p. 515.
- [125] Edidiong Nseowo UDOFIA et Wenchao ZHOU. « Microextrusion Based 3D Printing—A Review ». en. In : (), p. 28.
- [126] Hyunwoo YUK et Xuanhe ZHAO. « A New 3D Printing Strategy by Harnessing Deformation, Instability, and Fracture of Viscoelastic Inks ». en. In : *Advanced Materials* 30.6 (fév. 2018), p. 1704028.
- [127] Satoshi NAKAMURA et al. « Strength-Processing Defects Relationship Based on Micrographic Analysis and Fracture Mechanics in Alumina Ceramics ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 92.3 (mar. 2009), p. 688-693.

- [128] Thu M. NGUYEN et al. « Zirconia Phase Transformation in Zirconia-Toughened Alumina Ceramic Femoral Heads : An Implant Retrieval Analysis ». en. In : *The Journal of Arthroplasty* 34.12 (déc. 2019), p. 3094-3098.
- [129] Asif IMRAN et al. « Characterisation and biocompatibility of composite ceramic particles used to manufacture ceramic-on-ceramic total hip replacements ». In : *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 4 (2016).
- [130] Joseph CESARANO. « A Review of Robocasting Technology ». en. In : *MRS Proceedings* 542 (1998), p. 133.
- [131] Raúl BERMEJO et al. « Fatigue Behavior of Alumina–Zirconia Multilayered Ceramics ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 91.5 (mai 2008), p. 1618-1625.
- [132] Tobias SCHLORDT et al. « Robocasting of alumina hollow filament lattice structures ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 33.15-16 (déc. 2013), p. 3243-3248.
- [133] Young-Wook MOON et al. « Macroporous alumina scaffolds consisting of highly microporous hollow filaments using three-dimensional ceramic/camphene-based co-extrusion ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 35.16 (déc. 2015), p. 4623-4627.
- [134] Qiaosong CAI. « Robocasting of Complex Structural Ceramics ». en. Thèse de doct., p. 228.
- [135] Valentina NAGLIERI et al. « Elaboration of Alumina-Zirconia Composites : Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties ». en. In : *Materials* 6.5 (mai 2013), p. 2090-2102.
- [136] M. A. GAFUR et al. « Effect of 3 mol% Yttria Stabilized Zirconia Addition on Structural and Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites ». en. In : *Materials Sciences and Applications* 08.07 (2017), p. 584-602.
- [137] Brice HUGONNET. « Frittage et évolution de la microstructure au cours des traitements thermiques d'aimants NdFeB : influence sur les propriétés magnétiques ». fr. In : (), p. 163.
- [138] Mi-Jin KIM et al. « Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency ». en. In : *The Journal of Advanced Prosthodontics* 5.2 (2013), p. 161.
- [139] Li JIANG et al. « Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic ». en. In : *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 22.11 (nov. 2011), p. 2429-2435.

- [140] Weiyan LI et Jian SUN. « Effects of Ceramic Density and Sintering Temperature on the Mechanical Properties of a Novel Polymer-Infiltrated Ceramic-Network Zirconia Dental Restorative (Filling) Material ». en. In : *Medical Science Monitor* 24 (mai 2018), p. 3068-3076.
- [141] Nicolas SOMERS et al. « Influence of dopants on thermal stability and densification of -tricalcium phosphate powders ». en. In : *Open Ceramics* 7 (sept. 2021), p. 100168.
- [142] Tristan GARNAULT. « Frittage par micro-ondes de céramiques mises en forme par impression 3D. » Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2020.
- [143] Sebastien CURET. « Procédés de chauffage par micro-ondes : approches expérimentales et numériques des interactions avec les produits alimentaires ». fr. In : *Science et technologie des aliments* 2.1 (2019).
- [144] J D KATZ. « Microwave Sintering of Ceramics ». en. In : *Annual Review of Materials Science* 22.1 (août 1992), p. 153-170.
- [145] Prabaha SIKDER, Yufu REN et Sarit B BHADURI. « Microwave processing of calcium phosphate and magnesium phosphate based orthopedic bioceramics : A state-of-the-art review ». en. In : *Acta Biomaterialia* 111 (juil. 2020), p. 29-53.
- [146] Chuang GAO et al. « 3D bioprinting for fabricating artificial skin tissue ». en. In : *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* 208 (déc. 2021), p. 112041.
- [147] Daniel R. KAMMLER et al. « Flexural strength of a conventionally processed and additively manufactured debased 94% alumina ». en. In : *International Journal of Applied Ceramic Technology* (déc. 2021), ijac.13968.
- [148] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM C1322-15 Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics*. 2019.
- [149] Roger MORRELL. « Fractography and Fracture Toughness Measurement ». en. In : *Key Engineering Materials* 409 (mar. 2009), p. 17-27.
- [150] Jérôme CHEVALIER. « Cours comportement des matériaux INSA De Lyon ». In : 2018.
- [151] Andrea SCHWAB et al. « Printability and Shape Fidelity of Biinks in 3D Bioprinting ». In : *Chemical Reviews* 120.19 (oct. 2020). Publisher : American Chemical Society, p. 11028-11055.
- [152] James ALLUM et al. « Interlayer bonding has bulk-material strength in extrusion additive manufacturing : New understanding of anisotropy ». en. In : *Additive Manufacturing* 34 (août 2020), p. 101297.

- [153] James ALLUM, Andrew GLEADALL et Vadim V. SILBERSCHMIDT. « Fracture of 3D-printed polymers : Crucial role of filament-scale geometric features ». en. In : *Engineering Fracture Mechanics* 224 (fév. 2020), p. 106818.
- [154] Gerald WALTHER. « Printing Insecurity? The Security Implications of 3D-Printing of Weapons ». en. In : *Science and Engineering Ethics* 21.6 (déc. 2015), p. 1435-1445.
- [155] Théo TRINCAT et al. « Influence of the printing process on the traces produced by the discharge of 3D-printed Liberators ». en. In : *Forensic Science International* 331 (fév. 2022), p. 111144.
- [156] Hanna HONSBERGER et al. « How to recognize the traces left on a crime scene by a 3D-printed Liberator? » en. In : *Forensic Science International* 286 (mai 2018), p. 245-251.
- [157] *Directive 93/42/CEE du conseil du 14 juin 1993 relative aux dispositifs médicaux.*
- [158] Elaine FRENCH-MOWAT et Joanne BURNETT. « How are medical devices regulated in the European Union? » en. In : *Journal of the Royal Society of Medicine* 105.1_suppl (avr. 2012), p. 22-28.
- [159] Carole SERRANO. « Impression 3D de dispositifs médicaux utilisés en chirurgie : quelles recommandations pour l'élaboration d'un modèle d'évaluation médico-économique? » fr. In : (), p. 227.
- [160] P.-M. FRANÇOIS et al. « 3D-printed contact-free devices designed and dispatched against the COVID-19 pandemic : The 3D COVID initiative ». en. In : *Journal of Stomatology, Oral and Maxillofacial Surgery* 122.4 (sept. 2021), p. 381-385.
- [161] Caroline VACHAL. *L'INSA LYON et les hospices civils de Lyon s'unissent afin de créer une plateforme d'impression 3D.* 2021.
- [162] Tassilo MORITZ et Saeed MALEKSAEEDI. « 4 - Additive manufacturing of ceramic components ». en. In : *Additive Manufacturing*. Sous la dir. de Jing ZHANG et Yeon-Gil JUNG. Butterworth-Heinemann, jan. 2018, p. 105-161.
- [163] Terry T. WOHLERS et Tim CAFFREY. *Wohlers report 2015 : 3D printing and additive manufacturing state of the industry annual worldwide progress report.* OCLC : ocn908262396. Fort Collins, Colo : Wohlers Associates, 2015.
- [164] Mikhael HADIDA. « Développement d'un système de culture perfusé pour l'élaboration de modèles de tissus osseux ». fr. In : (), p. 121.
- [165] YCN. *Young Ceramist Network.* <https://youngceramists.eu/network>.
- [166] *Women in 3D Printing.* <https://womenin3dprinting.com/>.

Deuxième partie

Matériels et Méthodes

3

Élaboration de pièces mono-matériau à MATEIS

Dans cette première partie du matériel et méthodes, il est question de traiter de la réalisation de pièces mono-matériaux denses en alumine et en zircone avec diverses géométries complexes réalisées au sein du laboratoire MATEIS à l'INSA de Lyon.

3.1 Élaboration de pâtes céramiques mono-matériaux

La fabrication additive est une technologie faisant appel à de nombreuses disciplines différentes. Ce chapitre présentera les techniques d'élaborations et de caractérisations employées lors de cette thèse dans le cadre de l'utilisation de la technologie d'extrusion de matière DIW avec des matériaux céramiques. Il est donc nécessaire de contrôler la chimie, mais également la rhéologie ou encore l'homogénéité des encres. De plus, selon les paramètres d'impression sélectionnés, il est possible de réaliser des pièces poreuses ou denses. Ces paramètres ont donc été optimisés dans le but de réaliser des matériaux denses avec le moins de défauts possibles pour garantir des bonnes propriétés mécaniques.

L'élaboration d'encres céramiques dans le but d'une utilisation dans le secteur biomédical sera présentée ainsi que certaines caractérisations physico-chimiques. Il est question de réaliser dans un premier temps des pièces mono-matériaux pour étudier la qualité d'impression en fonction des pâtes formulées et des paramètres d'impression sélectionnées. Dans un deuxième temps, il a été question d'élaborer des pièces à l'aide de pâtes composites pour des études de frittage par chauffage micro-ondes.

3.1.1 Poudres céramiques utilisées

Les poudres céramiques utilisées proviennent de l'entreprise Baikowski. Une première poudre d'alumine alpha (Baikalox® High Purity Alumina WA15 France - POISY 1046 route de Chamontet) a été utilisée. Sa surface spécifique est de $23.6 \text{ m}^2/\text{g}$ et sa distribution de taille de particules en volume (après désagglomération) est la suivante : $D_{10} = 0,07 \mu\text{m}$, $D_{50} = 0.09 \mu\text{m}$, et $D_{90} = 0.12 \mu\text{m}$. Une seconde poudre de zircono yttrée 3mol % BSZ3Y France - POISY 1046 route de Chamontet) a également été étudiée. Elle présente une surface spécifique de $14.1 \text{ m}^2/\text{g}$ et sa distribution de tailles de particule en volume (après désagglomération) est la suivante : $D_{10} = 0.09 \mu\text{m}$, $D_{50} = 0.15 \mu\text{m}$ et $D_{90} = 0.28 \mu\text{m}$. Les poudres sont livrées granulées par atomisation séchage (sans liant), comme illustrée dans la figure 3.1. La petite taille des particules permet d'envisager la réalisation d'encres plutôt homogènes et ayant des caractéristiques rhéologiques propices à l'extrusion puisque la taille des particules, entre autre, influe directement sur la rhéologie de la pâte. Les quantités d'impuretés dans ces poudres sont très faibles de l'ordre de 0,005% à 0,084% (voir Tableau 3.1). Ces poudres baikowski étant granulées, un broyage peu énergétique sera nécessaire en début de process.

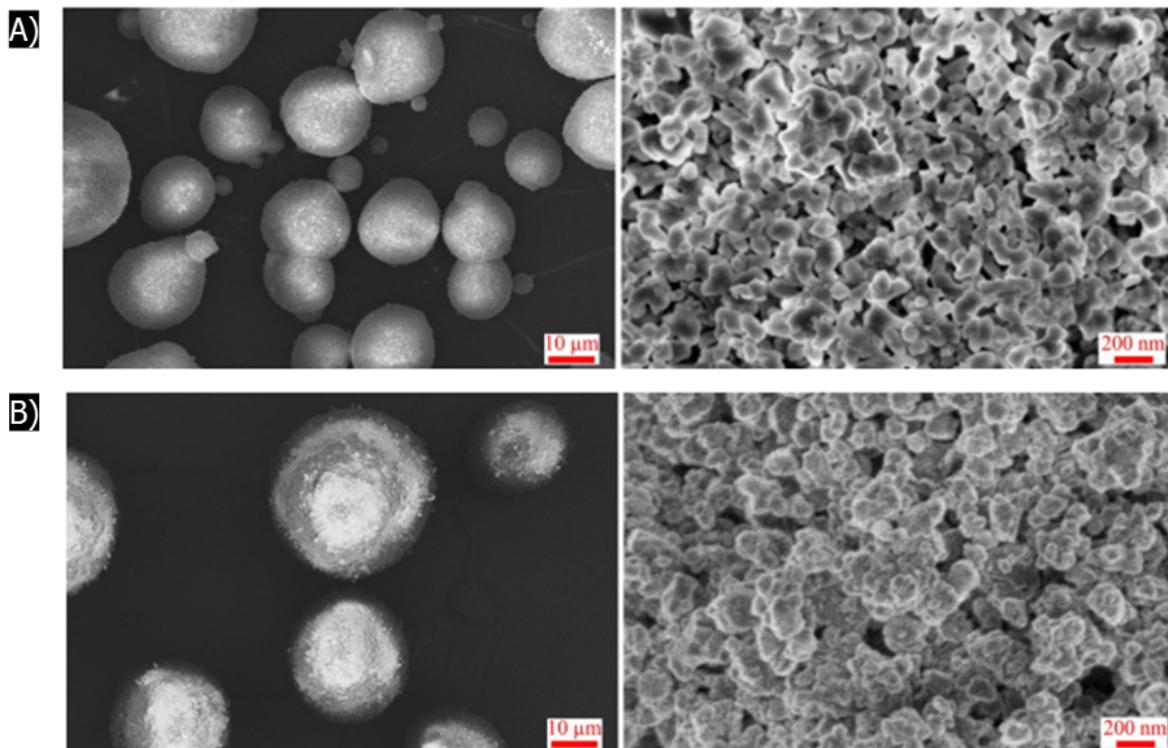


FIGURE 3.1 – A) Images MEB des granules de la poudre WA15. B) Images MEB des granules de la poudre BSZ3Y réalisées par Tristan Garnault[1].

Le choix de ces poudres céramiques est pertinent pour obtenir *in fine* des matériaux céramiques ayant des propriétés mécaniques intéressantes dans le cas d'une application dentaire. Ces matériaux sont déjà référencés dans les normes de biocompatibilité ce qui facilite leur utilisation pour le marché des implants. On notera donc l'existence de ces trois normes régissant l'utilisation d'alumine et de zircone stabilisées à l'oxyde d'yttrium pour des implants chirurgicaux :

- **ISO 6474-1 (révisée en 2019)** : Implants Chirurgicaux - Matériaux céramiques - Partie 1 : Matériaux céramiques à base d'alumine de haute pureté/
- **ISO 6474-2 (révisée en 2019)** : Implants Chirurgicaux - Produits céramiques - Partie 2 : Matériaux composites à matrice alumine de haute pureté renforcée par des grains de zircone.
- **ISO 13356 (révisée en 2015)** : Implants Chirurgicaux - Produits céramiques à base de zircone tétragonale stabilisée à l'yttrium (Y-TZP).

Impuretés	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
Al_2O_3	5	6	12	7	5
$Y - TZP$	84	9	2	43	84

TABLEAU 3.1 – Impuretés chimiques dans les poudres céramiques utilisées pendant la Thèse

3.1.2 Élaboration des solutions de liants (*hydrogels*)

Trois solutions de liants ont été formulées au sein du laboratoire MATEIS. Dans un premier temps, une solution de Pluronic® F-127 (PF127) à 20% massique et de masse molaire de $12500\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est réalisée. Dans un second temps, pour s'affranchir du caractère thermosensible du PF127, deux autres gélifiants ont été utilisés dans le cadre d'une approche plus originale : une solution de Polyéthylène glycol de masse moléculaire $20000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une solution d'alginate (Alginic acid sodium salt from brown algae) de viscosité moyenne (>2000 centipoises = $2\text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 2% dans de l'eau à 25°C). Ces trois polymères proviennent de Sigma Aldrich France – Saint-Quentin-Fallavier.

3.1.2.1 Préparation des solutions de pluronic

Pour préparer une solution de pluronic à 20%, 20g de poudre sont mélangées avec 100mL d'eau désionisée à une température de 4°C (i.e. 20% (wt/v) de pluronic). Le mélange doit se faire à basse température à l'aide d'un agitateur magnétique, sous sa T_{gel}

pour bien solubiliser les particules de pluronic et éviter la formation d'agglomérats qui peuvent altérer la qualité du mélange. La solution est ensuite stockée au réfrigérateur toute une nuit pour permettre une bonne homogénéisation, puis elle est mélangée de nouveau à l'aide d'un équipement SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K (FlackTeck Inc.) à 2200 rpm pendant 2 min avant utilisation pour l'homogénéiser à nouveau. Pour les formulations de pâtes contenant du Pluronic, une solution de PEG 4000 masse molaire (i.e. $4000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a aussi été ajoutée en faible quantité pour jouer le rôle de liant, afin de rendre le cru moins fragile.

3.1.2.2 Préparation des solutions de polyéthylène glycol

Les solutions de PEG 4000 à 3% w/v et PEG 20000 à 10% w/v sont réalisées avec de l'eau désionisée entre 54 et 58°C correspondant à une température de fusion suffisante pour les deux produits. Le mélange s'effectue à l'aide d'un agitateur magnétique. Les solutions sont conservées à température ambiante pendant 24 h avant utilisation.

3.1.2.3 Préparation des solutions d'alginate

Les solutions d'alginate de 0,5% w/v sont préparées à l'aide d'alginate de sodium de viscosité moyenne et d'une solution d'hydroxyde de sodium de 0,9% w/v. La solution est préparée à température ambiante et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution finale est conservée à température ambiante pendant 24 h.

Les trois structures chimiques du pluronic, du PEG et de l'alginate sont représentées dans la figure 3.2.

3.1.3 Choix de l'agent dispersant

L'agent dispersant utilisé est le Darvan® 811 (RT Vanderbilt) qui est un polyacrylate de sodium. Il a une masse volumique de $1,30\text{ g}/\text{cm}^3$ et une masse molaire de $3500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il se fixera à la surface des particules par attraction électrostatique puis permettra la dispersion de ces dernières par répulsion électrostatique et stérique. Le rôle du dispersant est primordial pour contrôler la viscosité d'une pâte céramique puisque ajouté en trop faible quantité il ne permettra pas une dispersion optimale des particules qui seront en partie agglomérées. Toutefois, lorsqu'il est ajouté en trop grande quantité, une partie sera alors non adsorbée à la surface des particules et risquera d'augmenter la viscosité. La

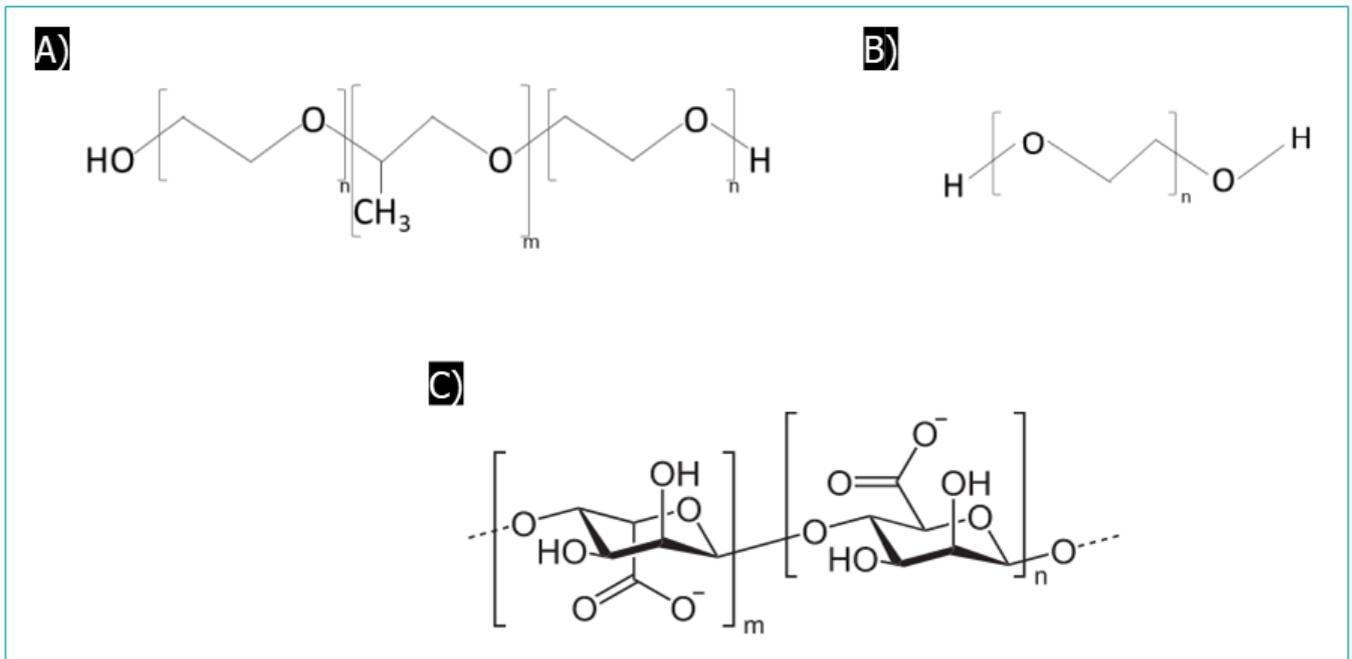


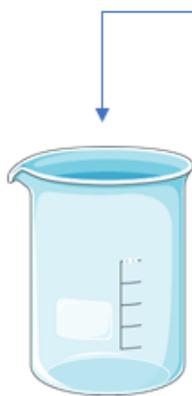
FIGURE 3.2 – A) Structure chimique du Pluronic F127 (avec $n = 101$ et $m = 56$) B) Structure chimique du PEG C) Structure chimique des monomères d'alginate composé d'acide β -D-mannuronic à gauche et d'acide α -L-guluronic à droite

quantité requise est directement reliée au pourcentage volumique de poudre céramique, ou plus exactement à la surface développée par la poudre. La quantité de dispersant de chaque encre sera indiquée dans les différents tableaux correspondant aux formulations des pâtes céramiques.

3.1.4 Optimisation de l'homogénéité des encres céramiques

Pour optimiser l'homogénéité au sein de la pâte céramique, l'ordre d'ajout et de mélange de chaque composant a été choisi avec précaution, comme indiqué sur la figure 3.3.

Mélange des composants



- 1) Billes de broyages
- 2) Ajout de la phase **LIQUIDE**
(20-25%_{massique} GEL PLURONIC (préparé minimum 24H avant et laissé à 4°C) + PEG + dispersant)
- 3) Phase **SECHE** (38%_{vol} – 44%_{vol} poudre céramique)
en deux étapes (20g + 20g)

Cycles de speedmixer



FIGURE 3.3 – Mélange des composants d'une encre céramique entre 38 et 44% volumique de phase sèche

Des billes de broyages en zircone (de 1 à 2 mm de diamètre) utilisées pour la désagrégation des granules sont ajoutées dans un premier temps dans un pot en polypropylène (PP) de 150mL qui peut être inséré dans le *SpeedMixer* (*SpeedMixer* (SM)) afin de pouvoir les imprégner de toute la phase liquide et plus particulièrement du dispersant. La solution contenant l'hydrogel (pluronic, PEG ou alginate) préparée 24 h au préalable, l'agent dispersant ainsi que le plastifiant (PEG) sont ensuite ajoutés selon les quantités

du tableau 3.2. La poudre de céramique est ensuite ajoutée en deux temps. Une première moitié est d'abord ajoutée et un premier mélange au SM est réalisé à 1500 tr.min^{-1} pendant 2 minutes. Puis la seconde moitié est ajoutée avant que plusieurs cycles de mélanges se succèdent. Ces étapes sont récapitulées dans la figure 3.3. Ces différents cycles vont être nécessaires pour homogénéiser le mélange en désagrégeant au maximum les granules et pour faire remonter en surface les éventuelles bulles d'air grâce aux doubles rotations du pot dans l'appareil de mélange. Le premier cycle est à 1500 tr.min^{-1} pendant 2 minutes, puis la pâte est refroidie au réfrigérateur à 4°C pendant deux minutes pour éviter que le pluronic se solidifie trop en raison de l'auto-échauffement généré pendant le mélange. Un deuxième cycle à 1850 tr.min^{-1} est ensuite effectué pendant deux minutes également suivi d'un refroidissement de deux minutes. Cette étape à 1850 tr.min^{-1} est répétée 3 à 4 fois maximum jusqu'à observer un aspect brillant de la pâte de céramique. Il est également important d'observer que la pâte "s'écoule" et n'est pas figée. Si la pâte semble trop *visqueuse* à cette étape, il sera difficile d'une part de retirer les billes de broyage, et d'autre part d'imprimer cette pâte. La pâte est ensuite transférée dans un autre pot en PP présentant une paroi percée de trous de diamètre inférieur à 1mm. Ce dernier est lui-même inséré dans un autre pot pour permettre à la pâte de s'écouler dans le second pot et aux billes de rester dans le pot percé grâce à une étape de mélange au SM à 2200 tr.min^{-1} . Une force centrifuge va permettre le passage de la pâte dans le pot inférieur. La pâte est ensuite introduite dans une seringue Nordson de 5mL à l'aide d'un pressage manuel en évitant l'incorporation de bulles d'air. Une dernière étape consiste à l'utilisation d'une centrifugeuse pendant 10 min à 4000 tr.min^{-1} pour s'assurer de supprimer les éventuelles bulles d'air présentes dans les pâtes.

L'utilisateur peut se rendre compte rapidement pendant les différentes étapes de formulation si les pâtes présentent des aspects visuels *encourageants* pour une utilisation en fabrication additive. En effet, comme le montre la figure 3.4, les formulations doivent montrer une surface lisse et brillante. Elles ne doivent pas s'écouler directement lorsque la spatule change d'orientation. Cependant, il est évident que cette observation ne suffit pas à elle seule pour définir l'imprimabilité d'une pâte, mais peut tout de même donner une idée concernant son caractère extrudable.

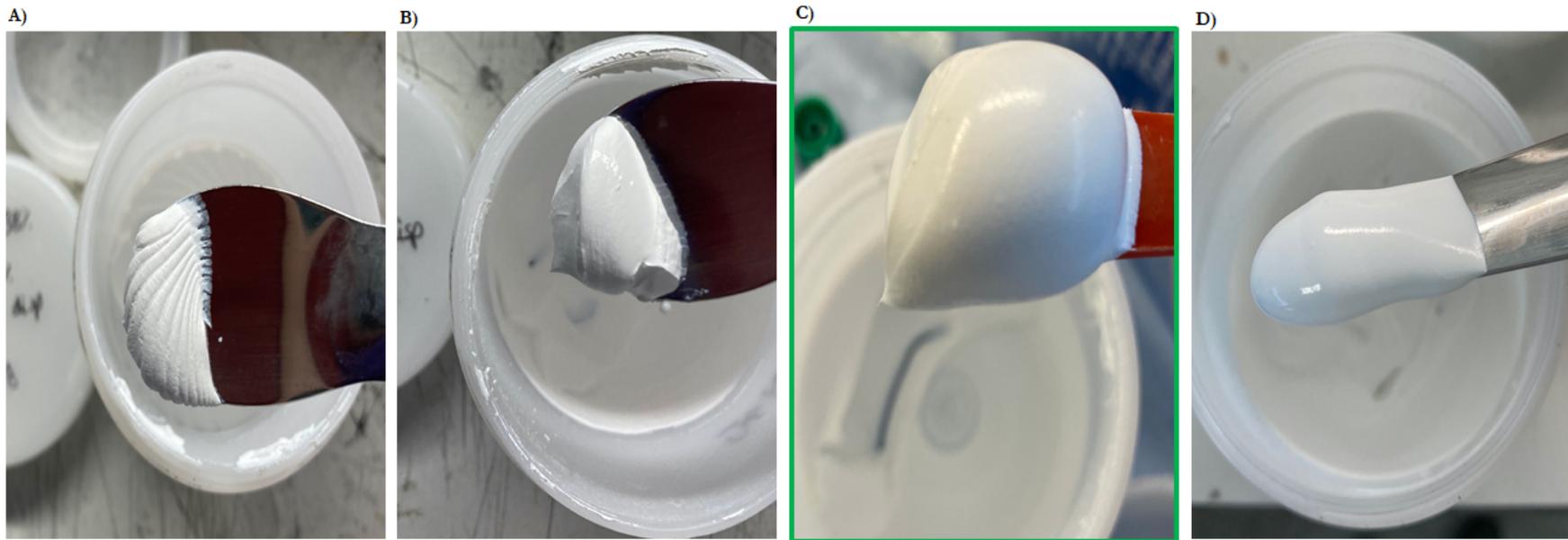


FIGURE 3.4 – A) Pâte céramique trop visqueuse et non homogène. B) Pâte céramique trop visqueuse. C) Pâte céramique imprimable. D) Pâte céramique trop liquide.

L'homogénéité dans un état bien dispersé provient en partie, de l'action de l'agent dispersant qui doit être mis en quantité suffisante pour permettre de maintenir dispersée la poudre après sa désagglomération. En fonction de la concentration volumique de poudre utilisée dans une formulation, des études rhéologiques de viscosité ont donc été conduites sur des barbotines, c'est-à-dire de l'eau avec de la poudre et de l'agent dispersant pour identifier le montant optimal pour d'une part les encres de zircone et d'autre part les encres d'alumine. Cette étude sera spécifiée dans une prochaine section.

Les seringues chargées des pâtes céramiques sont stockées à température ambiante. Cependant, des études rhéologiques sur des pâtes "anciennes" ont montré qu'il y avait tout de même des effets de sédimentation ou de vieillissement malgré un stockage au froid. Il est donc plausible qu'une autre conservation des pâtes puissent éviter cet effet.

Le laboratoire s'est équipé fin 2021 d'un nouvel appareil de mélange qui permet de réduire à la fois le nombre de cycles et la concentration de bulles d'air en raison de la mise sous vide pendant le mélange. Malheureusement, cet outil n'a pas pu être utilisé lors de ces travaux de thèse mais servira sans doute à l'avenir pour répondre aux perspectives de ces travaux.

3.1.5 Composition des encres dites "mono-matériau"

Les encres sont répertoriées selon le code suivant : **XDX XX_XX_XX** avec :

X : Type de poudre (A pour alumine ; Z pour zircone)

D : Dispersant

X : Gélifiant (P pour pluronic ; Peg pour PEG ; A pour alginate)

XX : % volumique de céramique

XX : % massique du dispersant en fonction du taux de poudre

XX : % massique de gélifiant

Les formulations suivantes référencées dans le tableau 3.2 ont été analysées en détail au cours de cette thèse (rhéologie, homogénéité, propriétés mécaniques).

Nom pâte céramique	Alumine [g]	Solution pluronic F127 à 20% w/v [g]	Solution PEG (4000 MM) [g]	Solution PEG (20000 MM) [g]	Darvan 811 [g]
ADP 38_0.75_20	40	16,137	1,200	/	0,200
ADP 42_0.9_20	40	13,343	1,200	/	0,360
ADPeg 38_0.75_10	40	/	/	19,550 (of 10% w/v)	0,300

TABLEAU 3.2 – Formulations des encres céramiques optimisées et étudiées.

Le speedmixer utilisé au laboratoire pendant la thèse oblige l'utilisateur à réaliser des quantités d'encres inférieures à 150g au total. Ainsi, 40 grammes de poudres peuvent être utilisés, pour respecter la quantité maximale de contenant dans les pots en PP insérés dans le speedmixer. Dans des travaux préliminaires au laboratoire MATEIS, la quantité de billes de broyage adéquate correspond à la masse de poudre incorporée.

Les quantités de dispersant dans ce tableau ont été choisies après de nombreuses optimisations pour obtenir les bonnes propriétés rhéologiques.

Ces trois formulations ont été étudiées en termes de rhéologie dans le chapitre 5. De plus, des caractérisations mécaniques et microscopiques ont été réalisées sur des pièces imprimées dans le chapitre 6.

3.2 Logiciel et paramètres d'impression

3.2.1 Système CAD-CAM et Logiciel ROBOCAD 2.0

L'imprimante 3D utilisée pour la réalisation des pièces céramiques est une imprimante mécanique robotisée (Robocasting, 3D Inks LLC, Tulsa, Oklahoma, USA). La technique d'impression implique la superposition de couches les unes sur les autres selon un axe z, avec un déplacement possible de la seringue dans les directions x et y. La machine à trois axes est directement reliée à un logiciel (RoboCAD 2.0) qui permet de contrôler l'impression. L'imprimante dispose de 3 pistons indépendants qui donnent une précision nominale de $1\mu\text{m}$ sur la position. Le logiciel ROBOCAD 2.0 a été développé par le constructeur de la machine. Il utilise un langage G-code aerobasic (A3200 Motion Composer, Aerotech, CA) qui permet de contrôler une machine à commande numérique. Ce langage permet de traduire les mouvements de la machine en élaborant un fichier contenant toutes les instructions comme la vitesse d'impression, le design, la quantité de pâte extrudée ou encore le chemin de la seringue.

3.2.2 Réalisation des designs des pièces sur le logiciel

Pour le projet CERAPIDE et ce projet de thèse, il a été question d'imprimer plusieurs formes différentes, à savoir par ordre de 'complexité', des scaffolds poreux, des échantillons denses (cylindres, barrettes, pastilles), des cônes creux et des tubes. Le logiciel propose des designs préconçus, mais pour des questions d'optimisations de chemin de seringue, les designs ont tous été réalisés manuellement. Il y a également la possibilité d'ouvrir une rubrique "STL Tools" présente dans la barre d'outils pour importer des modèles 3D sous format *.stl* provenant de galleries.

Dans un premier temps, il est nécessaire de paramétrer les seringues via le logiciel. Il faut indiquer si la seringue va être utilisée en choisissant la valeur [1] ou non [0]. Par la suite, plusieurs paramètres doivent être modifiés sur le logiciel. La taille de buse choisie ainsi que le type de seringue doivent être précisés comme illustré dans la figure 3.5. Pour ce projet, un cône en plastique (Nordson USA) de diamètre interne $410\mu\text{m}$ est utilisé en bout de seringue d'un volume de 5 mL. L'imprimante utilisée au laboratoire permet l'impression à des vitesses allant de 0.1 à $2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La vitesse d'impression sélectionnée pour ces travaux de thèse est de $10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

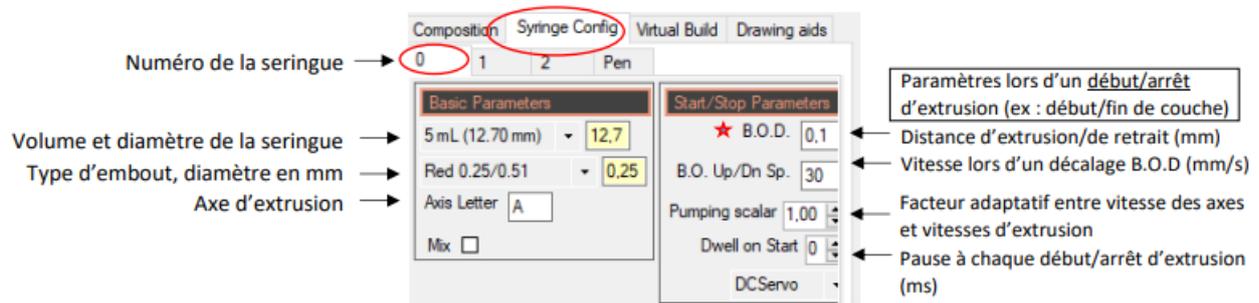


FIGURE 3.5 – Configuration type avant impression des paramètres de seringues et d'impression. Schéma réalisé par Dorjé Pence

Pour réaliser des pièces denses (barrettes, cylindre denses) il est nécessaire de choisir le remplissage des pièces. Pour ce faire, le remplissage "*uniform*" illustré dans la figure 3.6 sera sélectionné. Pour paramétrer la distance entre les filaments d'une même couche, le paramètre "*pitch*" a comme valeur 0,400 mm (soit un chevauchement de 2,5%). Cette valeur permet d'avoir des filaments qui s'interpénètrent afin de limiter l'apparition de porosités inter-filaments.

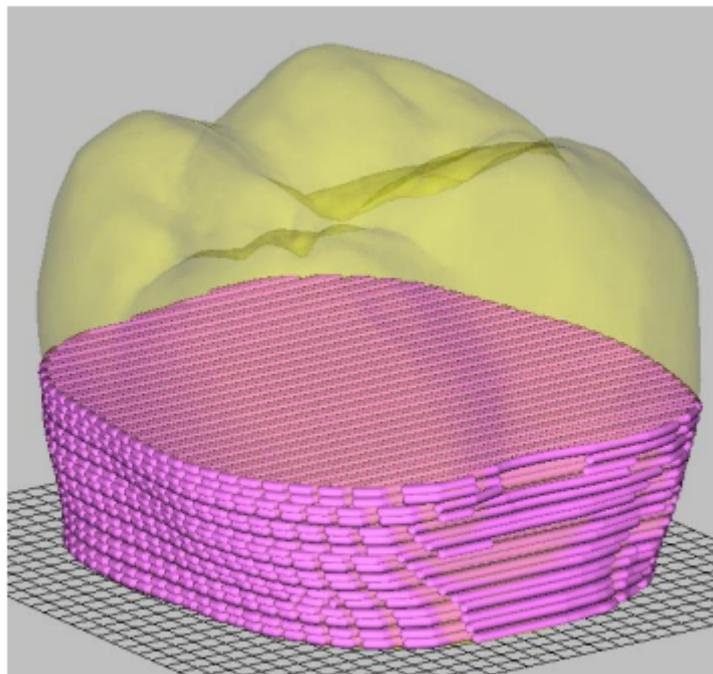


FIGURE 3.6 – Image d'un remplissage d'une géométrie sur le logiciel ROBOCAD 2.0

La figure 3.7 illustre les différents paramètres qui peuvent être modifiés dans le but de réaliser des pièces denses. Le "*pitch*" correspond à la distance entre deux centres de filaments dans le sens des ordonnées (*y*). Le chevauchement ("*overlap*") correspondent à la distance entre deux centres de filament dans la direction *z*. Ce chevauchement peut

varier afin de faire coïncider les couches entre elles et ainsi obtenir des pièces sans défauts interfilaments.

Un autre paramètre, très utile dans le cadre de l'utilisation de pâtes visqueuses, est le back of distance (BOD). Cet outil permet à l'utilisateur de pouvoir implémenter une aspiration de la pâte plus ou moins forte à des instants précis par exemple lors de l'arrêt de l'extrusion pour un changement de couche, ou encore un changement de seringue dans le cas d'impression à plusieurs seringues. Ce BOD doit être ajusté en fonction des propriétés rhéologiques de la pièce. Une pâte à tendance liquide nécessitera une plus haute valeur qu'une pâte plus visqueuse. Dans le cas de ces travaux de thèse, le BOD est de 0.100 pour toutes les impressions mono-matériau.

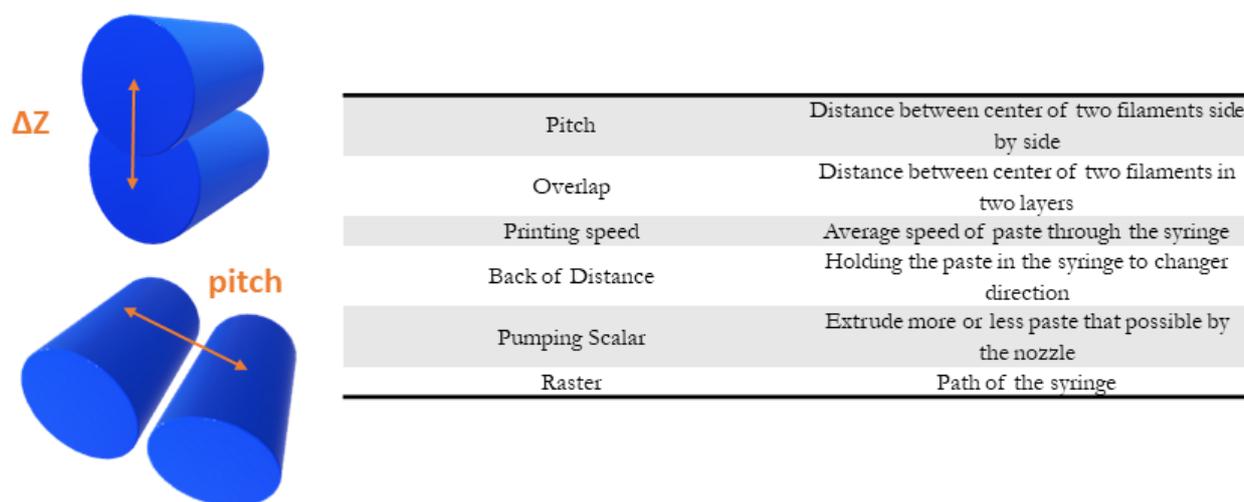


FIGURE 3.7 – Différents paramètres pouvant être choisis sur le logiciel ROBOCAD

3.2.3 Environnement et impression

Avant toute impression, un "dessin" d'essai est réalisé avec l'outil "lead-in" pour permettre à la pâte de s'écouler correctement et ainsi empêcher un effet de surplus de pâte lorsque l'impression de la pièce démarre. Un humidificateur d'air est utilisé dans l'enceinte en plexyglass où se trouve la machine, pour atteindre des taux entre 90 et 99% de saturation en eau. Pour conserver au mieux cette humidité, une bâche en plastique est utilisée pour isoler au mieux le support et les têtes d'impression dans lesquelles sont insérées les seringues.

Enfin, le support d'impression est une plaque en verre sur laquelle repose une feuille

transparente utilisée pour des applications d'impression jet d'encre ainsi qu'une fine couche de téflon en spray puis suivi d'une fine couche d'huile de coco solide. Ce matériau garantit la non-adhésion des pièces imprimées avec le support. L'huile de coco permet aux pièces d'assurer une certaine mobilité par rapport au support (ne pas coller) lors de l'étape de séchage. L'huile de coco réduit considérablement les forces de frottement susceptibles d'engendrer des fissures sur la surface en contact avec le support.

3.2.4 Lignes de codes sur le logiciel GCode

Le G-Code utilisé par le logiciel ROBOCAD se lit selon la nomenclature **LETTRE** + **numéro (nnn)**. La connaissance de cette nomenclature permet de retrouver parfois certaines erreurs de transcription et de mieux comprendre le fonctionnement du système.

Gnnn Comment se déplacer à un point.

Mnnn Activation ventilateur, refroidissement

Tnnn Sélectionne l'outil "nnn" souvent associé à une buse, qui peut être alimentée par un ou plusieurs extrudeurs.

Snnn Commande paramètres (temps en secondes, température, tension...)

Pnnn Commande paramètres (temps en ms)

Xnnn Coordonnée x

Ynnn Coordonnée y

Znnn Coordonnée z

U,V,W Axes coordonnés ajoutés

Innn Paramètre décalage X dans le mouvement d'arc

Jnnn Paramètre décalage Y dans le mouvement d'arc

Dnnn Paramètre utilisé pour le diamètre

Fnnn Vitesse de déplacement de la buse (mm/min)

Lnnn Numéro de ligne

3.3 Caractérisations des pâtes et des pièces imprimées

Les caractérisations ont été réalisées dans le but de vérifier l'homogénéité des pâtes dans un premier temps, évaluer leur propriétés rhéologiques, quantifier la densité des pièces après les étapes de densification et enfin d'observer les éventuels défauts à l'intérieur des pièces et en surface.

3.3.1 Études de l'homogénéité des pièces imprimées

3.3.1.1 Homogénéité des pâtes céramiques

L'homogénéité des pâtes s'évalue dans un premier temps par l'observation visuelle lors des étapes de formulation. En effet, on peut facilement identifier la présence de gros agglomérats en prélevant une petite quantité à l'aide d'une spatule. De plus, un grindomètre d'une précision de $2\ \mu\text{m}$ est utilisé pour évaluer la granulométrie des agglomérats résiduels et donc connaître la finesse des pâtes.

3.3.1.2 Homogénéité des pièces en 3D

Pour sonder les pièces imprimées dans leur volume, la tomographie par rayon X est utilisée. Elle permet la reconstruction d'une image volumique à partir de radiographies (projections) 2D prises à différents angles d'incidence[2]. Nous utilisons pour ce travail le contraste d'absorption (un pore étant vu noir). Le tomographe de laboratoire (Phoenix vTomeX / X ray, Allemagne) utilisé pour scanner les échantillons fonctionne à 120 kV et $120\ \mu\text{A}$. Les études sont réalisées avec différentes tailles de voxels en fonction de la taille des échantillons. Pour les échantillons circulaires de 2 cm de diamètre, les mesures sont faites avec une taille de voxel de $6\ \mu\text{m}$. Pour les pièces ayant un diamètre de 5 cm, la taille de voxel utilisée est de $12\ \mu\text{m}$. Enfin, pour les barrettes, la taille de voxel utilisée est de $16\ \mu\text{m}$. Les différentes radiographies (300 par coupe, sur un angle de rotation de 360°) sont reconstruites et analysées à l'aide du logiciel de traitement d'image Fiji. Ces études d'imageries permettent d'analyser l'homogénéité des pièces et d'identifier la présence ou

non de défauts (inclusions, pores ou des différences de compositions dans tout l'échantillon comme illustré sur la figure 3.8). Il est tout à fait possible de quantifier la porosité d'une pièce grâce à des étapes de seuillage proposées par le logiciel. L'exploitation de ces images se concentre sur la présence de bulles d'airs et/ou du mauvais recouvrement de la pâte en Z ou en Y.

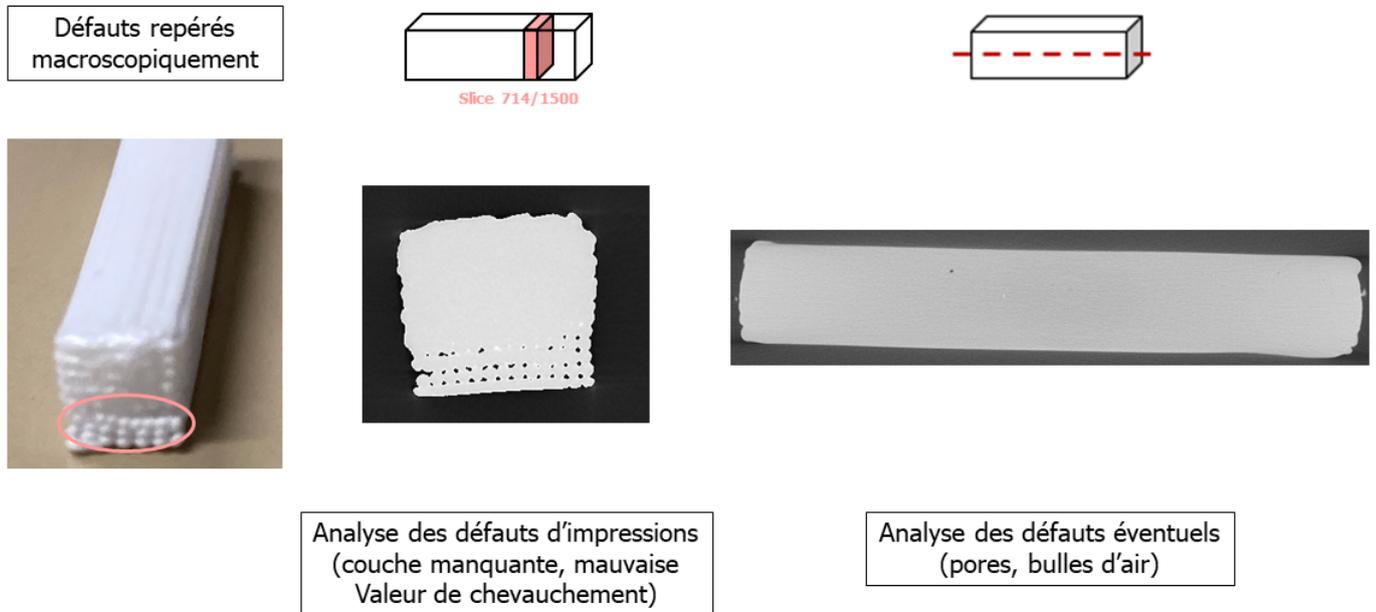


FIGURE 3.8 – Exemple de défauts analysés en tomographie par rayon X.

3.3.2 Propriétés rhéologiques

Les caractérisations rhéologiques effectuées à MATEIS sont faites à l'aide d'un rhéomètre ARES à déformation contrôlée (NAMETA Instrument, USA) équipé d'un transducteur (Torque Range 2 μN - 200 mN Normal/Axial force range). Bien que les géométries plan-plan soient les plus adaptées pour les fluides très visqueux, le choix s'est porté sur des géométries cône-plan afin d'obtenir le moins d'hétérogénéité de contrainte de cisaillement à l'intérieur de l'échantillon. On notera tout de même que lors de l'impression, il existe un gradient de cisaillement dans la seringue. La géométrie utilisée est un cône-plan de 25 mm avec un angle de 0.1 rad. Les tests rhéologiques sont effectués à température ambiante à 21°C. Pour limiter l'évaporation trop rapide de l'eau contenue dans les pâtes céramiques, un piège à humidité est ajoutée. Il existe un ensemble de méthodes utilisées pour décrire le comportement des matériaux viscoélastiques[3]. Les différents tests rhéologiques réalisés sont catégorisés en trois parties :

Les balayages en amplitudes en régime oscillatoire permettent de décrire le comportement de déformation de la pâte à petites amplitudes (déformations non destructives). Il est possible d'étudier la limite de cette gamme non destructive et d'observer le comportement du matériau lorsqu'elle est dépassée.

Les balayages en fréquences en régime oscillatoire sont utilisés pour décrire le comportement de la pâte en fonction du temps toujours dans la gamme non destructive. Les valeurs de hautes fréquences sont utilisées pour simuler un mouvement rapide (comme l'extrusion à travers la seringue). Les valeurs basses fréquences simuleront le comportement de la pâte au repos ou suite à une destruction tandis que les hautes fréquences serviront à caractériser un mouvement rapide dans un intervalle de temps restreint. Ils permettent d'étudier la structure interne et la stabilité à long terme des dispersions.

En régime continu on pourra étudier le comportement d'écoulement en fonction du temps, à cisaillement constant. Ces tests sont très utilisés pour évaluer le caractère thixotrope notamment.

3.3.2.1 Mise en place d'un test rhéologique

Il est important de calibrer le rhéomètre avec la géométrie choisie pour les différents tests (inertie, friction, cartographie rotationnelle). Ces calibrations s'effectuent à l'aide du logiciel relié au rhéomètre. Une géométrie est ensuite insérée dans le dispositif et doit être

détectée par le logiciel. Une fois la géométrie fixée, l'échantillon est déposé délicatement à l'aide d'une spatule en plastique au centre de celle-ci. La géométrie supérieure est ensuite approchée très lentement au plus proche possible de l'échantillon jusqu'au contact tout en conservant un gap (distance entre le centre de la géométrie inférieure et le centre de la géométrie supérieure) plus élevé que celui de travail. Le gap de travail est déterminé en fonction de la géométrie utilisée. Pour une géométrie cône-plan disposant d'un angle de $0,1$ rad, le gap a une valeur de $0,05\text{mm}$. L'excédent de pâte qui dépasse la géométrie est retiré délicatement à l'aide d'une spatule en plastique. Enfin, la géométrie descend jusqu'à atteindre la valeur du gap de travail. Le dispositif final est illustré dans la figure 3.9.

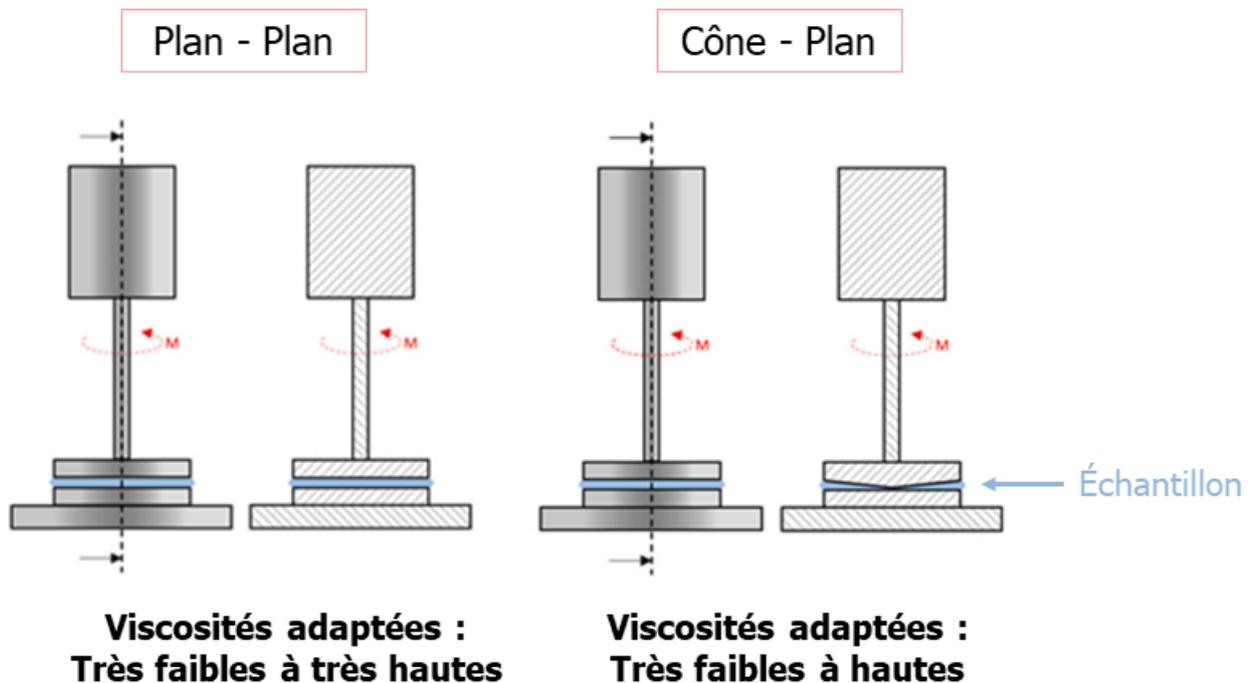


FIGURE 3.9 – Schéma de la configuration des géométries plan-plan et cône-plan [4].

3.3.2.2 Le domaine linéaire (LVER)

Le "régime linéaire" *Linear Viscoelastic Region (LVER)* correspond à la région où les propriétés viscoélastiques (et donc les modules élastiques et de pertes) sont indépendantes de la déformation. On se situe dans un état structural dans lequel le matériau n'est pas encore capable de s'écouler, car les contraintes appliquées ne sont pas suffisantes. Pour chaque nouvelle pâte, il est nécessaire de réaliser une étude de ce domaine linéaire pour connaître sa structure viscoélastique (structure semblable à un gel ou structure fluide) illustré dans la figure 3.10. Pour déterminer le régime linéaire des pâtes céramiques, un balayage oscillatoire en amplitude de $0,1$ à 100% de déformation à $10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ est réalisé.

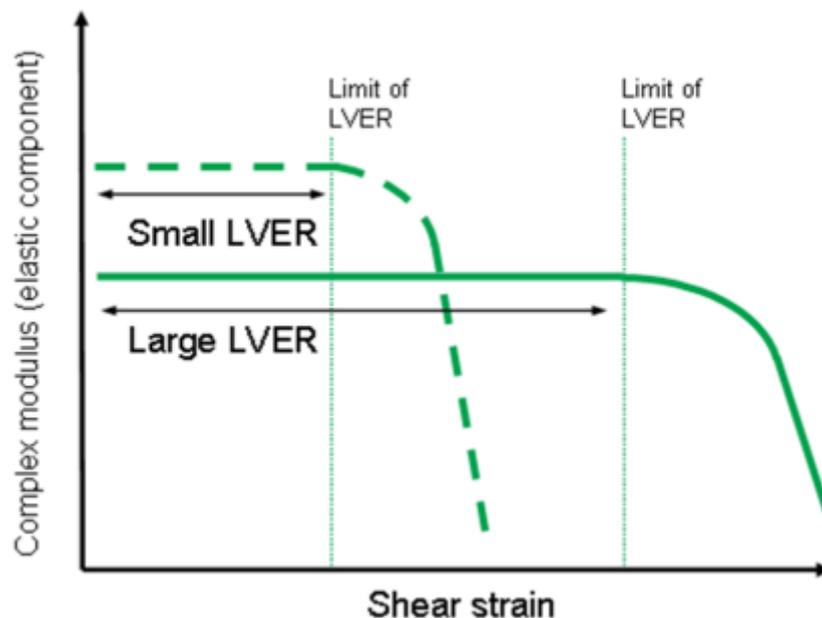


FIGURE 3.10 – Schéma représentant deux domaines linéaires distincts en fonction de la déformation appliquée, expliqué par l'entreprise Malvern (Linear ViscoElastic Region) [3].

3.3.2.3 Facteur de perte ($\tan\delta$)

Le comportement viscoélastique des pâtes est défini par le facteur de perte $\tan\delta$ qui correspond au rapport entre le module de perte (G'') et le module élastique (G') comme indiqué d'après l'équation 5.11.

Ce facteur est souvent représenté dans les courbes de balayages en amplitudes dans lesquelles G' et G'' sont observées et dans le cas où il existe une transition de phase pour le matériau, c'est-à-dire une phase où $G' > G''$ et une autre où $G'' > G'$. Le facteur sans dimension $\tan\delta$ représente alors la transition sol/gel du matériau ou le point de gélification lorsqu'il est égal à 1. Si $\tan\delta < 1$, les pâtes céramiques ont un comportement dit "*solid-like*" et ont une proportion élastique plus importante. Si $\tan\delta > 1$, les pâtes céramiques ont un comportement dit "*liquid-like*" et ont un comportement qualifié de liquide viscoélastique.

3.3.2.4 Comportement d'écoulement : viscosité

La viscosité complexe $\eta^* = \frac{G^*}{\omega}$ permet de donner une indication concernant le comportement d'écoulement des pâtes céramiques. Elle est obtenue lors de tests de balayages en fréquences à une déformation constante. La viscosité $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ peut être évaluée en fonction d'une rampe de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (ou contrainte de cisaillement τ). Enfin, l'indice d'écoulement n est mesuré grâce à la relation [1] en page 32. Une figure représentant les valeurs des logarithmes népériens de η et $\dot{\gamma}$ est réalisée avec $x = \ln(\dot{\gamma})$ et $y = \ln(\eta)$. La pente de cette courbe représente alors $(n - 1)$. Ces différentes mesures sont nécessaires pour caractériser le comportement d'écoulement des pâtes céramiques.

3.3.2.5 Limite élastique et contrainte seuils des pâtes céramiques

Les contraintes seuils caractéristiques des matériaux thixotropes peuvent être mesurées de différentes façons. Dans cette thèse, il sera question de différencier la contrainte seuil statique σ_{stat} , la contrainte seuil dynamique σ_{dyn} , la contrainte d'écoulement (appelée dans la littérature *flow point* ou *gelling point*) et enfin la limite d'élasticité (*yield point*).

Le rapport de TA instrument[5] indique les démarches à suivre pour mesurer :

- **La contrainte d'écoulement ou flow point** τ_f : correspond au point de rencontre des modules de stockage et de pertes ($G' = G''$). Un test de balayage en amplitude est réalisé pour identifier cette valeur, tout comme $\tan \delta$ et les modules viscoélastiques.
- **Limite d'élasticité ou yield point ou yield stress** τ_y : Correspond à la contrainte nécessaire pour sortir du domaine linéaire (LVER) : les modules de pertes et de stockages commencent à diminuer. On passe ici d'un régime solide vers un état liquide suite à la réorientation des macromolécules du mélange. Enfin, il est possible de relever cette valeur sur une courbe représentant la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement. Ainsi, la limite d'élasticité ou *yield stress* correspondra au point où la viscosité commence à diminuer radicalement.
- **La contrainte seuil statique** σ_{stat} : Elle correspond à la contrainte pour laquelle le matériau commence à s'écouler. Dans la littérature, elle est souvent identifiée comme la limite d'élasticité, or, nous avons vu dans la partie état de l'art que cette valeur peut être surestimée selon la méthodologie de mesure.
- **La contrainte seuil dynamique** σ_{dyn} : Cette contrainte correspond à la valeur minimale nécessaire pour maintenir l'écoulement du matériau. En deçà de cette valeur, l'écoulement s'arrête. σ_{stat} et σ_{dyn} peuvent être obtenus à l'aide de test en

contrainte de cisaillement contrôlée, qu'on retrouve dans la littérature sous le nom de *flow curve*. Ces tests ont pour objectif de mimer l'historique de cisaillement subi par la pâte pendant le processus de DIW. Dans un premier temps, une contrainte est appliquée jusqu'à observer l'écoulement du matériau σ_γ^{stat} . Une fois que $\dot{\gamma}$ a excédé 100 s^{-1} , une rampe décroissante de $\dot{\gamma}$ est appliquée jusqu'à atteindre 1 s^{-1} . σ_γ^{dyn} correspond alors au point d'interpolation sur l'axe des contraintes de cisaillement. Une régression linéaire à l'aide de l'équation d'Herschel-Bulkley est nécessaire pour visualiser au mieux ce point d'interpolation.

Les différentes méthodes pour mesurer tous ces paramètres sont illustrées dans les figures 3.11 et 3.12.

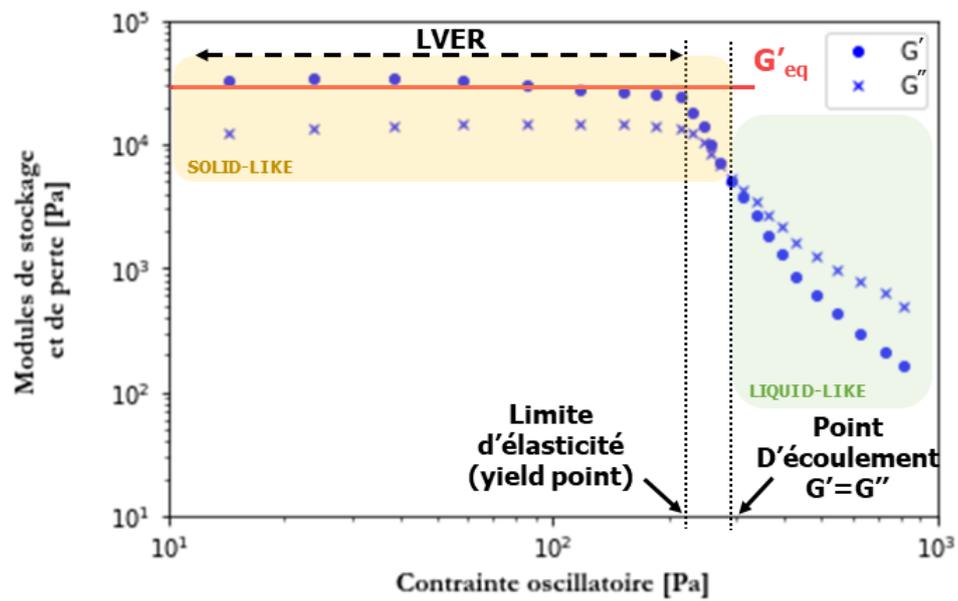


FIGURE 3.11 – Illustration des différentes caractéristiques rhéologiques observées lors d'un test oscillatoire de balayage en amplitude.

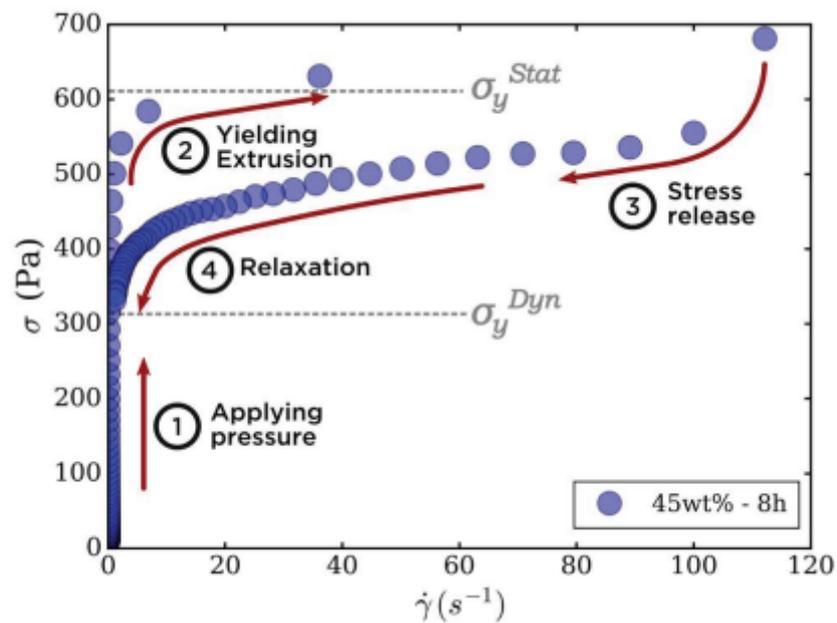


FIGURE 3.12 – Test de *stress-shear rate loop* dans le but de relever les contraintes seuils statiques et dynamiques expliqué d'après les travaux de M'Barki[6].

3.3.2.6 Temps de recouvrement

Le comportement viscoélastique peut aussi être évalué en fonction du temps après un cisaillement représentant l'extrusion. On regarde alors la régénération structurelle et le temps de recouvrement du matériau étudié. Pour réaliser ce test, il est nécessaire d'effectuer trois étapes distinctes définies par trois valeurs de cisaillement. Ce test est appelé *start-up* ou *3ITT*. Les deux étapes pré-cisaillement et post-cisaillement sont réalisées en oscillatoires. L'étape du milieu servant à 'simuler' l'extrusion est effectuée en continu. Il est possible d'évaluer les modules de stockages et de pertes, ou bien la viscosité en fonction du temps.

- Le premier intervalle correspond à un test de balayage en amplitude effectué avec une déformation maximale de 0,03% et à 21 °C simulant la pâte dans son état de 'repos' dans la seringue.
- Le deuxième intervalle s'effectue en rotationnel (continue) à 60 s^{-1} pour simuler la vitesse de cisaillement ressentie lors de l'extrusion. Cette étape se déroule pendant quelques secondes (temps approximatif représentant la sortie de la pâte jusqu'au dépôt de la couche).
- Enfin, la dernière étape correspond aussi à un test de balayage en amplitude effectué avec une déformation maximale de 0,03% dans le but d'observer la pâte lors de sa régénération structurelle après la déformation subi pendant l'extrusion.

La relaxation du matériau peut alors être observée en fonction du temps en suivant l'évolution des deux modules de stockages et de pertes et/ou de la viscosité après cette étape de cisaillement et donc de destructuration. Comme illustré sur la figure 3.13, il est nécessaire d'avoir des pâtes céramiques avec des temps de recouvrement rapide. Il s'illustre par un module de stockage (G') qui, malgré une destructuration, atteint de nouveau une valeur proche de celle avant destructuration.

D'après le manuel de rhéologie appliquée de Thomas, G.Megzer[7], un comportement thixotrope est caractérisé par un changement de paramètres rhéologiques lorsqu'une charge est appliquée (comme la viscosité) par rapport aux propriétés lorsque le matériau est au repos. Une récupération plus ou moins complète en fonction du temps s'ensuit lorsque la charge appliquée diminue.

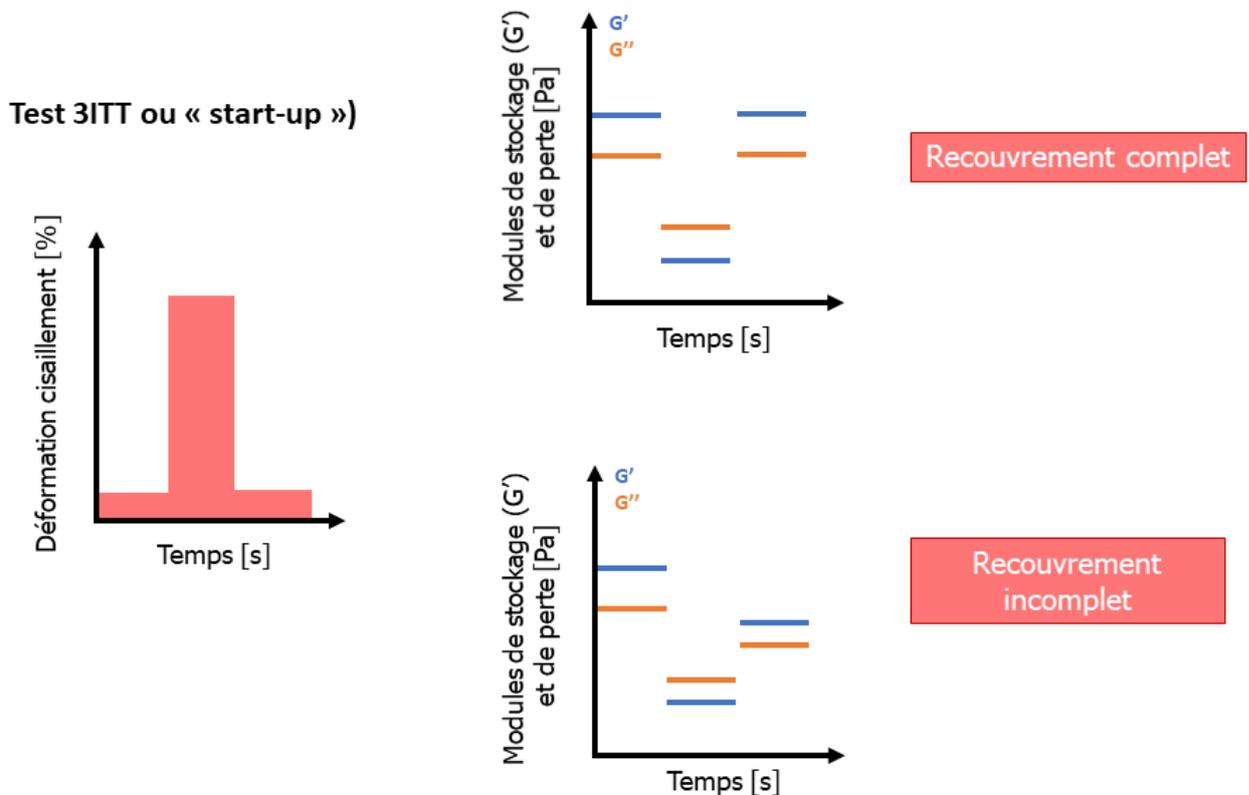


FIGURE 3.13 – Illustration d'un test "start-up" pour étudier le temps de recouvrement et l'état structurel d'une pâte céramique après l'extrusion à travers la seringue.

Toutes les caractéristiques rhéologiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

G'	Module de stockage (ou élastique)
G''	Module de perte
Limite élastique τ_y	Contrainte nécessaire pour quitter le domaine linéaire
Point d'écoulement τ_f	Croisement de G' et G'' se croise. Fin du régime <i>solid-like</i>
Domaine Linéaire (LVER) (G'_{eq})	Valeur de G' constante à petites déformations
Temps de recouvrement ($G'_{recover}$)	Durée pour recouvrir une certaine viscosité après l'extrusion
Tan δ	Facteur de perte (G''/G') Comportement viscoélastique
Contrainte seuil statique (σ_{stat})	Contrainte pour provoquer l'écoulement du matériau
Contrainte seuil dynamique (σ_{dyn})	Contrainte nécessaire pour maintenir l'écoulement

TABLEAU 3.3 – Récapitulatif de toutes les données rhéologiques étudiées sur les encres céramiques

Ainsi, dans la mesure du possible, il faudrait réaliser les caractérisations suivantes illustrées dans la figure 3.14 pour caractériser au mieux les pâtes céramiques destinées à l'impression 3D. Cette figure ne prend pas en compte la mesure des contraintes seuils

statiques et dynamiques, car comme expliqué précédemment, elles peuvent se mesurer de diverses façons selon la méthodologie choisie.

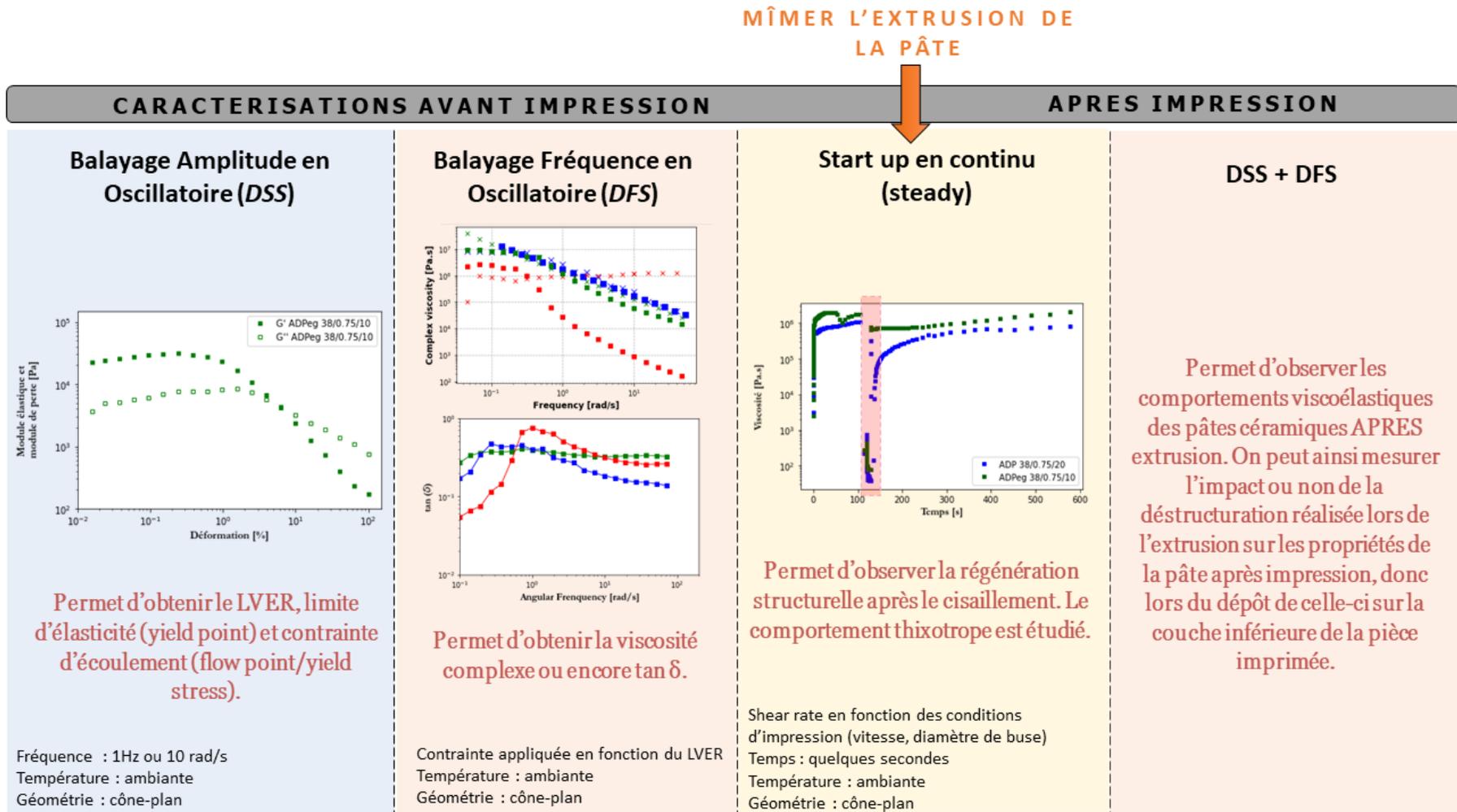


FIGURE 3.14 – Explications des tests rhéologiques à effectuer pour caractériser les pâtes céramiques.

3.4 Processus Thermiques

3.4.1 Séchage

Les pièces céramiques venant d'être imprimées sont ensuite transportées dans une enceinte climatique WKL 150 (Weiss Technik, France) et sèchent pendant quatre jours. Le cycle de séchage est illustré dans la figure 3.3 et consiste en une montée en température pendant 1h30 jusqu'à 60°C en maintenant le taux d'humidité maximum, puis une diminution de l'humidité de 98 à 30 % HR (Humidité Relative) à 60°C pendant quatre jours, et enfin le retour à température ambiante. Ce cycle a été optimisé grâce à des précédents travaux de recherche dont celui de Lucie Tabard[8], dans le but d'éviter au maximum des fissurations liées à un séchage trop brutal.

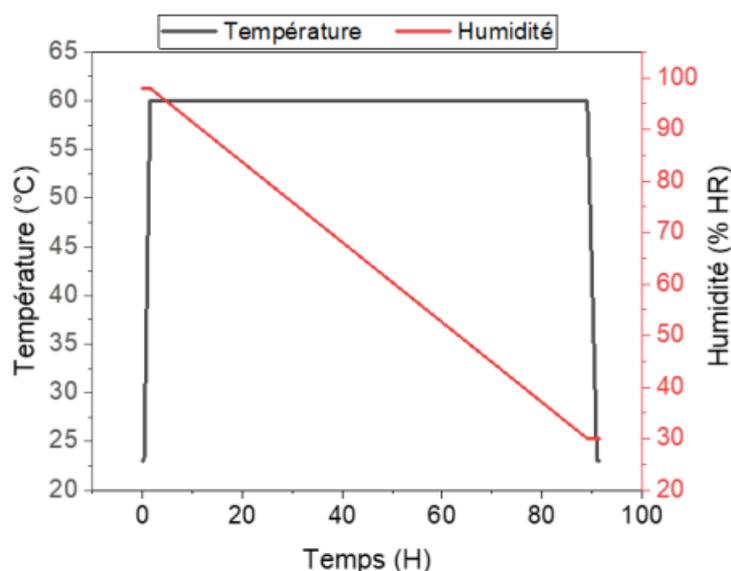


FIGURE 3.15 – Cycle de séchage des pièces céramiques dans l'enceinte climatique[8].

3.4.2 Déliantage et Pré-frittage des pièces envoyées pour le projet ANR

Les pièces envoyées aux laboratoires CRISMAT et SIMaP dans le but d'être frittées par micro-ondes ont subi un processus de déliantage, puis de pré frittage particulier qui permet de légèrement les consolider dans un but très pratique : pouvoir les envoyer par courrier postal sans dommage. Ce cycle thermique a été proposé par l'équipe du labora-

toire SIMaP et réalisé dans un four Nabertherm sous air (Nabertherm, France). Pour les pièces imprimées plus grandes, le cycle a dû être adapté. Le premier cycle appliqué sur des pièces qui avaient un diamètre maximal de 1 à 1.5cm est affiché dans la figure 3.16.

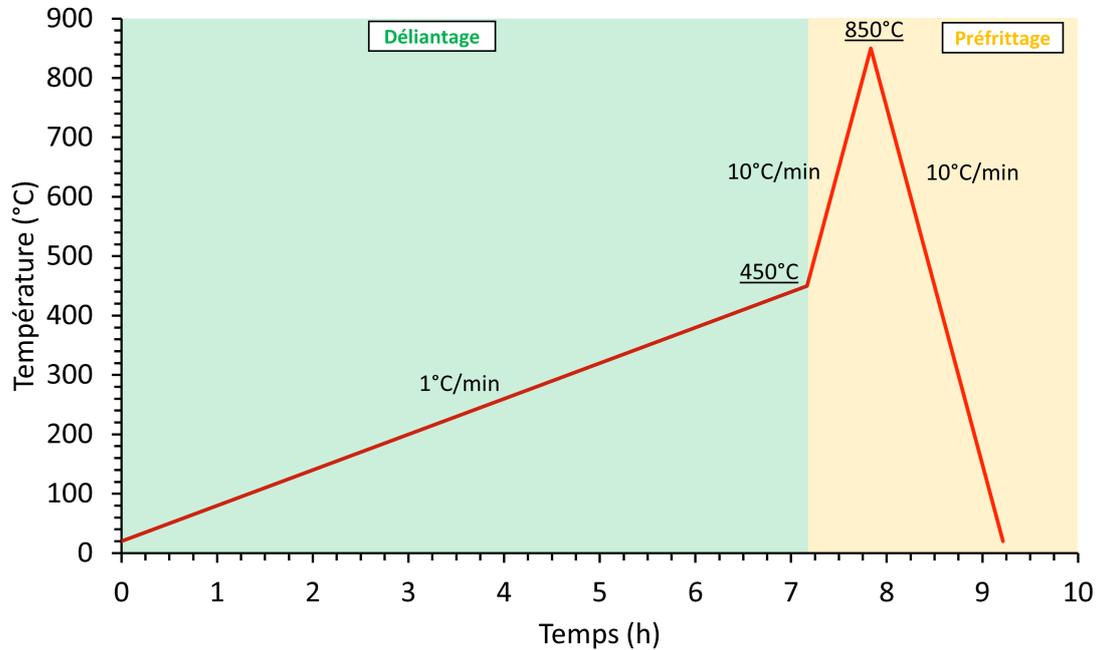


FIGURE 3.16 – Cycle de déliantage et préfrittage pour les premières pièces du projet ANR

3.4.3 Déliantage et frittage des pièces étudiées à MATEIS

Les pièces qui n'ont pas été frittées par chauffage micro-ondes dans les laboratoires partenaires, mais à MATEIS et sur lesquelles des tests mécaniques ont été réalisés, ont été consolidées avec des étapes de déliantages et de frittages par chauffage conventionnel expliqué dans cette section. Le déliantage est réalisé à l'aide d'un four sous air Nabertherm (Nabertherm, France avec un programmateur 815p eurotherm). Un chauffage lent ($0,5^{\circ}$ par minute) est utilisé comme illustré dans la figure 3.17. Il s'ensuit un plateau pendant 5 heures. Ce cycle est différent de celui utilisé pour les pièces envoyées aux partenaires en début de thèse, suite à plusieurs optimisations nécessaires avec l'agrandissement des pièces.

Pour l'étape de frittage, la figure 3.17 illustre une montée en températures de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1450° pour l'alumine. Pour la zircone, la montée s'est effectuée jusqu'à 1550 degrés. Cette montée en température est suivie d'un palier de cinq heures. Le refroidissement se fait naturellement jusqu'à atteindre une température ambiante. Les cycles choisis ont été repris de travaux antérieurs au laboratoire sur ces deux matériaux.

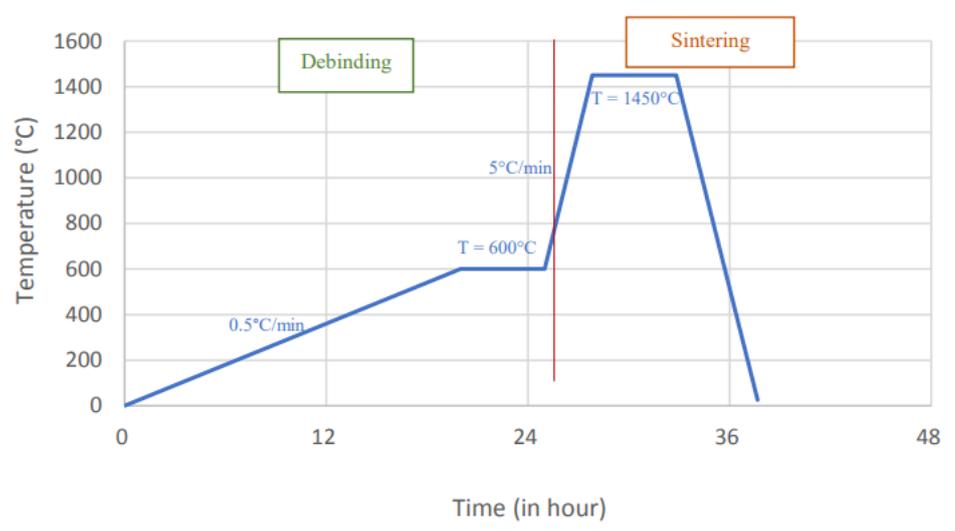


FIGURE 3.17 – Cycles de déliantage et de frittage par chauffage conventionnel des pièces imprimées en alumine à MATEIS .

3.4.4 Calcul du retrait

Le calcul du retrait des pièces après les étapes de post-traitements thermique est délicat puisque les formes des pièces ne sont pas parfaitement régulières et les effets de retraits ne sont pas isotropes[9]. Ce phénomène se retrouve également dans les procédés

de fabrication additifs [6][10]. En effet, les travaux de Gao ont montré que le caractère anisotrope des pièces réalisées par fabrication additive étaient en partie lié à la présence de liaisons dans les zones d'interfaces des filaments (dans les directions z et y).

Dans le cadre de ce projet ANR, des pièces sont frittées par micro-onde et d'autres par frittage conventionnel. Les pièces sur lesquelles des tests mécaniques sont réalisés, notamment des tests de flexion 4-points de ces travaux, sont caractérisées à MATEIS avant et après une étape de frittage conventionnel. Le retrait des pièces céramiques ayant des géométries de barrettes est estimé par une mesure du retrait en longueur, en largeur et en hauteur pour chaque pièce à l'aide d'un pied à coulisse avant et après le frittage. La mesure estimée du comportement de retrait des pièces peut nous permettre d'optimiser la géométrie réalisée sur le fichier informatique du programme d'impression en anticipant les dimensions finales de la pièce imprimée.

Des modélisations de déformations sont également réalisées sur les pièces imprimées et destinées aux essais de frittage micro-onde par Tristan Garnault[1]. Ceci lui a permis de mettre en corrélation les mesures de retraits mesurées après frittage micro onde et les simulations effectuées dans un but d'avoir des prédictions proches de la réalité.

3.4.5 Densité des pièces après frittage

La densité apparente est évaluée en connaissant la masse et le volume de l'échantillon. Pour les formes "simples" telles que des barres, des tubes creux ou encore des cylindres plein, les volumes peuvent être estimés facilement.

En fonction de la pesée d'un échantillon et de la relation $\rho = m/V$ on peut déterminer une masse volumique et en déduire un taux de porosité en connaissant la valeur théorique de la densité de la céramique.

On ne s'est pas intéressés à la quantité de macroporosité dans cette thèse puisque ces mesures sont réalisées après le frittage micro-onde et apparaissent dans les travaux de thèse de Tristan Garnault. Une estimation des macroporosités internes est réalisée par analyse d'images MEB suite à des étapes de seuillages grâce au logiciel de traitement d'images Image J. La procédure est explicitée dans la thèse de Tristan Garnault[1] dans le chapitre "Dispositifs expérimentaux".

Le principe d'Archimède a été utilisé pour mesurer les volumes des pièces denses non régulières géométriquement (sans porosité ouverte). La densité mesurée par la mé-

thode d'Archimède est alors comparée à la densité théorique pour définir une densité relative exprimée en pourcentage.

La relation utilisée est la suivante : $\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} x \rho_{eau}$ en prenant en compte la température de la pièce dans laquelle s'effectue le test ainsi que la température de l'eau pour connaître ρ_{eau} . On détermine $\rho_{\text{échantillon}}$ en mesurant la masse de l'objet à l'air libre (m_{air}) puis sa masse immergée dans un fluide connue comme l'eau (m_{eau}). Une balance de précision Mettler densité AE 100 fournie par Mettler Toledo (France $m \pm 0,001g$) a été utilisée pour effectuer ces mesures de densité.

3.5 Propriétés mécaniques des pièces finales

3.5.1 Flexion 4 points

Le test de flexion 4 points est très utilisé historiquement pour caractériser le comportement des matériaux fragiles, mais aussi de différents types de matières (Charalambides et al.[11]).

Nous avons réalisé ces tests pour la plupart sur des barrettes frittées (parallélépipèdes) de dimensions 26 x 3,5 x 3,8 mm (moyenne calculée sur les 54 échantillons testés) à l'aide d'une machine INSTRON 8800 à une température ambiante. Pour information, ces échantillons avaient comme dimensions 36 x 4 X 4,92 mm à cru. La vitesse de traverse est de 0,5mm/min. Le montage est constitué de deux parties, la première (partie inférieure) dispose de deux rouleaux en alumine distants de 21 mm et la deuxième (partie supérieure) dispose, elle aussi, de deux rouleaux en alumine distants de 10mm comme illustré dans la figure 3.18. La partie supérieure est juste posée sur l'échantillon et permet normalement de répartir de façon homogène la charge appliquée.

Les tests de flexion 4 points permettent de solliciter un plus grand volume avec une contrainte de traction constante, comparé au test de flexion 3 points. La résistance à la flexion σ_R a tendance à diminuer lorsque la taille de l'échantillon augmente puisque la probabilité de trouver des défauts dans une pièce est plus grande. La flexion 4-points donne donc en moyenne des résultats plus faible (de 10 à 15%) que des résultats obtenus par flexion 3-points mais in fine plus réalistes et plus robustes.

Pour réaliser ces tests, les pièces n'ont pas été polies en amont, car le but du projet est, pour rappel, d'obtenir des pièces le plus rapidement possible donc avec le moins d'étape de post-traitements. La face de la pièce la plus éloignée du début de l'impression sera placée en traction. En effet, les défauts éventuels liés à l'impression étant souvent plus nombreux au début de l'impression seront moins critiques s'ils se situent dans la partie en compression.

La contrainte à la rupture correspond à la valeur de la plus grande contrainte de traction relevée dans la structure au moment de la rupture de l'échantillon. Une courbe force-déplacement permet d'enregistrer une valeur de force maximale appliquée sur l'échantillon

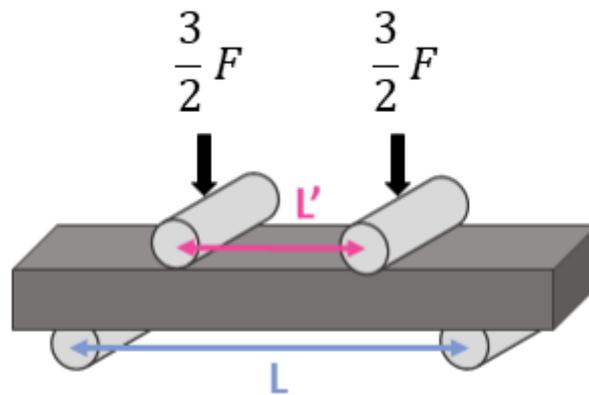


FIGURE 3.18 – Schéma d'un test de flexion 4-points.

puis de calculer la contrainte à la rupture à l'aide de la relation suivante[12] :

$$\sigma_f = \frac{3}{2} F_M \left(\frac{L - L'}{BW^2} \right) \quad ([1])$$

Dans cette relation [1], L correspond à 21 mm et L' à 10 mm. $\frac{3}{2} F_M$ correspond à l'effort à la rupture, B et W correspondent respectivement à la largeur et la hauteur de l'échantillon. La résistance à la flexion a pour unité le MPa.

3.5.2 Résistance à la compression diamétrale

L'essai de compression diamétrale a été utilisé pour déterminer la résistance mécanique de tubes. Il consiste à imposer un chargement vertical au tube, qui engendre des contraintes de traction en surface à 90° de l'axe de sollicitation. Il existe des défauts de fabrication récurrents par robocasting correspondant notamment au départ de la seringue pour chaque nouvelle couche. Comme la seringue entame une couche toujours au même endroit, un artefact correspondant à un excès de matière apparaîtra en surface. Ce défaut que l'on peut visualiser sur la figure 3.19 peut être limitant pour la résistance à la rupture de l'objet. Nous avons choisi de ne pas solliciter cette zone dans les essais. Le défaut d'impression est donc placé à 45 degrés sous ces deux plateaux pour limiter les concentrations de contraintes à cet endroit comme schématisé dans la figure 3.19. Les géométries de tubes creux ont comme dimensions (à cru) un diamètre de 2cm, une épaisseur de 0,12 cm et une hauteur maximale de 2cm.

La relation mathématique utilisée pour déterminer la résistance à la rupture à partir

de la charge maximale admissible provient des analyses de Sharman[13] :

$$\sigma_f = 2F_f r \left(\frac{6r - t}{\pi l r^2 (2r - t)} \right) \quad ([2])$$

Dans l'équation [2] t représente l'épaisseur de la pièce, r est le rayon moyen de la pièce, l la longueur de l'échantillon et F_R est la charge nécessaire pour amorcer la fracture.

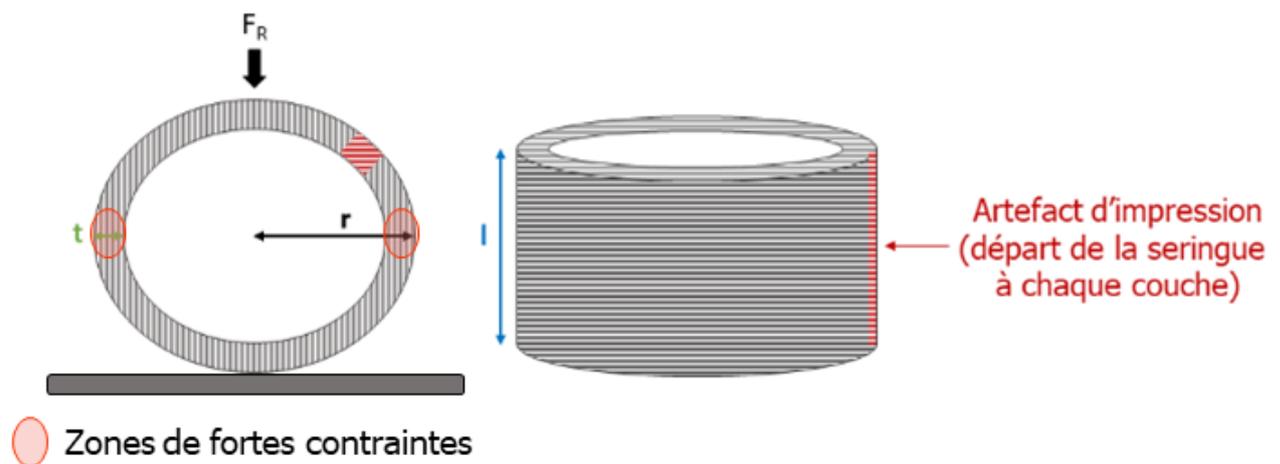


FIGURE 3.19 – Schéma d'un tube creux pendant un test de flexion diamétrale

3.5.3 Statistique de Weibull

Étant donné que la rupture des matériaux céramiques est liée directement à la taille des défauts (qui sont forcément distribués) on retrouve une dispersion importante dans les distributions de contraintes à la rupture. On utilise généralement la statistique de rupture pour décrire cette dispersion dans les matériaux fragiles. La contrainte à la rupture n'est pas 'déterministe' mais 'probabiliste' et on ne peut que proposer une probabilité de rupture (ou une probabilité de survie) d'un échantillon à une contrainte donnée. La probabilité de survie P_S , peut être défini pour un matériau de volume V_0 , comme dépendant de la contrainte appliquée suivant l'expression suivante :

$$\ln(P_S(V_0)) = - \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \quad ([3])$$

avec σ la contrainte appliquée, σ_u correspondant à la contrainte en dessous de laquelle la probabilité de survie est de 100%, σ_0 un paramètre de normalisation et enfin m le

module de Weibull. Plus le module de Weibull est petit, plus la dispersion des résultats de contraintes à la rupture est grande. m renseigne donc de manière pertinente sur la dispersion des tailles de défaut d'un procédé donné. Son évaluation nécessite tout de même un nombre élevé d'échantillons (au moins 20, voire 30 si l'on suit les normes ISO) pour assurer une suffisante précision sur sa valeur. Dans le cadre de céramiques techniques élaborées par technologies classiques, il est souvent supérieur à 10. Concernant les procédés de fabrication additif, et notamment le robocasting, les valeurs reportées sont généralement plus faibles (cf. état de l'art). Il était donc intéressant d'obtenir cette valeur sur quelques modalités choisies dans notre étude.

L'analyse de Weibull permet par ailleurs de décrire les effets de volume sur la contrainte à la rupture. Plus le volume testé est important, plus la probabilité d'avoir un gros défaut est importante. Ceci est traduit sur l'équation suivante :

$$\frac{\sigma_{R1}}{\sigma_{R2}} = \left(\frac{V2}{V1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad ([4])$$

avec σ_{R1} et σ_{R2} les valeurs de contrainte à la rupture à la rupture moyennes d'échantillons de volume $V2$ et $V1$ respectivement.

3.5.4 Analyses des faciès de rupture

L'analyse des faciès de rupture est une caractérisation importante pour permettre de mieux comprendre l'origine de la fracture et donc de déterminer ce qui peut être amélioré pendant le processus d'élaboration de la fabrication additive. Un microscope optique est utilisé pour identifier dans un premier temps l'endroit où a pu s'initier la rupture. Le MEB est ensuite utilisé pour obtenir des images du défaut à l'origine de la rupture. Des anomalies dans la microstructure peuvent notamment être identifiées comme la présence de larges pores, de régions moins denses ou encore de contaminations.

Les études des faciès ont été réalisées sur les échantillons d'alumine sollicités en flexion 4 points, en grande partie en suivant le protocole proposé par Roger Morrel[14]. La figure 3.20 présente les faciès type attendus, pour deux types de défauts (volume/surface) et pour une origine de fracture centrée ou non dans l'éprouvette. Tout 'l'art' de la fractographie réside dans l'aptitude à observer la direction de propagation de fissure (à partir de lignes concentriques qui amènent au défaut) puis le défaut lui-même, souvent de petite dimension (quelques microns à quelques dizaines de microns).

Par manque de temps, nous n'avons pas réalisé des tests mécaniques et donc de caractérisations sur des pièces en zircone.

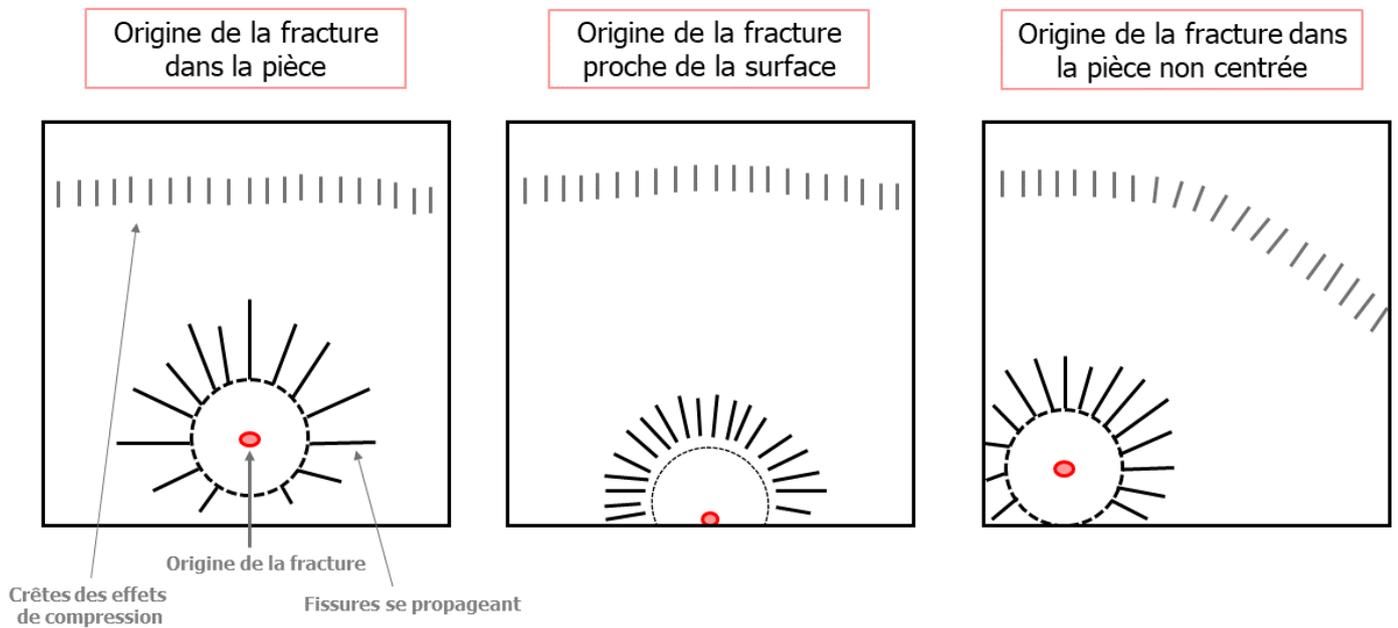


FIGURE 3.20 – Schéma des aspects macroscopiques des faciès de rupture sur les barrettes suite à un test de flexion 4-points, repris du guide édité par Morrell [14].

4

Élaboration de pièces à filaments core-shell au CASC

Ce chapitre présente une technique expérimentale originale développée au sein du laboratoire Center for Advanced Structural Ceramics (CASC) à l'Imperial College London. Cette mobilité a été encadrée par le professeur Eduardo Saiz et le Docteur Florian Bouville. Shitong Zhou ainsi que Victoria Vilchez, toutes deux doctorantes au sein du CASC ont également grandement contribué à l'apprentissage de cette technique de fabrication de matériaux à filaments 'core-shell'.

4.1 Formulation des pâtes utilisées pour les filaments core-shell

Pour la réalisation des pièces à filaments core-shell, les mêmes poudres céramiques que celles utilisées à MATEIS en provenance de chez Baikowski ont été utilisées. Dans le but d'utiliser des formulations déjà optimisées à MATEIS, le liant PEG (20'000 MM) a également été utilisé au CASC afin d'imprimer des pièces céramiques avec le moins de matière organique possible et ainsi limiter les éventuels défauts lors des étapes de post-traitement. L'objectif de la formulation de ces filaments core-shell était de réaliser des pièces composites avec des quantités d'alumine et de zircone proposées grâce aux travaux préliminaires de Tristan Garnault[1]. Ainsi, il a été décidé de choisir un filament core-shell avec un coeur de composition 40% d'alumine et 60% de zircone, et une enveloppe de composition 60% d'alumine et 40% de zircone.

Pour formuler ces filaments core-shell, les ingrédients utilisés sont les suivants :

- La poudre de zircone est la BSZ3Y-W (surface spécifique $14,1 \text{ m}^2/\text{g}$ et une distribution moyenne en taille de particules D_{50} de 150 nm). La poudre d'alumine est la WA15 (surface spécifique $23,6 \text{ m}^2/\text{g}$ et une distribution moyenne en taille de particules D_{50} de 90 nm).
- Les solutions de pluronic à 20wt% et de PEG à 10wt% sont réalisées respectivement à l'aide de poudre de pluronic F-127® et de poudre de PEG de 20000 g.mol⁻¹ produits par Sigma Aldrich mélangées dans une eau désionisée. Les solutions sont stockées à 4°C pour 24 heures afin de dissoudre les éventuels agglomérats notamment pour la solution de pluronic et de libérer toutes les bulles jusqu'à obtenir une solution claire.
- Le dispersant est du DOLAPIX CA (Zschimmer & Schwarz, Allemagne) qui est un polyélectrolyte de masse volumique de $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$. Ce produit est un dispersant polyanionique basique comportant plusieurs fonctions acido-basiques et chaînes carbonées produisant un effet de répulsion stérique. Cet effet génère un éloignement des particules entre elles réduisant la viscosité de la barbotine.

Pour des raisons matérielles lors de cette mobilité, le dispersant utilisé au CASC était différent, car il n'a pas été possible d'obtenir du Darvan 811 sur place. Les formulations des pâtes dans les mêmes quantités que celles de MATEIS ont très vite présenté des problèmes d'homogénéité et de rhéologie. C'est pourquoi, une 'optimisation' rapide basée sur l'aspect visqueux des pâtes a dû être réalisée dans le temps qui m'était imparti. L'aspect des pâtes après leur formulation est une observation qui m'a notamment permis de savoir rapidement si les propriétés rhéologiques des pâtes étaient plus ou moins adaptées à l'impression. Les pourcentages massiques de dispersants sont donc différents pour les pâtes réalisées au CASC.

Grâce aux optimisations d'homogénéité et de formulation réalisées à MATEIS et détaillées dans le chapitre précédent, il a été possible d'augmenter la quantité de matière sèche (poudre céramique) jusqu'à 40% volumique contrairement aux 35% volumique habituellement utilisé au CASC. Pour l'étape de mélange des encres, un mélangeur centrifugeur planétaire (Thinky ARE-250, USA) a été utilisé sans ajout de billes de broyage. Il faut noter que toutes les étapes de séparation des billes et de la pâte ne sont donc pas réalisées dans ce cas. Les éléments de la formulation sont de nouveaux ajoutés dans l'ordre : liquide puis solide. Les quantités sont résumées dans le tableau 5.3. La pâte est ensuite transférée dans une seringue puis transvasée dans une autre seringue à l'aide d'un embout connecteur *luer-lock* femelle-femelle. Cette étape supplémentaire nous assure l'absence de

bulles d'air.

Plusieurs formulations composites sont élaborées dans le but de comprendre les phénomènes physico-chimiques importants qui vont mener à la bonne réussite de la formation d'un core-shell. Les formulations de core-shell sont référencées dans le tableau 5.3.

Les formulations sont expliquées avec les codes suivants :

Les encres sont répertoriées selon le code suivant : **A****XX**/**Z****XX****xx** % vol **XX** avec :

A ou Z : Type de la céramique (A pour alumine ; Z pour zircone)

XX : % massique d'alumine

XX : % massique de zircone

xx %vol : % volumique de matière sèche au total

XX : % massique de l'agent gélifiant

4.2 Mise en seringue du filament core-shell

Pour la mise en seringue, on distingue deux méthodologies. Elles diffèrent selon la nature du gélifiant utilisé pour former la coquille (le *shell*) : une pâte constituée de pluronic à 20% en masse ou une pâte constituée de PEG à 10% en masse.

- Dans le cas du premier mélange, les propriétés thermosensibles du pluronic vont permettre la mise en seringue d'un multi-matériau. Tout d'abord, la pâte est versée dans une seringue de 10 mL (diamètre interne de 19,1 mm) puis placée dans un bain d'eau froide. En raison de la présence de pluronic, la diminution de la température diminue la viscosité de la pâte facilitant l'extraction des bulles d'air lors du mélange. Ensuite, un espaceur (cylindre de 8 mm de diamètre) préalablement graissé (Dow Corning® high vacuum grease) est inséré au centre de la seringue. Celle-ci contenant l'espaceur est placée cette fois dans un bain marie d'eau chaude (entre 50 et 60 °C) gélifiant la pâte et formant ainsi le *shell*. Après une dizaine de minutes, l'espaceur est délicatement retiré créant un espace vide. Ce nouveau volume vacant est comblé par une pâte composite (composition dans le chapitre 5) préalablement insérée dans une petite seringue de 3 ml. Il s'agit du coeur du multi-matériau, autrement appelé *core*

- Dans le cas du second mélange, les propriétés thermosensibles du PEG ne sont pas exploitables pour la mise en seringue d'un multi-matériaux. Toutefois, ce produit (20000 g.mol^{-1}) dispose d'une viscosité suffisamment élevée (cf. chapitre 5) pour permettre au matériau *core* de s'introduire directement dans le *shell* à l'aide de l'espaceur.

Ces processus de préparation sont résumés sur la figure 4.1.

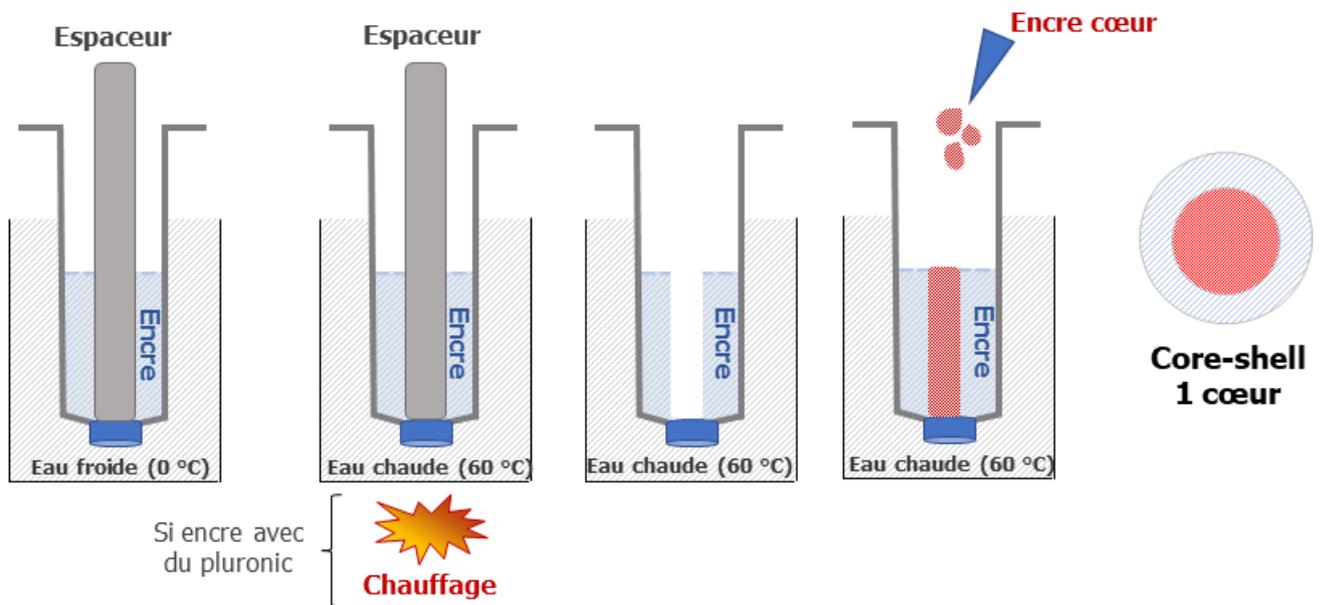


FIGURE 4.1 – Schéma récapitulant la mise en seringue des encres composites pour une impression coaxiale et s'inspirant de la thèse de Cai[15].

4.3 Paramètres d'impression

Les seringues de 10 mL proviennent de chez Nordson EFD et la buse utilisée pour l'impression de pièces core-shell est un cône en plastique de $410\ \mu\text{m}$ (Nordson, USA). L'imprimante utilisée est le même modèle que celui présent à MATEIS à savoir un robocaster (3D inks LLC, USA) équipé également de trois portes seringues. Le design de la pièce est dessiné en amont sur le logiciel RoboCAD via un G-code (codé par A3200 Motion Composer, Aerotech, UK). La vitesse d'impression est de $10\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, le chevauement est de 20 %, le pumping scalar est de 1,2 et le back of distance est réglé à 0,1. La température d'impression est aux alentours de $23\ \text{°C}$ et l'humidité dans la grande enceinte recouvrant l'imprimante affichée sur la figure 4.2 se trouve entre 65 et 95 %. Pour maintenir un taux d'humidité important, un diffuseur de vapeur d'eau est placé dans l'enceinte maintenue fermée pendant 1 h avant de lancer l'impression. La mise à zéro de la seringue s'effectue manuellement en abaissant le porte seringue jusqu'à ce que la buse touche la surface d'impression. Le porte seringue est alors élevé avec un pas de 0,1 mm jusqu'à atteindre une distance équivalente au diamètre de la buse ($410\ \mu\text{m}$) - $100\ \mu\text{m}$ pour que la pâte puisse s'étaler et s'accrocher correctement sur le plateau d'impression. Cette surface est une plaque en verre sur laquelle deux fines couche successives de PTFE en spray et de beurre sont déposées. Tout comme l'huile de coco utilisée à MATEIS, le beurre permet de faciliter le décollage des pièces de la plaque d'impression. Avant chaque impression, un design simple est réalisé pour permettre à la seringue d'amorcer correctement l'extrusion et de démarrer l'impression avec la rhéologie adéquate. Les designs testés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

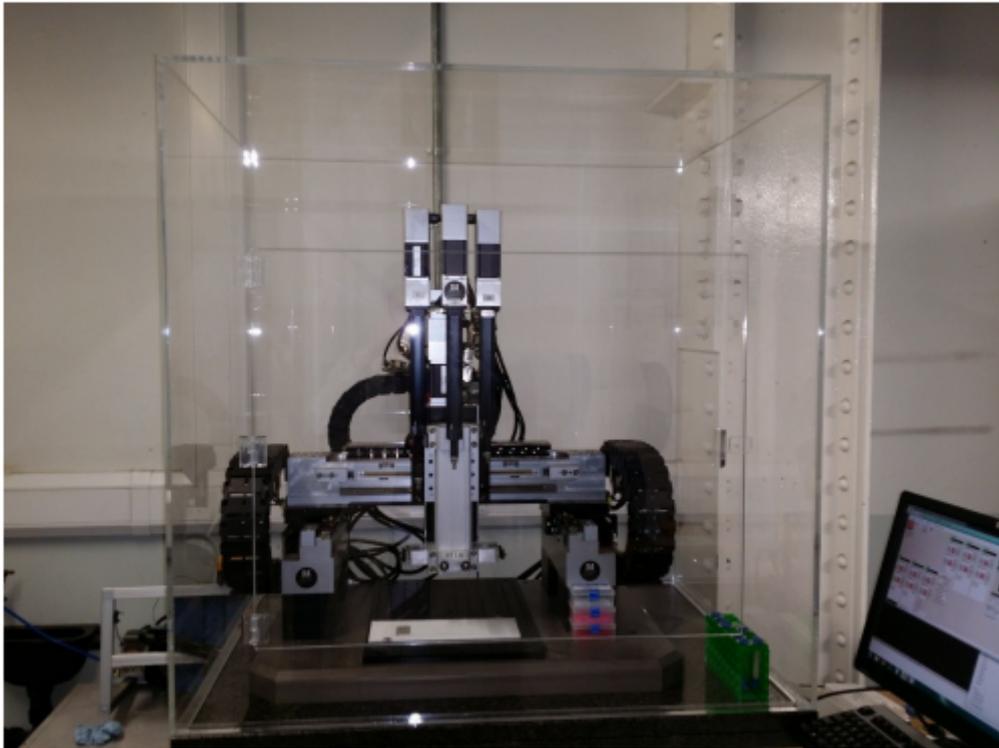


FIGURE 4.2 – Photographie du robocaster utilisé à l’Imperial College London prise par Ezra Feilden[16].

4.4 Étapes de post-traitements

4.4.1 Séchage

Les pièces venant d’être imprimées sont placées dans une étuve à environnement contrôlé (25°C et entre 60-70 % d’humidité). Cette étape se déroule pendant 24 h pour éviter l’apparition de fissures et sécher les pièces.

4.4.2 Pressage isostatique à froid

Afin de réduire la présence de défauts, dus notamment à l’empilement des couches, un pressage isostatique à froid (CIP, Stansted Fluid Powere LTD, UK) est réalisé pendant 10 min à 300 MPa. Les échantillons sont placés dans un gant dans lequel le vide est fait puis scellé. Cette étape est détaillée dans les travaux de Qiaosong Cai[15].

4.4.3 Déliantage et frittage

Pour l'étape de déliantage, un four sous air a été utilisé jusqu'à 500°C avec une rampe de température de 0,5°C par minute suivi d'un plateau de 2 h. L'étape de frittage s'effectue dans le même four que pour le déliantage. Après le plateau de 2 h de l'étape de déliantage, les échantillons subissent une rampe de température de 1 degré par minute jusqu'à 950 °C puis de 2 degrés par minute jusqu'à 1400 °C, sans plateau. Les échantillons sont par la suite refroidis jusqu'à température ambiante avec une rampe en température de 5 °C par minute. Ces étapes sont récapitulées dans la figure 4.3.

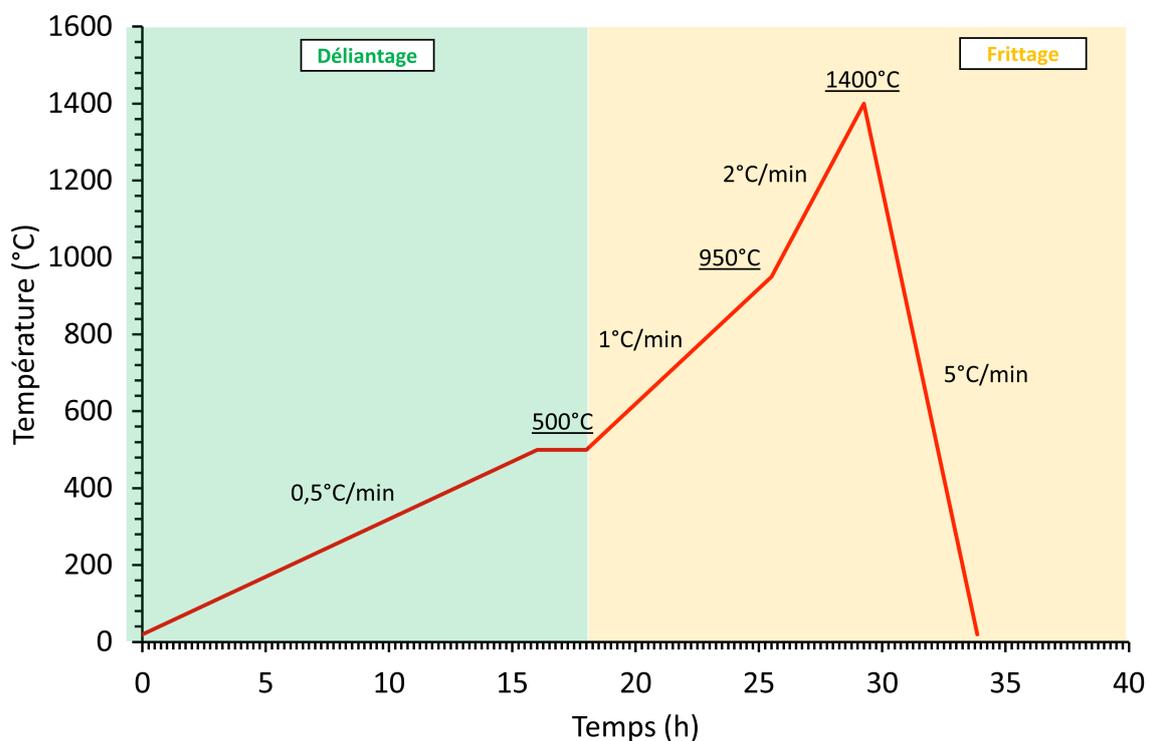


FIGURE 4.3 – Étapes de déliantage et de frittage des pièces à filaments core-shell réalisées au laboratoire CASC.

4.5 Pièces pour le projet ANR

Pour le projet ANR, il était nécessaire d'envoyer des pièces déliantées et non frittées (mais un peu consolidées) pour que l'effet du frittage micro-ondes soit observé le plus possible sur la microstructure des pièces. Les pièces ont donc d'abord été déliantées avec une rampe de 1 °C/min jusqu'à 500°C suivi d'un plateau de 2 h puis la même rampe jusqu'à 950°C et d'un plateau pendant 1 h. Pour le refroidissement une rampe de 5°C par

min est utilisé jusqu'à température ambiante. Ce cycle de déliantage est celui proposé par l'équipe encadrante du CASC pour la réalisation de pièces à filaments core-shell. Il diffère donc de celui exercé à MATEIS dans le chapitre précédent.

4.5.1 Design des pièces

Deux designs de pièces ont été sélectionnés : des barrettes avec comme dimensions 36 mm en longueur, 5 mm en largeur et 4,92 mm en hauteur ainsi que des tubes creux ayant un diamètre de 2 cm, une hauteur de 6.56 mm et une épaisseur de 1,2 mm.

4.6 Propriétés rhéologiques

Au laboratoire CASC, un rhéomètre Discovery HR-1 hybrid (TA instrument, UK) est utilisé avec une géométrie plan-plan de 8 mm. Le GAP est également de 900 μm .



FIGURE 4.4 – Rhéomètre utilisé au laboratoire du CASC

Les tests rhéologiques réalisés au CASC sont similaires de ceux réalisés à MATEIS et ont été expliqués dans le chapitre précédent.

Références

- [1] Tristan GARNAULT. « Frittage par micro-ondes de céramiques mises en forme par impression 3D. » Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2020.
- [2] Christian THIERY. « Tomographie à rayons X ». fr. In : *Techniques d'analyse* (août 2015).
- [3] Malvern Instruments LIMITED. *A Basic Introduction to Rheology*. Whitepaper. 2016.
- [4] Laura DEL-MAZO-BARBARA et Maria-Pau GINEBRA. « Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing : A review ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 41.16 (déc. 2021), p. 18-33.
- [5] Tianhong (Terri) CHEN. *Rheological Techniques for Yield Stress Analysis*. Rapp. tech. TA Instrument.
- [6] Amin M'BARKI. « 3D Printed boehmite based objects ». en. In : (), p. 126.
- [7] Thomas G MEZGER. *Rheologie appliquée : a la decouverte de la rheologie avec Joe Flow*. French. OCLC : 994005157. 2017.
- [8] Lucie TABARD. « Elaboration de céramiques architecturées pour le stockage d'énergie thermique ». fr. In : (2020), p. 198.
- [9] Anze SHUI et al. « Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 22.3 (mar. 2002), p. 311-316.
- [10] Chuang GAO et al. « 3D bioprinting for fabricating artificial skin tissue ». en. In : *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* 208 (déc. 2021), p. 112041.
- [11] P. G. CHARALAMBIDES et al. « A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces ». en. In : *Journal of Applied Mechanics* 56.1 (mar. 1989), p. 77-82.
- [12] François HILD. « De la rupture des matériaux à comportement fragile ». en. In : (), p. 177.
- [13] G. de WITH. « Note on the use of the diametral compression test for the strength measurement of ceramics ». en. In : *Journal of Materials Science Letters* 3.11 (nov. 1984), p. 1000-1002.
- [14] Roger MORRELL. « Fractography and Fracture Toughness Measurement ». en. In : *Key Engineering Materials* 409 (mar. 2009), p. 17-27.

- [15] Qiaosong CAI. « Robocasting of Complex Structural Ceramics ». en. Thèse de doct., p. 228.
- [16] Ezra FEILDEN. « Additive Manufacturing of Ceramics and Ceramic Composites via Robocasting ». en. Thèse de doct. 2017.

Troisième partie

Résultats et Discussions

5

Imprimabilité des pâtes céramiques

5.1 Formulations de pâtes céramiques pour le robocasting

Les formulations des pâtes céramiques réalisées pendant cette thèse sont à base d'alumine et/ou de zircone. Afin d'obtenir des propriétés rhéologiques adéquates à l'extrusion de matière et dans le but de pouvoir les moduler, des additifs (liants, dispersants, plastifiants) sont utilisés. Le comportement rhéologique de certaines formulations de ces travaux de thèse sera étudié afin de mettre en relation les propriétés rhéologiques d'une formulation avant/pendant et après extrusion avec les propriétés finales (mécaniques) des pièces réalisées par robocasting.

5.1.1 Optimisations de l'homogénéité des formulations

L'optimisation des formulations concerne dans un premier temps le protocole de mélange des différents composants. En effet, en modifiant l'ordre d'ajout de chaque élément, les étapes de mélange nécessaires pour obtenir une bonne homogénéité ainsi qu'une bonne dispersion des particules de céramiques ont pu être réduites. Les travaux préliminaires d'Hélène Caille (*Étudiante qui a réalisé son projet de fin d'études au sein du laboratoire de MATEIS en 2018*), ont montré la présence d'agglomérats lors des formulations des pâtes en ajoutant simultanément la poudre d'alumine et/ou zircone, la solution de PEG (plastifiant), la poudre de pluronic (liant) et le dispersant pour ensuite être mélangés.

Une préparation à basse température en amont (24h) de la solution contenant le liant pluronic avant le mélange de tous les autres composants a permis de résoudre les problèmes d'agglomérations. En effet, la solution de pluronic nécessite d'une part d'être préparée à température froide (entre 0 et 4°C) et d'autre part d'être agitée tout au long de la préparation. Ces conditions sont nécessaires pour minimiser l'apparition de micelles en grande quantité et provoquer des agglomérats difficilement mélangeables. Ainsi, un ordre précis d'ajout de chaque composant de la formulation a été établi :

- La solution du liant (pluronic ou PEG) est ajoutée dans un pot en PP puis insérée dans le SpeedMixer.
- Le dispersant est ensuite ajouté et mélangé manuellement pour être dispersé au mieux dans la solution du gélifiant.
- Si nécessaire, le plastifiant est ensuite ajouté.
- Les billes de broyage sont incorporées au mélange avec un ratio de 1 :1 par rapport à la quantité finale de poudre céramique.
- La moitié de la masse totale de la poudre céramique est ajoutée.
- Une première étape de mélange au speedmixer est effectuée à 1500 rpm pendant 2min suivie d'une étape de refroidissement pendant 1min au congélateur.
- Enfin, la quantité finale de poudre céramique est ajoutée au mélange suivi d'une autre étape de mélange avec le speedmixer à 1500 rpm.
- Trois étapes supplémentaires de speedmixer à 1850 rpm sont nécessaires pour obtenir un mélange homogène, d'aspect brillant et sans agglomérat de poudre céramique.

Ces différentes étapes sont schématisées dans le paragraphe 3.5.4. Une étape de mélange est nécessaire avant de réaliser l'impression pour s'assurer d'une bonne homogénéité dans l'ensemble de la seringue et s'affranchir ainsi de potentielles bulles d'air. Cette étape de mélange peut être réalisée par centrifugation avec un cycle de 10 minutes à 4000 rpm. Cependant, il a été montré que la centrifugation engendre la remontée de toutes les bulles d'air au niveau de la partie supérieure de la seringue comme illustrée sur la figure suivante 5.1.

On observe sur la figure 5.1 la présence de bulles d'air au niveau de la partie supérieure de la seringue. Il faut alors noter que l'impression de pièce s'effectue uniquement avec la matière de la moitié inférieure de la seringue afin de générer le moins de défauts possible.

Pour rappel, le laboratoire MATEIS s'est récemment équipé d'un système de remplissage de seringues qui limite l'apparition de bulles lors du transfert du pot vers la seringue. Ce système n'était pas encore disponible au moment de ces manipulations et toutes les

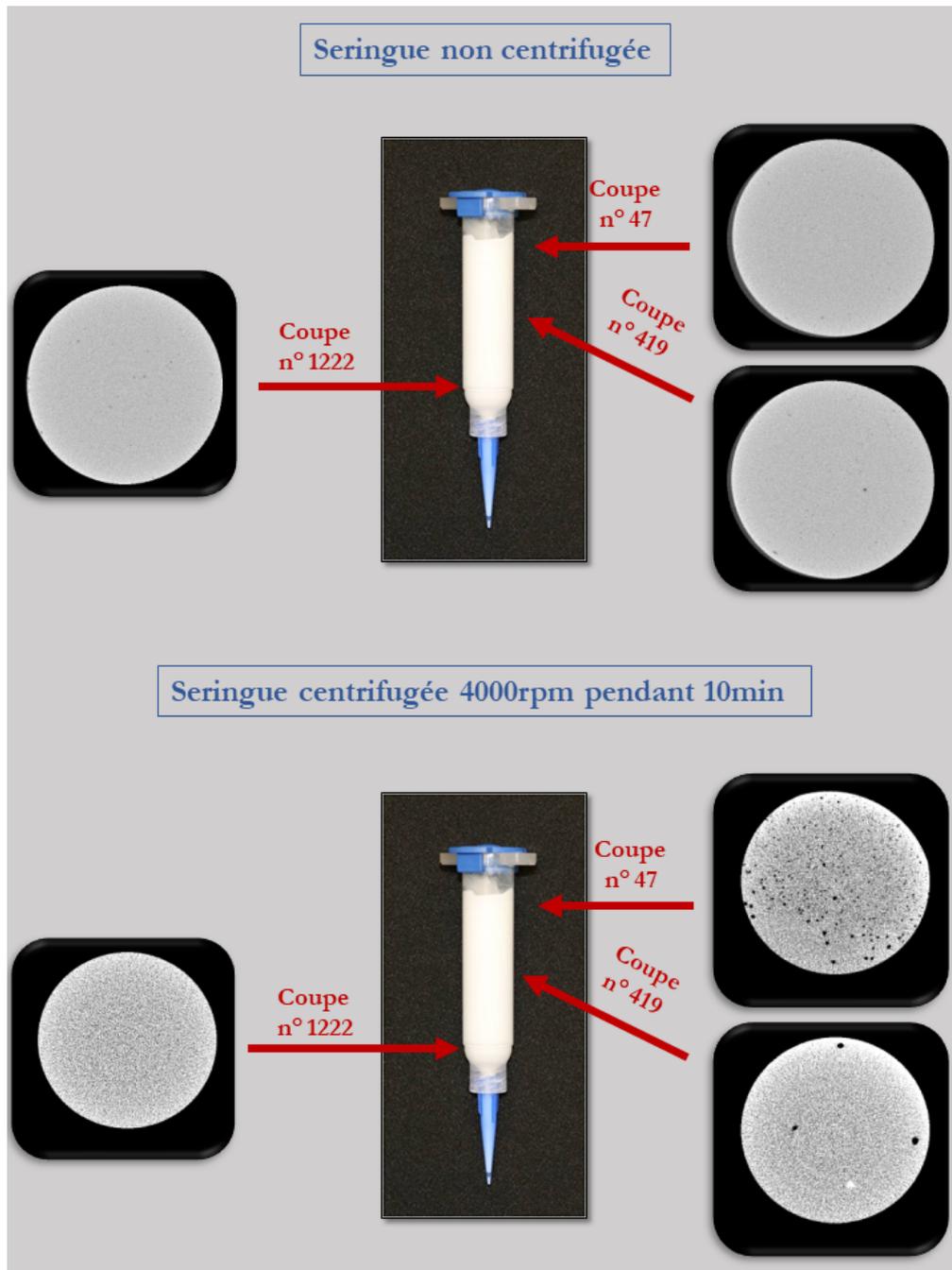


FIGURE 5.1 – Images réalisées par tomographie de deux seringues contenant une pâte céramique, la première n'a pas subi de centrifugation et la seconde centrifugée pendant 10 min à une vitesse de 4000 rpm.

pièces présentées ici seront donc imprimées avec la procédure décrite précédemment.

5.1.2 Formulation des pâtes Al_2O_3

Les compositions des pâtes d'alumine formulées pendant la thèse sont récapitulées dans le tableau 5.1.

Nom pâte	%volumique céramique	Liant	%massique liant	%massique dispersant
ADP 38/0.75/20	38	Pluronic	20	0.75
ADP 38/0.87/20	38	Pluronic	20	0.87
ADP 42/0.7/20	42	Pluronic	20	0.7
ADP 42/0.9/20	42	Pluronic	20	0.9
ADP 44/0.9/20	44	Pluronic	20	0.75
ADA 38/0.75/1	38	Alginate medium viscosity	1	0.75
ADA 38/0.75/1.5	38	Alginate medium viscosity	1.5	0.75
ADPEG 38/0.75/10	38	PEG (20'000 MM)	10	0.75
ADPEG 38/0.75/20	38	PEG (20'000 MM)	20	0.75

TABLEAU 5.1 – Formulations des encres d'alumine réalisées pendant cette thèse.

La réalisation de ces différentes formulations a deux objectifs. Le premier est d'augmenter le pourcentage volumique de matière sèche (ici l'alumine) afin d'obtenir les meilleures densités relatives et réduire les effets de retrait des pièces finales. Le second objectif est d'identifier un liant capable à la fois de conserver des propriétés rhéologiques adéquates pour garantir une bonne imprimabilité et dont la fraction massique ajoutée dans le mélange reste plus faible que celle identifiée dans la littérature (< 20 à 25 %massique). La formulation encadrée en rouge n'a pas été extrudable. Il semblerait donc que le taux de matière sèche maximale que l'on puisse utiliser dans cette étude est de 42 % volumique. Ceci est cohérent avec une augmentation très forte de la viscosité de suspensions contenant des particules rigides, aux alentours de 45 % volumique, discutée dans l'état de l'art.

5.1.3 Formulation des pâtes ZrO_2

Les formulations de zircone réalisées pendant la thèse sont récapitulées dans le tableau suivant 5.2.

Par manque de temps, les formulations du tableau 5.2 n'ont pas été caractérisées entièrement par rhéologie ni en termes de propriétés mécaniques. Cependant, certaines pièces imprimées dans le cadre du projet ANR CERAPIDE ont été analysées et frittées par chauffage micro-ondes. Quelques résultats provenant de la thèse de Tristan Garnault[1] seront ajoutés au chapitre 6. De plus, la formulation ZDP avec 44% volumique de zircone

Nom pâte	%volumique céramique	Liant	%massique liant	%massique dispersant
ZDP 38/0.5/20	38	Pluronic	20	0.5
ZDP 40/0.5/20	40	Pluronic	20	0.5
ZDP 42/0.5/20	42	Pluronic	20	0.5
ZDP 44/0.5/20	44	Pluronic	20	0.5

TABLEAU 5.2 – Formulations des encres de zircone réalisées pendant cette thèse.

n'a pas été 'extrudable' tout comme la formulation d'alumine du précédent tableau.

5.1.4 Formulation des pâtes composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Pour le frittage par chauffage micro-ondes de pièces multi-matériaux, des formulations composites ont été réalisées au sein des laboratoires MATEIS et CASC. Les formulations de MATEIS ont servi à élaborer des pièces composites destinées au frittage par chauffage micro-ondes tandis que les formulations du CASC (contenant le dispersant Dolapix CA) et récapitulées dans le tableau 5.3 ont permis la réalisation de filaments core-shell. Dans le but de limiter l'apparition de fissures, il a été convenu de réaliser des formulations composites alumine-zircone. En effet, un empilement de couches purement d'alumine et de zircone entraînerait des concentrations de contraintes trop importantes qui favoriseraient la création de fissures lors des étapes de frittage et de refroidissement[2].

Nom de la pâte composite	% volumique de céramique	Liant	% massique de liant	% massique du dispersant
A40/Z60_38_20	38	Pluronic	20	0.80
A60/Z40_38_20	38	Pluronic	20	0.80
A40/Z60_38_10 Peg	38	Peg	10	0.80
A60/Z40_35_20	35	Pluronic	20	0.80

TABLEAU 5.3 – Formulations des pâtes composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ réalisées au laboratoire CASC.

5.2 Paramètres rhéologiques des pâtes Al_2O_3 et composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

5.2.1 Conditionnement des pâtes

Le comportement rhéologique des pâtes céramiques (matériaux thixotropes) est très dépendant de leur histoire mécanique (des contraintes déjà subies). De ce fait, il est important de spécifier précisément dans quelles conditions sont réalisés les tests rhéologiques notamment la façon dont est prélevé l'échantillon avant la réalisation du test.

Ce comportement est illustré dans la figure 5.2 à l'aide de deux résultats de tests oscillatoires de balayages en amplitudes effectués sur une première pâte extrudée à travers une seringue et une seconde prélevée dans un pot à l'aide d'une spatule.

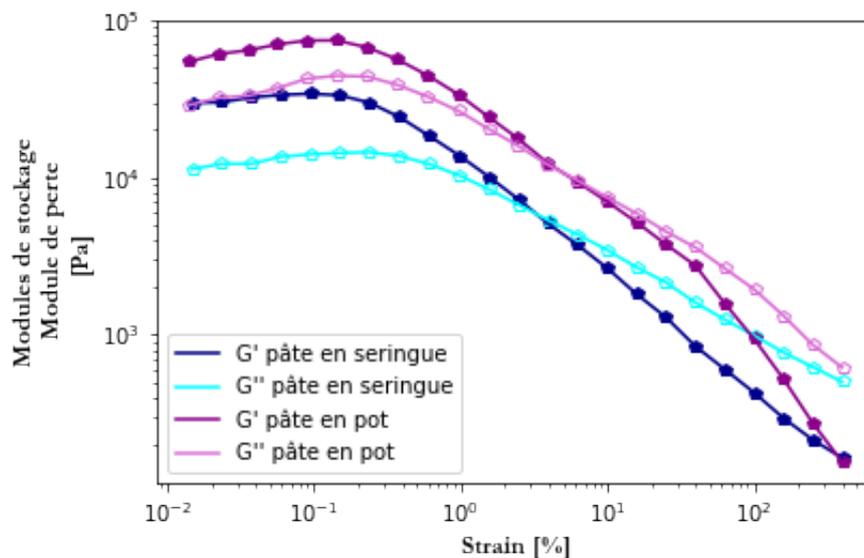


FIGURE 5.2 – Réalisation d'un test de balayage en amplitude (0,01 à 300%) d'une pâte ADP 38/0.75/20 en sortie de seringue et d'une autre juste prélevée dans un pot effectué à 21 °C, 10 rad.s⁻¹ et un gap de 0,05 mm.

On observe un module de stockage plus élevé lorsque la pâte est prélevée dans un pot comparé à une pâte extrudée à travers une seringue. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que la pâte est déstructurée lorsqu'elle subit les contraintes de cisaillement de sortie de seringue et possède donc une rigidité moins importante. On remarque également que le *flow point* ou croisement des modules G' et G'' intervient à plus basse déformation pour la pâte extrudée. Ainsi, on passe plus rapidement vers un état *'liquid-like'*.

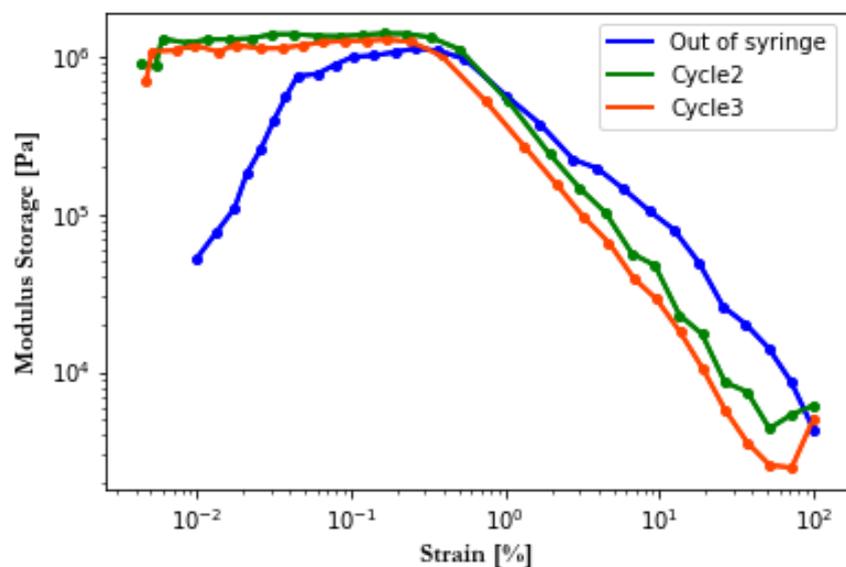


FIGURE 5.3 – Réalisation de deux tests de balayages en amplitudes avec $\omega = 10\text{rad/s}$, une température de $21\text{ }^\circ\text{C}$ et une géométrie cône-plan de 25 mm sur une pâte composite A60/Z40_38_20 formulée à MATEIS.

On observe également ce résultat avec une encre composite. La courbe en bleu de la figure 5.3 montre que lorsque la pâte est extrudée, elle subit de fortes contraintes de cisaillement. Sa rigidité aux alentours de $4 \cdot 10^4\text{ Pa}$ augmente de nouveau jusqu'à atteindre $9 \cdot 10^5\text{ Pa}$ à partir de déformations égales à $0,1\%$. Les deux tests suivants montrent des rigidités similaires montrant qu'une déformation allant jusqu'à 200% n'est pas suffisante pour déstructurer la pâte. De ce fait, il sera important de réaliser des tests rhéologiques sur des pâtes ayant subi le moins de déformation auparavant pour caractériser les valeurs viscoélastiques des encres avant impression. Il sera alors convenu de réaliser ces tests sur des pâtes stockées dans des pots et non dans des seringues. Ces résultats sont importants puisqu'ils permettent de mettre en garde l'utilisateur sur la procédure à suivre avant d'étudier la rhéologie des pâtes. Il semblerait que le prélèvement à l'aide d'une spatule n'atteigne pas des valeurs de contraintes de cisaillement aussi élevées et donc ne *casserait* pas la structure de la pâte. En revanche, si l'on souhaite étudier le comportement viscoélastique des pâtes au moment de l'extrusion ou après, il est alors pertinent de réaliser un *pré shear* ou un cisaillement simulant l'extrusion de la pâte en amont.

D'après la littérature présentée dans le chapitre 2, et notamment l'équation [3], il est possible d'estimer les vitesses de déformation (ou vitesses de cisaillement) maximales subies par une pâte en sortie de seringue. Cette équation peut s'utiliser en présence de buse cylindrique, or dans notre cas, nous avons une buse de forme conique. C'est pourquoi, la vitesse de déformation retenue, ici 60 s^{-1} est seulement une estimation. Ceci est illustré

sur la figure 5.4, où nous représentons la vitesse de déformation en fonction de la vitesse d'impression sélectionnée et du diamètre de la buse utilisée.

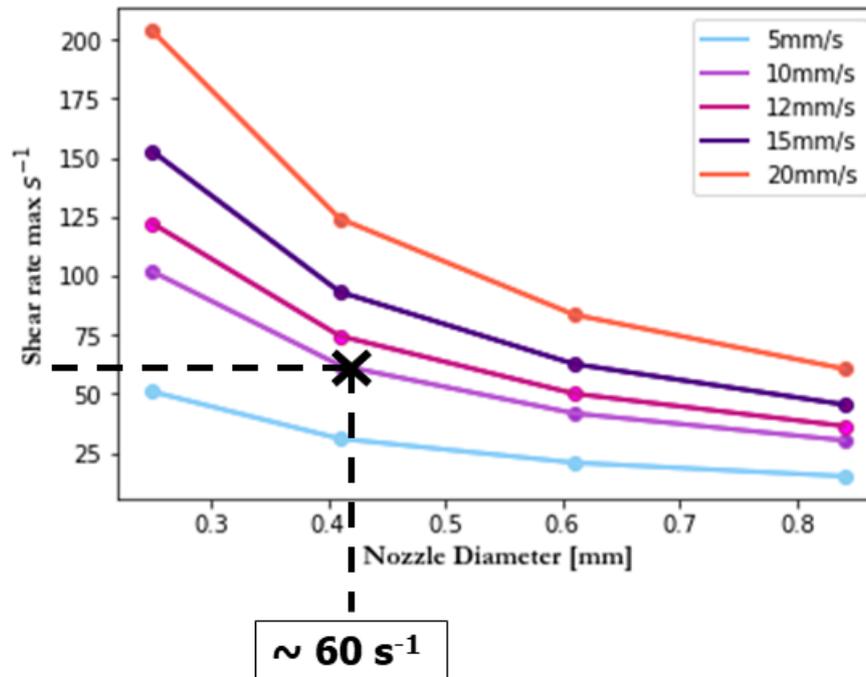


FIGURE 5.4 – Estimation à l'aide de l'équation [3] des vitesses de déformations ressenties par la pâte selon les paramètres d'impressions comme la vitesse d'impression et le diamètre de la buse utilisée.

On peut estimer que d'après les conditions expérimentales utilisées pendant cette thèse (vitesse d'impression de 10 mm/s et buse de 0.410 μm) la vitesse de déformation maximale est aux alentours de 60 s^{-1} .

Les pâtes sont des systèmes complexes, composés de particules en suspensions et d'additifs. De ce fait, elles peuvent être sensibles aux effets de vieillissement ou de sédimentation. De plus, elles risquent de sécher très rapidement lors des tests s'ils ne sont pas réalisés dans une atmosphère humide comme lors des étapes d'impression. Ceci est illustré sur la figure 5.5, correspondant à un essai initial où l'humidité n'était pas contrôlée : on observe une augmentation régulière des modules, notamment de stockage de $9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ jusqu'à $4 \cdot 10^4$ durant les 1000 secondes du test. Ce phénomène démontre d'une part, la nécessité d'éviter l'assèchement de la pâte entre les géométries du rhéomètre lors du test et d'autre part la difficulté de travailler avec des dispersions chargées comme les pâtes céramiques.

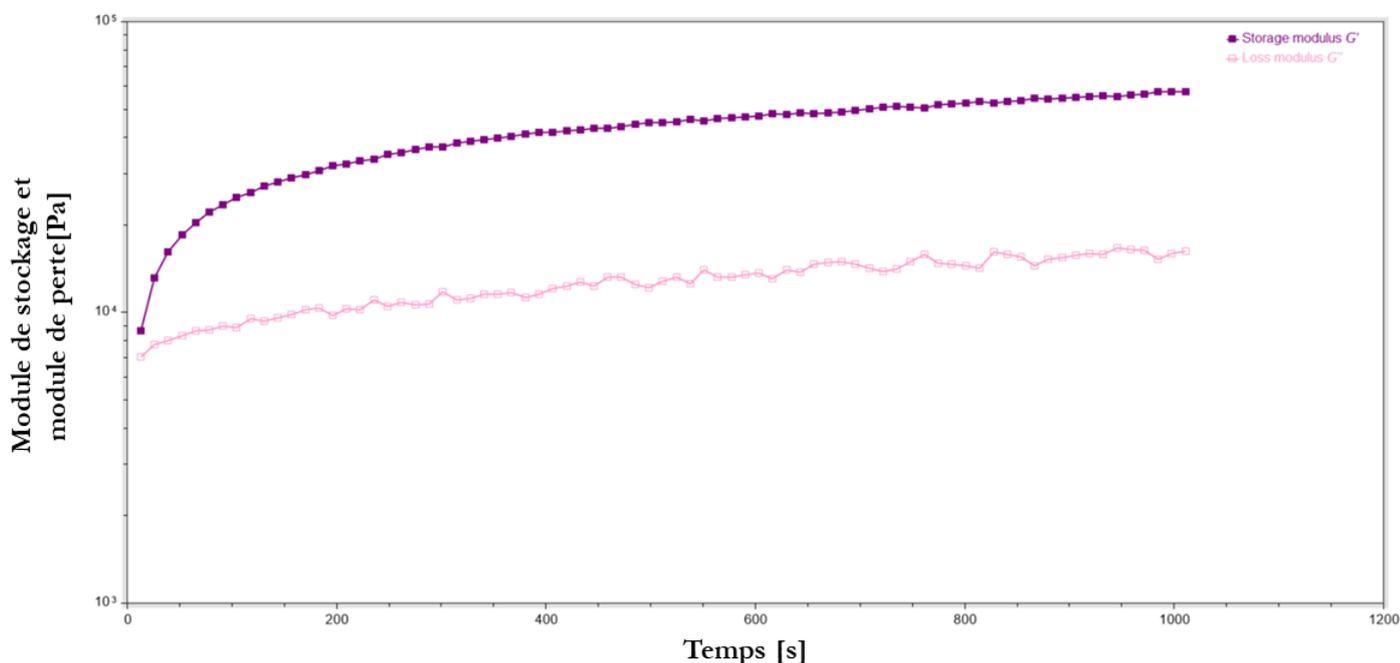


FIGURE 5.5 – Évolution des modules de stockages et de pertes d'une pâte ADP 38/0.75/20 en fonction du temps à 21 °C, à 1 rad/s suite à un cisaillement d'une valeur de 3 s^{-1} pendant 10 secondes.

Ainsi, il sera nécessaire de conserver au maximum l'humidité en ajoutant une source d'eau aux alentours de la pâte (trappe à humidité).

5.2.2 Comportement rhéologique des liants

Les pâtes céramiques destinées à l'impression DIW sont historiquement constituées d'un gel pluronic. D'après la littérature, le pourcentage massique idéal de pluronic dans l'eau est aux alentours de 20 % massique[3]. Les propriétés viscoélastiques à température ambiante d'une telle solution de pluronic dans l'eau sont illustrées sur la figure 5.6.

On observe bien le passage d'un état *solid like* à un état *liquid like* vers 5% de déformation. Une des caractéristiques des gélifiants utilisés pour la réalisation d'encre céramiques est l'apparition de ce "point de gel" aussi appelé *flow point* correspondant au croisement de G' et G'' . À partir de ce point et à température ambiante le gélifiant devient plus liquide, la structure tri-dimensionnel du gel est modifiée suite au réarrangement de ses

chaînes macromoléculaires. La valeur du module de stockage de cette solution à 21 °C, non chargée en particule de céramique est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^3$ Pa.

Concernant les études rhéologiques réalisées sur les solutions de PEG et d'alginate, le rhéomètre utilisé n'est pas en mesure d'identifier le comportement rhéologique de ces solutions, car leurs viscosités sont très faibles lorsqu'ils ne sont pas en présence de particules de céramiques.

Cependant, la figure 5.7 illustre la différence entre une solution de PEG à 10% et une autre à 20% massique sur les propriétés viscoélastiques des pâtes. En effet, la formulation contenant 20% tout comme les formulations avec du pluronic, affiche un module de stockage plutôt élevé ($> 10^6$ Pa). La formulation avec 10% affiche un module de stockage tout à fait convenable selon la littérature malgré le fait qu'il y ait deux fois moins de liant dans cette formulation. Dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques des pièces denses et donc de réduire les éventuels défauts issus des étapes de post-traitements, cette formulation a été sélectionnée pour la suite des études.

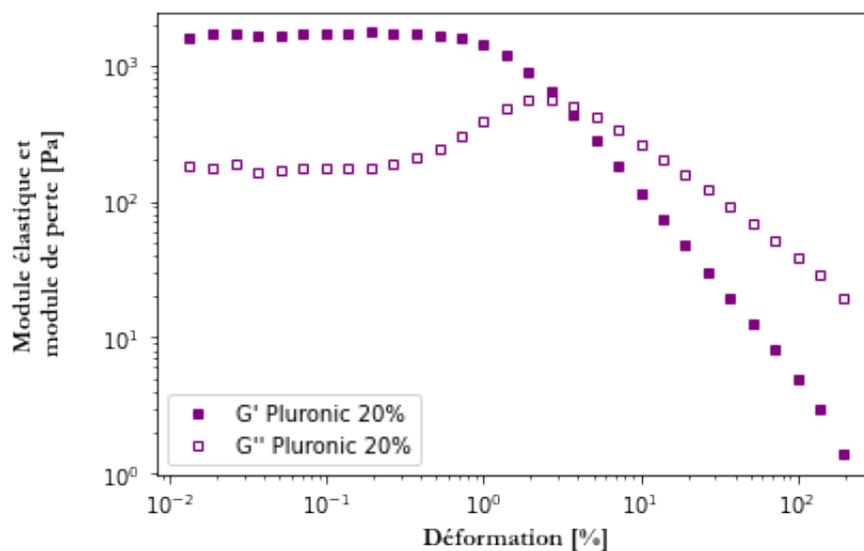


FIGURE 5.6 – Balayage en amplitude d'une solution de Pluronic F-127 de 20% massique. Modules de stockage (G') et de perte (G'') étudiés à 21 °C à $\omega = 10$ rad/s.

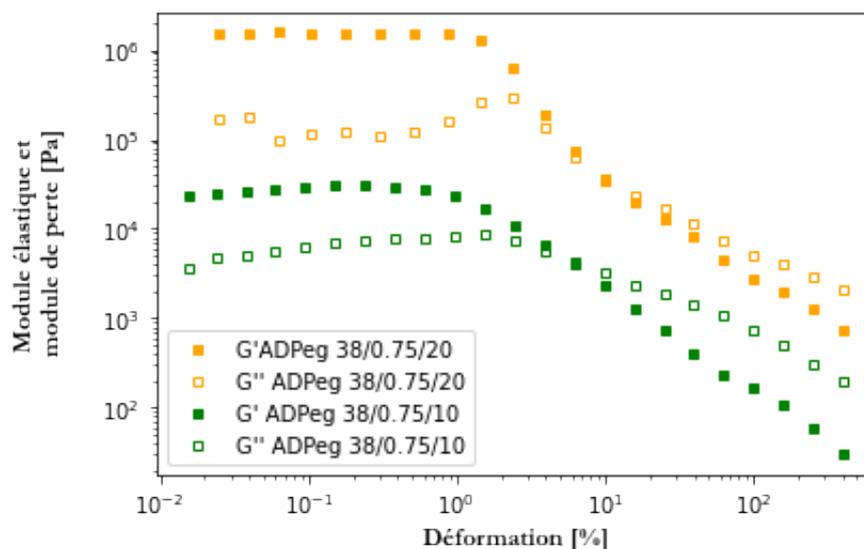


FIGURE 5.7 – Modules de stockages et de pertes de deux pâtes ADP 38 formulées avec une solution de PEG à 20% massique et une autre à 10% massique. Tests réalisés en balayages en amplitude ($\omega = 10$ rad/s , 21 °C et géométrie cône-plan de 25 mm)

5.2.3 Propriétés viscoélastiques

Dans un premier temps, les formulations d'intérêts doivent être sélectionnées en fonction de leurs propriétés viscoélastiques (module de stockage G'_{eq} en fonction de la littérature). Pour réaliser cette étude, un balayage en amplitude avec $\omega = 10$ rad/s et à 21 °C est réalisé sur les encres en alumine présentées dans le tableau 5.1. Les pâtes formulées avec de l'alginate montre des valeurs de G'_{eq} trop faibles (de l'ordre de 1.10^3). Des optimisations de quantité de liant (ici l'alginate) aurait été nécessaire. De plus, la pâte contenant du PEG montre qu'avec seulement 10% massique en quantité de liant, la pâte montre un comportement similaire à la pâte ADP 38/0.75/20. C'est pourquoi cette nouvelle formulation contenant deux fois moins de liant sera étudiée avec intérêt. On remarque également que lorsque le dispersant n'est pas optimisé (formulations ADP 38/0.87/20, ADP 42/0.7/20) la valeur du module de stockage augmente rapidement. D'après la littérature, pour des pâtes en alumine, G'_{eq} est généralement compris entre 1.10^4 et 1.10^5 [4][5][6][7]. C'est pourquoi, cette zone d'intérêt illustrée sur la figure 5.8 isole trois pâtes qui seront par la suite étudiées de manière plus approfondie dans les sections suivantes.

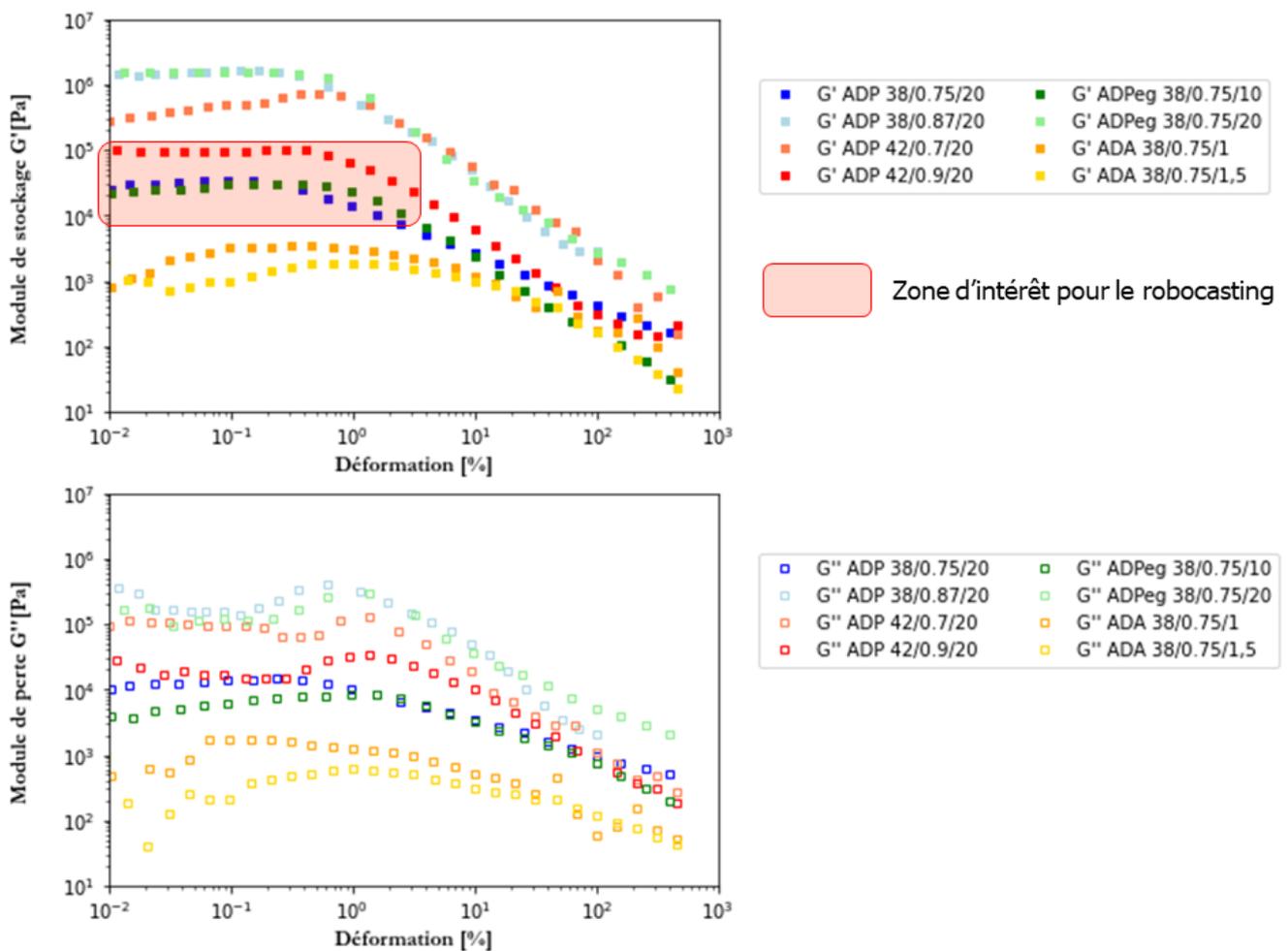


FIGURE 5.8 – Balayages en amplitudes réalisés à 21°C avec $\omega = 10 \text{ rad/s}$ et une géométrie cône-plan de 25 mm de différentes pâtes Al_2O_3 .

5.2.3.1 Domaines linéaires (LVER)

L'identification des domaines linéaires de différentes encres a permis de mettre en évidence différents comportements viscoélastiques. En effet, dans la figure 5.9 on observe trois domaines linéaires plus ou moins étendus en fonction des formulations. La pâte ADP 42/0.9/20 présente un grand domaine linéaire par rapport à la pâte ADP 38/0.75/20, ce qui est en corrélation avec sa rigidité, elle-même liée au taux de matière sèche utilisée. Cette pâte dispose d'un module de stockage d'environ $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ à faible déformation. La pâte ADP 38/0.75/20 affiche un module de stockage de $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Cette différence s'explique par le pourcentage volumique de céramique plus faible, ici 38%. La pâte formulée avec la solution de PEG à 10% massique montre un domaine linéaire aussi grand que la pâte ADP 42/0.9/20 mais moins linéaire. Il est probable que cette pâte, même prélevée à l'aide d'une spatule dans un pot, ait gardé en 'mémoire' ce prélèvement et ait subi des

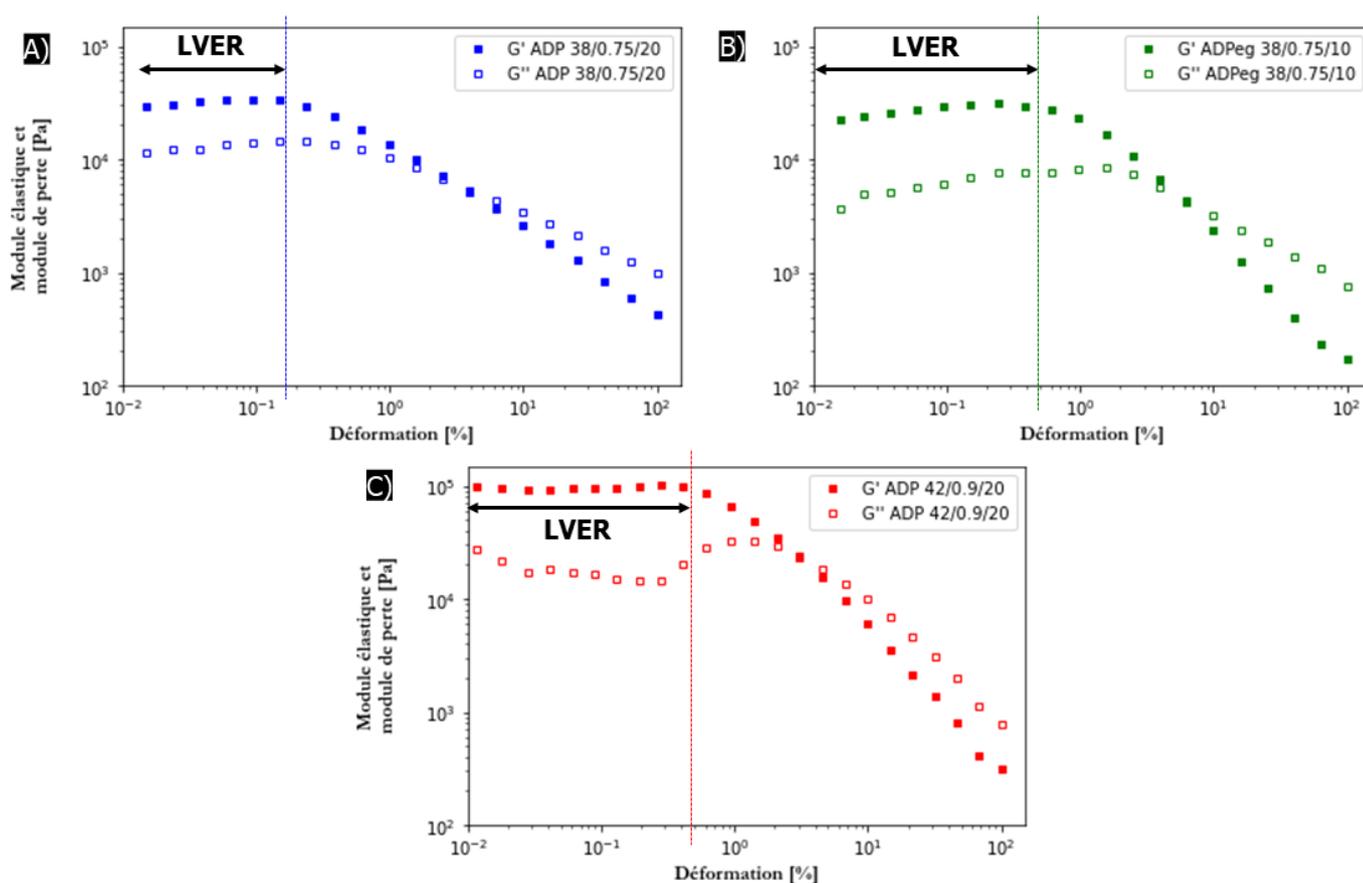


FIGURE 5.9 – Identifications des domaines linéaires de trois pâtes lors de tests de balayage en amplitudes ($\omega = 10$ rad/s et $T^\circ = 21^\circ\text{C}$) A) ADP 38/0.75/20 B) ADPeg 38/0.75/10 C) ADP 42/0.9/20. Tests de balayages en amplitude réalisés à 21°C , $\omega = 10$ rad/s et avec une géométrie cône-plan de 25 mm

contraintes affectant sa structure. Il est aussi probable que cette pâte sèche un peu plus rapidement que les formulations contenant du pluronic.

Les trois pâtes affichent cependant une valeur de $G' > G''$ dans les domaines linéaires ce qui confirme leur état structurel *solid-like* au repos (dans la seringue) avant impression. D'après la littérature[4], une encre imprimable permettant d'obtenir une bonne fidélité de forme après l'extrusion, doit avoir un module de stockage (G'_{eq}) compris entre 1KPa et 10000 KPa. Toutes les encres présentées dans la figure 5.9 respectent cette condition.

Les domaines linéaires des encres composites réalisées au sein du laboratoire CASC ont été analysées avec un autre rhéomètre présenté dans la partie 4.6 du chapitre 4 matériels et méthodes.

Tout d'abord, les domaines linéaires sont moins facilement identifiés sur les figures 5.10, car l'amplitude de déformation la plus basse accessible est supérieure à 0,01%. Il aurait

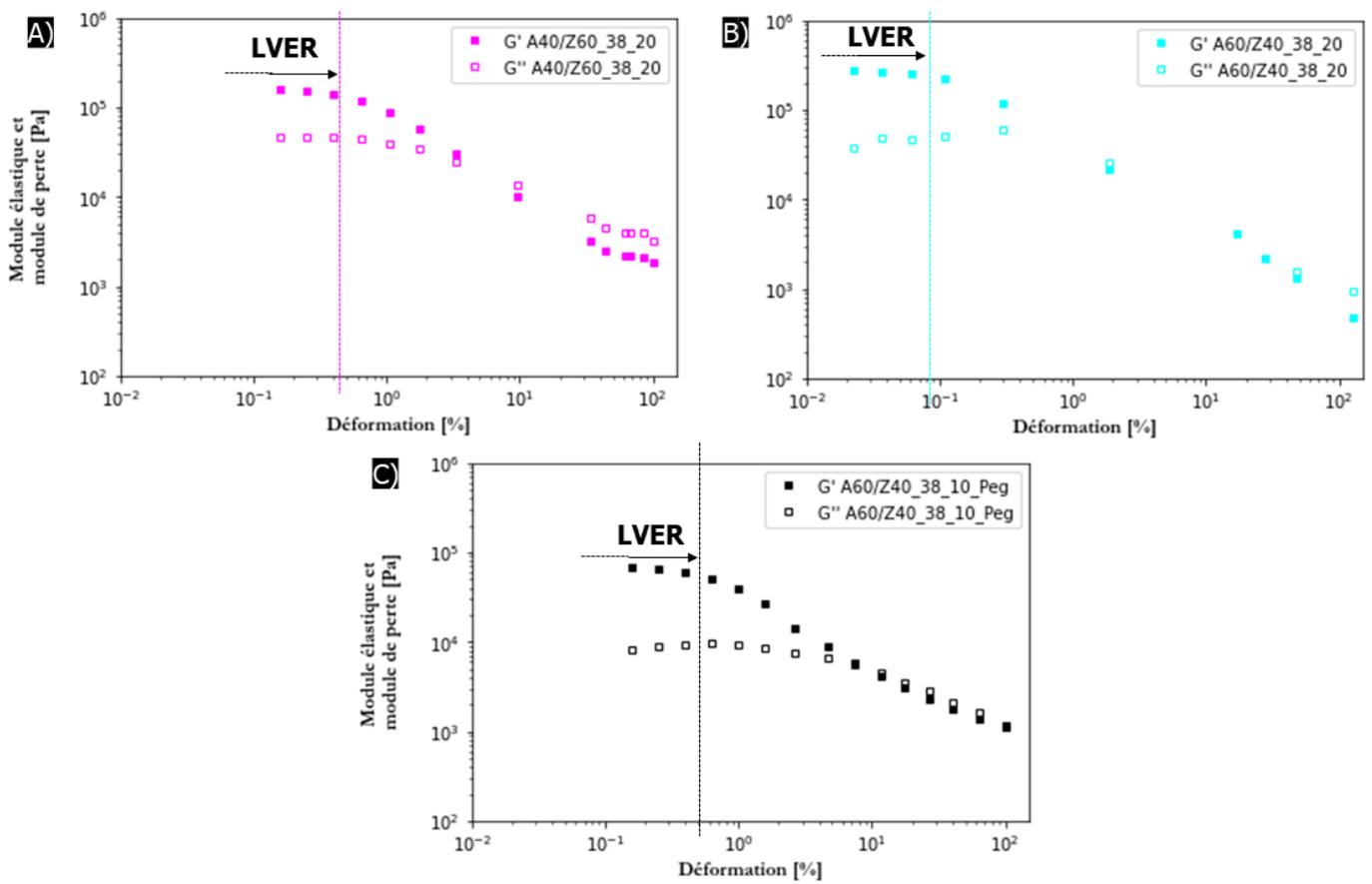


FIGURE 5.10 – Identifications des domaines linéaires de trois pâtes lors de tests de balayage en amplitudes (fréquence = 1 Hz et $T^\circ = 21^\circ\text{C}$) A) A40/Z60_38_20 B) A60/Z40_38_20 C) A60/Z40_38_20_Peg. Tests de balayages en amplitude (0,1 à 200 %) réalisés à 21°C avec une fréquence de 1 Hz et avec une géométrie plan-plan de 8 mm.

été nécessaire de déformer à plus petite déformation. On distingue cependant une zone où les modules sont sensiblement constants, puis une diminution correspondant à la fin du LVER. Les modules de stockage sont pratiquement similaires pour les deux formulations contenant du pluronic (G'_{eq} A40/Z60_38_20 de $2 \cdot 10^5$ et G'_{eq} de A60/Z40_38_20 de $3 \cdot 10^5$). La formulation composite formulée avec du PEG comme liant présente une rigidité moins élevée $8 \cdot 10^4$. Tout de même, les trois formulations proposées sont concordantes à celles utilisées par Cai (de l'ordre de $2,5 \cdot 10^4$ et permettent de justifier leur utilisation pour une application d'impression coaxiale. En effet, les travaux de Cai[8] montre que pour la bonne réalisation de filaments core-shell, il est nécessaire d'avoir une rigidité assez haute pour conserver la fidélité de forme du filament pendant l'extrusion et garantir un aspect sphérique du cœur.

5.2.3.2 Étude de la structure viscoélastique

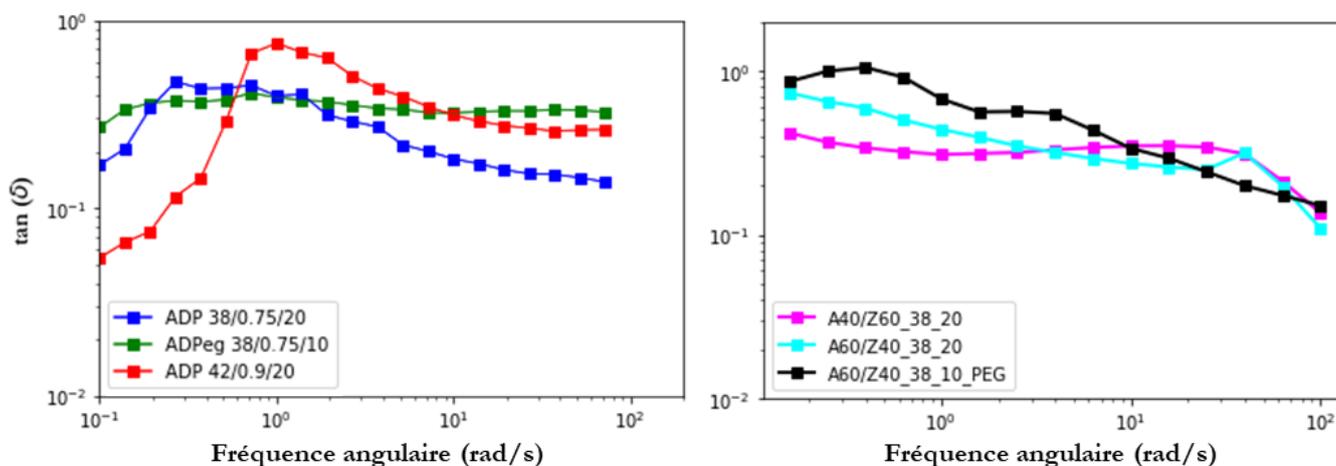


FIGURE 5.11 – Étude du comportement viscoélastique des pâtes réalisées à MATEIS et au CASC ($\tan \delta$ en fonction de la fréquence angulaire ω à 21 °C et avec une géométrie cône-plan de 25 mm).

La figure 5.11 confirme bien le comportement *solid-like* pour toutes les pâtes au repos ou aux faibles vitesses de cisaillement, car $\tan \delta < 1$. Cette observation nous permet d'affirmer que les pâtes peuvent être assimilées à un réseau tri-dimensionnel contenant plusieurs additifs et des particules de céramiques ou appelées par abus de langage *encre gélifiée*.

5.2.4 Comportement d'écoulement (viscosités)

Pour avoir la capacité d'être extrudées à travers une fine seringue, les pâtes doivent pouvoir se fluidifier pendant l'extrusion. Cela se caractérise par une diminution de la viscosité lorsque la vitesse de cisaillement augmente.

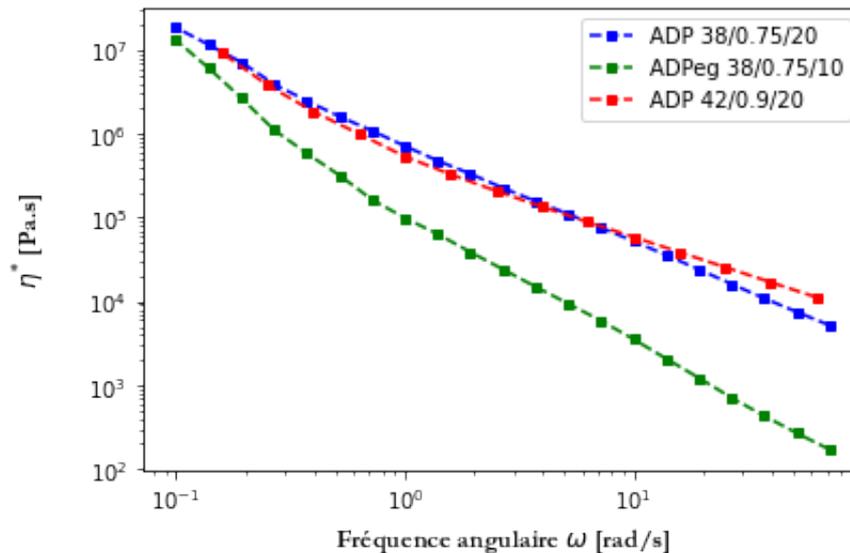


FIGURE 5.12 – Viscosités complexes ($\eta^* = \frac{G^*}{\omega}$) des trois pâtes en alumine caractérisées par balayage en fréquence à déformation constante de $\gamma = 0,1\%$ à 21 °C et avec une géométrie cône-plan de 25 mm.

On observe sur la figure 5.12 une diminution de viscosité pour les trois formulations lorsque la fréquence augmente. Cela confirme leur capacité à se fluidifier lorsque la vitesse de cisaillement augmente et donc de disposer d'un comportement rhéofluidifiant. La pâte ADP 42/0.9/20 disposant d'un module d'élasticité plus élevé montre ici une viscosité également plus élevée à plus haute fréquence angulaire. La pâte formulée avec du PEG montre une viscosité plus faible lorsque la vitesse de déformation augmente. Ce résultat est intéressant, car il pourrait potentiellement permettre d'obtenir des filaments davantage interconnectés et donc de réduire l'apparition de défauts inter-filaments. Une forte réduction de la viscosité tout en conservant une rigidité suffisante pour l'auto-portage du filament est favorable à la réalisation de pièces denses. Cependant, la méthodologie expérimentale utilisée doit être analysée avec précaution, car en visualisant η^* à basse fréquence (c'est-à-dire dans la gamme où $G' > G''$), la courbe tendrait vers l'infini. C'est pourquoi, il est préférable de mesurer la viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] ou de la contrainte de cisaillement τ [Pa].

Afin d'observer les viscosités η des pâtes aux vitesses de cisaillement pertinentes (si-

mulant l'extrusion), on utilise l'équation [3] présentée dans l'état de l'art pour identifier la vitesse de cisaillement maximale appliquée sur la pâte dans nos conditions d'impression (aux alentours de 60 s^{-1}). Ces études ont été réalisées tardivement pendant cette thèse, c'est pourquoi seulement les viscosités η pâtes réalisées au laboratoire CASC seront illustrées dans la figure 5.13.

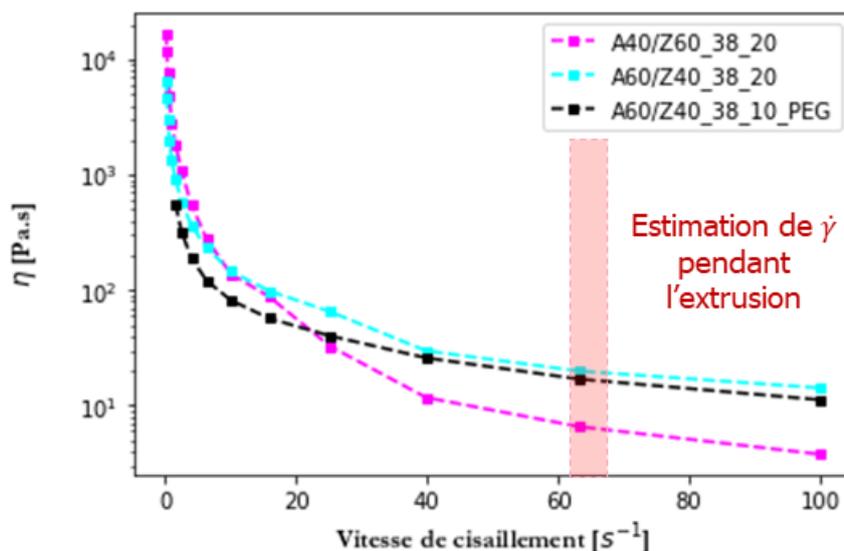


FIGURE 5.13 – Études des viscosités des pâtes composites réalisées au CASC en fonction des vitesses de cisaillement (de $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 100 s^{-1}) à $21 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une géométrie plan-plan de 8 mm.

Les valeurs des indices d'écoulement des pâtes composites sont calculées selon la relation [1]. Un exemple est illustré dans la figure 5.14 pour la pâte A40/Z60_38_20, qui affiche une valeur $(n-1) < 0$ ($n-1=-1,3$) qui traduit bien un comportement rhéofluidifiant. $(n-1)$ est proche de $-1,0$ pour A60/Z40_38_10_Peg et A60/Z40_38_20.

Les trois formulations affichent une diminution de leur viscosité lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Au point correspondant à l'estimation de la vitesse de cisaillement mimant l'extrusion, on remarque que la formulation A40/Z60_38_20 dispose d'une valeur de viscosité plus faible (6,5 Pa.s) par rapport aux deux autres formulations A60/Z40_38_20 et A60/Z40_38_10_PEG qui affichent des valeurs de 20 Pa.s environ. Toujours en comparaison avec les travaux de Cai[8] et dans le but de réaliser des filaments core-shell, les viscosités de ses pâtes alumines sont de l'ordre de 40 Pa.s à une vitesse de cisaillement de 35 s^{-1} . De ce fait, les formulations ne sont pas totalement identiques en termes de viscosités ce qui peut provoquer des problèmes concernant la bonne conservation de la forme du cœur lors de l'impression des filaments core-shell.

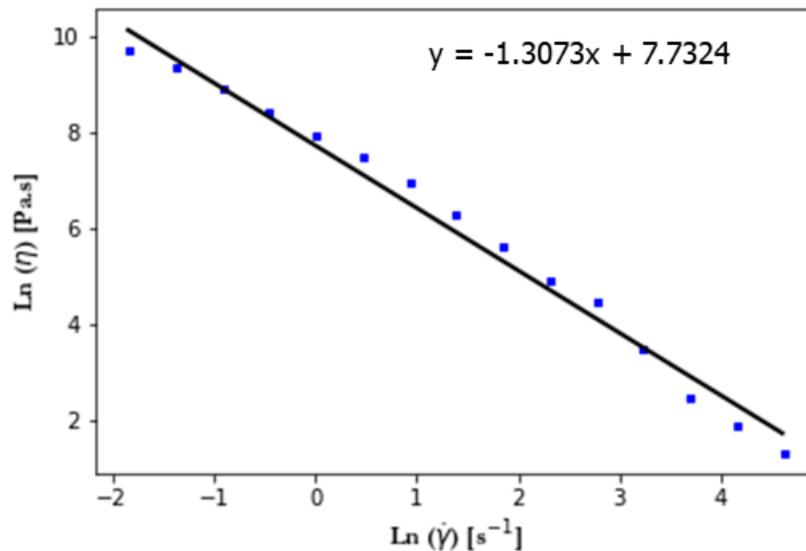


FIGURE 5.14 – Exemple de calcul pour évaluer le paramètre $(n-1)$ d'après la relation [1] d'une pâte composite A40/Z60_38_20.

L'utilisation d'un autre dispersant (DOLAPIX CA) a engendré des modifications rhéologiques dans les formulations optimisées au préalable à MATEIS.

5.2.5 Limite d'élasticité et seuil d'écoulement

Les balayages en amplitude peuvent être utilisés pour déterminer la limite d'élasticité τ_y (yield point) et le point d'écoulement τ_f (flow point). Dans la figure 5.15 les deux points sont représentés pour chaque pâte. Pour ADP 38/0.75/20 $\tau_y = 65$ Pa et $\tau_f = 272$ Pa, ADP 42/0.9/20 $\tau_y = 450$ Pa et $\tau_f = 1008$ Pa et ADPeg 38/0.75/10 $\tau_y = 200$ Pa et $\tau_f = 366$ Pa.

D'après la littérature et notamment la revue de Del-Mazo-Barbara[4], le point d'écoulement permettant un caractère extrudable à la pâte doit être compris entre 25 et 5000 Pa. Concernant la limite d'élasticité, elle doit être comprise entre 10 et 1500 Pa pour permettre de garder une 'fidélité de forme'. On considère ici la fidélité de forme ou de géométrie comme l'aptitude d'une pâte à résister à la fois aux forces gravitationnelles et tensions superficielles après l'extrusion ainsi qu'aux contraintes de cisaillement induites par l'addition des couches imprimées. Les critères de design dépendent des applications recherchées.

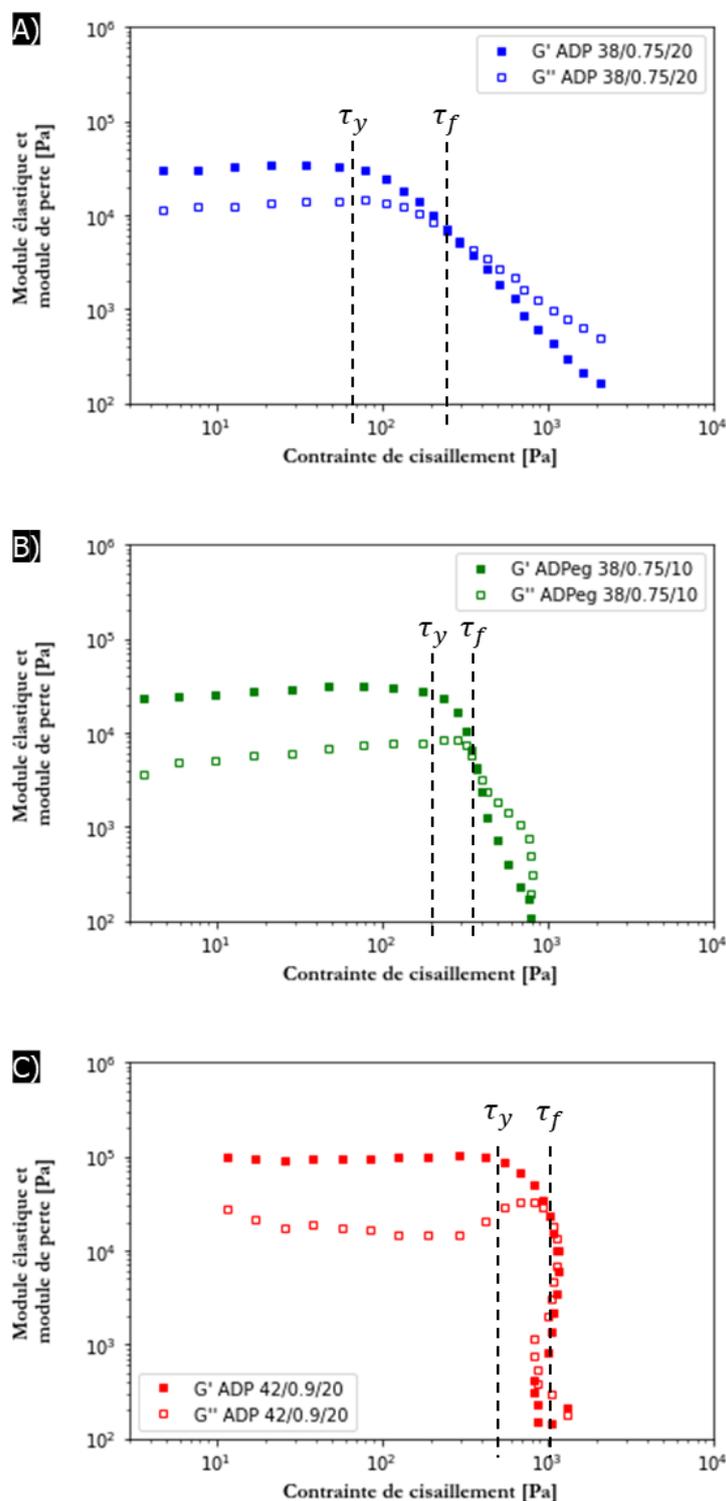


FIGURE 5.15 – Limite d'élasticité et point d'écoulement des pâtes obtenues en balayage en amplitude (balayage en contrainte) à 21 °C et à $\omega = 10$ rad/s avec une géométrie cône-plan de 25 mm. A) ADP 38/0.75/20. B) ADPeg 38/0.75/10. C) ADP42 38/0.9/20.

La figure 5.15 montre cependant des comportements particuliers pour les pâtes ADP 42/0.9/20 et ADPeg 38/0.75/10. La zone de rupture (zone située entre la limite élastique et le point d'écoulement) est plus courte que pour la formulation ADP 38/0.75/20. Cela veut dire que ces deux pâtes ont moins longtemps des propriétés *solid-like*. Pour la pâte ADP 42/0.9/20, une des hypothèses plausible serait la mauvaise optimisation de cette formulation. Le taux de dispersant pour cette formulation est peut-être trop élevé pour permettre d'obtenir une transition 'sol-gel' mieux défini. Des agglomérats peuvent être à l'origine d'une mauvaise structure interne. De plus, après le point d'écoulement, on observe un comportement particulier où G'' n'est pas constamment supérieur à G' . Il semblerait donc que la formulation ne parvient pas à se stabiliser malgré l'augmentation des contraintes de cisaillement certainement à cause de présence d'agglomérats. Cette zone de rupture est plus grande pour la formulation ADP 38/0.75/20 qui dispose de la plus basse limite élastique.

Comme expliqué dans la littérature, la valeur de τ_y est souvent surestimée lorsqu'elle est relevée avec un test de balayage en amplitudes. De plus, cette valeur va dépendre des conditions de mesures, par exemple ici de la fréquence angulaire prédéfinie. C'est pourquoi, les contraintes seuils statiques σ_{stat} et σ_{dyn} peuvent être aussi mesurées à l'aide d'un test de *flow curve*, c'est-à-dire d'une courbe d'écoulement correspondant au suivi des seuils d'écoulement en fonction d'une rampe de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Tout d'abord la contrainte seuil statique (σ^{stat}) correspond à la contrainte nécessaire pour amorcer l'écoulement du matériau. Une fois ce seuil d'écoulement atteint, le réseau tri-dimensionnel se rompt et la matière commence à s'écouler. La contrainte seuil dynamique (σ^{dyn}) correspond au moment de relaxation du matériau (ou de recouvrement) et peut être considérée schématiquement comme la contrainte nécessaire pour maintenir un écoulement en continu après la déstructuration. Cette analyse a également été réalisée tardivement, c'est pourquoi un seul exemple est présente ci-dessous. On notera que, comme pour les 'barbotines' céramiques, la valeur des seuils de contrainte statique et dynamique n'est pas aisée à déterminer, puisque les courbes doivent être extrapolées à vitesse de cisaillement nulle.

La figure 5.16 présente les courbes d'écoulements aller et retour expérimentales mesurées sur la pâte A40/Z60_38_10_PEG. À l'aide de l'équation [2] et de l'utilisation du solveur *Excel*, nous avons déterminé les valeurs de contrainte seuil statique σ_y^{stat} et dynamique σ_y^{dyn} respectivement de 646 Pa et 355 Pa en prenant les valeurs y d'interpolation. La courbe *aller* (bleu) a subi des biais de mesures ce qui nous a obligé à supprimer les points allant jusqu'à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. De ce fait, la valeur de σ_y^{stat} est à prendre avec précaution. Le fit de cette courbe aurait dû avoir la même allure que celui pour la courbe rouge. De ce fait, le seuil d'écoulement de cette pâte est atteint vers 600 Pa. Le seuil dynamique

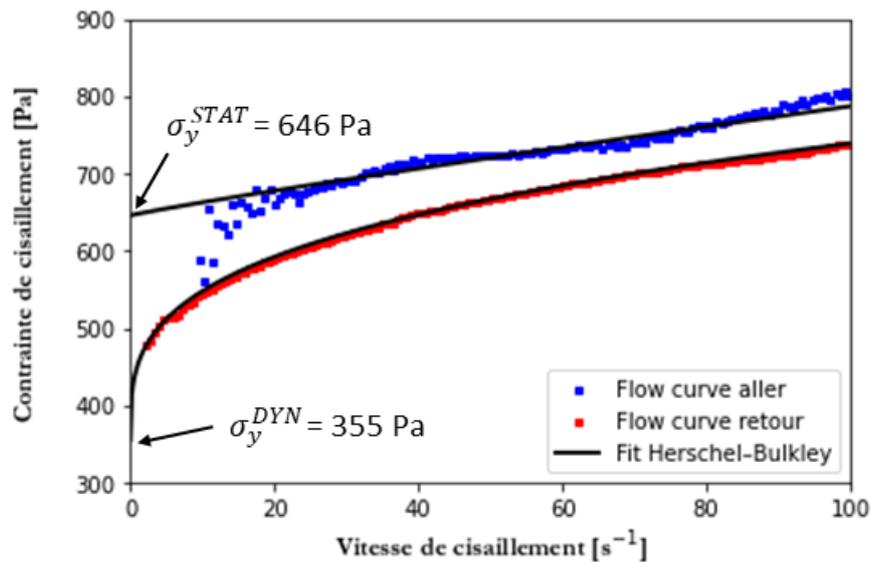


FIGURE 5.16 – Courbes d’écoulements aller et retour expérimentales d’une pâte composite A40/Z60_38_10_PEG réalisées à l’aide d’un test *flow curve* à 21 °C et avec d’une géométrie plan-plan de 8 mm. Régression des courbes à l’aide de l’équation d’Herschel-Bulkley [2].

lui, d’une valeur de 355 Pa indique que tant que cette valeur n’est pas atteinte, la pâte continue de s’écouler. On en déduit également respectivement des indices d’écoulement n de 0,92 et 0,30. Leur valeur inférieure à 1 traduit bien un comportement rhéofluidifiant[9]. D’après la littérature, cette pâte dispose d’une contrainte seuil statique suffisante ($> 100 \text{ Pa}$ [4]) pour permettre l’empilement de couches sans effondrement.

5.2.6 Régénération structurale après cisaillement : étude de la thixotropie

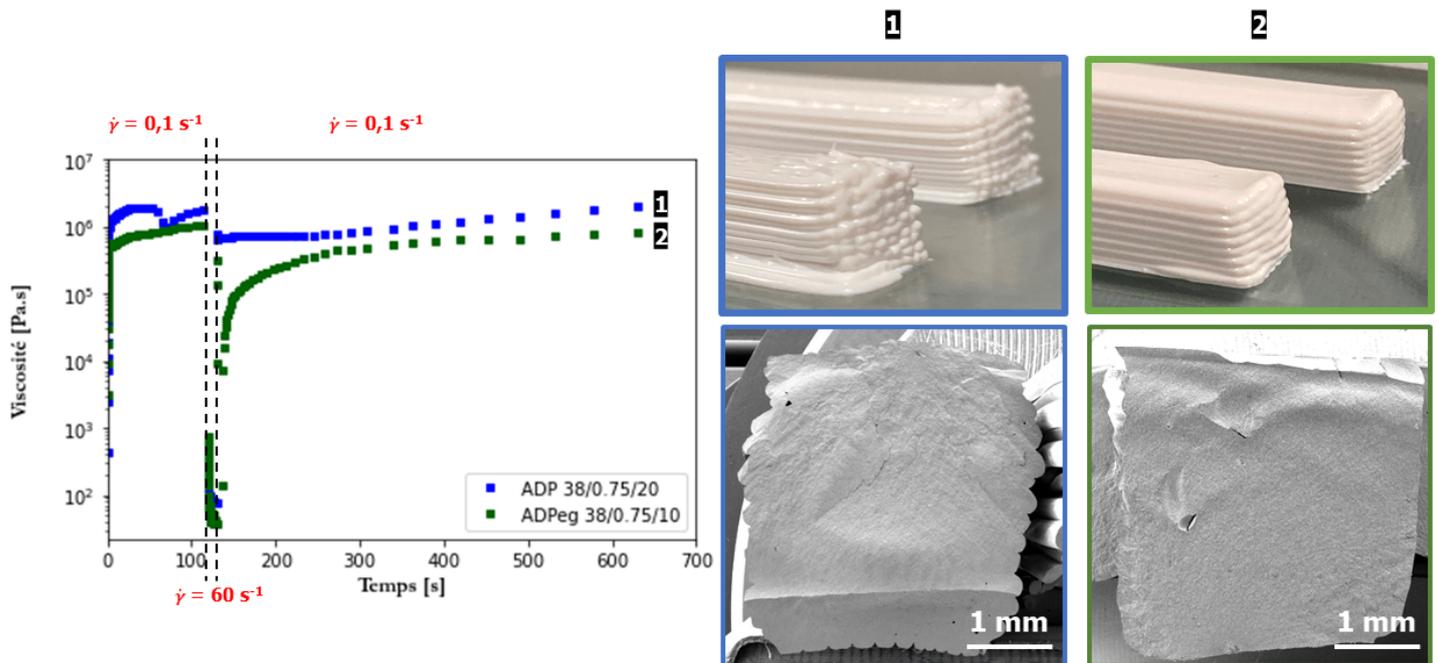


FIGURE 5.17 – Comparaison des temps de recouvrements de deux encres contenant AD-PEG 38/0.75/10 (vert) et ADP 38/0.75/20 (bleu). Test startup réalisé en déformation continue avec 3 phases de cisaillements différentes. La pâte 'pluronic' se régénère presque instantanément, tandis que la pâte 'PEG' atteint une viscosité proche de la viscosité originale seulement après 200 secondes environ. La figure est tracée sur une échelle semi-logarithmique. Les micrographies montrent les états de surface résultants (gauche pâte 'pluronic', droite pâte 'PEG').

Dans la figure 5.17, le temps de recouvrement de deux encres est étudié suite à une phase de cisaillement intense censée représenter le moment d'extrusion. La pâte contenant du PEG nécessite plus de temps pour recouvrir une viscosité proche de la viscosité initiale. Cette régénération *lente* entraîne un affaissement de la couche juste imprimée ce qui est caractérisé par une surface lisse illustrée sur la figure 5.17 sur le faciès de rupture d'une barrette. Les pièces imprimées avec la structure 1) en bleu ont un aspect plus "rigide" et plus défini à cause d'un recouvrement sûrement trop rapide. L'interpénétration des filaments est alors plus difficile ce qui provoque un état de surface *torturé*. L'une des hypothèses concernant cette différence de temps de relaxation proviendrait de l'état structurel du pluronic lors d'une impression à température ambiante. En effet, d'après l'étude de la structure du pluronic selon différentes températures[3], une solution de 20% massique à température ambiante commence à évoluer vers un état *solid-like*. L'apparition

de micelles de pluronic augmente ainsi la rigidité de la formulation. Une impression à plus basse température serait peut-être plus adéquate pour imprimer des formulations de pluronic afin d'obtenir des temps de recouvrement plus longs et donc des états de surface plus lisses. Cependant, dans un but d'industrialisation du procédé, l'impression à température ambiante reste la plus simple. Enfin, la formulation contenant du PEG contient deux fois moins de matière organique, ce qui reste une piste intéressante pour diminuer la génération de défauts lors des étapes de séchages et de densifications des pièces. C'est donc une piste prometteuse comme alternative au pluronic utilisé classiquement, notamment dans le but de présenter un état de surface plus lisse.

Pour une barrette de 4 mm de largeur et 36 mm de longueur illustré dans la figure 6.8 du chapitre suivant, on peut estimer le temps d'impression de chaque couche. En effet, si la vitesse d'impression est fixée à 10 mm/s, on peut estimer le temps d'impression nécessaire pour un filament puis pour la couche entière. On estime donc un temps de 3,6 secondes par filament dans le sens de la longueur, et de 10 filaments, soit 36 secondes nécessaires pour une couche complète. De ce fait, le temps de recouvrement est une donnée très importante pour garantir une structure stable entre chaque couche, ceci dépendant de la taille de la pièce.

Cette caractéristique peut être directement reliée aux propriétés mécaniques des pièces puisque la résistance à la rupture en flexion 4-points par exemple est sensible à l'état de la surface de la pièce. De ce fait, pour augmenter les propriétés mécaniques de la pièce, la surface se doit d'être la plus "lisse" possible. Cet aspect sera analysé et discuté dans le chapitre 6.

Nous mettons ici l'accent sur l'importance du temps de recouvrement sur la qualité des pièces obtenue et sur le fait que celui-ci devrait être choisi en fonction de la vitesse d'impression et de la taille de la pièce à réaliser. On pourrait alors proposer une efficacité de recouvrement (guérison du matériau après la destruction) en prenant en compte la taille de l'échantillon que l'on souhaite réaliser et son design en fonction du temps de recouvrement des pâtes. En effet, dans notre cas, on souhaite interpréter ce temps de recouvrement en fonction des 36 secondes nécessaires pour réaliser une couche pour les designs barrettes. Ainsi, avec la relation suivante, il serait possible d'estimer une efficacité de recouvrement en fonction du module de stockage initial et/ou de la viscosité initiale.

$$\text{Efficacité de recouvrement } [\%] = \left(\frac{G'_{\text{après destruction}}}{G'_{\text{avant destruction}}} \right) \quad ([1])$$

Couplé à cette équation, nous pourrions définir le temps qu'il a été nécessaire à la pâte pour atteindre cette efficacité de recouvrement. Dans notre cas, 36 secondes après la fin de la déstructuration, la figure 5.17 montre une augmentation de la viscosité à 2.5^5 Pa.s-1 contre 1.10^6 Pa.s-1 avant déstructuration pour ADPeg. En comparaison, la pâte ADP 38/0.75/20 a pratiquement retrouvé sa viscosité originale en 36 secondes. De plus, la figure 5.18 montre que l'augmentation des modules de stockage débute respectivement immédiatement pour ADP 38/0.75/20 et après environ 30-50 secondes pour ADPeg 38/0.75/10. Les deux pâtes affichent une valeur $G'_{recover}$ aux alentours de 1.10^6 après 150 secondes pour ADP 38/0.75/20 et 450 secondes pour ADPeg 38/0.75/10. De ce fait, pour nos géométries barrettes ayant besoin de 36 secondes pour la réalisation d'une couche, la pâte ADP 38/0.75/20 semble avoir un temps de recouvrement sûrement un peu trop rapide pour obtenir un état de surface moins rugueux.

Cependant, on remarque que G' est supérieur à la valeur G'' , malgré le cisaillement. Il semblerait donc que ces deux pâtes n'aient pas été totalement déstructurées, et donc n'affichent pas un comportement *liquid-like*.

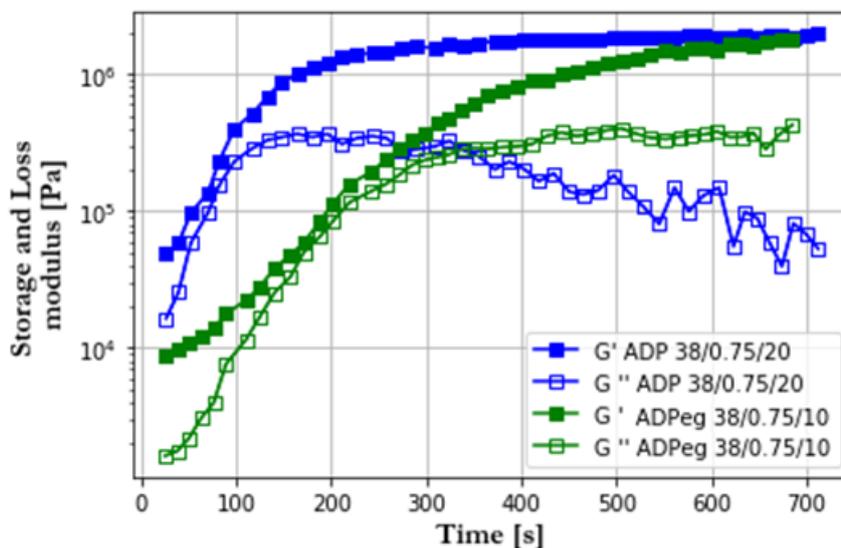


FIGURE 5.18 – Évolution des deux modules de stockages et de pertes des deux pâtes après l'extrusion mimée à 60 s^{-1} .

Du fait de la taille du plateau d'impression de l'imprimante 3D utilisé dans ce projet et du choix de la vitesse d'impression, les pâtes formulées doivent avoir un temps de restructuration plutôt rapide pour permettre à la couche inférieure d'être assez *solide* lors du passage de la couche supérieure pour ne pas s'écrouler. Cependant, dans le but de réaliser des pièces denses sans porosité entre les filaments, il faudra tout de même un temps de restructuration pas trop rapide pour permettre une certaine interpénétration

entre couches. Il est donc difficile de déterminer le temps de restructuration nécessaire de façon universel. Toutefois, il est envisageable de donner une tendance pour des pièces d'une taille fixe.

5.2.7 Résumé des propriétés rhéologiques des encres

Pour comparer avec des données de la littérature, on peut mettre en relation des propriétés rhéologiques comme la contrainte seuil (intersection des modules de stockages et de pertes (flow point)) et le module de stockage (domaine linéaire) afin de discuter du caractère d'imprimabilité selon certains critères donnés dans la littérature comme $\phi = \left(\frac{G'_{eq}}{\tau_\gamma}\right)$ ou le critère de Chan = $G' \times \tau_\gamma$.

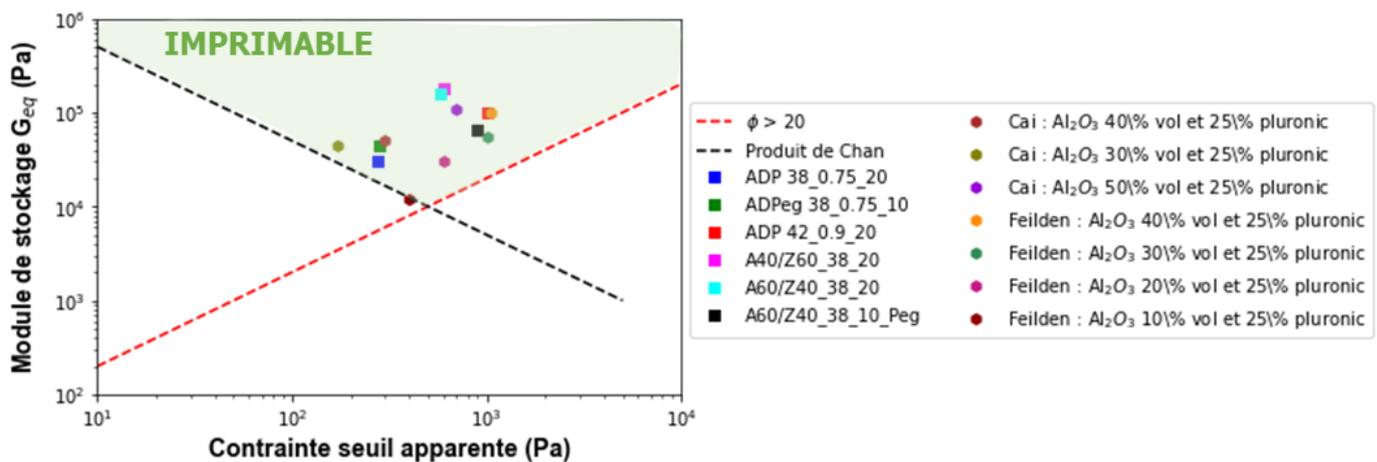


FIGURE 5.19 – Comparaison des formulations de cette thèse et de celles des travaux de Cai[8] et de Feilden[5]

La première observation concernant la figure 5.19 est que les formulations étudiées dans cette thèse sont bien situées dans la zone "imprimable" définie par un $\phi > 20$ et un critère de Chan supérieur à celui fixé par la littérature. De plus, les formulations de cette thèse sont réalisées avec seulement 20% ou 10% en masse de matières organiques comparés aux formulations à 25% des travaux de Cai et de Feilden, alors qu'elles présentent des propriétés rhéologiques similaires. Ainsi, dans le cas de pâte céramiques avec des tailles de particules de l'ordre de 90-120 nm et un gel de PEG à 20000 g.mol⁻¹, la diminution de matières organiques ne modifie que peu la bonne tenue mécanique des pâtes céramiques, si la dispersion et la désagglomération sont faites de manière satisfaisante. Diminuer le taux de phase organique est généralement recherché pour diminuer le risque de porosité résiduelle et donc augmenter les propriétés mécaniques.

Encres	G'_{eq} [Pa]	Flow point [Pa]	Yield point [Pa]	FTI
ADP 38_0.75_20	3×10^4	275	110	2,5
ADPeg 38_0.75_10	$4,5 \times 10^4$	280	190	1,5
ADP 42_0.9_20	1×10^5	1000	550	1,8
A40/Z60_38_20	$1,8 \times 10^5$	600	150	4
A60/Z40_38_20	$1,6 \times 10^5$	580	120	4,8
A60/Z40_38_10_Peg	$6,5 \times 10^4$	900	180	5

FIGURE 5.20 – Paramètres rhéologiques des pâtes étudiées dans ce chapitre.

Le tableau ci-dessus 5.20 récapitule les résultats obtenus pour les pâtes étudiées dans cette thèse.

5.3 Imprimabilité et conclusion

Les différentes pâtes formulées à MATEIS et au CASC présentent les prérequis indispensables pour leur bonne utilisation en robocasting. En effet, les pâtes affichent des modules de stockages à l'équilibre G^{eq} compris entre 1.10^4 et 1.10^6 , des limites d'élasticité ou *flow point* entre 200 et 1000 Pa ou encore des valeurs seuil d'écoulement comprises entre 100 et 550 Pa. Ces résultats sont en adéquation avec la figure 2.32 récapitulative des exigences rhéologiques exigée pour l'extrusion et la conservation de forme de pâtes céramiques du chapitre état de l'art. De plus, les formulations réalisées dans le cadre de la réalisation de pièces à filaments core-shell affichent des propriétés rhéologiques plutôt similaires, résultat indispensable pour ce procédé de fabrication coaxial.

Bien que la définition de l'imprimabilité soit très large lorsqu'il s'agit de la qualité finale d'une impression, un utilisateur peut néanmoins très vite se rendre compte avec l'expérience lors de la formulation de l'encre si celle-ci est "imprimable" ou pas. En effet, l'aspect de la pâte lorsque celle-ci est prélevée à l'aide d'une spatule peut déjà indiquer si celle-ci est imprimable ou non. Au-delà du succès de l'impression, il existe des exigences lors de la formulation de l'encre pour empêcher la génération de défauts au moment de l'impression et pendant les étapes de post-traitements thermiques au maximum. Cependant, il est important de noter que l'imprimabilité sera différente selon les applications souhaitées et les propriétés finales recherchées.

Pour la réalisation de pièces denses, le temps de recouvrement des pâtes semble être un élément déterminant concernant les propriétés finales des pièces comme l'état de surface. Ce temps de recouvrement défini comme le temps nécessaire pour recouvrir un certain pourcentage du module de stockage après destruction de la pâte, doit être adapté en fonction de la taille et donc, de la géométrie de la pièce.

Plus de résultats auraient pu permettre la mise en place d'une base de données assez conséquente pour proposer une approche avec une stratégie de *machine learning*. En effet, les travaux de Lee et al.[10] montre une approche de machine learning dans le but de pouvoir prédire les propriétés mécaniques d'une bio-encre en fonction de son module de stockage et de sa contrainte seuil τ_y . Pour réaliser des approches comme celles-ci, il est cependant nécessaire d'avoir une base de données conséquente afin d'être représentatif d'une tendance réelle. C'est pourquoi, dans cette dernière partie concernant l'étude de l'imprimabilité, nous avons décidé de présenter succinctement une méthodologie plutôt qu'un résultat. La compréhension des paramètres impliqués dans l'imprimabilité a engendré une réflexion sur la possibilité de digitaliser cette réflexion et de réussir à tirer plus

rapidement des résultats.

Il est possible de réaliser des prédictions (ici concernant l'imprimabilité) en fonction de paramètres définis au préalable avec l'équation suivante :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \epsilon \quad ([2])$$

avec β_0 et β_1 les paramètres du modèle, ϵ l'erreur d'estimation, Y la variable expliquée et X la variable explicative. Ainsi, appliquée à notre modèle, nous pourrions par exemple imaginer une étude comme suivant :

$$\beta_0 * \text{PARAMETRE 1} + \beta_1 + \text{PARAMETRE 2...} = \text{Extrudabilité} \quad ([3])$$

$$\beta_2 * \text{PARAMETRE 3} + \beta_3 + \text{PARAMETRE 4...} = \text{Fidélité de Forme} \quad ([4])$$

$$\beta_4 * \text{PARAMETRE 5} + \beta_1 + \text{PARAMETRE 2...} = \text{Performances finales} \quad ([5])$$

Dans ce modèle, les paramètres sont multiples. Comme discuté lors de ce chapitre, on pourrait retrouver les contraintes seuils statiques et dynamiques, le module de stockage, l'indice rhéofluidifiant, la viscosité et le temps de recouvrement. Les outputs recherchés pour garantir une bonne imprimabilité sont donc l'extrudabilité, la fidélité de forme et les performances finales. Cet outil de prédiction pourrait faire gagner un temps considérable pour l'utilisation de la fabrication additive à l'échelle industrielle.

6

Pièces denses imprimées : Mono et multimatériaux

6.1 Élaboration de pièces denses

Lors de ces travaux de thèse, de nombreuses formulations ont été testées dans le but d'étudier la possibilité d'élaborer des pièces avec un pourcentage volumique de céramique de plus en plus grand tout en réduisant la part de matière organique et en conservant les propriétés rhéologiques nécessaires à l'extrusion et à la conservation de forme. Des formulations composites ont également été mises au point pour réaliser des pièces complexes en composition et en architecture.

6.1.1 Pièces en mono-matériau

Dans le cadre du projet **ANR CERAPIDE**, il a été question de réaliser des pièces ayant des formes géométriques complexes, autrement dit, difficilement réalisables par les procédés traditionnels de mise en forme de céramique, avant de les fritter par frittage micro-ondes. Les pièces imprimées pendant cette thèse sont récapitulées dans la figure 6.1 suivante :

L'objectif de la thèse (et du projet ANR) était de réaliser des pièces pleines et d'autres creuses et des pièces présentant des effets de pointe et frittées par chauffage micro-ondes. Des cônes creux ont pu être réalisés au début de la thèse avec les premières pâtes céramiques optimisées avec des tailles allant jusqu'à 1,5cm de hauteur. Cette géométrie a l'avantage de ne pas contraindre la seringue à s'arrêter d'extruder pour changer de direction.

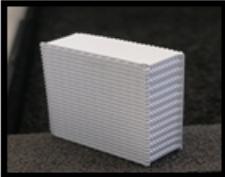
Photographies pièces imprimées	Nom du design utilisé dans la thèse	Caractéristiques du design (crus)
	Cône creux	Hauteur maximale : 1,5 cm Diamètre à la base : 1-2 cm Deux filaments par couches Chevauchement : 20%
	Cylindre dense	Hauteur maximale : 1,2 cm Diamètre : 1-2 cm Chevauchement en Y : 3% Chevauchement en Z : 20%
	Cylindre avec maillage unidirectionnel	Hauteur maximale : 1,2 cm Diamètre : 2 cm Chevauchement en Z : 20%
	Scaffold ou treillis sans contours	Hauteur maximale : 1,2 cm Largeur : 2,3 cm Longueur : 2 cm Chevauchement en Z : 20%
	Barre pleine	Dimensions : 36 x 4 x 4,92 mm Chevauchement en Y : 3% Chevauchement en Z : 20% Sens d'impression : longitudinal
	Petit tube creux	Hauteur maximale : 2cm Diamètre : 1cm à 2cm Epaisseur : 0.12cm Chevauchement en Z : 20%
	Large tube creux	Hauteur maximale : 2 cm Diamètre : 5 cm Epaisseur : 0.12 cm Chevauchement en Z : 20%
	Cylindre avec maillage bidirectionnel	Hauteur maximale : 1,2 cm Diamètre : 2 cm Chevauchement en Z : 20%

FIGURE 6.1 – Caractéristiques des différents designs imprimés pendant cette thèse

Cependant, la seringue va s'arrêter d'extruder à chaque changement de couche, ce qui pourra être visible sur la pièce finale. En effet, on constate l'apparition d'un artefact à la fin de l'impression lorsque la seringue s'arrête et repart en position 0. Un effet de pointe dû à cette géométrie est observé dans la thèse de Tristan Garnault[1] lors du processus de frittage micro-ondes direct, ce qui peut conduire à un frittage non homogène.

Par la suite, des échantillons ne présentant pas d'effet de "pointe", comme des cylindres pleins, des tubes creux ou encore des treillis, ont été réalisés. Les tubes creux ont l'avantage d'être facilement et rapidement réalisables, mais présentent plusieurs inconvénients :

- Il est nécessaire de faire se chevaucher au minimum deux filaments par couche pour avoir un cru qui résistera mécaniquement à l'étape d'impression et donc à l'empilement des couches.
- Le chevauchement des filaments doit être optimisé pour avoir le moins de défauts possibles entre les filaments suivant l'axe z et l'axe y.

La réalisation de pièces plus grandes comme les larges tubes creux a nécessité d'optimiser les rhéologies des pâtes ainsi que les paramètres d'impression. En effet, en raison de la taille importante des plus grandes pièces, il est important de travailler avec des pâtes ayant un temps de recouvrement plus long pour permettre une bonne interpénétration des filaments (cf. partie 5.3). Les paramètres d'impressions optimisés sont expliqués dans la partie 6.1.4. Concernant le post-traitement, le déliantage et le pré-frittage ont dû être modifiés (augmentation de la température) pour permettre le transport de ces pièces sans casse. De plus, ces pièces de grande dimension requièrent l'utilisation d'un suscepteur pour le frittage par micro-ondes indirect et donc une chambre de frittage plus grande comme illustré sur la figure 6.11. Ces différentes configurations sont expliquées en détails dans les travaux de Tristan Garnault[1].

Enfin, afin de caractériser les propriétés mécaniques des pièces imprimées, des barres pleines ont été réalisées. Elles ont été imprimées dans le sens de la longueur, comme décrit dans le manuscrit de Thèse d'Ezra Feilden[5], dans le but d'obtenir les contraintes à la rupture les plus grandes possibles ([11]).

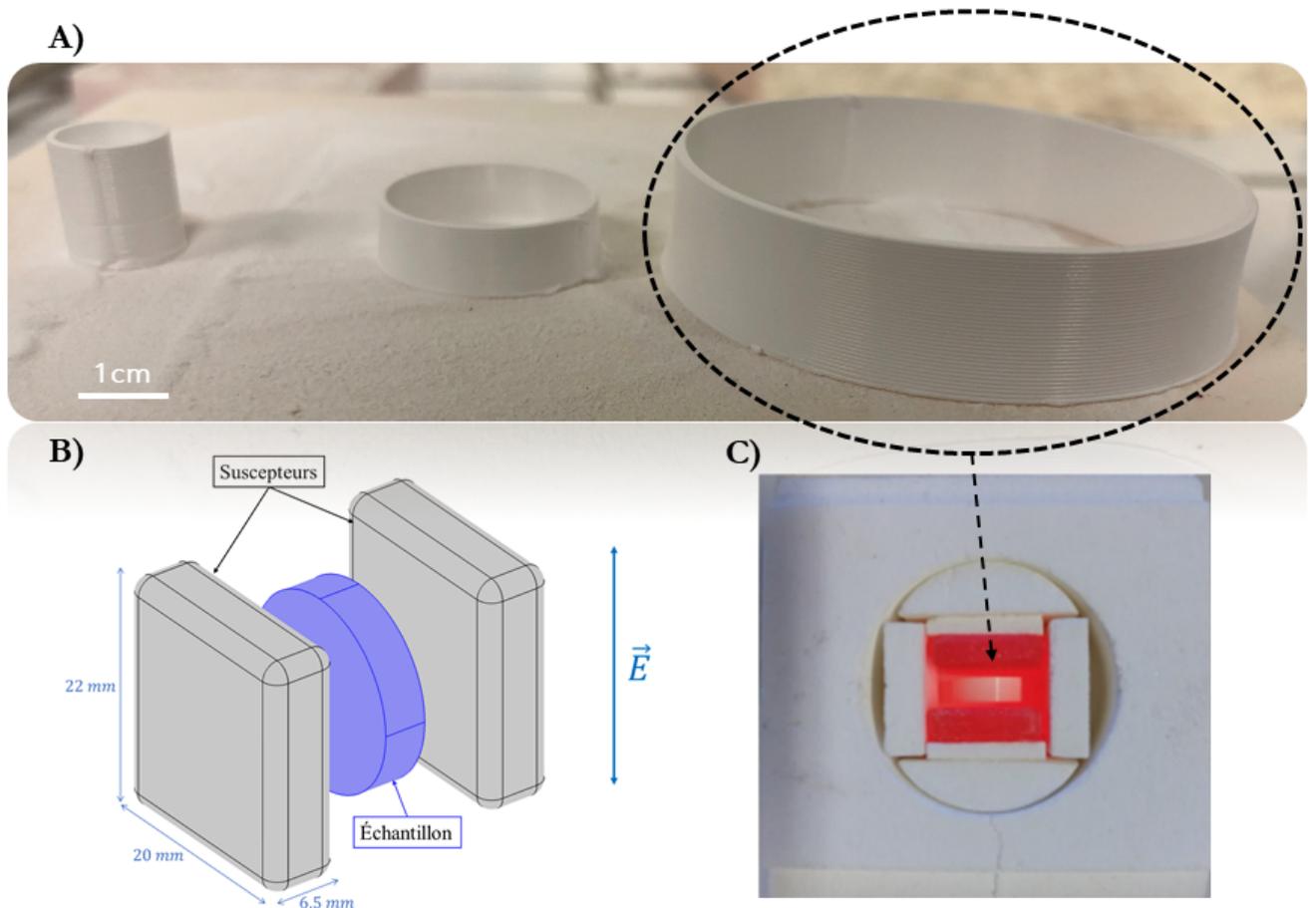


FIGURE 6.2 – A) Tube creux ADP 38/0.75/20 avec comme diamètres à cru de 1.2cm, 2cm et 5cm. B) Schéma des suscepteurs autour de l'échantillon. C) Photographie de la cellule de frittage contenant l'échantillon lors du refroidissement. B) et C) issus de la thèse de Tristan Garnault[1].

6.1.2 Défauts possibles

Les défauts peuvent apparaître pendant l'impression, le séchage ou encore pendant les étapes de post-traitements.

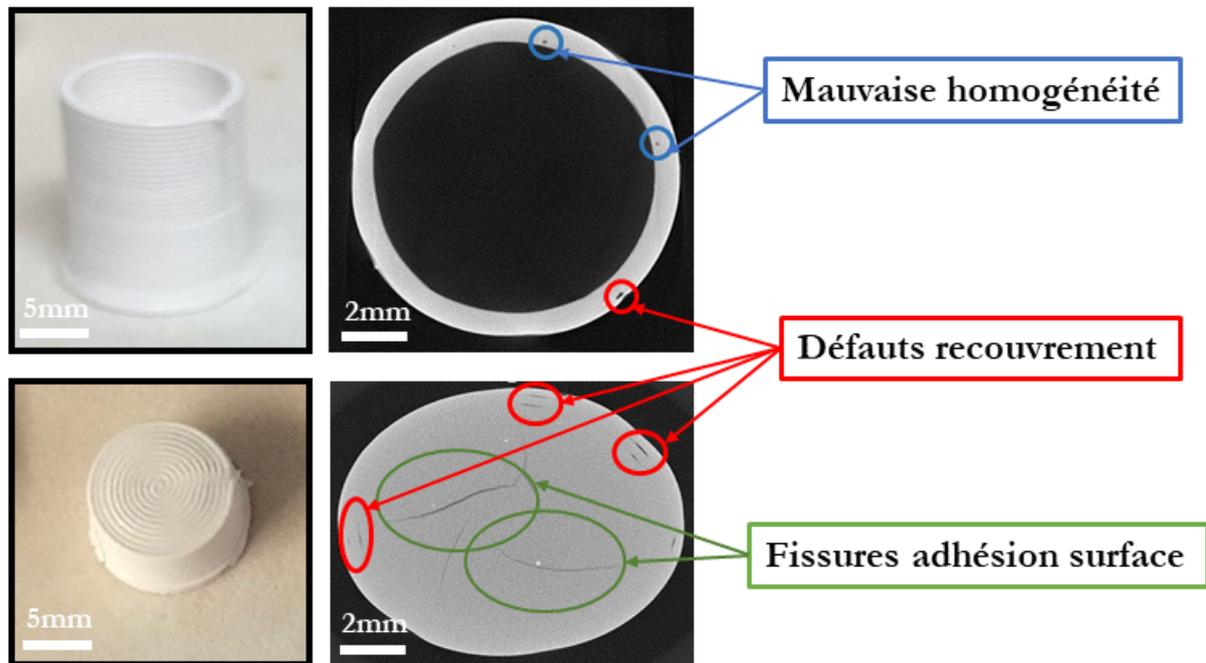


FIGURE 6.3 – Photographies de deux pièces réalisées par robocasting et études des défauts par tomographie.

Sur la figure 6.3, plusieurs sources de défauts sont observés. Les premiers défauts peuvent provenir de la pâte elle-même. Lors du mélange des composants, il est important de suivre un ordre précis détaillé dans la partie 5.1.1. De plus, les paramètres d'impressions doivent être optimisés pour permettre aux filaments de fusionner en partie afin de ne pas laisser de vide entre eux. Selon la géométrie, cette optimisation peut être plus ou moins difficile : par exemple, les tubes creux qui sont réalisés avec très peu de matière dans la largeur nécessitent de maximiser l'interpénétration des filaments pour garantir une bonne tenue mécanique. Les pièces pleines peuvent présenter de gros défauts à l'interface avec le support d'impression, souvent reliés à une trop forte adhésion entre la pièce imprimée et le support d'impression lors de la phase de séchage.

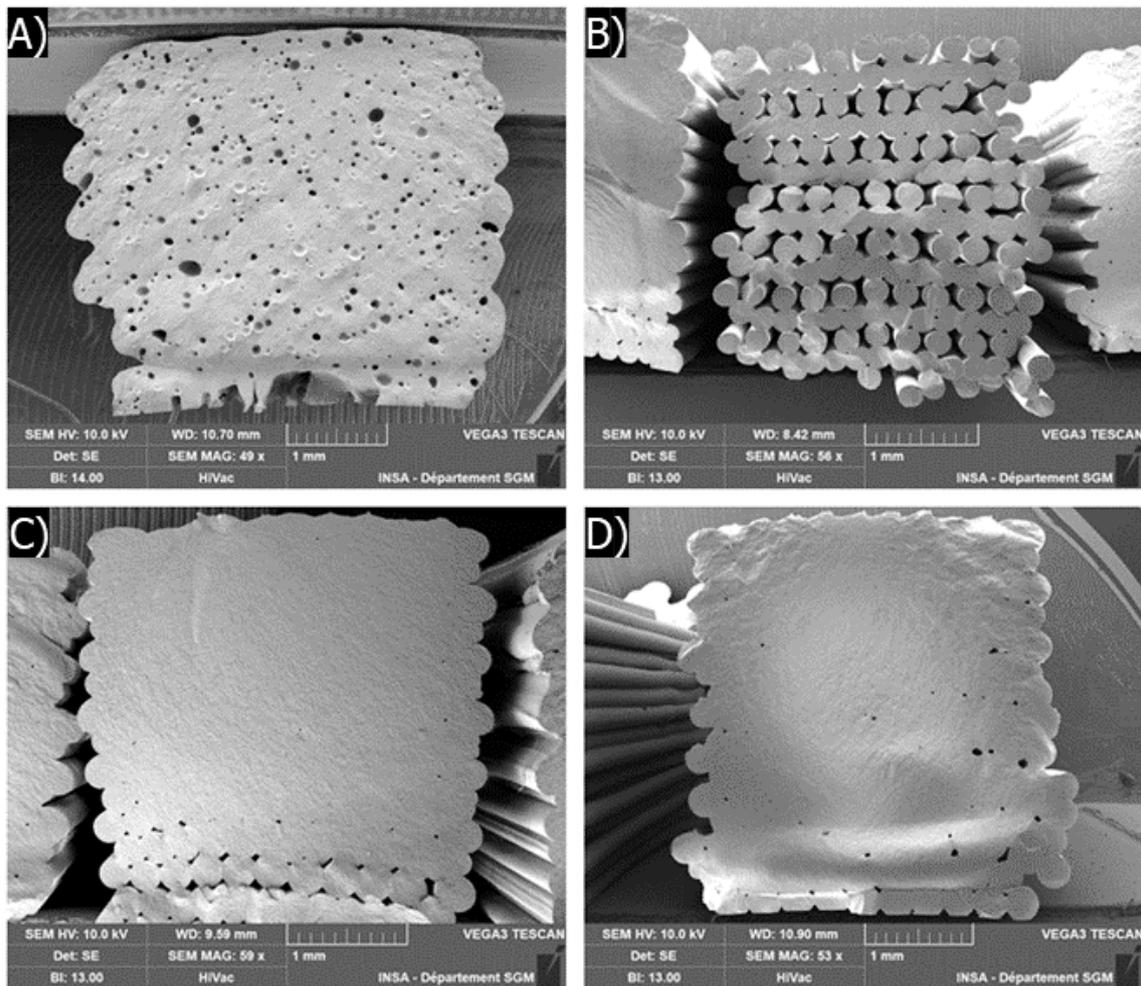


FIGURE 6.4 – Défauts possibles sur une pièce imprimée A) Encre céramiques inhomogène ou mauvaises étapes de mélange B) Mauvais choix de recouvrement en z et en y (overlap et pitch) C) Problème au niveau du fichier stl (une couche manquante en bas de la pièce) D) Bulles apparentes dans le mélange et couche manquante également.

La figure 6.4 présente des images réalisées par MEB, qui illustre les défauts possibles lors de la réalisation de ces pièces. Il a été important de comprendre l'origine de ces défauts dans le but d'optimiser le choix des paramètres d'impressions et de formulation par la suite.

Plusieurs types de défauts ont été identifiés d'après la figure 6.4 suite à l'utilisation de cette technologie. Premièrement, dans le but de réaliser des pièces denses et non des *scaffolds*, une bonne interpénétration entre les filaments dans les axes y et z devient primordiale. Celle-ci peut être contrôlée par le choix du degré de chevauchement entre les couches et entre filaments adjacents dans une même couche, mais également par la rhéologie de la formulation. Un matériau trop *rigide* et non déformable ne pourra pas

permettre une bonne interpénétration entre filaments. De plus, il faut s'assurer d'avoir une bonne homogénéisation de la pâte et avec une formulation ne contenant si possible aucune bulle d'air. Une vérification du fichier *.stl* est également requise pour vérifier la présence ou non de lignes de codes pouvant perturber le bon déroulement de l'impression. En effet, à plusieurs reprises nous nous sommes rendus compte que le logiciel n'avait pas correctement traduit les instructions demandées, ce qui a entraîné des arrêts d'extrusion de matière sur des couches entières lors de l'impression de multi-matériaux à l'aide de deux seringues. La lecture du fichier informatique comportant le code d'instruction pour l'impression demande certes des connaissances concernant le langage G-Code, mais peut être déchiffré grâce à des petites aides sur les différentes fonctions utilisées comme expliqué dans la partie méthodes expérimentales section 3.2.3.

Les défauts présents à l'intérieur des pâtes céramiques comme les bulles ou les agglomérats sont plus ou moins critiques selon leur taille et leur positionnement dans la pièce imprimée. En effet, si des bulles se retrouvent proche de la surface en flexion 4 points par exemple, elles auront un effet délétère.

Au-delà de la qualité de la pâte utilisée et des paramètres d'impression, l'environnement joue également un rôle sur la qualité finale. En effet, l'utilisation de pâtes céramiques nécessite de devoir travailler avec une humidité proche de 100% afin de garantir un état intact du filament. De plus, il est nécessaire de permettre à la pièce crue de pouvoir sécher sans adhérer au support d'impression. Toutes ces optimisations seront présentées dans les sections suivantes.

6.1.3 Optimisation des paramètres d'impression

Les optimisations réalisées dans cette section ont comme objectif de pouvoir réaliser des pièces denses dépourvues de porosités inter-filaments ou de gradients. Pour illustrer cet objectif, la figure 6.5 indique les éventuels défauts qu'il a été nécessaire de réduire, voire idéalement de faire disparaître. En travaillant d'une part sur la rhéologie des formulations et d'autre part sur l'optimisation des paramètres d'impressions, il a été possible d'obtenir des pièces presque sans défaut interne.

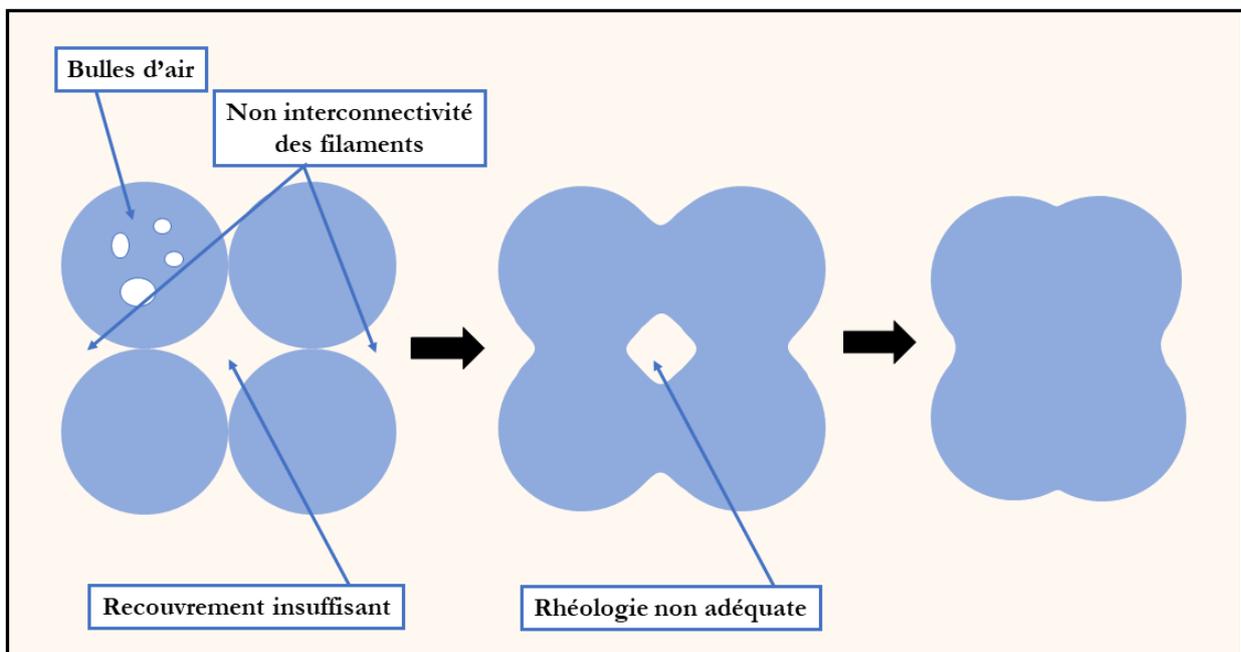


FIGURE 6.5 – Optimisation des paramètres d'impressions et de l'homogénéité des pâtes céramiques pour diminuer les défauts provoqués par une mauvaise rhéologie et/ou des paramètres d'impressions inadaptés aux pièces denses.

6.1.3.1 Choix du recouvrement pour obtenir des pièces denses

Dans le but d'obtenir des pièces denses, le choix du recouvrement (*overlap*) s'est effectué en étudiant trois recouvrements différents comme illustré sur la figure 6.6. Deux pâtes contenant soit du pluronic ou soit de l'alginate comme liant montre l'effet du taux de recouvrement des filaments en z sur la taille de l'échantillon et donc, potentiellement sur l'interpénétration des couches. Le recouvrement de 30% à gauche sur la figure montre des couches bien 'déchollées' les unes des autres ce qui peut laisser sous-entendre la présence de défauts entre les filaments. Les taux de recouvrement de 20 et 10 % semblent les plus adaptés plus des applications de DIW de pièces denses. En revanche, dans la pratique,

10% de recouvrement a parfois été difficile à réaliser sans générer des défauts puisque la pâte de la couche inférieure est entraînée par la seringue lors de son passage sur la couche supérieure. C'est pourquoi la valeur de 20% a été retenue.

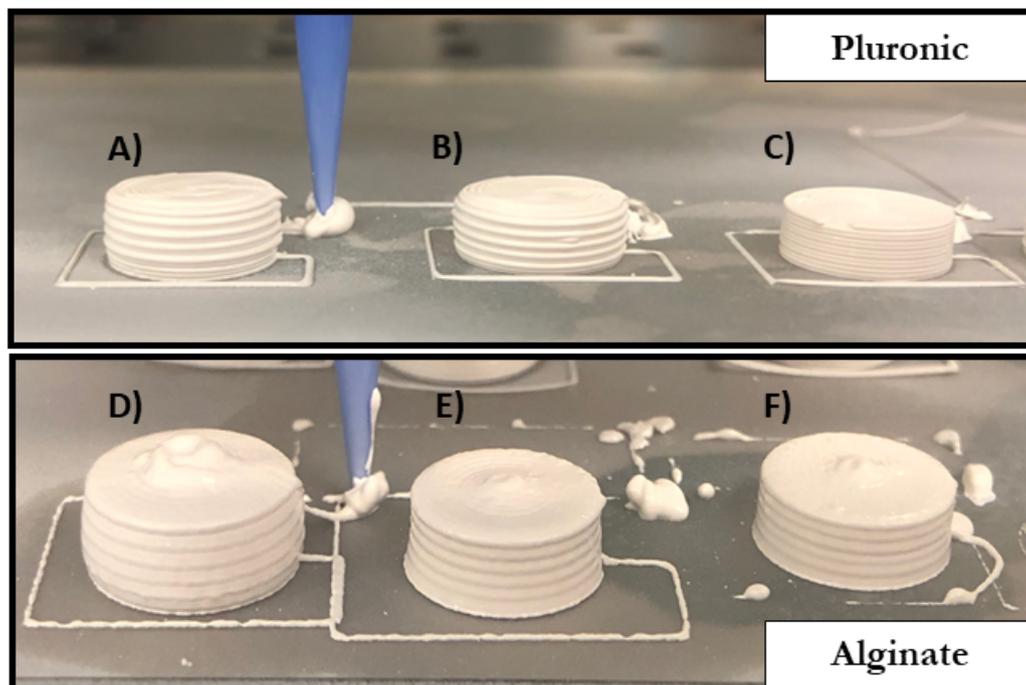


FIGURE 6.6 – A), B) et C) Encre ZDP 40/0.5/25, tips 0.410mm, Overlap de 90%, 80%, 70% et D), E) et F) Encre ZDA 42/0.5/0.5, tips 0.410mm, Overlap de 90%, 80%, 70%

Le choix du pourcentage de chevauchement entre les couches influe directement la hauteur de l'échantillon, mais également son aspect de surface. En effet, si la rhéologie le permet, les filaments vont être plus ou moins interconnectés lorsqu'ils rentrent en contact d'une couche à l'autre. Le chapitre précédent nous donne quelques éléments permettant de justifier une mauvaise interconnexion entre les filaments. Par exemple, un module de stockage trop élevé ou un temps de recouvrement trop rapide produira un filament trop 'rigide' et ne permettra pas une bonne cohésion entre les couches inférieures et supérieures. On remarque également que si le chevauchement est trop important comme pour les pièces A) et D) de la figure 6.6, il peut se produire des effets d'accumulations notamment sur le haut de la pièce sur laquelle la fin d'impression engendre une accumulation au bout de la seringue. Ces accumulations de pâtes sont problématiques, car elles génèrent des déplacements de matière importants qui vont provoquer des défauts sur le chemin de la seringue et modifier l'aspect de surface et donc *in fine* la fidélité de forme de la pièce imprimée.

6.1.3.2 Chemin de la seringue

Dans le logiciel ROBOcad, il existe des designs déjà paramétrés permettant de réaliser des formes comme des cylindres pleins ou des cônes. Cependant, ces designs présentent quelques défauts dans le programme et provoquent des défauts visibles (cf. figure 6.7) :

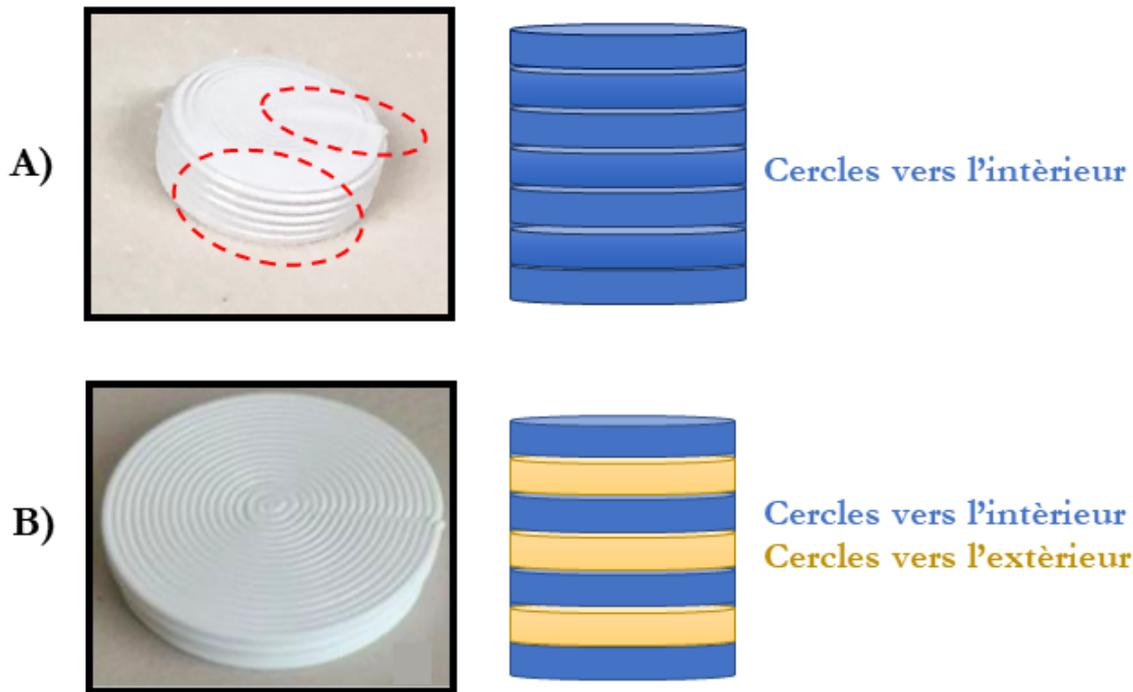


FIGURE 6.7 – A) Pièce cylindrique dense réalisée avec un programme préconçu. B) Pièce réalisée avec un programme maison où le départ de la seringue est alterné.

On observe des effets d'accumulations principalement sur le haut de la pièce provoqués par la seringue. Avec le fichier préconçu par le logiciel, lorsqu'elle termine l'impression d'une couche, la seringue se situe au centre de la pièce. Elle s'arrête alors momentanément d'extruder pour se diriger vers l'extérieur de la pièce avant de monter d'une couche et d'entamer l'impression de la nouvelle couche. Ce déplacement peut provoquer un étalement de pâte continuant d'être extrudée si le paramètre Back of Distance (BOD) n'a pas été configuré et si la pâte dispose de faible contraintes seuils. Ce déplacement va provoquer une accumulation de pâte en bout de seringue ou un dépôt de pâte lors de sa trajectoire et ainsi déformer le design prédictif de la pièce. La fidélité de forme n'est alors plus respectée et ces défauts peuvent engendrer des concentrations de contraintes menant à diminuer les propriétés mécaniques de la pièce finale.

Pour éviter ces effets d'accumulation, il est nécessaire d'optimiser le chemin parcouru par la seringue lors du procédé d'impression. Pour cela, une nouvelle stratégie de design a été mise en place. Cette stratégie propose cette nouvelle procédure d'impression (cf. figure 6.7 B). :

- La couche n s'imprime tout d'abord de l'extérieur vers l'intérieur de la pièce ;
- L'extrusion se stoppe et la seringue monte pour débiter l'impression de la couche $n+1$;
- La nouvelle couche s'imprime de l'intérieur vers l'extérieur de la pièce ;
- Ces étapes se répètent jusqu'à obtenir le nombre de couches désirées.

Grâce à cette nouvelle procédure, les accumulations de matière ne sont plus autant visibles. Ces modifications de designs ont été réalisées sur les cylindres denses, mais également sur les cônes creux pour les études de frittage par chauffage micro-ondes.

6.1.4 Optimisations des designs

Des optimisations de designs ont été réalisées sur des pièces 'barrettes' et 'tube creux' dans le but d'être testées mécaniquement après un frittage conventionnel réalisé à MA-TEIS.

6.1.4.1 Optimisation des barrettes

Pour les études de contrainte à la rupture, le design de barrettes imprimées dans le sens de la longueur a été sélectionné d'après les résultats trouvés dans l'état de l'art. Ce design permettrait en effet d'obtenir de plus haute résistance à la rupture en décalant les filaments d'environ $10 \mu\text{m}$ entre chaque couche. Ceci est schématisé dans la figure 6.8. Les barrettes étudiées ont comme dimensions à cru : $36 \times 4 \times 4,92 \text{ mm}^3$. Pour imprimer ces design, il faut 36 secondes par couche et un total de 540 secondes (soit neuf minutes) pour la réalisation de la pièce entière.

Le retrait dans la longueur des barrettes est d'environ 25% pour les trois formulations comme illustré sur la figure 6.9 après les étapes de frittages conventionnels. Les pourcentages de retrait dans le sens de l'épaisseur et de la hauteur sont récapitulés dans le tableau 6.1.

On observe un pourcentage de retrait légèrement plus faible pour les barrettes conte-

Design barrette

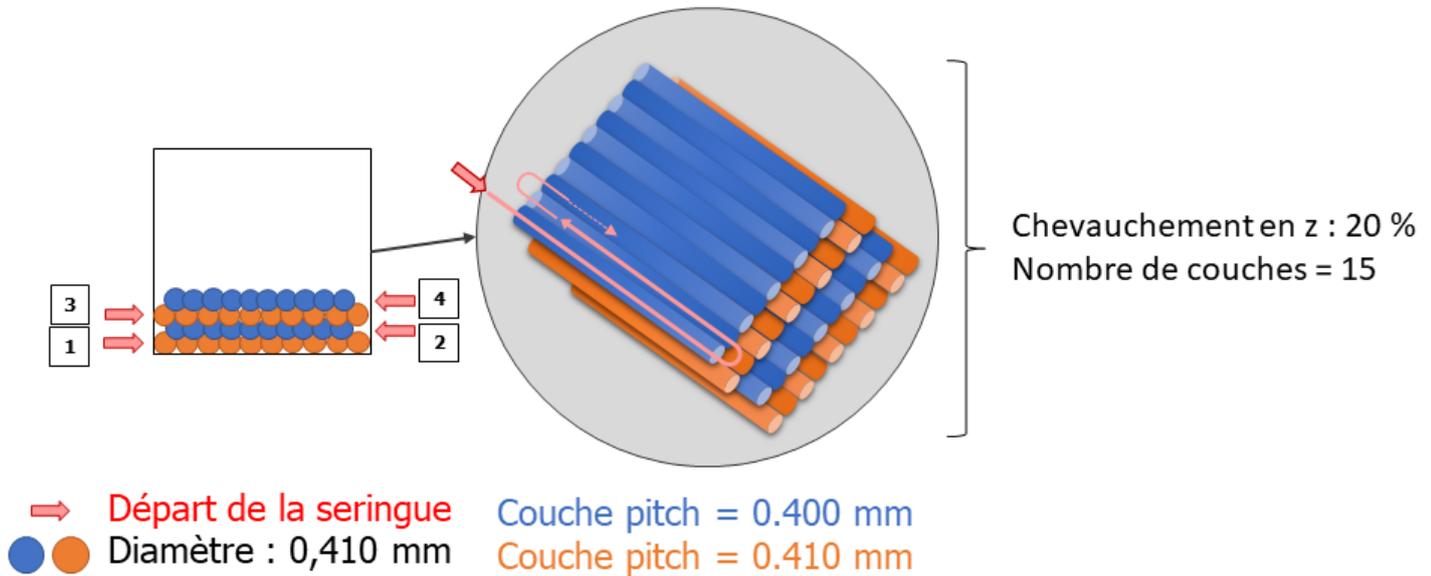


FIGURE 6.8 – Schéma représentant l'impression d'une barrette après optimisation, le taux de chevauchement en z et en y (pitch) ainsi que le nombre de filaments par couche et le nombre total de couche en z.

nant 42% volumique de céramique, ce qui est concordant avec notre stratégie d'augmentation de taux de matière sèche pour limiter les effets de retraits. De plus, dans le sens de l'épaisseur, la différence de retrait peut aussi s'expliquer par la rhéologie des pâtes ADP 38/0.75/20 et ADPeg 38/0.75/10 qui vont pouvoir plus 's'étaler' après l'extrusion que la pâte ADP 42/0.9/20 qui est plus 'rigide'.

Cependant, le pourcentage de retrait des formulations à 42% volumique d'alumine contenant du pluronic est plus dispersé. Cela peut provenir du fait que ces formulations n'ont pas été assez optimisées (mauvaise dispersion) ou bien qu'elles ont eu plus de défauts lors de l'impression (à cru). Cette dernière hypothèse semble plus probable puisque ces échantillons ont été imprimés pendant la période estivale dans une pièce sans système de ventilation. De ce fait, les températures d'impression étaient plus hautes (de l'ordre de 28-29 °C). Les pâtes contenant du pluronic sont alors plus sensibles aux défauts et aux agglomérats étant donné que le pluronic aura tendance à être sous forme gélifiée à cette température. Cela va avoir comme conséquence d'engendrer des défauts lors de l'impression dans les pièces à crues, et donc d'obtenir potentiellement des densités plus

faibles à ce moment-là. La pâte contenant 38% volumique, étant moins chargée a sûrement eu moins de formations de défauts dans les pièces à cru ce qui explique sa plus faible dispersion de résultats.

Échantillon	% retrait dans le sens de la longueur	% retrait dans le sens de l'épaisseur	% retrait dans le sens de la hauteur
ADP 38/0.75/20	25,46	24,12	19,56
ADP 42/0.9/20	25,24	23,52	19,53
ADPeg 38/0.75/10	25,39	24,13	19,54

TABLEAU 6.1 – Pourcentages de retrait des pièces barrettes dans les sens de la longueur, épaisseur et hauteur en fonction des formulations.

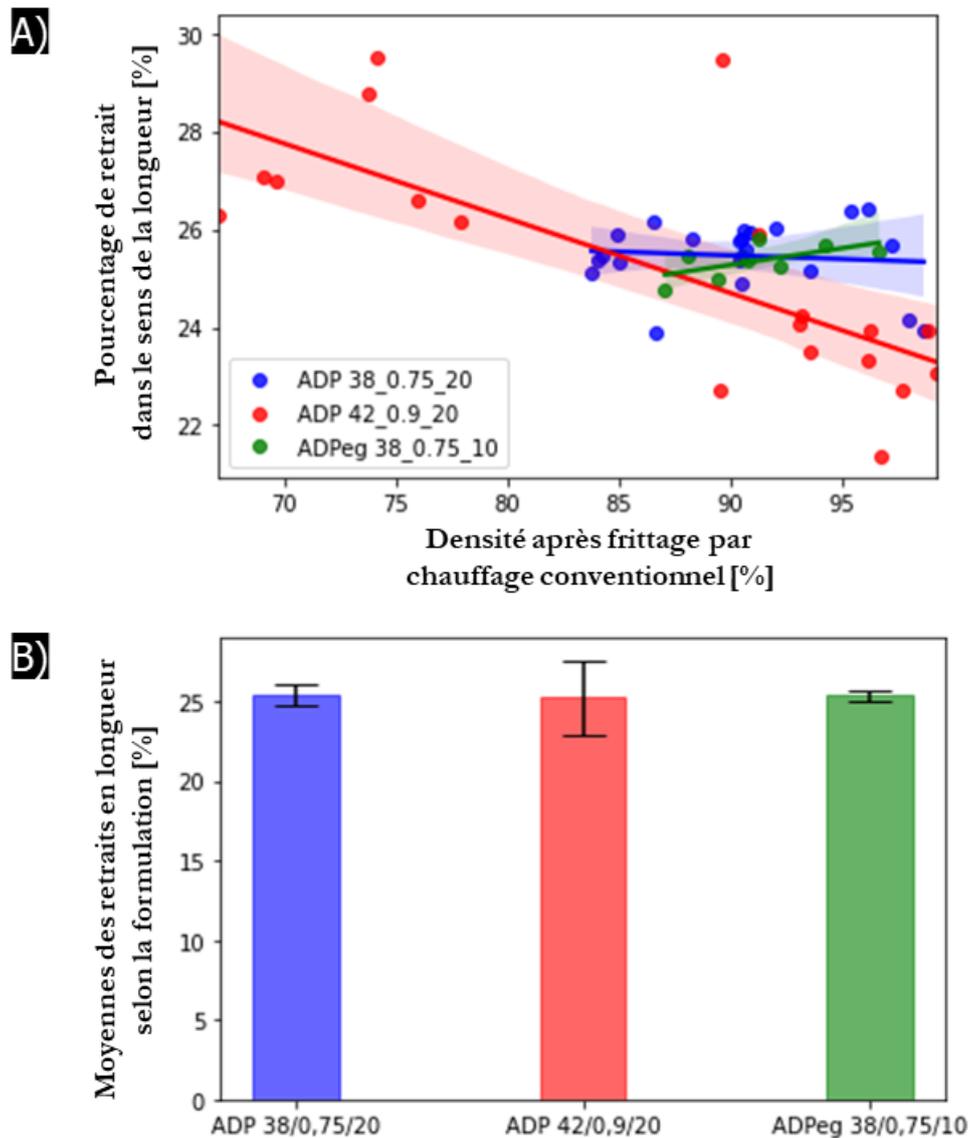


FIGURE 6.9 – A) Pourcentage de retrait dans le sens de la longueur des barres en fonction de leur formulation et en fonction de leur densité apparente finale mesurée par la méthode d'Archimède. B) Moyennes des pourcentages de retrait en longueur des trois formulations.

6.1.4.2 Optimisation des tubes creux

Le design des tubes creux a été optimisé avant d'être testé mécaniquement comme illustré sur la figure 6.10. Chaque couche est composée de trois filaments ayant un chevauchement de 10% dans l'axe y. Pour minimiser l'apparition de défauts, lorsque la couche inférieure se termine, la seringue passe à la couche supérieure en restant dans la même position et extrude ensuite la pâte dans le chemin opposé. Le chemin de la seringue est alors alterné : il débute à l'extérieur de la pièce pour finir à l'intérieur et inversement pour la couche d'après. Il faut noter que les tubes creux imprimés ont pour dimensions (à cru) 12,12 mm de hauteur, 20 mm de diamètre et 1,07 mm d'épaisseur.

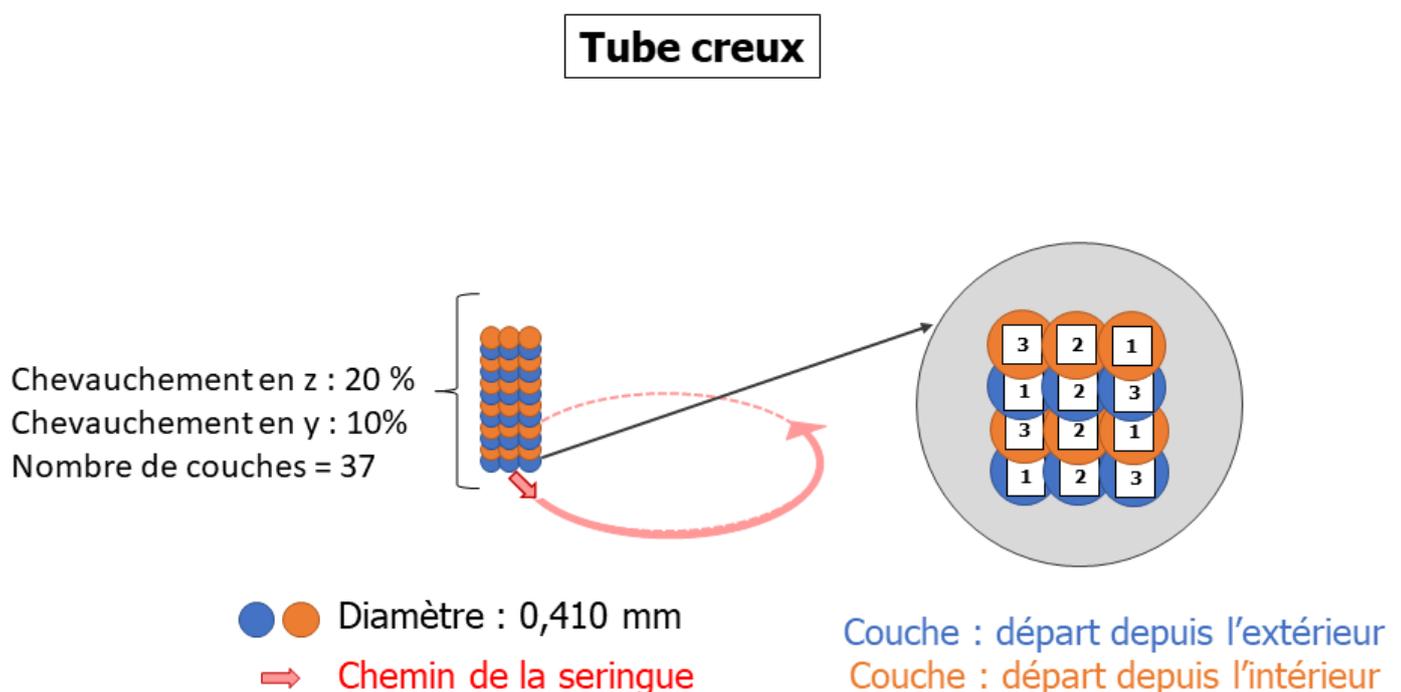


FIGURE 6.10 – Schéma représentant l'impression d'un tube creux, le taux de chevauchement en z et en y (pitch) ainsi que le nombre de filaments par couche et le nombre total de couche en z.

Enfin, il est important de souligner que le retrait est aussi dépendant de la géométrie. En effet, les travaux préliminaires illustrés sur la figure 6.11 affichaient des densités différentes selon la géométrie des pièces. Après avoir optimisé les design des tubes creux, une nouvelle étude de retrait a été réalisée sur ces designs optimisés, illustrée sur la figure 6.11.

On observe un pourcentage de retrait moins important concernant le diamètre des pièces finales avec une moyenne d'environ 22,5%. La hauteur semble être la dimension ayant un taux de retrait plus important (29%) suivie de l'épaisseur. La résistance par

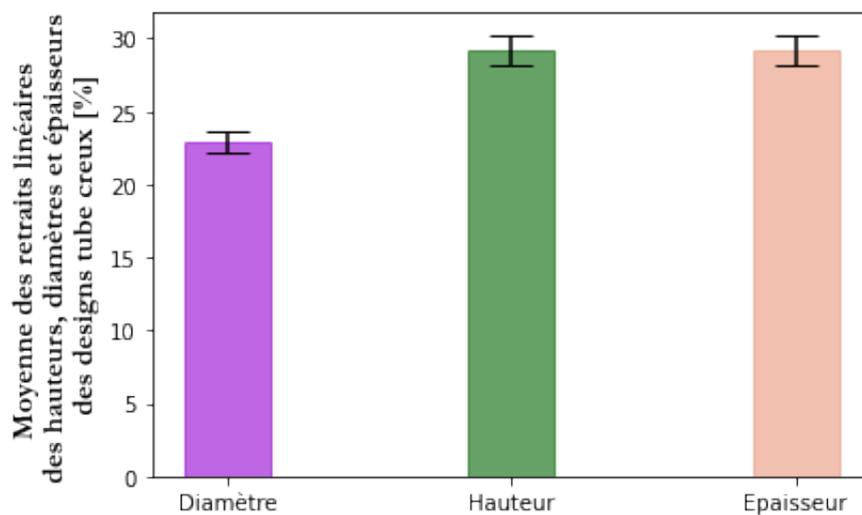


FIGURE 6.11 – Pourcentage de retrait de l'épaisseur, du diamètre ainsi que de la hauteur des pièces tube creux.

frottement de la pièce sur le support d'impression freine très certainement le retrait, malgré les couches non adhésives d'huile mise à l'interface entre le support et les pièces.

6.2 Post traitement

Les pièces destinées à être envoyées à Caen et Grenoble pour des frittages micro-ondes sont déliantées à MATEIS. De ce fait, une optimisation concernant l'étape de déliantage a été nécessaire notamment lorsque les pièces devenaient plus grandes. Ainsi, une montée en température jusqu'à 1000°C illustrée sur la figure 6.12 a été nécessaire pour garantir la bonne tenue des grandes pièces (2 à 5 cm de diamètre, hauteur maximale de 2 cm) pendant les envois. À noter que si un envoi postal n'était pas nécessaire, le cycle précédent de la figure 3.16 a suffi pour des pièces de petites tailles (< 2 cm de diamètre ou longueur).

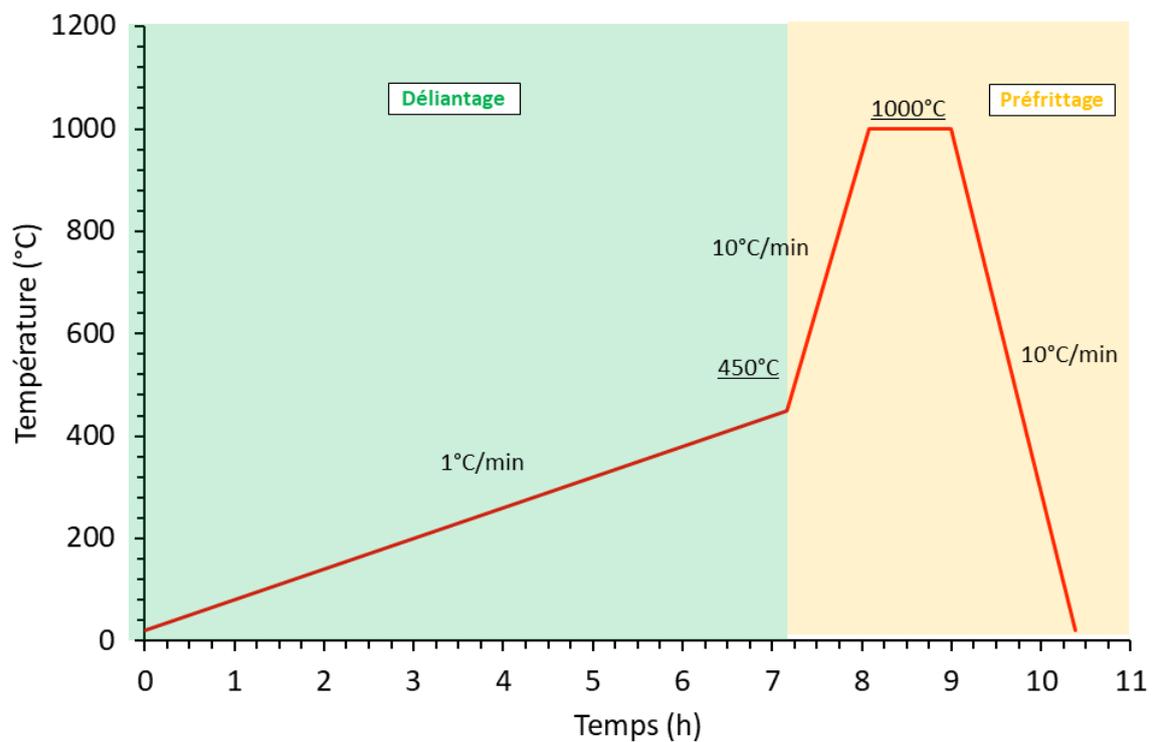


FIGURE 6.12 – Cycle de déliantage et préfrittage modifié pour les plus grandes pièces du projet ANR

6.3 Propriétés mécaniques

6.3.1 Densités des pièces

Pour étudier l'optimisation des paramètres d'impressions en fonction des designs, il a été question d'étudier la densité d'échantillons imprimés par robocasting et frittés par frittage conventionnel à 1450°C. Les étapes de post-traitements de ces pièces commencent avec un séchage de 4 jours dans l'enceinte climatique et se poursuivent par une étape de déliantage et de frittage illustrée sur la figure 6.13.

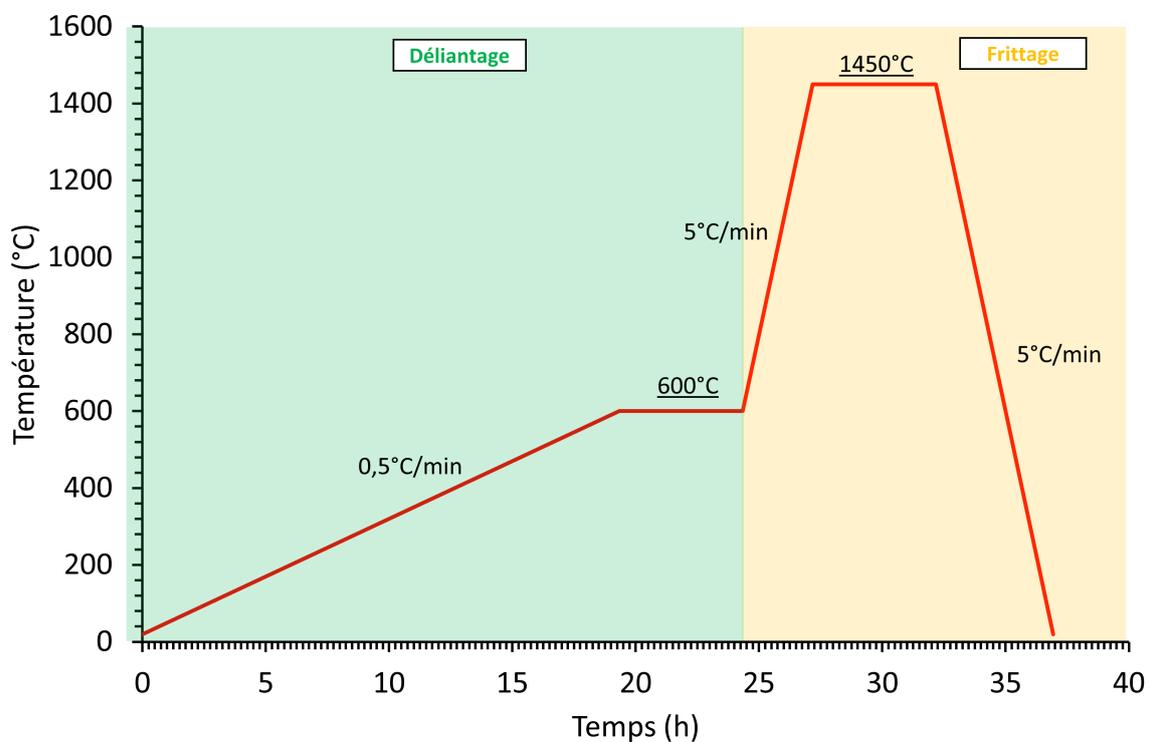


FIGURE 6.13 – Cycle de déliantage et de frittage des pièces monomatériaux frittées à MATEIS pour des études de caractérisations mécaniques et optiques.

Il a d'abord été question d'étudier l'impact du choix des designs sur la densité des pièces finales. La figure 6.14 indique des différences assez importantes entre certains designs notamment concernant les tubes creux. En effet, les tubes creux étaient réalisés au départ avec un seul filament par couche ce qui rendait la structure très fragile à cru. C'est pourquoi, il a été décidé d'insérer deux filaments qui se chevauchent de 10% en y par couches. Cependant, les résultats de la figure montrent que cette configuration est encore insuffisante pour obtenir des pièces denses puisqu'elle indique des densités entre 85 et 90% après les étapes de post-traitements. On remarque également qu'augmenter le taux

de 38% à 40% de matière sèche augmente la densité finale des pièces que ce soit pour les formulations d'alumine et de zircone. Pour l'augmentation à 42%, on ne note pas de différence significative d'autant plus que les pâtes étaient difficiles à mélanger de façon homogène avec ce taux de matière sèche. Il est important de noter également que ces résultats sont arrivés tôt dans la thèse et que les formulations ont par la suite été optimisées en ajustant le taux de dispersant et en modifiant l'agent gélifiant.

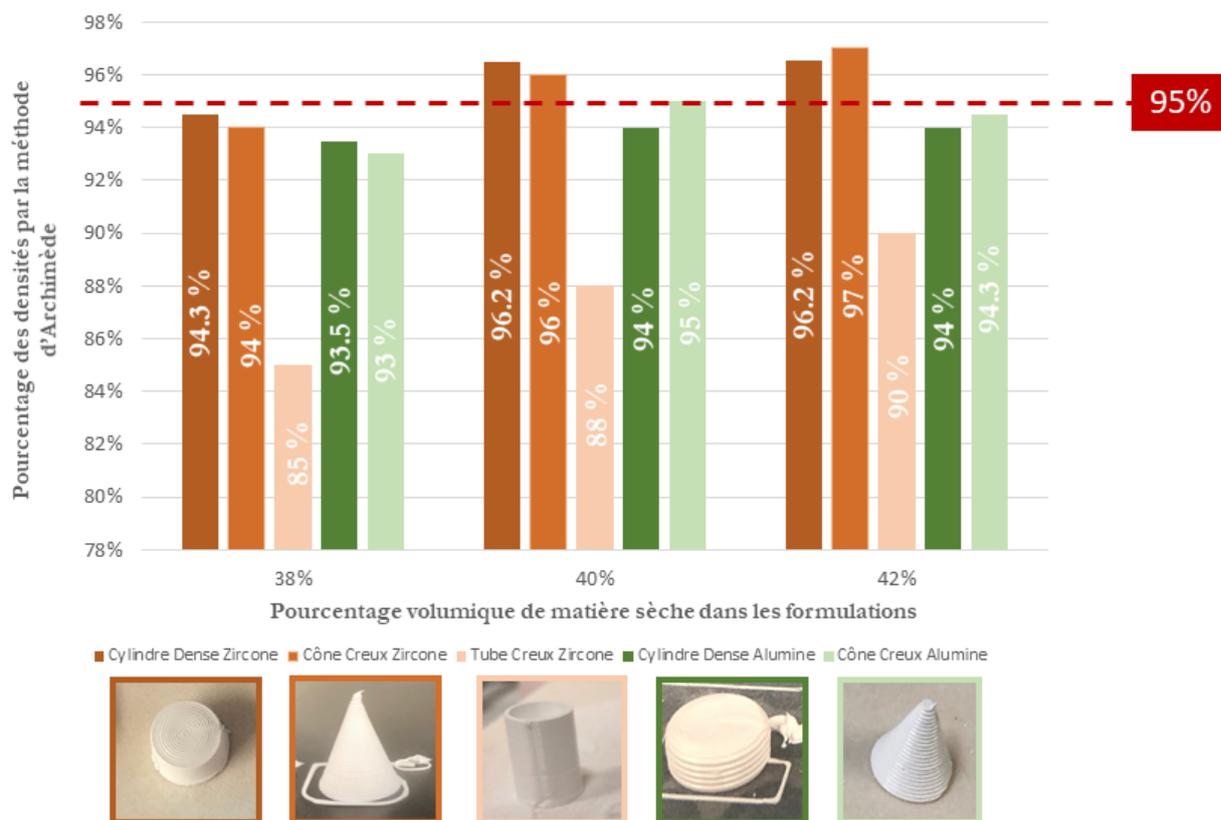


FIGURE 6.14 – Analyse des densités par la méthode d'Archimède de pièces imprimées et frittées à 1450 °C ayant différentes valeurs de matière sèche volumique dans les formulations et différents designs.

Enfin, certaines densités relatives de pièces en zircone ayant été frittées par chauffage micro-ondes sont représentées dans le schéma 6.15 provenant des travaux de Tristan Garnault. On observe des plus hautes densités relatives (97%) concernant les designs de tube creux que ceux de la figure 6.14. Cependant, trois autres tubes affichent des densités relatives à 94%. Cela s'explique d'une part par une mauvaise homogénéisation des formulations (ces pièces ayant été imprimées très tôt pendant le projet de thèse) et d'autre part d'un mauvais choix de paramètre d'impression (porosités inter-filaments).

Le choix du design et des paramètres d'impression vont donc avoir un impact direct sur

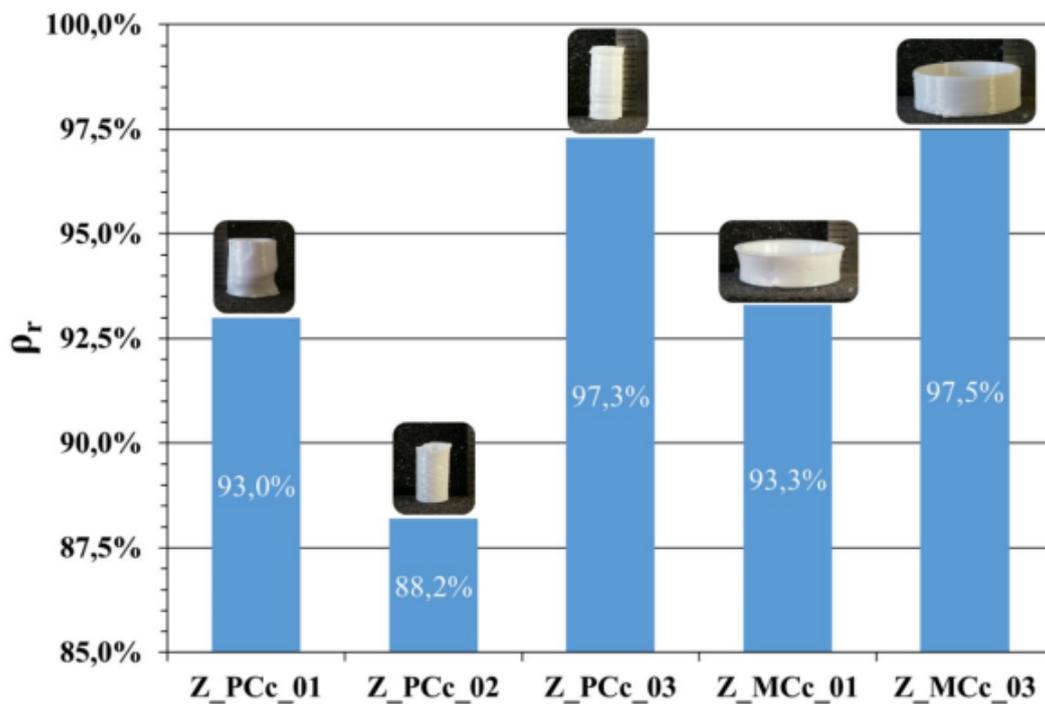


FIGURE 6.15 – Densité relative obtenue par double pesée d’Archimède d’échantillons en zircone frittés par chauffage micro-ondes à 1550 °C pendant 5 minutes[1]

la densité finale des pièces. Que ce soit pour un frittage conventionnel ou par micro-ondes, il sera important de prendre en considération ces paramètres pour augmenter les densités après frittage. De plus, il peut exister des gradients de densités des pièces crus à cause d’une mauvaise homogénéité dans la seringue entre le bas et le haut. Cette hypothèse a été validée par l’étude d’une seringue que l’on a conservé en position droite dans un réfrigérateur à 4°C et qui a subi des effets de *sédimentation* et de remontée de bulles, comme observé par tomographie dans la figure 6.16.

En effet, on observe par tomographie une différence d’homogénéité lorsqu’on se situe sur le bas de la seringue ou vers le haut. À savoir que les seringues sont stockées dans ce sens-là, c’est-à-dire le bouchon en haut et la sortie vers le bas. Des bulles d’air peuvent donc remonter à la surface et ainsi détériorer l’homogénéité de la partie haute de la seringue. Cet élément peut être important à prendre en compte lors de l’impression et peut suggérer à l’utilisateur de s’arrêter après impression de la moitié de la seringue. Le stockage de la pâte va donc jouer un rôle direct sur le vieillissement de l’encre, son homogénéité et sur ses propriétés rhéologiques.

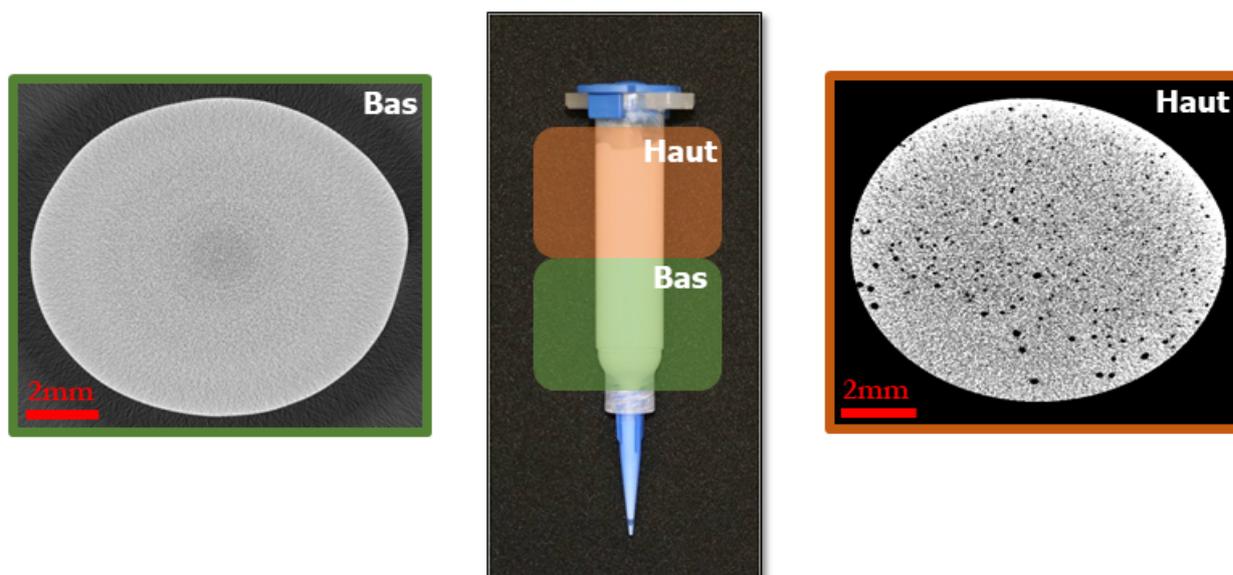


FIGURE 6.16 – Images réalisées par tomographie d'une seringue stockée dans un réfrigérateur à 4 °C pendant plusieurs jours.

6.3.2 Contrainte à la rupture des pièces

L'étude des résistances à la rupture des pièces céramiques d'alumine a été réalisée avec des tests de flexions 4 points sur des pièces non polies. Pour rappel, le choix de tester des pièces non polies était de se rapprocher d'un procédé avec lequel aucune finition particulière ne serait réalisée après l'impression et avant le frittage micro-ondes, en cohérence avec le but du projet ANR "CERAPIDE".

Dans la figure 6.17 on observe que la formulation contenant 42% volumique de poudre céramique présente des contraintes à la rupture plus faible, de l'ordre de 100 à 300 MPa, tandis que la formulation avec 38% volumique expose des résistances à la rupture entre 200 et 600 MPa. Pour une alumine, une contrainte à la rupture supérieure à 400 MPa peut être considérée comme tout à fait comparable à des procédés classiques bien optimisés, tandis que 200 MPa est considéré comme faible. Des valeurs moyennes de contrainte à la rupture de 300-350 MPa comme relevé pour les encres ADP38 et ADPeg38 sont alors prometteuses. Par contre, les modules de weibull respectivement de l'ordre de 3.4, 3.3 et 4.8 pour les encres à ADP38, ADP42 et avec du ADpeg38, nous indiquent que les résultats sont fortement distribués, comme cela est malheureusement déjà relevé dans la littérature. Cela peut s'expliquer par plusieurs phénomènes montrés dans les résultats précédents correspondant aux densités et aux pourcentages de retraits en figure 6.9. En effet, on a observé une plus grande disparité de densité pour les formulations à 42%volumique

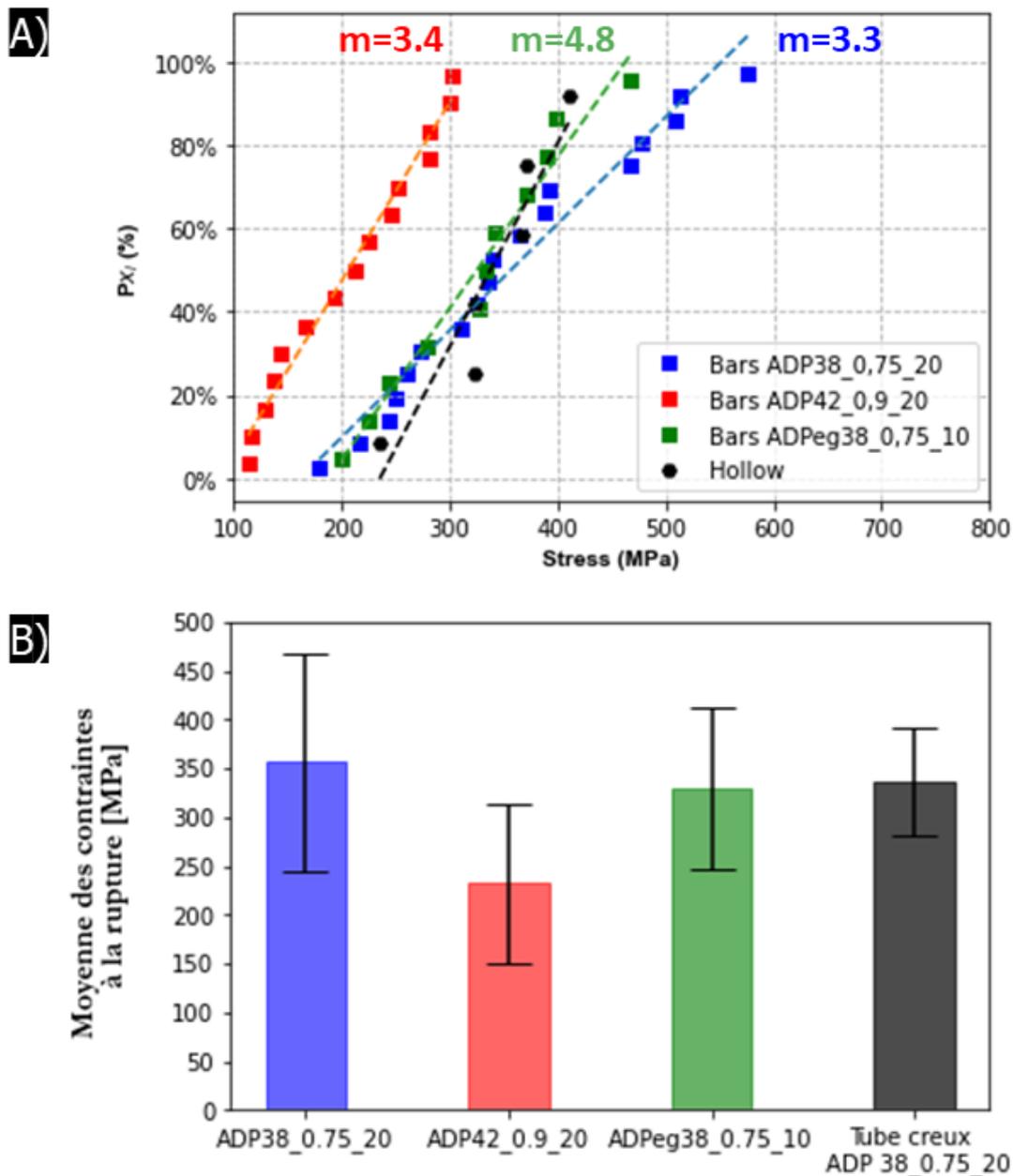


FIGURE 6.17 – A) Probabilité de rupture des barrettes et tube creux imprimées avec 3 formulations différentes, buse d'impression de $0,410 \mu\text{m}$ à 10 mm/s . B) Moyenne des contraintes à la rupture en fonction des formulations et du design.

contrairement aux formulations à 38% volumique contenant du pluronic et du peg. Il existe également des différences dans le pourcentage de retrait des pièces comme le montre la figure 6.9. Les écart-types relatifs ont été calculés par le rapport de l'écart type absolu de la mesure et la moyenne de la mesure. Ainsi, on distingue des pourcentages d'erreurs de 2,8% pour la formulation ADP 380.7520, 9,3% pour ADP 420.920 et de 6% pour la formu-

lution contenant du peg. On note donc une incertitude élevée pour les formulations à 42% volumique qui peut donc expliquer les contraintes à la rupture plus faible. En revanche, les formulations contenant du peg, qui ont un pourcentage d'erreur géométrique de 6% ont tout de même des contraintes à la rupture plus élevées. Concernant les tubes creux, le peu d'échantillons ne permet pas d'établir une conclusion. Cependant, on remarque que les contraintes à la rupture de ces 6 échantillons sont assez élevées (moyenne de 337 MPa) et qu'il existe une différence de retrait selon la dimension observée comme illustré dans la figure 6.11.

Il est donc difficile de conclure concrètement si le pourcentage volumique des formulations est en cause. De plus, le changement d'agent gélifiant apporte des distributions géométriques plus importantes. Cependant, les tests ont été réalisés avec un nombre relativement faible d'échantillons (13) ce qui ne permet pas de conclure.

Néanmoins, il est intéressant de noter que les barres contenant le gélifiant de PEG avec seulement 10% massique au lieu de 20% lorsque les formulations contiennent du pluronic, ont des contraintes à la rupture assez semblables aux barrettes contenant du pluronic. La moyenne des contraintes à la rupture pour les barrettes ADPeg est aux alentours de 325 MPa pour 350 MPa pour les ADP38. Ce résultat est très encourageant puisqu'il montre qu'on peut obtenir les mêmes ordres de grandeur de propriétés mécaniques en changeant le gélifiant et en diminuant de moitié son pourcentage massique. Il est également intéressant de noter que le module de Weibull est plus élevé pour les barrettes de PEG. Bien que les valeurs de modules soient faibles en raison de l'utilisation d'une technologie de fabrication additive, des effets environnementaux impactant sur l'impression à l'instant t comme la température et de tests mécaniques sur des pièces non polies, on note un module de 4,8 contre 3,3 pour les barrettes avec du pluronic. Cette différence, bien que non significative, peut s'expliquer par les conditions météorologiques qui ont affecté les formulations contenant du pluronic lorsqu'elles ont été imprimées. Ainsi, ces pâtes, plus sensibles aux défauts, ont généré des défauts de surfaces plus impactants ou des porosités internes réduisant les propriétés mécaniques des pièces finales.

6.3.3 Étude des faciès de rupture des barrettes

Une sélection d'échantillons a été observée par microscopie optique et MEB suite à des essais de flexion 4-points, avec l'objectif de déterminer l'origine de la rupture. Plusieurs types de défauts ont été identifiés et sont listés en fonction des contraintes à la rupture mesurées.

6.3.3.1 Origine des défauts pour les faibles contraintes à la rupture

La figure 6.19 illustre le faciès d'une barrette ADPeg 38/0.75/10 qui possède une contrainte à la rupture relativement faible (252MPa).

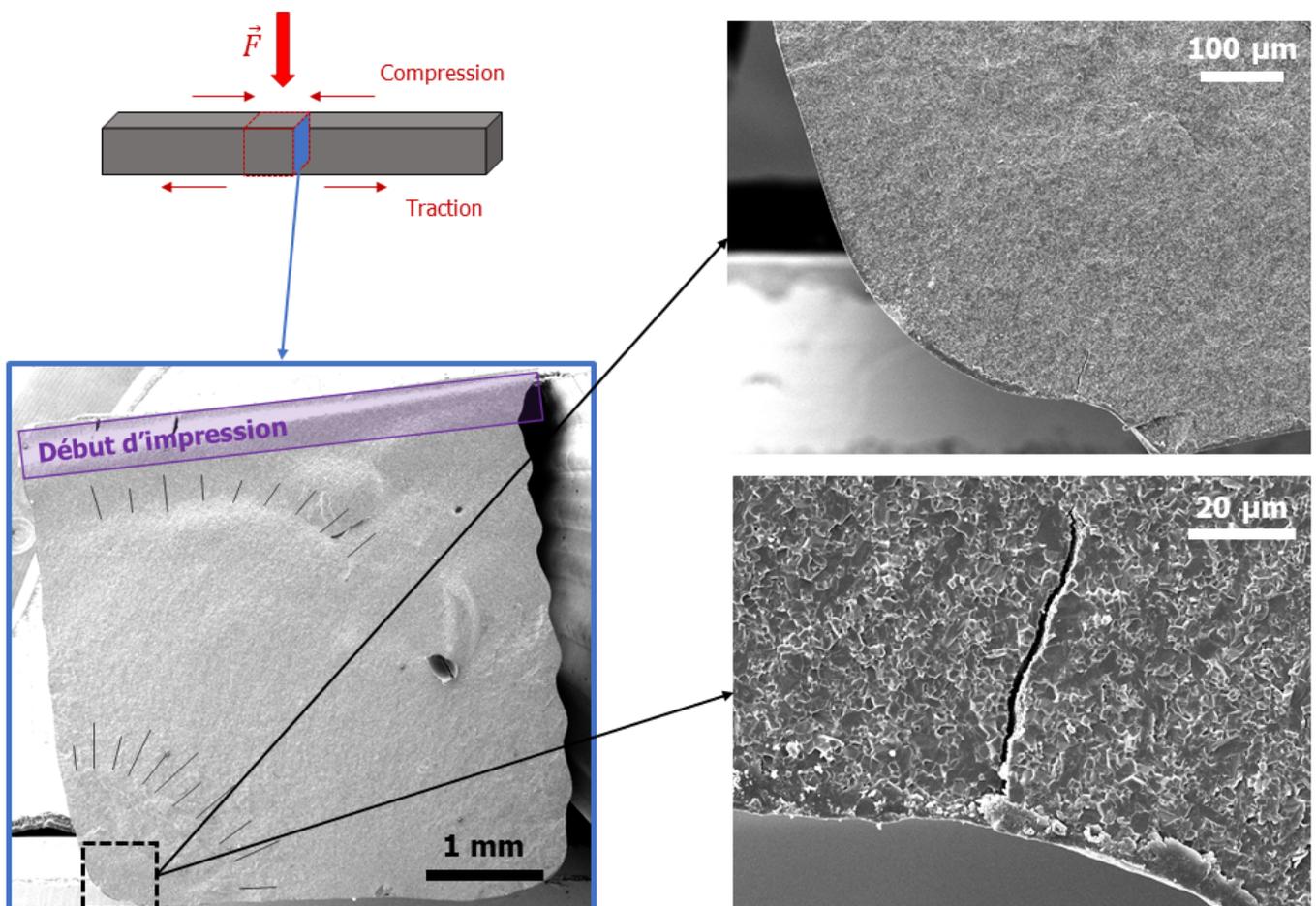


FIGURE 6.18 – Faciès de rupture d'une barrette ADPeg 38/0.75/10 ayant une contrainte à la rupture σ de 252 MPa.

Grâce à l'observation de lignes concentriques schématisées dans la figure 6.19, on imagine que l'origine de la rupture se situe dans le coin gauche de la face en traction.

Lorsqu'on augmente le grossissement sur cette zone, on observe une fissure perpendiculaire et transgranulaire et assez profonde mesurant environ $80\mu\text{m}$. Deux hypothèses peuvent être émises concernant l'origine de cette fissure. La première consiste à dire qu'elle était déjà présente avant l'étape de frittage et donc certainement provoquée lors des étapes de séchages et/ou de déliantages. La seconde est de dire que cette fissure est apparue après la fracture. Il aurait été nécessaire de faire un grossissement encore plus important pour mieux observer l'apparence des grains à cet endroit.

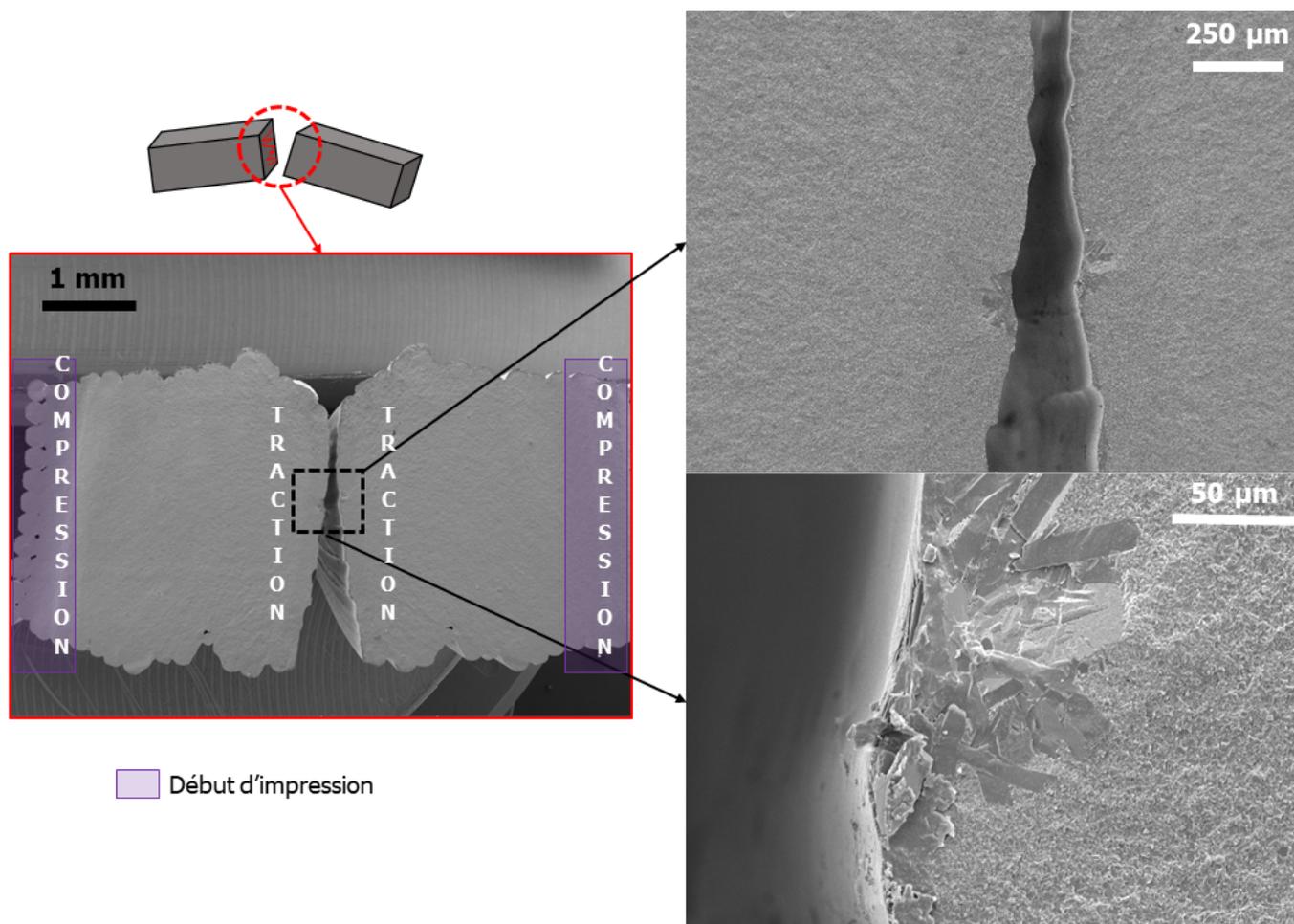


FIGURE 6.19 – Faciès de rupture d'une barrette ADP 38/0.75/20 ayant une contrainte à la rupture σ de 260 MPa.

D'autres faciès de rupture ont mis en évidence la présence de pollutions situées notamment dans la zone en traction comme dans la figure 6.19. L'hétérogénéité de cette microstructure semble être à l'origine de la rupture. Elle se situe au centre de la partie en traction. On observe des grains sous formes de plaquettes qui sont très certainement de l'alumine bêta et sont à l'origine d'une concentration de contrainte dans cette zone. On estime la taille de ce défaut d'environ $80 - 100\mu\text{m}$ de largeur et $200\mu\text{m}$ de longueur. Cette morphologie cristalline de grossissement anormal est caractéristique de grains dopés au

calcium[12], mais aussi possiblement par la présence de sodium[13][14].

Cette contamination proviendrait très certainement du dispersant utilisé (Darvan 811 : polyacrylate de sodium) comme expliqué dans les travaux de Tristan Garnault[1] (p. 173) qui révèle la présence de sodium par analyse EDS (spectroscopie à dispersion d'énergie).

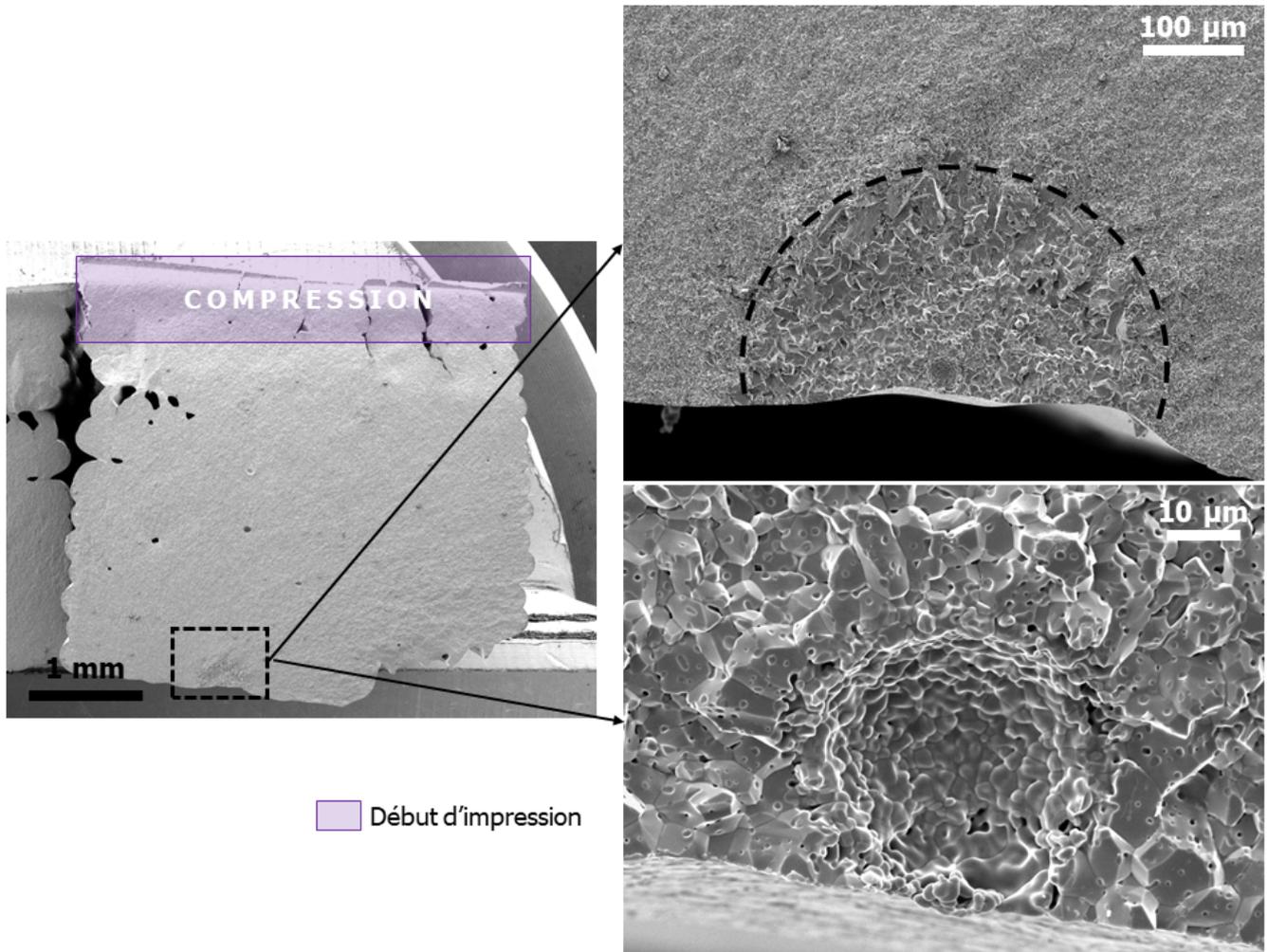


FIGURE 6.20 – Faciès de rupture d'une barrette ADP 38/0.75/20 ayant une contrainte à la rupture σ de 240 MPa.

La figure 6.20 montre une zone avec une microstructure bien différente du reste de la pièce. On observe un grossissement des grains à cet endroit et une crevasse certainement à l'origine d'une bulle dans la pâte et/ou à un arrachement de matière avant l'étape de frittage. Cette zone crée une concentration de contrainte importante qui est certainement à l'origine de la fracture de cette pièce. On mesure une taille d'environ $300 \mu\text{m}$ pour ce défaut.

6.3.3.2 Origine des défauts pour les contraintes à la rupture plus élevées

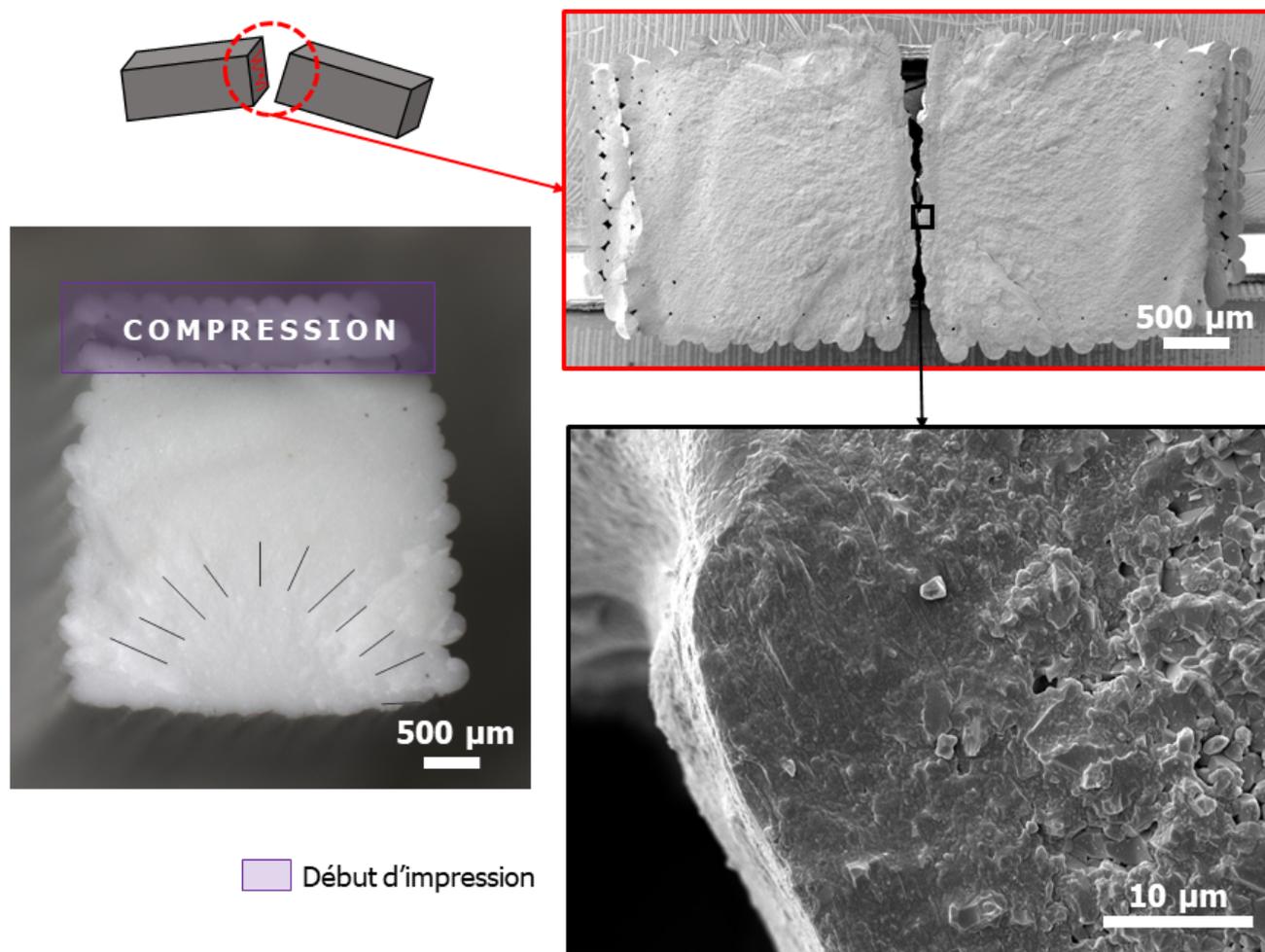


FIGURE 6.21 – Images microscopiques réalisées par un microscope optique et au MEB d'un faciès de rupture d'une barrette ADP 42/0.9/20 ayant une contrainte à la rupture σ de 397 MPa.

Dans la figure 6.21 on observe par microscopie optique une région plus lisse au centre de la surface en traction. En se rapprochant de cette zone, une différence de microstructure apparaît avec une zone plus dense vers la surface de la pièce, une autre plus granuleuse vers l'intérieur. La zone dense est probablement à l'origine de concentrations de contraintes importantes menant à la rupture, car il n'y a pas d'autres défauts critiques observables sur ces faciès. Il semblerait donc que la rugosité de surface de cette pièce provoque cette concentration de contraintes menant à l'obtention de deux microstructures distinctes. En effet, sur la microscopie optique, on observe facilement les ondulations de surfaces définies par l'empilement des filaments. En effet, en comparaison à la pièce présentée sur la figure 6.19, l'état de surface montre des filaments ayant plus fusionné menant à un état

de surface moins rugueux. Ces résultats sont en corrélation avec les propriétés rhéologiques de ces encres présentées au chapitre précédent, notamment avec les différences de rigidités et de temps de recouvrement.

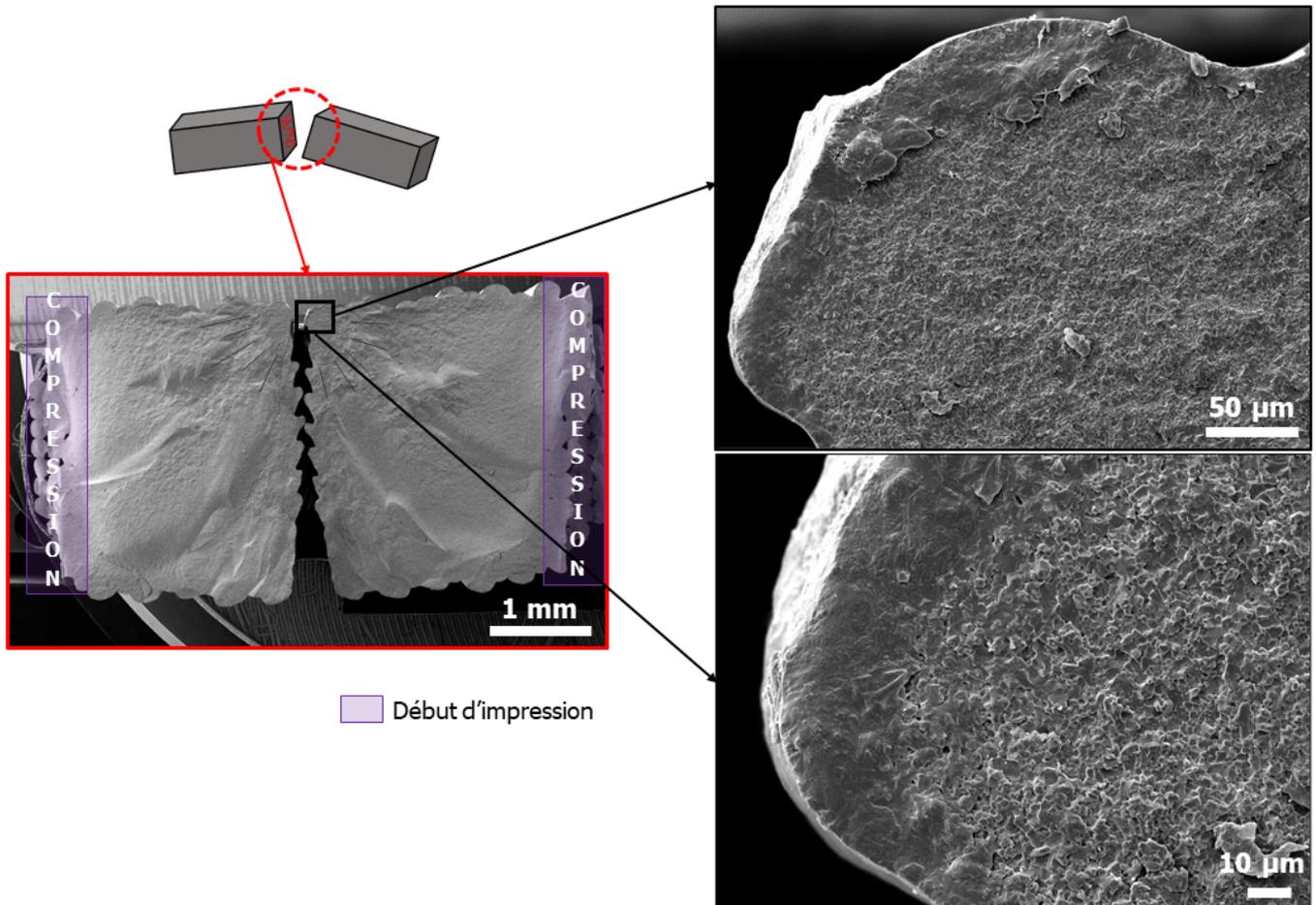


FIGURE 6.22 – Images MEB d’un faciès de rupture d’une barrette ADPeg 38/0.75/10 ayant une contrainte à la rupture σ de 478 MPa.

Pour terminer cette étude, le faciès de rupture d’une barrette ADPeg 38/0.75/10 qui a une contrainte à la rupture d’une valeur de 478 MPa est illustré sur la figure 6.22. On remarque, comme pour la précédente figure, la rupture ne semble pas provenir d’un défaut facilement repérable. Une différence de microstructure est également observable sur les zones de surface. De plus, cette barrette présente une meilleure contrainte à la rupture que celle ADP 42/0.9/20 certainement grâce à un état de surface un peu moins rugueux ou moins *critique*.

L’observation des faciès de rupture récapitulée dans le tableau 3.20 montre certaines pièces sans gros défauts internes (grosses bulles d’air ou gros agglomérats). Lorsque ces gros défauts sont absents, il semblerait que la rupture provienne de l’état de surface des pièces. La figure 6.23 illustre un état de surface vallonné et irrégulier. Cet état de sur-

face caractéristique d'un empilement imparfait des filaments peut provoquer à des endroits des défauts critiques et ainsi des concentrations de contraintes importantes. La figure 6.23 montre la propagation d'une fissure suite à la rupture d'une pièce le long de cette rugosité particulière de surface. Ainsi, les ondulations provoquées par les filaments semblent être un paramètre déterminant concernant l'augmentation des propriétés mécaniques des pièces obtenues par robocasting. La mise en relation de ce paramètre avec les propriétés rhéologiques des pâtes est donc un critère important pour définir l'imprimabilité des pièces jusqu'aux propriétés finales.

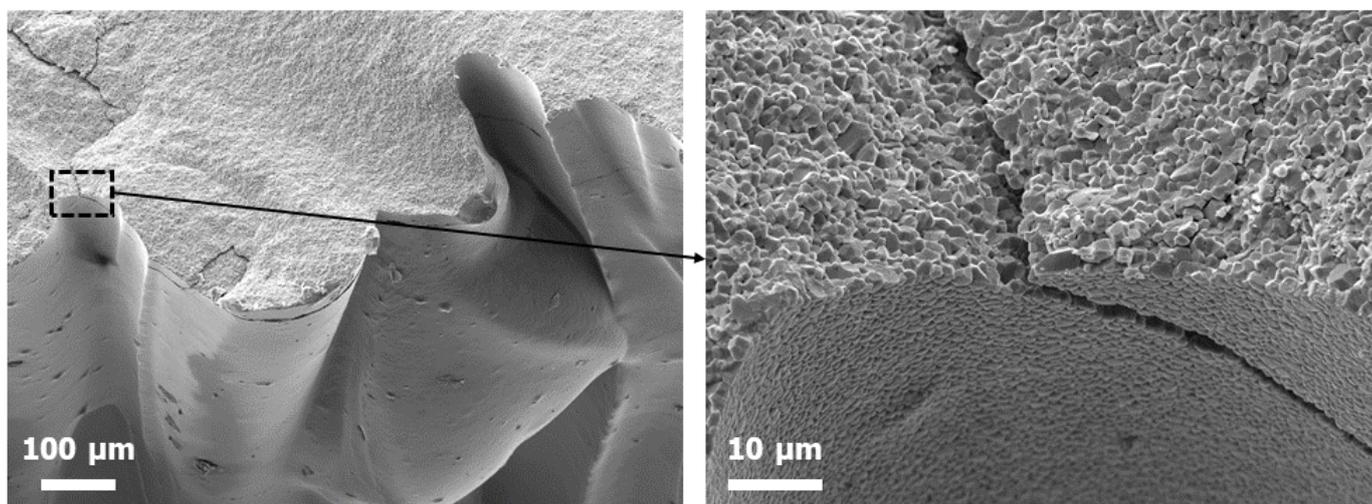


FIGURE 6.23 – Images de microscopies MEB d'une fissure provenant de l'état de surface d'une pièce réalisée par robocasting.

Échantillon	Contrainte à la rupture [MPa]	Taille du défaut critique [μm]	Origine du défaut
ADPeg 38/0.75/10	252	80	Pendant les étapes de séchage et/ou déliantage
ADP 38/0.75/20	260	80 - 100	Contamination (Dispersant ?)
ADP 38/0.75/20	240	250 - 300	Zone moins bien dispersée et/ou défaut pendant l'impression
ADP 42/0.9/20	397	??	Rugosité de surface
ADPeg 38/0.75/10	478	??	Rugosité de surface

TABLEAU 6.2 – Observation des différents faciès de rupture en fonction des formulations.

6.3.4 Relation entre propriétés rhéologiques et performances finales

Les photographies des faciès de ruptures montrent plusieurs origines distinctes de la rupture des pièces imprimées par robocasting. La première origine semble être reliée à l'apparition de défauts lors des étapes d'impression, de séchages et/ou de déliantages (fissures, bulles d'air, arrachement de matière...). On a observé le développement de microstructures particulières autour de ces gros défauts qui engendrent des concentrations de contraintes. Concernant la taille de ces défauts critique, on a observé des tailles de défauts d'environ $80\mu\text{m}$ pour des contraintes à la rupture comprises entre 250 et 300 MPa. Ces résultats sont en corrélation avec la figure 2.30 de l'état de l'art reliant la taille des défauts critiques avec les contraintes à la rupture de pièces en alumine. La deuxième origine de rupture de ces pièces en alumine proviendrait de l'état de surface des pièces et donc de sa rugosité, caractéristique de l'empilement de filaments par DIW. Dans la figure 6.24 on peut observer différentes images réalisées au MEB des faciès de ruptures de différentes formulations. Les filaments issus de la formulation ADP 42/0.9/20 disposant d'un module de stockage et d'une viscosité plus élevés (cf chapitre précédent) se restructurent très rapidement après impression ou ont été peu déstructurés après extrusion de la seringue. En effet, on observe des filaments bien ronds une couche sur deux (correspondant à l'alternance des valeurs de pitches). Concernant la formulation ADPeg 38/0.75/10, on observe des filaments plus étalés ce qui est cohérent avec la plus faible viscosité et l'étude du temps de recouvrement (healing time) du chapitre précédent. En effet, il avait été observé que l'encre ADP 38/0.75/20 dispose d'un temps de recouvrement plus rapide et d'une viscosité plus élevée, ce qui est bien en corrélation avec les filaments mieux définis de la figure 6.24.

Les surfaces des échantillons imprimés avec des formulations ADPeg 38/0.75/10 semblent plus adaptées pour obtenir des pièces avec des propriétés mécaniques élevées. Elles présentent des propriétés à la rupture comparables à la modalité ADP 38/0.75/20, avec un module de Weibull légèrement plus grand. Dans le but d'obtenir des pièces nécessitant le moins d'étapes de post traitements au sein de ce projet ANR, les formulations ADPeg 38/0.75/10 semblent donc prometteuses. Il aurait été intéressant d'estimer l'angle moyen des crevasses en surface pour chaque formulation comme dans les travaux d'Allum et al.[15] et ainsi définir un état de surface en fonction des formulations.

Ainsi, grâce à des optimisations de paramètres d'impression, mais aussi de rhéologie, il serait possible de diminuer l'apparition de défauts critique menant à de faible contrainte

à la rupture. D'après les travaux de Saâdaoui et al.[16] il serait également possible d'anticiper les contraintes à la rupture de pièces en effectuant des études tomographiques avant chaque test mécanique pour exclure rapidement les pièces présentant de gros défauts issus des étapes de post traitement thermiques ou du procédé de fabrication additif lui-même.

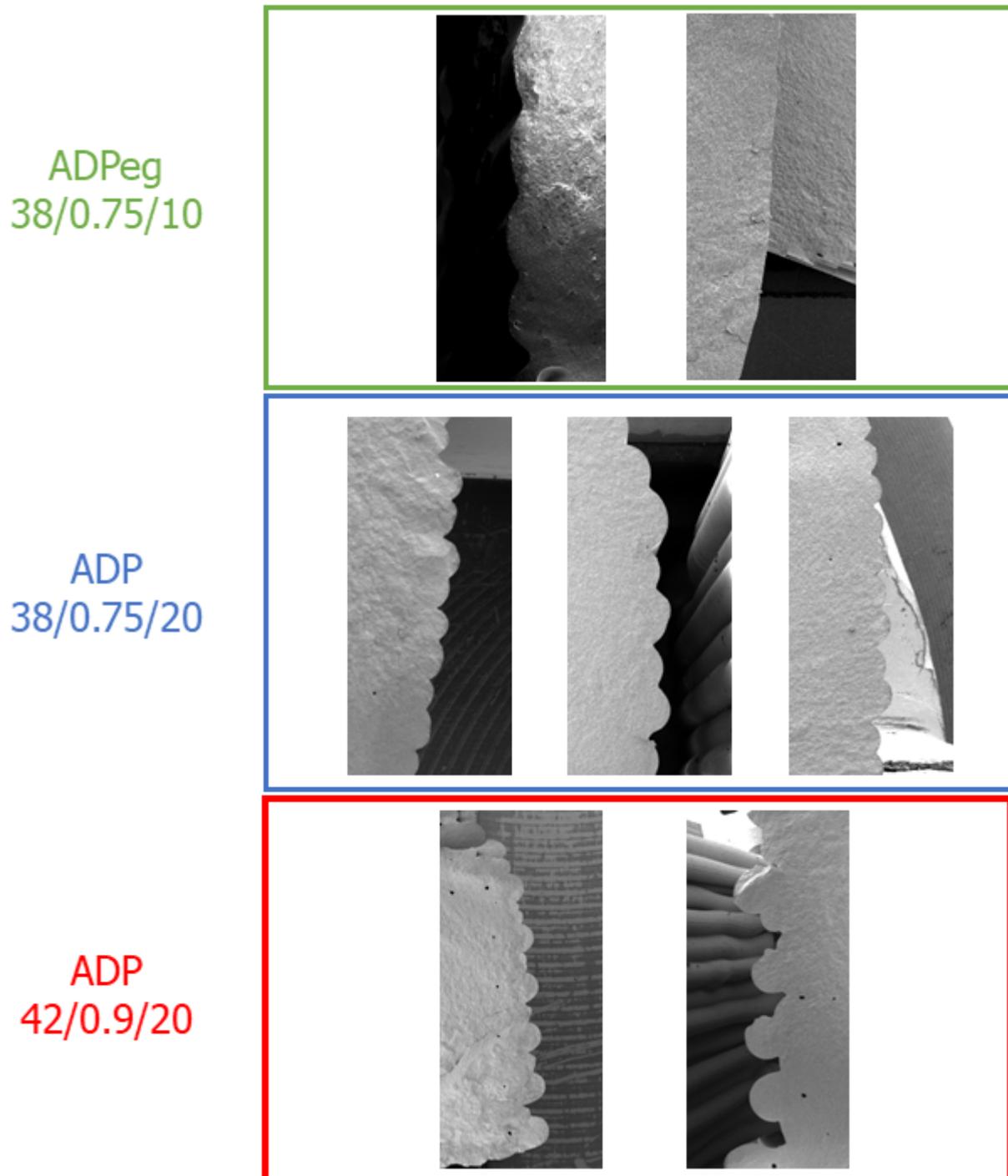


FIGURE 6.24 – Images MEB des différents états de surfaces des trois formulations étudiées. Ces images correspondent aux côtés longitudinaux des pièces barrettes.

6.4 Pièces multimatériaux

Les prochains résultats proviennent d'une part d'essais préliminaires pour la réalisation de multimatériaux utilisant les différents ports seringues de l'imprimante 3D et d'autre part de la mobilité effectuée au sein du laboratoire CASC à l'Imperial College London sous la direction d'Eduardo Saiz et de Florian Bouville. L'objectif de cette mobilité était de produire des pièces composites grâce à une technique d'impression coaxiale, d'étudier les défauts possibles selon les formulations, les designs et les étapes de post-traitements et de réaliser des études rhéologiques sur les pâtes composites formulées qui ont été étudiées en chapitre 5.

6.4.1 Pièces bi-matériaux (composites)

Pour étudier la faisabilité de fabrication de pièces multimatériaux à l'aide du robocasting, des essais préliminaires ont été réalisés utilisant sa capacité à disposer jusqu'à trois seringues différentes. Cette particularité donne à l'utilisateur la possibilité de réaliser une pièce ayant des couches alternées de différents matériaux. La fabrication d'une pièce bi-matériaux nécessite donc un changement de la seringue qui va extruder de la matière à chaque couche. Cela peut entraîner des complications de réalisation (re-positionnement des seringues) qui seront expliquées en conclusion de ce chapitre. Des pièces avec un seul changement de seringue ont été réalisées. Deux stratégies de conception sont illustrées dans le schéma 6.25.

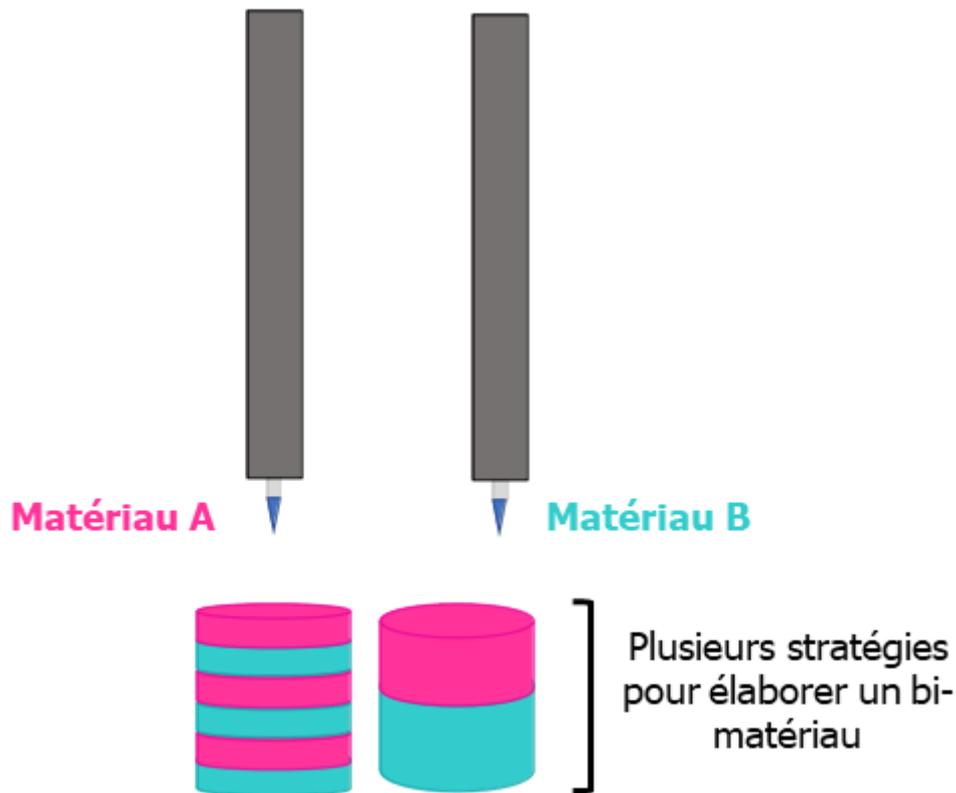


FIGURE 6.25 – Stratégies de conception de multimatériaux en utilisant deux seringues différentes.

Ces pièces ont ensuite été envoyées au Laboratoire George Friedel dans le cadre du projet **ANR CERAPIDE** pour pouvoir être caractérisées de façon à obtenir des données permettant la réalisation de simulations du comportement de multimatériaux céramiques et/ou de composites lors des étapes de frittage par chauffage micro-ondes. Un exemple de cylindre composé de deux composites (A40/Z60_38_20 et A60/Z40_38_20) est illustré en figure 6.26.

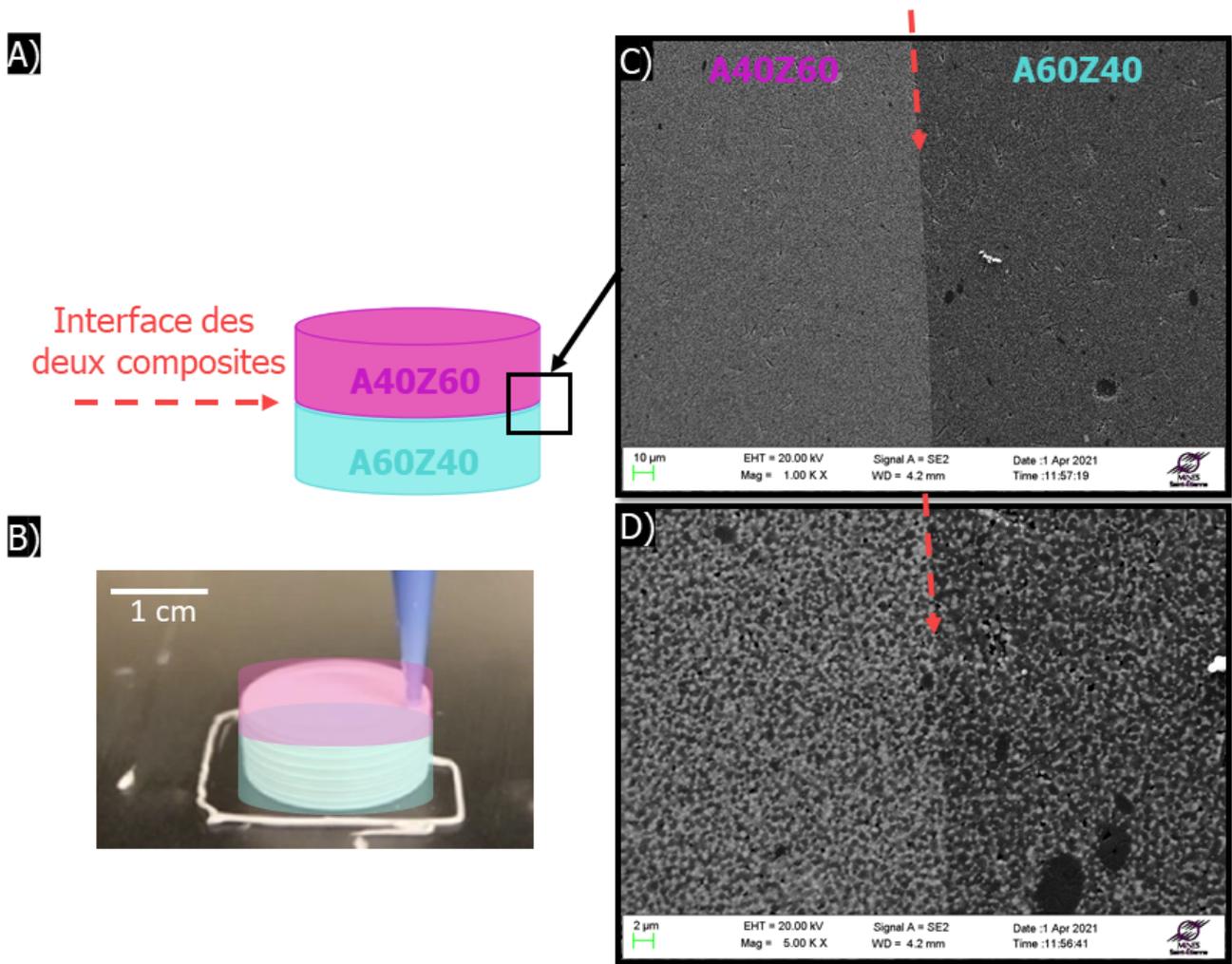


FIGURE 6.26 – A) Schéma de deux cylindres denses imprimés avec deux seringues différentes, B) Photographie de la pièce finale bi-matériau imprimée, C) et D) Images MEB réalisées par l'équipe du Laboratoire Georges Friedel de l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

6.4.2 Pièces à filaments core-shell

Réaliser une impression coaxiale de deux pâtes différentes nécessite une préparation minutieuse de l'insertion des pâtes dans la seringue. Cette préparation a été illustrée dans le chapitre 4. L'objectif est d'obtenir un bi-matériau dans la seringue. D'une part, un composite contenant davantage d'alumine constitue l'enveloppe *shell* et d'autre part, le second composite constitué de plus de zircon, correspond au cœur *core* comme illustré dans la figure 6.27. L'intérêt de tels composites serait d'augmenter les propriétés mécaniques de la pièce. En effet, des contraintes résiduelles peuvent apparaître dans le matériau dû aux coefficients de dilatation différents des deux composites et entraîner alors une résistance accrue du matériau dans son ensemble. Ces contraintes seront de traction dans la zone plus riche en zircon et de compression dans la zone plus riche en alumine. L'alternance de ces contraintes résiduelles peut alors avoir un effet bénéfique sur la résistance à la propagation de fissures[17].

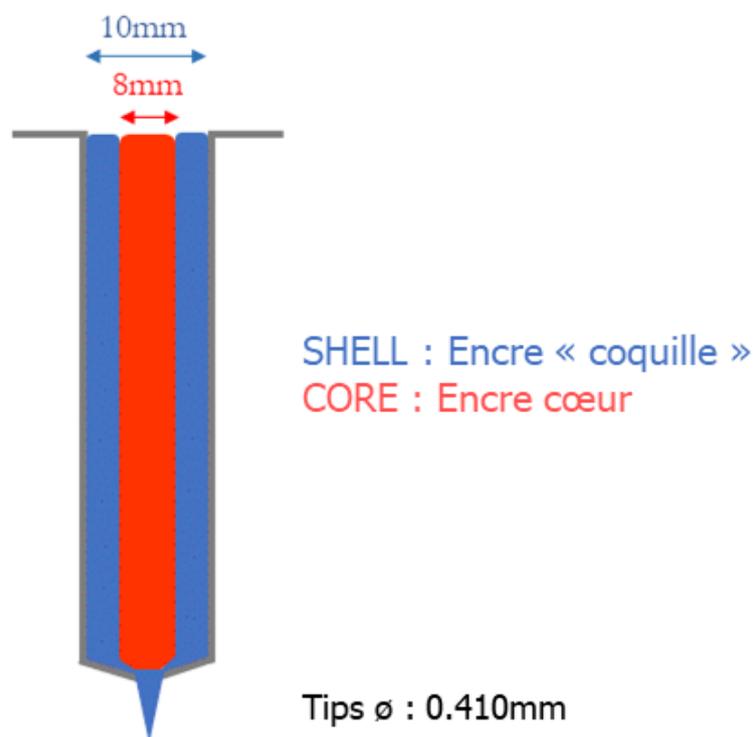


FIGURE 6.27 – Schéma de la configuration de l'impression coaxiale d'une pièce core-shell

Pour les études mécaniques (flexion 4-points) ainsi que les études de frittage microondes par l'équipe de Recherche du laboratoire CRISMAT, les deux designs étudiés

sont les barrettes et les tubes creux récapitulés dans la figure 6.28.

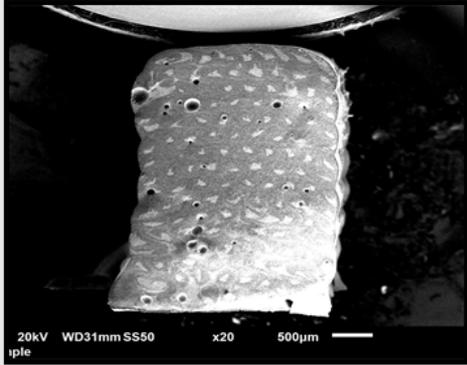
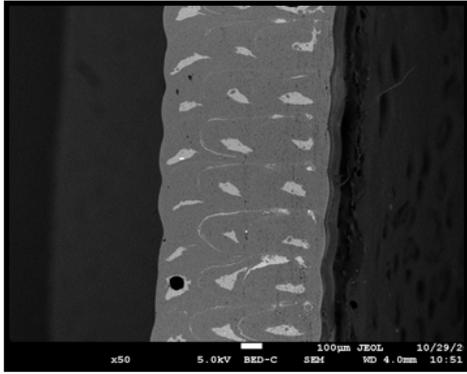
Images MEB des pièces imprimées	Designs	Caractéristiques du design (cru)
	Barrettes	Dimensions : 36 x 5 x 4,92 mm Chevauchement en Z : 20% Chevauchement en Y : 3% Sens d'impression : longitudinal
	Tube creux (3 filaments par couches)	Hauteur : 6.56 mm Diamètre : 2 cm Epaisseur : 1.2 mm

FIGURE 6.28 – Caractéristiques des pièces core-shell réalisées au CASC.

D'après la figure 6.28, des bulles d'air sont présentes en grand nombre dans le design des barrettes. Pour réduire ces défauts, une technique de pressage est utilisée à l'aide du Cold Isostatic Press (CIP) suite à l'étape de séchage. Une observation MEB est réalisée sur certaines des pièces ayant subi une étape de CIP après le séchage et avant le déliantage comme illustré en figure 6.29.

On remarque sur la figure 6.29 que l'étape du CIP sur les barrettes permet de supprimer toutes bulles d'air. En revanche, sur ces clichés MEB, on remarque que les filaments ont été très déformés. L'hypothèse concernant la déformation du filament central concerne très certainement les propriétés rhéologiques puisque les travaux de Cai Qiaosong[8] montrent également qu'il est nécessaire de réaliser des filaments core-shells avec des pâtes ayant des propriétés rhéologiques similaires afin de garantir la bonne tenue mécanique du motif central pendant l'extrusion et après le dépôt. Les résultats rhéologiques concernant les pâtes composites illustrés dans le chapitre 5 montrent des caractéristiques plutôt similaires ce qui permet d'élaborer ces structures multimatériaux plus facilement. Les modules de stockages sont aux alentours de 2.10^5 pour les pâtes formulées avec du pluronic et 6.10^4

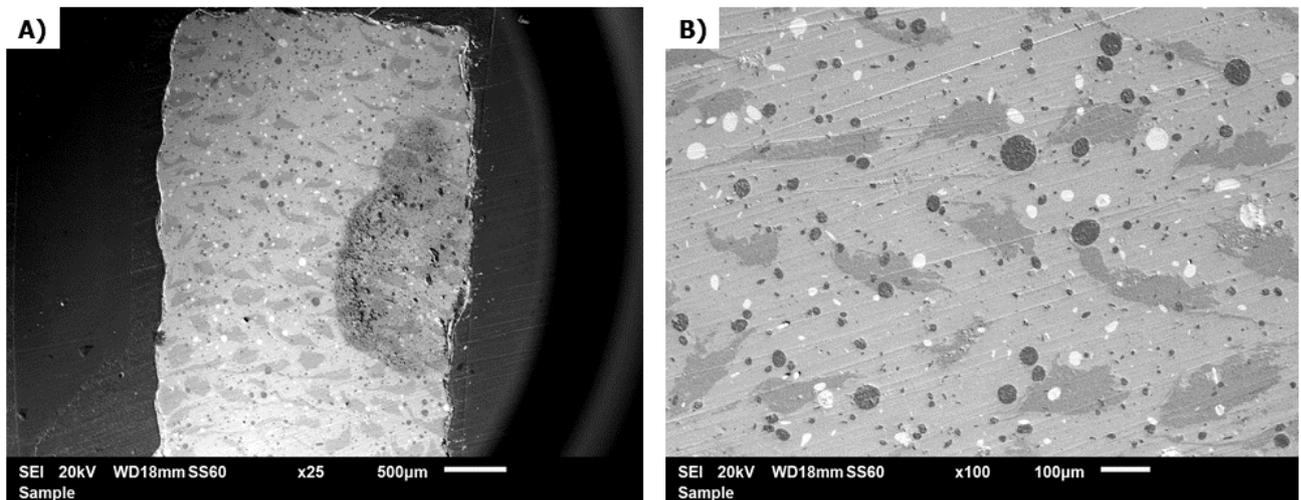


FIGURE 6.29 – A) Barrettes composites avec le shell A40/Z60 38% vol peg et le coeur A60/Z40 35% vol pluronic. B) Zoom sur les filaments "coeur" déformés et présence des agglomérats de zircone et d'alumine.

pour la formulation avec le peg. En comparaison avec les travaux de Cai, les modules de stockages de ses formulations d'alumine à 35% volumique sont de l'ordre de $2,5 \cdot 10^4$. Les contraintes seuils correspondant au point de croisement des deux modules sont de l'ordre de 600 Pa et de 510 Pa pour Cai. Les rhéologies sont donc assez similaires aux travaux précédemment réalisés à l'Imperial College London or les coeurs des filaments sont quand même déformés. Une piste d'amélioration serait de modifier la rigidité des pâtes de façon à l'augmenter légèrement dans le but d'observer une plus faible déformation des coeurs.

Le chemin de la seringue est également un paramètre important à prendre en compte concernant la déformation des filaments core-shell. En effet, le mouvement de la seringue va davantage modifier la géométrie du coeur comme illustré dans la figure 6.30 lorsque les rhéologies ne seront pas adaptées à cette technique d'impression.

Cet effet a également été observé avec un tube creux dont le filament core-shell était composé d'un coeur composite et d'une encre ADP 38/0.75/20. Dans la figure 6.31 on observe également une déformation légère du coeur du filament. Cependant, il semblerait que la rhéologie de la coquille (ADP 38/0.75/20) ait permis de garder une certaine rigidité à la structure puisque le motif coeur est tout de même bien visible. Cela confirme l'hypothèse précédente concernant les propriétés rhéologiques des encres composites qui n'ont pas été optimisées pour la réalisation des filaments core-shell. Par manque de temps pendant la mobilité de ce séjour à l'Imperial College London, il n'a pas été possible de réaliser d'autres formulations. Ces observations illustrent en tout cas le fait que les filaments

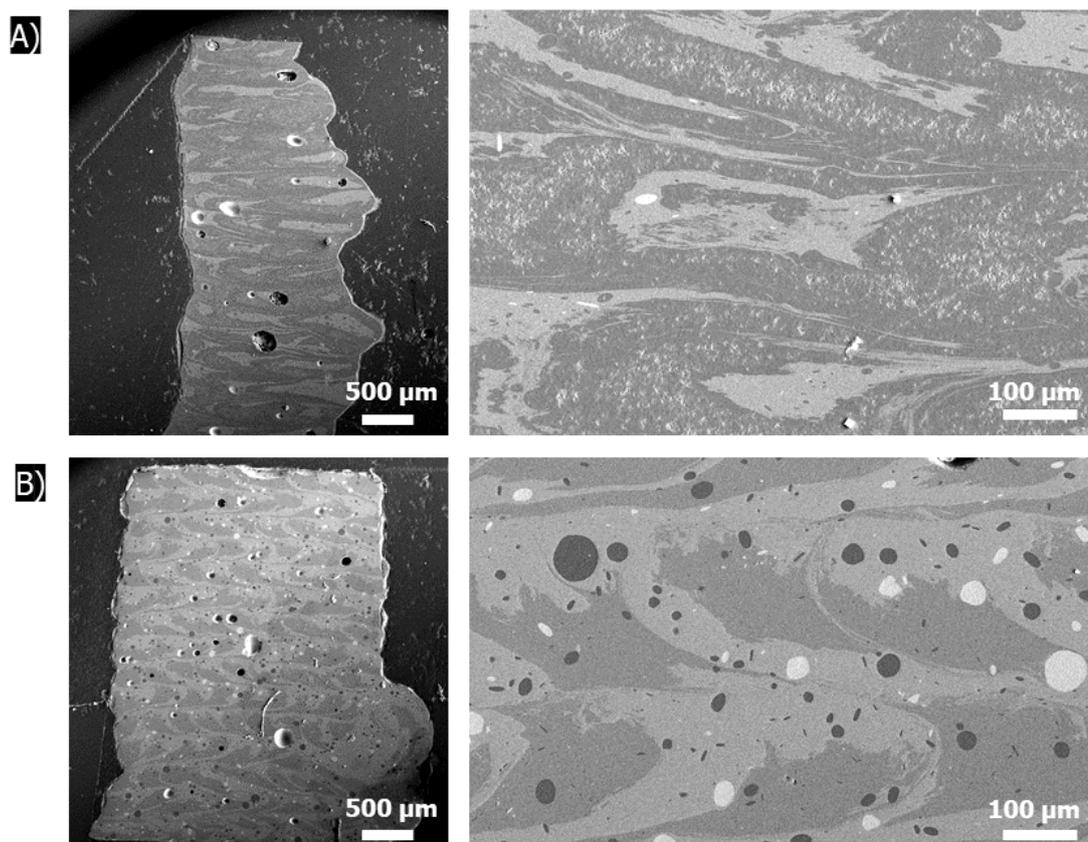


FIGURE 6.30 – Images MEB de deux designs différents composés des mêmes filaments core-shell : A) Design tube creux ; B) Design barrette.

sont fortement contraints lors du procédé. Elles montrent aussi que 'l'imprimabilité' de filaments Core-Shell ajoute de nouvelles spécifications en termes de rhéologie.

Enfin, la figure 6.29 B) montre la présence d'agglomérats de zircone et d'alumine. Ces agglomérats sont en fait les granules microniques des poudres atomisées initiales, leur présence s'explique par le fait que les formulations réalisées au CASC et présentées dans la sous section précédente, n'ont pas été assez désagglomérées et contiennent un autre dispersant (du Dolapix) que celui utilisé pendant toute la thèse à MATEIS. Par manque de temps pendant cette mobilité, l'optimisation de la dispersion n'a malheureusement pas pu être réalisée jusqu'au bout. Pour s'assurer que les agglomérats proviennent bien d'une mauvaise homogénéisation des formulations composites, une imagerie en électron rétro-diffusés (BSE) et une analyse en spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées au MEB afin d'analyser les contrastes et la composition chimique de la pâte. Ainsi, dans la figure 6.32 on observe bien des agglomérats blancs en imagerie BSE qui correspondent à des agglomérats de particules de zircone et des agglomérats gris foncé correspondant à des agglomérats d'alumine.

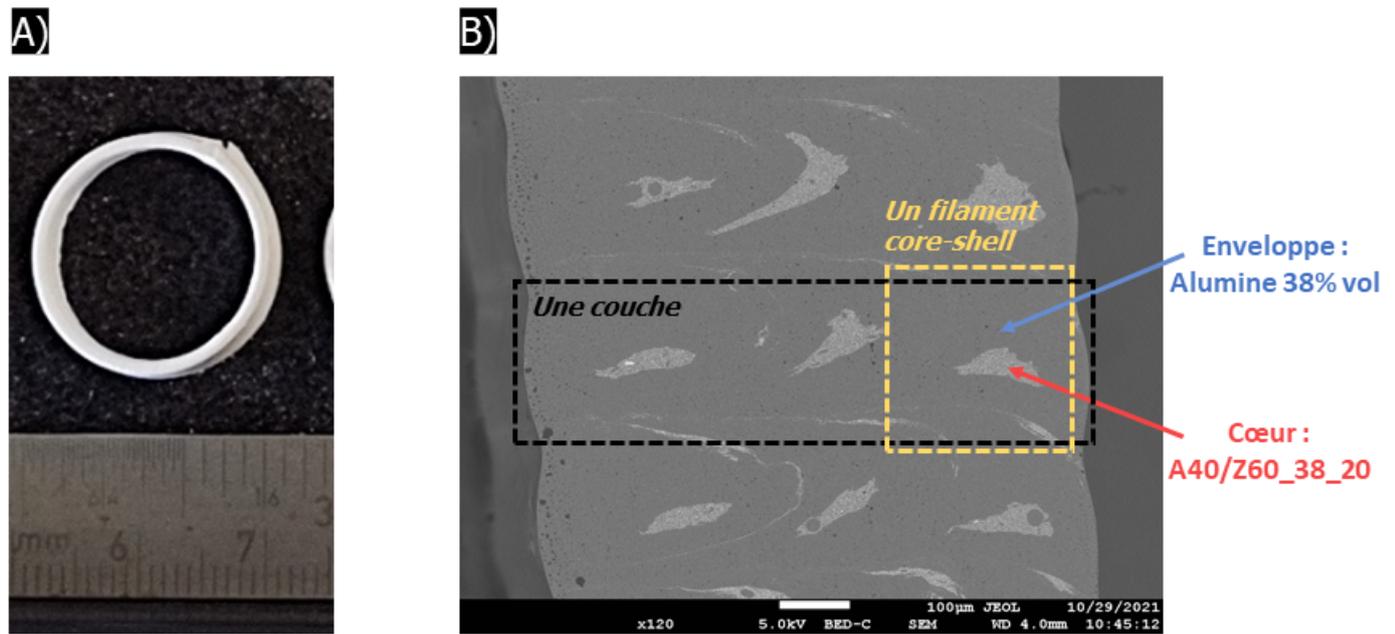


FIGURE 6.31 – A) Tube creux à filaments core-shell, B) Image MEB réalisée par le laboratoire CRISMAT à Caen

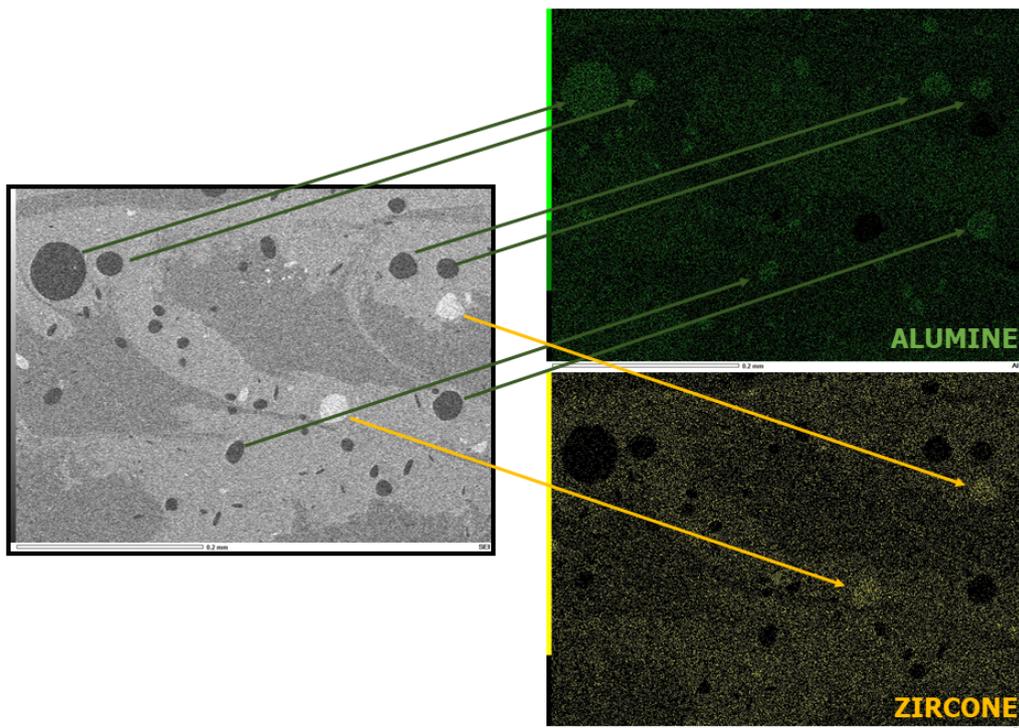


FIGURE 6.32 – Image MEB en mode BSE (à gauche) et analyse d'EDS sur une barrette core-shell de formulations composites réalisées au CASC.

6.4.3 Quelques propriétés mécaniques des pièces à filaments core-shell

Quelques tests de propriétés mécaniques ont pu être réalisés sur des pièces à filaments core-shell. La flexion 4 points a été utilisée sur des pièces au design barrettes comme illustré sur la figure 6.33.

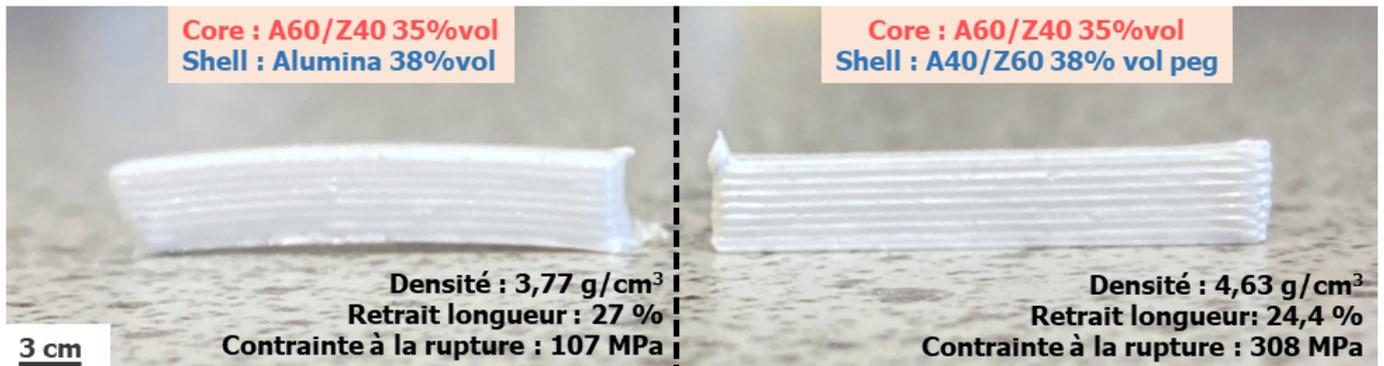


FIGURE 6.33 – Illustration de deux barrettes à filaments core-shell. Celle de gauche est formulée avec un cœur en alumine pure (38%volumique) et une enveloppe A40/Z60. La barrette de droite a une enveloppe A40/Z60 contenant du PEG et un cœur A60/Z40.

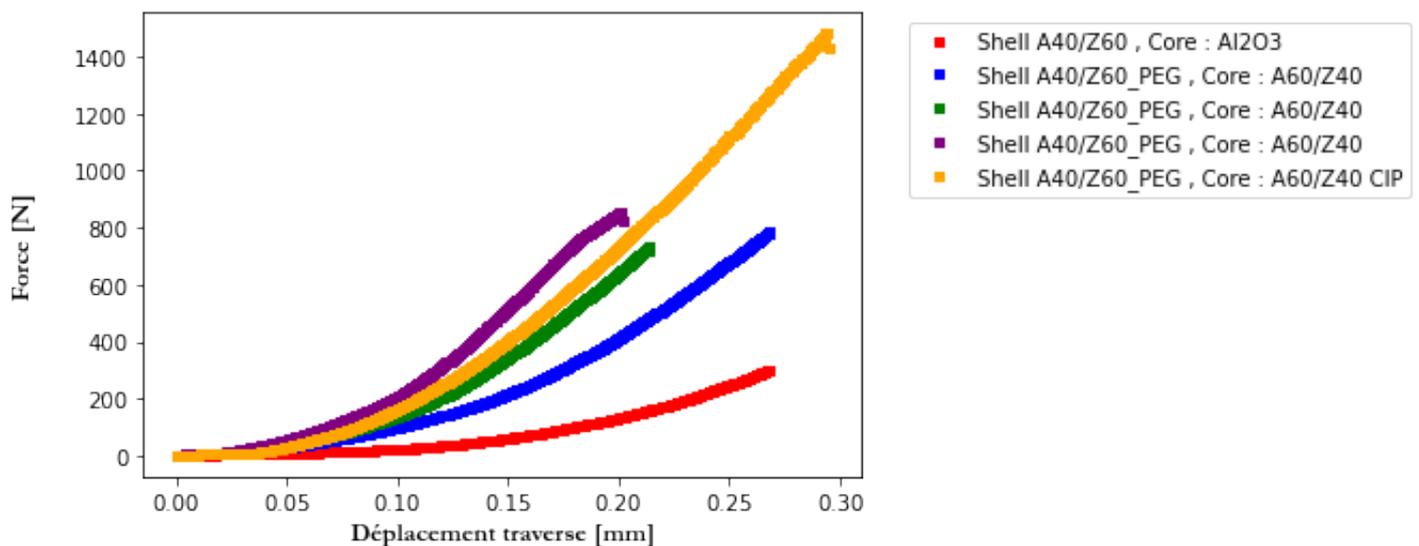


FIGURE 6.34 – Essais de flexion 4-points de 5 échantillons à filament core-shell.

Dans un premier temps, on remarque que la réalisation de filaments core-shell avec une pâte contenant du PEG en tant que *shell* semble améliorer la géométrie finale de la pièce. En effet, la pièce de droite a moins d'effets de retraits et semble beaucoup moins déformée lors des étapes de frittage. La contrainte à la rupture obtenue est également meilleure comme illustré dans la figure 6.34. Les concentrations de contraintes entre le cœur et l'enveloppe sont sûrement trop importantes dans le cas d'un filament core-shell non composites. La barrette ayant cassé à une force de rupture élevée est celle ayant eu une étape de CIP avant le frittage. En effet, cette dernière affiche une contrainte à la rupture de 463 MPa sans avoir subi d'étapes de polissage. On remarque également que les trois barrettes ayant du PEG comme enveloppe montrent des contraintes à la rupture pratiquement similaires (251 MPa, 309 MPa et 200 MPa respectivement pour les courbes vertes, bleues et violettes). À savoir que l'échantillon violet n'a pas été imprimé dans les bonnes dimensions (il était plus grand de 1 mm en largeur). Évidemment, ces résultats ne revêtent pas de caractère statistique et devraient être reproduits sur un plus grand nombre d'échantillon. Cependant, le CIP peut amener une réelle augmentation des propriétés à la rupture, quand celui-ci est possible (il faut en effet considérer que des pièces de forme complexes, ce qui est le but de la fabrication additive, ne pourront pas facilement subir ce traitement).

6.5 Conclusion des impressions

Dans la littérature, très peu de travaux ont été menés sur les propriétés mécaniques d'alumine dense imprimée par robocasting. Les travaux de M'barki [18] montrent des contraintes à la rupture de l'ordre de 320 et 300 MPa pour des barrettes d'alumine de dimensions 25 x 1.5 x 2 mm, faite à partir d'une pâte à 43% volumique de matière sèche (30 nm α - Al_2O_3) extrudée avec une buse de 500 μ m dans le sens de la longueur et frittées à 1300 °C. Les barrettes ont également été polies en utilisant des pâtes diamantées jusqu'à 1 μ m. Les modules de weibull sont de l'ordre de 4. D'autres travaux, comme ceux de Feilden[5], menés sur des barrettes imprimées à partir de pâtes d'alumine contenant 31%volumique de matière sèche, ont montré des résultats de contraintes à la rupture de l'ordre de 250 MPa avec un module de weibull de 4,8. Ces pièces sont plus petites en dimension (30 x 3 X 2) et ont été polies. Les deux études citées précédemment concernent des échantillons polis et plus petits que ceux testés pendant cette thèse. Ces deux caractéristiques permettent en général d'augmenter les contraintes à la rupture mesurées. Les résultats obtenus pendant cette thèse, montrant des contraintes à la rupture supérieures malgré une surface non polie et des dimensions plus grandes, sont donc particulièrement encourageants. De plus, l'utilisation d'un nouveau gélifiant (peg) en quantité deux fois plus faible permet d'obtenir un comportements rhéologique qui donne de réelles perspectives pour continuer de diminuer la quantité d'organique et ainsi limiter l'apparition de défauts éventuels pendant le déliantage, sachant de plus que le peg peut jouer le rôle de liant/plastifiant. Les formulations contenant 40%volumique d'alumine de Feilden montrent des valeurs de G' plus élevées que nos deux formulations ADP 38/0.75/20 et ADPeg 38/0.75/10. Les filaments juste imprimés sont donc plus "rigide" pour les pièces de Feilden ce qui favoriserait l'apparition de porosités inter-filament et diminuerait les propriétés mécaniques des pièces.

En revanche, lorsque nos résultats sont comparés à des pièces en alumine dense réalisée par SLA, il n'a pas été possible d'atteindre les valeurs de la contrainte à la rupture donnée par cette technologie. En effet, dans les travaux réalisés par l'entreprise Lithoz concernant des contraintes à la rupture obtenus par flexion 4 points sur des formulations LithaLox HP 500 (composition secrète), la valeur moyenne obtenue est de 427 MPa[19].

Concernant l'élaboration de multimatériaux, leur bonne réalisation s'est heurtée à des limites technologiques. En effet, la conception de multimatériaux à l'aide des différents portes-seringues, et donc de trois seringues différentes s'est révélée difficile à mettre en place. D'une part, l'absence de mise à zéro automatique de l'imprimante et du logiciel

oblige l'utilisateur à réaliser lui-même une mise à zéro "à vue d'œil". Des stratégies utilisant des stylos à la place des seringues et permettant de marquer le support d'impression pour pouvoir ajuster la distance de la mine avec le support peut aider à cette mise à zéro. De plus, le changement de seringue lors de l'impression à chaque couche implique d'avoir d'une part des paramètres d'impression adaptés et d'autre part une rhéologie particulière qui permette de stopper l'écoulement de la pâte lors de l'arrêt de l'appui du piston sur celle-ci. Les pâtes doivent donc idéalement avoir des rigidités assez élevées, mais pouvoir s'écouler de nouveau très rapidement lors du départ d'une nouvelle couche par la seringue concernée. Des aides de paramètres d'impression comme le "Back of Distance" peuvent aider pour cette étape en faisant remonter la pâte légèrement à la fin de l'impression.

Références

- [1] Tristan GARNAULT. « Frittage par micro-ondes de céramiques mises en forme par impression 3D. » Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2020.
- [2] Peter Z. CAI, David J. GREEN et Gary L. MESSING. « Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, II : Viscoelastic Stress Computation ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 80.8 (jan. 2005), p. 1940-1948.
- [3] Bana SHRIKY et al. « Pluronic F127 thermosensitive injectable smart hydrogels for controlled drug delivery system development ». en. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 565 (avr. 2020), p. 119-130.
- [4] Laura DEL-MAZO-BARBARA et Maria-Pau GINEBRA. « Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing : A review ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 41.16 (déc. 2021), p. 18-33.
- [5] Ezra FEILDEN. « Additive Manufacturing of Ceramics and Ceramic Composites via Robocasting ». en. Thèse de doct. 2017.
- [6] James E. SMAY, Joseph CESARANO et Jennifer A. LEWIS. « Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures ». en. In : *Langmuir* 18.14 (juil. 2002), p. 5429-5437.
- [7] Jennifer A. LEWIS et al. « Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 89.12 (déc. 2006), p. 3599-3609.
- [8] Qiaosong CAI. « Robocasting of Complex Structural Ceramics ». en. Thèse de doct., p. 228.
- [9] Thomas G MEZGER. *Rheologie appliquée : a la découverte de la rheologie avec Joe Flow*. French. OCLC : 994005157. 2017.
- [10] Jooyoung LEE et al. « Machine learning-based design strategy for 3D printable bioink : elastic modulus and yield stress determine printability ». en. In : *Biofabrication* 12.3 (mai 2020), p. 035018.
- [11] Ezra FEILDEN et al. « Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 36.10 (août 2016), p. 2525-2533.
- [12] Arzu ALTAY et Mehmet Ali GÜLGÜN. « Microstructural Evolution of Calcium-Doped -Alumina ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 86.4 (avr. 2003), p. 623-29.

- [13] S. N. HEAVENS. « Structural transformation during sintering and annealing of beta alumina ». en. In : *Journal of Materials Science* 19.7 (juil. 1984), p. 2223-2232.
- [14] Yoshihiro HIRATA, Takeshi IZAIKU et Yoshimi ISHIHARA. « Synthesis of dense ,
-alumina ceramics by reaction sintering of Na₂O-containing alumina compact ». en. In : *Journal of Materials Research* 6.3 (mar. 1991), p. 585-591.
- [15] James ALLUM et al. « Interlayer bonding has bulk-material strength in extrusion additive manufacturing : New understanding of anisotropy ». en. In : *Additive Manufacturing* 34 (août 2020), p. 101297.
- [16] M. SAÂDAOUI et al. « X-ray tomography of additive-manufactured zirconia : Processing defects – Strength relations ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 40.8 (juil. 2020), p. 3200-3207.
- [17] Raul BERMEJO. « Towards mussels under stress : novel concepts to design tough and reliable advanced ceramics ». Publication Title : novel concepts to design tough and reliable advanced ceramics. Habilitation thesis. 2015.
- [18] Amin M'BARKI. « 3D Printed boehmite based objects ». en. Thèse de doct. 2018, p. 126.
- [19] Martin SCHWENTENWEIN et Johannes HOMA. « Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics ». en. In : *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12.1 (jan. 2015), p. 1-7.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier l'impression de pièces céramiques mono et multi-matériaux denses par fabrication additive. D'une part, il était prévu dans le cadre du projet ANR CERAPIDE de fournir aux partenaires des pièces denses en Al_2O_3 , ZrO_2 et en composites avec des géométries plus ou moins complexes destinées à être frittées par chauffage micro-ondes. D'autre part, ces travaux de thèse se sont intéressés particulièrement aux relations entre propriétés rhéologiques des pâtes, paramètres d'impressions et propriétés finales (mécaniques) des pièces réalisées par robocasting.

Une étude approfondie de l'état de l'art concernant l'imprimabilité des pièces céramiques par robocasting a pu mettre en évidence le nombre important de paramètres rhéologiques indispensables pour garantir une *bonne* qualité d'impression. La littérature a mis en évidence les paramètres les plus importants comme étant les valeurs des contraintes d'écoulements τ_f (*flow point*), des modules de stockages dans le domaine linéaire G'_{eq} , et la limite d'élasticité τ_y (*yield stress*). Nous avons donc étudié ces paramètres, mais aussi amené à une réflexion sur les protocoles à mener pour les mesurer. Notre étude semble aussi montrer que le temps de recouvrement de G'_{eq} suite à l'extrusion est à prendre en considération pour appréhender les propriétés finales (mécaniques) de la pièce imprimée. De plus, les études d'optimisations des paramètres d'impressions comme la vitesse d'impression, le choix du design, l'utilisation de logiciels CAD-CAM ont montré qu'il était important de bien les sélectionner et de les utiliser en fonction du type de pièce réalisée, à savoir poreuse ou dense. Enfin, les matériaux céramiques nécessitent beaucoup d'optimisations lors des étapes de post-traitements comme le séchage, le déliantage et le frittage pour finalement obtenir des pièces avec des propriétés mécaniques élevées permettant d'envisager une industrialisation. Les défauts inhérents au procédé de robocasting et à la chaîne complète de l'élaboration ont donc fait partie de nos préoccupations, dans le but d'obtenir des pièces denses présentant de bonnes résistances mécaniques.

Dans la première partie de ces travaux de thèse, des pièces céramiques ont été réalisées en parallèle d'optimisations rhéologiques. C'est pourquoi, de nombreuses pièces réalisées

au début dans le cadre du projet ANR CERAPIDE présentait des défauts particulièrement inquiétants pour obtenir une tenue mécanique satisfaisante. Cependant, grâce aux optimisations des paramètres d'impression comme la construction du design et le taux de recouvrement des couches dans les axes z et y, des pièces de géométries différentes et sans gros défauts apparents (bulles, porosités inter-filaments) ont pu être réalisées. Des pièces allant jusqu'à 5 cm de diamètre ont également pu être frittées par chauffage micro-ondes. Ces pièces présentent, pour celles élaborées en fin de thèse, des propriétés de résistance mécanique tout à fait prometteuses et supérieures à l'état de l'art avant ce travail.

Ces travaux ont permis de mettre clairement en évidence tous les paramètres nécessaires pour définir l'imprimabilité et leurs relations étroites avec les performances finales des pièces réalisées. Au-delà de garantir une extrudabilité des pâtes céramiques ainsi qu'une fidélité de forme après impression, il a été montré que les performances finales des matériaux pouvaient également être prises en compte dans la notion d'imprimabilité. Des études mécaniques ont été réalisées pendant ces travaux et il aurait été intéressant d'explorer d'autres fonctionnalités. Par exemple, il serait intéressant de s'attacher à l'étude des interactions biologiques pour discuter par exemple de l'importance de l'état de surface autant pour les performances mécaniques que pour des applications biomédicales.

Le pluronic était très généralement utilisé dans la plupart des travaux en robocasting de pâtes céramiques. Il a pu être remplacé avantageusement le PEG, en quantité deux fois moindre tout en conservant les propriétés rhéologiques pré-requises pour l'impression. Ainsi, les éventuels défauts liés à l'élimination des phases organiques lors des étapes de post traitement peuvent être minimisés. L'optimisation des formulations et des paramètres d'impression a permis d'obtenir, après traitements thermiques, des pièces en alumine avec une contrainte à la rupture moyenne de 350 MPa n'ayant pas subi d'étapes d'usinage ou de polissage. De plus, ces pièces ont de plus grandes dimensions que celles trouvées dans la littérature et constituent donc le meilleur résultat obtenu jusqu'ici.

Une des perspectives concernant les formulations serait d'effectuer une étude approfondie sur d'autres types de liants, par exemple la réalisation de formulations avec de la gélatine ou encore avec de l'alginate. Ces liants permettent de diminuer davantage la quantité de matière organique. Il serait même intéressant de réfléchir à des stratégies 'sans liant organique' pour réussir à s'en affranchir totalement.

Enfin, la réalisation des multi-matériaux, théoriquement accessible au robocasting, s'est finalement révélée difficile en pratique, souvent à cause de problématiques très 'technologiques' (positionnement des seringues, mélangeur inadapté). Lors de la mobilité au sein de l'Imperial College London, nous avons cependant réussi à réaliser des pièces com-

posites à partir de filaments core-shell DIW, où le coeur et la coquille étaient constituées de deux compositions différentes. L'utilisation de l'impression co-axiale implique à nouveau une maîtrise des propriétés rhéologiques des pâtes : il s'agit par exemple alors de parler de fidélité géométrique des filaments extrudés, fortement cisailés dans le passage par la buse. Néanmoins, le motif 'marbré' peut amener à de nouvelles discussions et de nouvelles perspectives concernant des propriétés particulières liées à cette architecture.

L'imprimabilité est donc un terme employé aujourd'hui à de nombreuses reprises dans la sphère scientifique avec l'émergence de la fabrication additive. Cependant, il est nécessaire de la définir avec exactitude selon le procédé employé, mais également selon les propriétés finales recherchées. Ainsi, on pourrait alors dire que l'imprimabilité pour des applications de bio-printing diffère de nos applications (purement mécaniques) puisque sa finalité est de notamment garantir la survie cellulaire. Dans le cadre de ce projet de thèse, nous proposons une synthèse pour définir l'imprimabilité selon les trois niveaux illustrés dans la figure 6.35. Cette figure a bien entendu vocation à être complétée et précisée en fonction des caractéristiques propres de chaque imprimante, de chaque matériau et de chaque application visée. Enfin, cette figure peut aussi aider à réfléchir sur l'utilisation d'outils prédictifs comme le *machine learning* pour des applications concernant l'imprimabilité des pâtes céramiques.

Pour finir ce travail de thèse, dans le cadre du projet ANR, il était question de s'interroger sur l'association de la fabrication additive et du frittage par chauffage micro-ondes. Théoriquement, ces deux procédés peuvent considérablement diminuer le temps de production d'une pièce céramique puisque les travaux de Tristan Garnault ont montré la réalisation de frittage par chauffage micro-ondes avec un cycle de 15 minutes, permettant d'obtenir des pièces réalisées par robocasting denses (> 97%). Cependant, avant le frittage, de nombreuses étapes nécessitent beaucoup de temps comme le séchage (quatre jours), le déliantage (une demi-journée), à cela s'ajoute aussi le temps nécessaire pour la réalisation des formulations (deux jours au total). Finalement, on estime une production totale pour une durée d'une semaine minimum. Si le nom de ce financement ANR "CE-RAPIDE" était peut-être un peu trop optimiste, ces deux travaux de thèse (Tristan et moi-même) ont permis tout de même de mettre en évidence la possibilité de réaliser des pièces denses tout en optimisant à la fois les paramètres d'impressions, de formulations et de post-traitements avec deux procédés innovants qui continueront d'être exploités dans les milieux académiques et industriels.

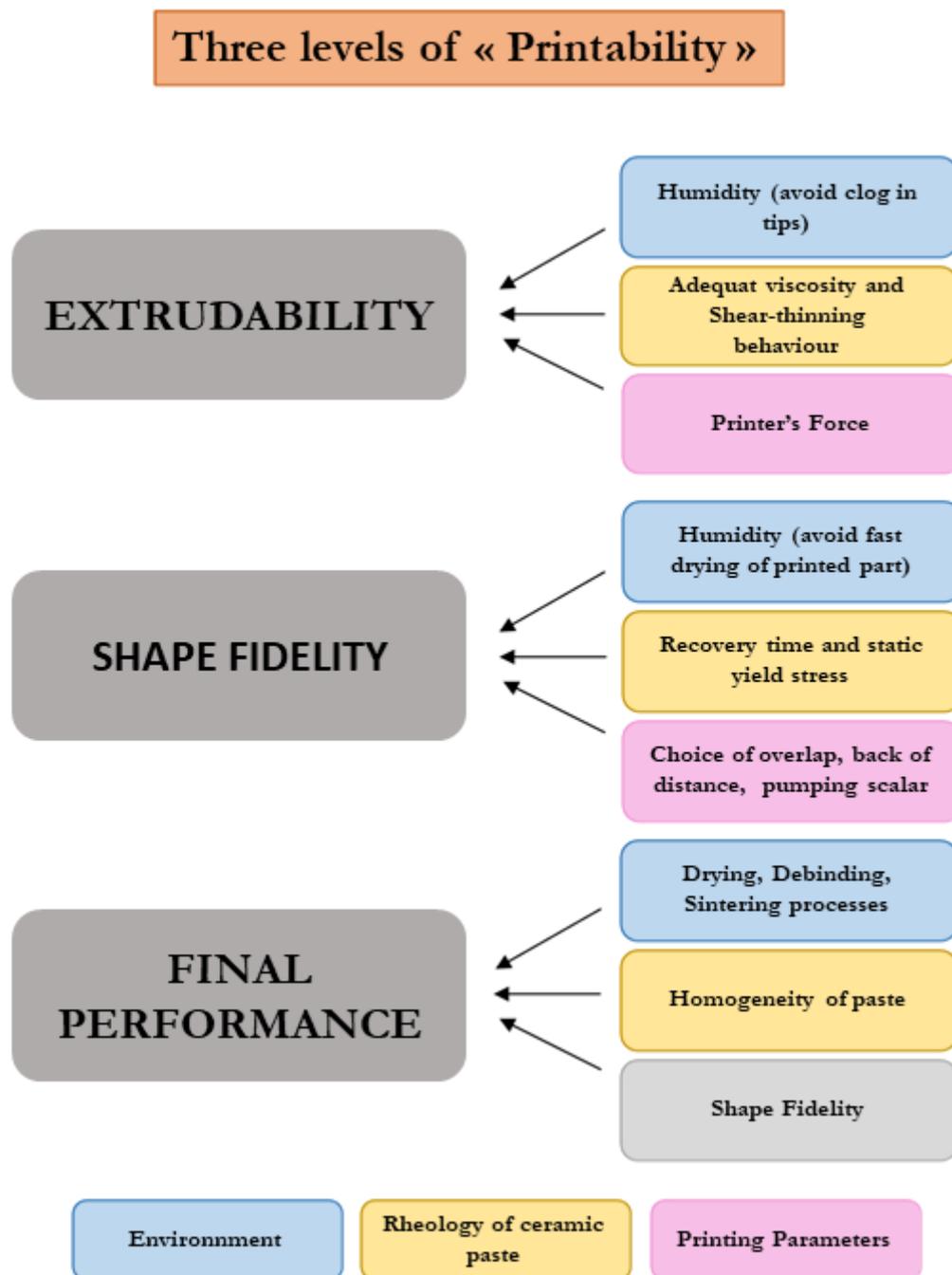


FIGURE 6.35 – Les trois niveaux d'imprimabilité des pâtes céramiques utilisées dans le cadre de l'impression 3D de pièces denses par robocasting.

Quatrième partie

Voyage entrepreneurial au coeur du doctorat

7

Valorisation des travaux de recherche

Pendant ma thèse, mon équipe encadrante ainsi que les acteurs du centre d'entrepreneuriat de l'université de Lyon m'ont proposé de participer au concours jeunes chercheurs 'spécial Start-Up' réalisé par la SATT Pulsalys[1]. Au-delà de la participation proprement dite à ce concours, plusieurs formations vis-à-vis de l'entrepreneuriat, de la propriété intellectuelle, de la gestion du temps, des innovations industrielles dans le domaine des matériaux ainsi que la construction de business plan ont été suivies.

7.1 Participation au programme jeunes chercheurs de la SATT Pulsalys

La fabrication additive est une technologie utilisée aujourd'hui dans de nombreux domaines et permet de réaliser des innovations notables pour diverses applications. La compréhension de l'imprimabilité dans le but d'obtenir des pièces avec des propriétés précises et contrôlées est propice à la création de nouveaux domaines d'activités. Comme vu dans le chapitre 5, l'imprimabilité doit pouvoir se mesurer pour permettre de réaliser des impressions réussies et contrôlées du début jusqu'à la fin du processus et obtenir des pièces finales avec la fonctionnalité désirée. La valeur ajoutée de ce travail peut potentiellement permettre à des industriels et/ou laboratoires universitaires de gagner du temps concernant le développement de nouvelles formulations, mais également concernant les choix de paramètres d'impression. Bien évidemment, cette imprimabilité est différente selon le matériau sélectionné, la technologie développée ou la finalité des pièces, c'est pourquoi ces travaux peuvent être valorisés principalement dans le cadre de l'extrusion de pâtes

céramiques pour obtenir des pièces denses. En revanche, la méthodologie avec laquelle la réflexion s'est articulée peut s'appliquer à de nombreux matériaux et de nombreuses technologies, la rhéologie jouant notamment un rôle clef dans de nombreux cas.

Cependant, n'ayant pas assez de résultats pour pouvoir travailler sur le dépôt d'un brevet, la valorisation de ces travaux ne peut pas se faire en l'état. Il serait nécessaire d'avoir plus de temps pour travailler sur la preuve de concept. Ainsi, si cette thèse pouvait durer encore plusieurs mois, la preuve de concept concernerait la réalisation de pâtes ayant des conditions extrêmes en termes de paramètres rhéologiques nécessaires à l'impression afin de balayer une large gamme de compositions. De plus, les paramètres d'impression comme la vitesse d'impression ou le choix de la taille de la buse pourraient être modifiés pour augmenter le nombre de résultats. Des travaux préliminaires concernant les expérimentations à poursuivre ont quand même été réalisés et ont été récapitulés dans les chapitres 5 et 6. Ils donnent une stratégie générale qui intègre la rhéologie des 'encres' dans la possibilité d'imprimer des pièces mais aussi dans la résistance mécanique des céramiques.

7.1.1 Multidisciplinarité de l'impression 3D

Lors de ce projet de thèse, de nombreuses collaborations ont pu être réalisées grâce à ce sujet de fabrication additive à l'interface entre de nombreuses disciplines. En effet, la fabrication additive mêle les sciences de l'ingénieur, la biologie (parfois), la science des matériaux, la rhéologie, la chimie ou encore la physique. Cette pluridisciplinarité m'a donc obligé d'être pro active concernant les éventuelles collaborations. C'est pour cela que j'ai dû me rapprocher des rhéologues/poyméristes expérimentés comme Guilhem P. Baeza (MATEIS) et Edwin-Joffrey Courtial (3D FAB) pour améliorer mes connaissances dans ces domaines. Des discussions avec Adrien Grelet de l'entreprise TOBECA ont permis de commencer une création d'imprimante 3D sur mesure et plus facile d'utilisation, cependant ce projet s'est arrêté avec la pandémie. Enfin, la collaboration avec le CASC m'a permis de coupler différentes expériences d'utilisation du robocasting pour permettre l'élaboration d'architectures plus complexes.

Enfin, il est important de parler des sociétés savantes auxquelles j'ai pu activement contribuer. Je pense notamment au Young Ceramist Network, qui au-delà de représenter les jeunes chercheurs céramistes en Europe, propose des activités souvent en relation avec l'entrepreneuriat dans le domaine de la fabrication additive ou la mise en relation entre les mondes académiques et industriels. Le YCN m'a personnellement permis de rencontrer des doctorants travaillant dans d'autres pays et sur d'autres procédés de fabrication additive

de céramiques. Ces liens sont, à mes yeux, très important pour ma poursuite de carrière. Je suis également très active dans une autre société savante, le réseau des jeunes chercheurs de biomatériaux France, puisque j'ai intégré le bureau en novembre 2019 et j'y siège encore actuellement. Ce réseau m'a permis de rencontrer des chercheurs dans le domaine des biomatériaux au sens large et d'avoir deux autres dimensions concernant ce procédé : une dimension plutôt biologique et une autre clinique. Selon moi, il est indispensable, lorsque l'on travaille avec des biomatériaux, d'avancer avec l'aide de biologistes et de cliniciens. C'est d'ailleurs pour cela que j'ai effectué un master biomatériaux ingénierie de la santé à l'interface entre les matériaux et la biologie, pour être capable de comprendre ces deux mondes.

Je suis donc convaincue que la fabrication additive est un domaine à l'interface entre de nombreuses disciplines qui me permettent aujourd'hui d'avoir des connaissances étendues. Ces multiples connaissances me permettent donc d'être à l'aise avec plusieurs corps de métiers.

7.1.2 Le doctorat = meilleur diplôme pour l'entrepreneuriat ?

Lors de ce Doctorat et à cause de la pandémie, j'ai pu profiter et bénéficier plus que prévu des formations proposées par l'école doctorale, mais également pas l'Imperial College London. Ainsi, le doctorat s'est révélé être à mes yeux, en plus d'une aventure scientifique et humaine, une véritable aventure entrepreneuriale qui m'a permis de faire mûrir mon projet professionnel, mais qui m'a aussi donné toutes les armes pour me lancer dans la création de Bien Dans Ma Thèse, ma micro-entreprise.

J'ai donc réalisé de nombreuses formations doctorales comme l'académie de l'innovation, déclin soft skills, formation de formateur, propriété intellectuelle, brevet pratique, droit d'auteur ou encore de participer activement au DeepTech Tour qui est un événement organisé par la BPI France afin de promouvoir l'entrepreneuriat pour les jeunes chercheurs à travers la création de start-up issus des travaux de recherches.

Au-delà de ces formations, j'ai eu la chance d'organiser le premier congrès jeunes chercheurs biomatériaux à Bourg Saint Maurice du 18 au 21 octobre 2021. L'organisation de ce congrès avec mes cinq autres collègues du bureau des jeunes chercheurs biomatériaux de France m'a permis de découvrir un autre aspect de la Recherche.

À mes yeux, le doctorat est *un* des meilleurs diplômes pour devenir entrepreneur puisqu'au quotidien, nous devons gérer un planning, un ou des projets de recherches, parfois

du personnel grâce au recrutement de stagiaires et l'organisation d'évènements nécessitant de gérer des budgets. C'est d'ailleurs le discours donné par de plus en plus d'universités. En effet, j'ai par exemple animé une table ronde avec le Centre d'Entrepreneuriat de Lyon Saint-Etienne dans le but de discuter de la possibilité d'entreprendre pendant et/ou après la thèse. Selon moi, cet aspect du Doctorat n'est pas assez mis en avant et permettrait aux étudiants de diminuer les clichés autour du Doctorat si cette aventure se réalise dans le but d'acquérir de nombreuses compétences pouvant être utilisées ailleurs et pas uniquement dans le monde académique. Le prochain chapitre aborde un peu ce sujet.

8

Bien Dans Ma Thèse ?

Grâce à mon aventure entrepreneuriale dénommée "Bien Dans Ma Thèse" créée depuis janvier 2020, j'ai pu découvrir et explorer les différentes conditions de thèse vécues par d'autres doctorants en France notamment lors de la crise sanitaire. Nous le savons, le Doctorat est un diplôme international. Pour autant, il devient si différent en fonction de l'endroit où il est réalisé et est soumis à de grandes inégalités humaines, matérielles et professionnelles. Enfin, la création d'un espace en ligne dédié aux doctorants (Serveur Discord) lors du premier confinement m'a permis d'insister sur la réalité de ce constat.

8.1 Création de Bien Dans Ma Thèse

Ayant eu plusieurs difficultés avant de me lancer dans le Doctorat, j'ai voulu très vite en parler. Le doctorat, c'est quelque chose qu'on connaît surtout de nom. Lorsqu'on commence nos études universitaires, on sait qu'on peut réaliser une licence, un master et un doctorat. Pour autant, le doctorat n'est pas souvent mis en avant dans les premières années universitaires. Ce manque de communication au préalable, entraîne de mon point de vue, un éternel sentiment de non-accessibilité. Il nous paraît souvent inatteignable en raison du niveau demandé. On imagine souvent qu'il faut être 'surdoué' et laisser totalement sa vie de côté pour accéder à ce diplôme. Or, c'est la conséquence d'un manque de communication et de quelques paroles lâchées lors de réunion d'information sur le doctorat comme : "un bon doctorant un doctorant déprimé". Ce genre de propos ternit l'image du doctorat. Celui-ci est alors "boudé" par de nombreux étudiants entamant leur parcours universitaire.

À l'aube du troisième jour de mon aventure doctorale, la création de Bien Dans Ma Thèse est alors devenue une évidence. Informer et valoriser ce diplôme a été très vite nécessaire à mes yeux en raison notamment de mes nombreuses difficultés pour trouver un sujet de recherche pour ma thèse ou encore comprendre les multitudes de contrats et de sources de financements et découvrir que le statut "étudiant doctorant" reste toujours à l'heure actuelle assez floue aux yeux de l'administration française. Car oui, si vous discutez avec des doctorants en abordant par exemple leurs droits aux aides aux logements, vous vous rendrez compte que l'histoire est différente selon le conseiller auquel ils ont eu à faire. Et là, il s'agit d'un problème parmi d'autres auxquels nous devons faire face pendant ces trois années minimum et qui finalement viennent considérablement entraver notre motivation et notre bien-être mental. Pourquoi aujourd'hui en 2022, l'administration est incapable de fixer un statut clair et précis nous concernant ? Pourquoi existe-t-il des disparités entre les écoles doctorales concernant un diplôme qui est censé être commun pour tous et qui finalement est bien différent d'une région ou d'une discipline à une autre ? C'est pourquoi en janvier 2020 j'ai publié le tout premier podcast de Bien Dans Ma Thèse dans lequel j'interroge des jeunes chercheurs encore en doctorat ou ayant terminé récemment cette aventure. On y aborde leur vécu, leurs ressentis, les rêves, mais aussi leurs désillusions.

Bien Dans Ma Thèse est devenu le nom de ma micro entreprise depuis juillet 2020, mais être *bien dans sa thèse*, est avant tout possible grâce à un ensemble d'initiatives qui deviennent de plus en plus nombreuses. La présence *en ligne* de ces nombreuses initiatives devrait être présentée à tous les individus qui se lancent dans l'aventure singulière du Doctorat. Je suis heureuse de vous les lister comme suit :

- Ciel Mon Doctorat (@cielmondoctorat)
- Vies de thèse (@vies_de_these)
- Thèsez-vous ? (@thesezvous)
- ParenThèse (IDF, PACA, AURA, Occitanie)
- Thésard-es (@thesard_es)
- France Doctorat (@francedoctorat)
- Papa PhD (@papaphdpodcast)
- Dr Zoë Ayres (@ZJAyres)
- Plog de these (@plogdethese)
- Confédération des Jeunes Chercheurs (@CJC_fr)
- Association Bernard Gregory (@ABG_asso)
- Doctorant Désœuvré (@docdesoeuvre)
- Academia (@academia_carnet)

- Thèse care of you (@thescareofyou)
- Doctopus (@doctopus_obs)
- OkayDoc (@okay_doc)
- Scriptoria (@marthaboeglin)
- Manon Bril (@manonbril_CUAH)
- Réussir mon doctorat (@reussirmondoctorat)
- Tim et sa thèse (@timetsathese)
- La petite pénaliste (@la_petite_penaliste)
- Simon Clark (@simonoxfphys),

Le doctorat et plus globalement le monde de la Recherche, est un sujet central qu'on retrouve aussi sur les réseaux sociaux. C'est pourquoi, j'ai eu l'opportunité de réaliser des podcasts avec la participation de vidéastes et vulgarisateurs scientifiques populaires comme : David Louapre, docteur en physique théorique et directeur scientifique chez Ubisoft (Science Étonnante : 1,18 million d'abonnés), Manon Bril, docteure en histoire, chroniqueuse chez Arté (C'est une autre histoire : 651,000 abonnés) ou encore Léo Grasset, vidéaste, vulgarisateur scientifique et memelord (DirtyBiology : 1,28 million d'abonnés).

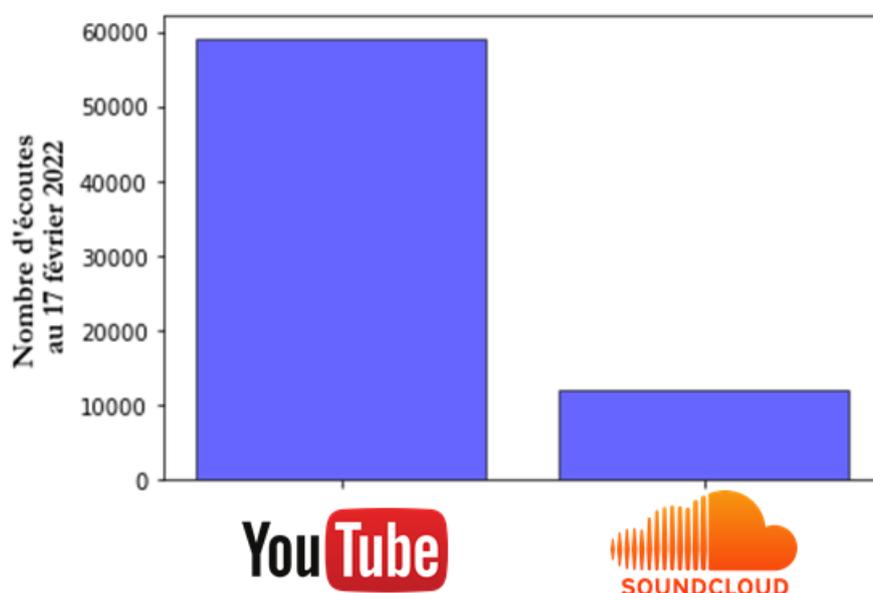


FIGURE 8.1 – Nombre d'écoutes et de vues des vidéos et podcasts Bien Dans ma Thèse enregistrés le 17 février 2022 sur les deux plateformes YouTube et SoundCloud.

Depuis sa création, le concept "Bien Dans Ma Thèse" a suscité un certain engouement, illustré notamment par les nombreuses sollicitations que j'ai reçues. Pour ces sollicitations, je retiens notamment le fait que les établissements universitaires, mais aussi les acteurs

d'évènements massifs comme la BPI FRANCE avec le concours iPhD savent qu'il faut parler du doctorat, et que pour en parler, les meilleures personnes sont celles concernées. La dernière en date est ma participation en tant que membre du jury de célèbre concours 'Ma Thèse en 180 secondes' en mars prochain à Paris.

8.2 Création du serveur Discord

À l'aube du confinement, nous voulions avec le Dr. Eva Petitdemange[2] combattre l'isolement des doctorants via la création d'un espace virtuel d'échanges appelé "Serveur Discord" via la plateforme Discord (logiciel de communication instantanée). Depuis le 16 Mars 2020, cet espace virtuel ne cesse d'évoluer et est devenu aujourd'hui une plateforme référence d'échange et de soutien. Au départ, cette plateforme n'était pas destinée à durer dans le temps et a été créée pour un besoin ponctuel que représentait le premier confinement. Aujourd'hui, il accueille des doctorants et doctorantes de toute la France, mais aussi des expatriés, des post-doctorants et des masters souhaitant poursuivre en Doctorat[3]. Quelques données datant de décembre 2021 sont illustrées dans la figure 8.2

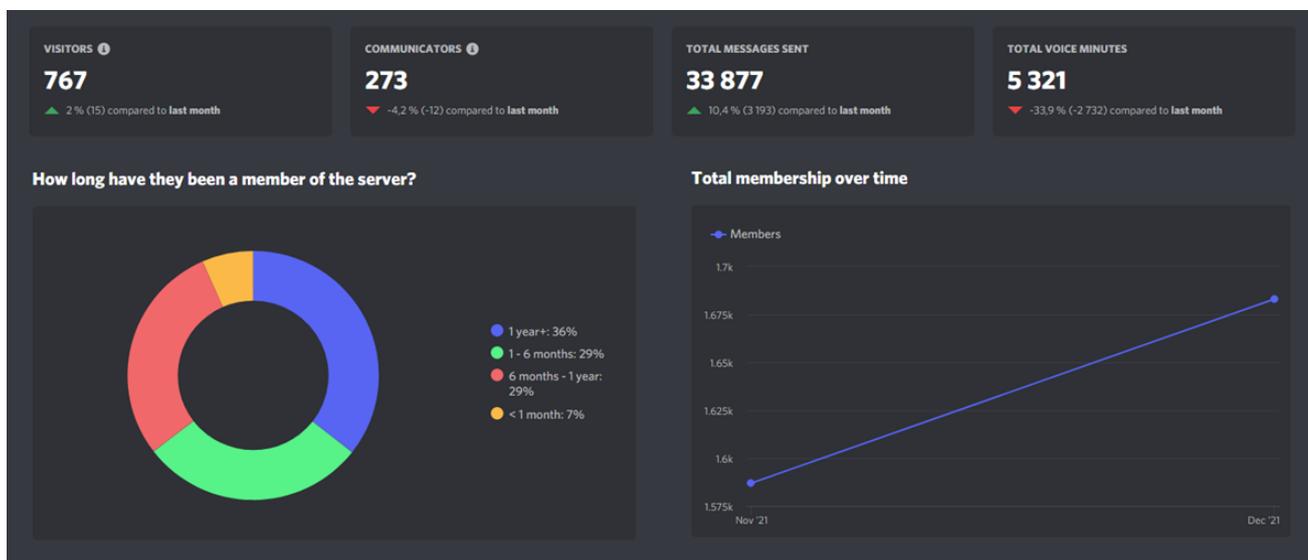


FIGURE 8.2 – Données du discord des doctorants en décembre 2021 : nombre de visiteurs, nombre de personnes écrivant sur les différents espaces, nombre total de message envoyés, nombre total de minutes passées en communication vocale, ancienneté des participants actifs et nombre de nouveaux membres.

Sur cette plateforme, on trouve plusieurs espaces délimités en fonction de sujets divers et variés ponctuant ainsi nos quotidiens. On y retrouve donc des espaces dédiés au travail où les utilisateurs peuvent échanger des conseils et aides pour la rédaction, la présentation

de résultats ou la recherche bibliographique. Il existe également des espaces vocaux permettant de travailler à plusieurs. Concernant la Science en général, il existe des espaces permettant de relayer des événements scientifiques ainsi que des outils ou manifestations concernant la vulgarisation scientifique. Étant donné que ce serveur discord est un serveur multidisciplinaire, toutes les disciplines disposent également d'espaces réservés à leur domaine pour échanger sur des problèmes spécifiques à leur thématique. Enfin, il y a des espaces communs pour les divertissements, mais ils sont très souvent utilisés aussi pour des discussions informelles. Les espaces les plus actifs et révélateurs de véritables problématiques autour de la vie doctorale sont les espaces dédiés aux informations administratives, aux coups de *blues* et à l'actualité en général.

Enfin, quelles sont les personnes qui ont ressenti le besoin d'intégrer cet espace ? La figure 8.3 montre que suite au premier confinement, les disciplines majoritaires étaient celles nécessitant de se rendre au laboratoire pour effectuer des expériences comme la Biologie ou la Physique. En revanche, de nombreuses disciplines du domaine des Sciences Humaines et Sociales (SHS) étaient également présentes, traduisant le besoin de ces étudiants à trouver un laboratoire *fictif*. Les dernières données en date (17 février 2022) mettent en évidence le même résultat avec une augmentation significative du nombre de personnes présentes sur la plateforme. Il est important de souligner que les doctorants peuvent tout de même être rattachés à plusieurs disciplines selon leur sujet de Recherche. Grâce à cette figure, on se rend compte que les étudiants qui ont été privés de laboratoire pendant les confinements ont ressenti le besoin d'intégrer la plateforme, dans le but d'échanger sur leur situation et conserver une certaine motivation. Les doctorants qui, de part leur discipline et/ou leurs sujets de recherche, ne nécessitent pas forcément de laboratoire au quotidien pour la bonne réalisation de leurs expériences de recherche, ont également ressenti ce besoin. L'isolement provoqué par la pandémie, mais aussi l'isolement plus global que l'on peut ressentir pendant un Doctorat a été le moteur concernant les arrivées sur ce serveur discord. Cela renforce également l'hypothèse selon laquelle l'isolement des doctorants est un problème universel et touche toutes les disciplines. Il est cependant important d'insister sur le fait que les doctorants issus des domaines SHS n'ont pas toujours l'occasion d'évoquer au sein de laboratoires et sont beaucoup plus impactés par l'isolement du doctorat, et ce, indépendamment de la pandémie.

La création du Discord et de ma micro-entreprise "Bien Dans Ma Thèse" m'a ainsi procuré une expérience suffisamment importante pour faire remonter certains aspects actuels du Doctorat allant de son exercice pendant une pandémie jusqu'aux inégalités identifiées entre domaines scientifiques en passant par un manque de connaissances du doctorat par le grand public. Dans la suite du document, je vous propose ma description

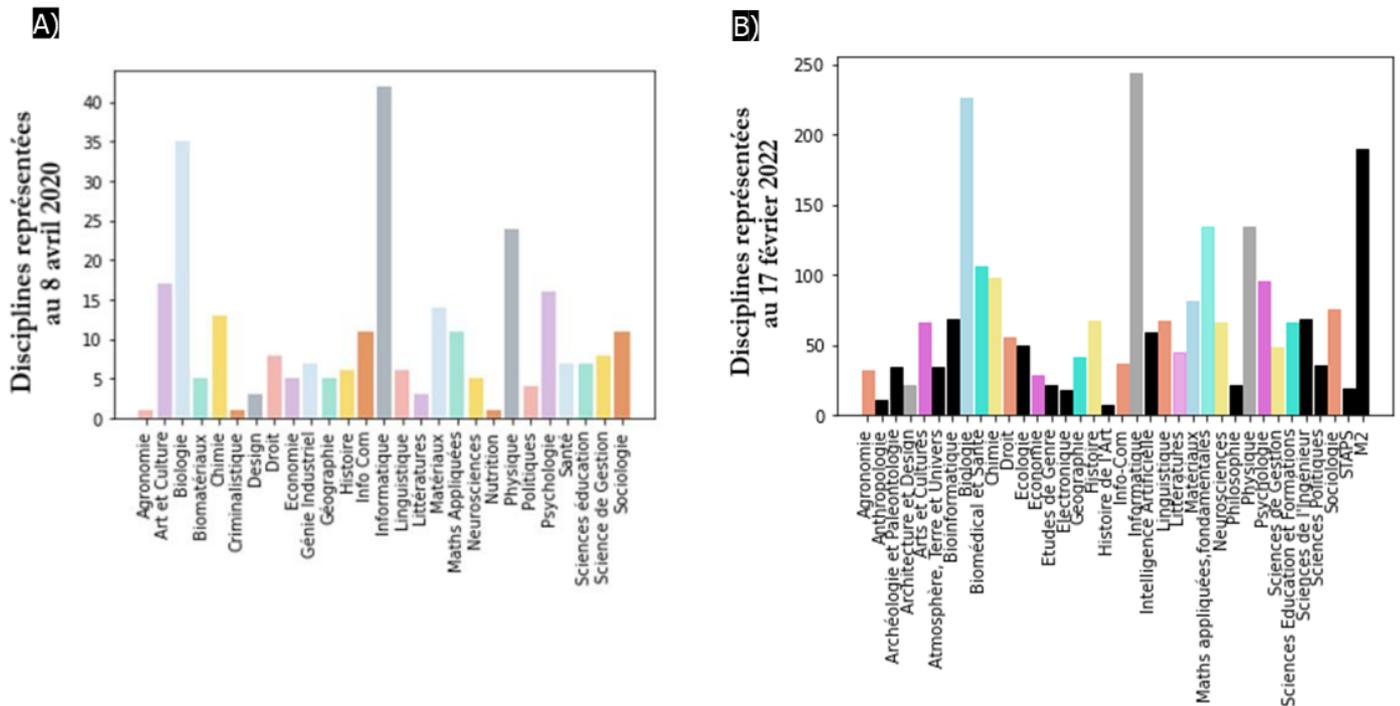


FIGURE 8.3 – Évolution des disciplines représentées sur le discord des doctorants. En noir les nouvelles disciplines depuis le 8 avril 2020. A) Données datant du 08 Avril 2020. B) Données datant du 17 Février 2022.

des faits sur ces différents aspects.

8.3 Ma vision et mon constat

8.3.1 Exercer un Doctorat pendant une pandémie ?

La pandémie est bien évidemment un sujet que je tenais à aborder dans ce manuscrit de thèse puisqu'elle a inévitablement joué sur cette dernière. Cette thèse "covidée", comme beaucoup d'autres, m'oblige à prendre encore plus de recul sur cette situation inédite. Personnellement, cette mise en pause (forcée) a complètement chamboulé mes travaux de recherche. Par là, je ne parle évidemment pas uniquement de mon incapacité à me rendre au laboratoire pendant de longues semaines. Bien évidemment, pour une thèse expérimentale cela a un énorme impact sur nos résultats. Cependant, dans mon cas, l'impact réel ressenti et mesuré va bien au-delà des confinements. Cette analyse est d'ailleurs justifiée par l'apparition de sujets de travaux de thèse à ce sujet. Une thèse par exemple, en préparation par Romain Bounekir dans l'école doctorale économie gestion

de Montpellier s'intitule "Télétravail à domicile et management à distance : conséquences sur l'engagement dans le travail et dans l'équipe de travail, le bien-être et la performance au travail." Les travaux de Marianne Le Gagneur, doctorante en sociologie^[4] illustrent les conséquences psychologiques et physiques ressenties par les personnes en télétravail depuis le début de cette pandémie. Retrouver un rythme après trois mois d'arrêt presque total, malgré les visioconférences, est une chose difficile que je n'ai à ce jour, pas réussi à faire. Les visioconférences avec mes directeurs de thèse me laissent avec un sentiment de thèse à distance que je ne pensais jamais vivre. Ceci a pu être exacerbé dans mon cas par les travaux de rénovation au bâtiment Blaise Pascal, impactant pour tous, mais aussi le voyage à l'Imperial College très bénéfique et riche, mais qui m'a éloigné un peu plus du laboratoire. Si le laboratoire a été strictement fermé pendant deux à trois mois à cause du premier confinement, l'impact réel de la pandémie s'est répercuté jusqu'à la fin de celle-ci. C'est pourquoi, très vite, il a été important pour moi de mettre en place ce serveur discord pour les doctorants. De plus, j'ai aussi proposé à la direction de notre laboratoire de mettre en place un autre serveur discord représentant virtuellement le laboratoire. Ainsi, les équipes étaient représentées, avec des salles de pauses, des coins pour les étudiants etc. Enfin, et je tiens à le souligner, j'ai eu la chance de pouvoir travailler avec une équipe encadrante investie, et qui malgré nos seules interactions en ligne pendant plusieurs mois, a su être présente lorsque j'en avais besoin. Cependant, on ne peut pas nier que ces impacts ont clairement modifié l'orientation de ma thèse ainsi que le niveau scientifique que j'avais imaginé pour celle-ci.

Pendant le premier confinement, j'ai pu très vite communiquer autour des impacts que nous commençons à ressentir lors d'émissions diffusées en direct sur YouTube en partenariat avec Mathieu Rouault, journaliste du Grand Labo. Le but était de pouvoir mettre des mots sur ce qui se passait pour nous, les doctorants en *téléthèse*, d'essayer de donner des conseils pour mieux vivre la situation, mais avec du recul ces lives étaient surtout un moyen de pouvoir recenser tous les problèmes qu'on ne pouvait pas voir forcément sur le moment et qui, dépendants de chaque discipline, de chaque sujet, de chaque laboratoire, ont énormément impacté toutes les thèses de tous les doctorants, peu importe la nature des travaux de recherche.

Chaque thèse est différente, et je suis convaincue que la mienne l'aurait été sans la pandémie. Cependant, je peux tout de même affirmer que si j'ai été bien dans ma thèse, c'est avant tout grâce à un laboratoire bienveillant, mon équipe encadrante et tous mes collègues doctorants, sur Lyon et en ligne sur le discord.

8.3.2 Le doctorat en France et son manque de valorisation

À l'heure actuelle, le diplôme du Doctorat manque indéniablement de valorisation en France aussi bien au niveau des entreprises privées que de l'opinion publique. De nombreuses études ont mené à ce constat[5]. Le statut hybride du doctorant peut mener à des confusions aussi bien du côté du grand public que chez les étudiants eux-mêmes. En effet, pourquoi faire un doctorat à moins de vouloir absolument revenir enseignant-chercheur ? Le travail d'association comme France Doctorat ou encore Okay Doc permettent de donner les clés aux doctorants concernant toutes les compétences acquises lors de cette expérience. Ces compétences sont nombreuses et vont bien au-delà des compétences purement scientifiques et reliées au sujet de thèse lui-même. Ainsi, la valorisation du doctorat doit se faire conjointement avec une prise de conscience des nombreuses compétences développées par les doctorants eux-mêmes. Cette prise de conscience doit ensuite se faire par les industries, souvent mal renseignées au sujet de ce diplôme. En effet, ce diplôme est souvent résumé par l'opinion publique comme un moment difficile à passer. Quand il n'est pas idéalisé, on dit de lui qu'il est inaccessible. Le doctorat a du mal à être attractif auprès des étudiants (en 2014, les doctorants représentaient 4% des effectifs des 'usagers' de l'Université Française d'après l'Institut National de la Statistique et des Études Économiques). Hors, une communication active illustrant les différentes "bonnes" expériences acquises (humaines et professionnelles) pourrait améliorer la réputation de ce diplôme auprès des étudiants par exemple. De plus, concernant ce statut hybride, les différences salariales (lorsqu'il y a un salaire) peuvent également amener à des confusions/hésitations de la part des étudiants. Selon le type de financement, le salaire est aujourd'hui, différent. On se retrouve donc parfois dans une situation où dans un même laboratoire, des doctorants peuvent être non financés ou financés avec un salaire net à peine supérieur au SMIC ou encore avec un salaire net 'confortable' (thèse CIFRE). La Loi de programmation de la Recherche semble indiquer qu'il va y avoir des augmentations de rémunérations pour les doctorants concernant les contrats doctoraux[6], ce qui est une bonne chose concernant la valorisation des doctorants. Or, encore une fois, les contrats doctorants ne représentent pas l'ensemble des contrats de thèse existants.

Enfin, le manque de valorisation du doctorat est aussi, je pense, interne, résultant parfois même d'une gestion administrative 'douteuse'. J'ai découvert grâce au Discord et aux podcasts de nombreuses situations comme des doctorants n'ayant pas de contrat de travail, des non-payements des vacances ou paiements en retard (de plusieurs mois), des incitations de la part des équipes encadrantes à ne pas prendre les vacances pourtant prévues dans le contrat de travail du doctorant... Cette liste, non exhaustive encore une

fois, n'est bien évidemment pas à généraliser. Cependant, il existe aujourd'hui encore trop de cas nuisant à la réputation du doctorat auprès des étudiants potentiellement intéressés.

Ainsi, la *mauvaise réputation* du doctorat est multi-factorielle. Elle provient de mon point de vue d'un manque de communication de la part des institutions et d'une gestion interne parfois problématique.

8.3.3 Inégalités entre disciplines : il existe *plusieurs* diplômes de Doctorat

Grâce aux échanges sur le serveur discord, j'ai appris l'existence de plusieurs diplômes de Doctorat. En effet, selon la discipline, le laboratoire, l'école doctorale, ou encore l'établissement dans lequel se déroule ce diplôme, l'aventure du Doctorat peut s'avérer être totalement différente. La première constatation que les personnes font en rejoignant ce serveur discord est souvent celle-ci : selon là où nous sommes recrutés pour effectuer notre thèse, nous faisons face à des décisions et exigences différentes, mais surtout nous ne sommes pas suivis et encadrés avec la même rigueur/disponibilité/bienveillance. Entre les contrats de thèse non financés dans de nombreuses disciplines, les écoles doctorales exigeant un nombre différent d'heure de formation, une communication globale différente autour de nos droits (CAF, Prime d'activité, CET...) ou encore les attentes des différentes équipes encadrantes en termes de productions scientifiques (nb/article par thesard...), il existe une multitude d'expériences du Doctorat qui peuvent mener à des complications réelles et difficiles pour certains doctorants. C'est pourquoi, nous voyons apparaître de plus en plus d'études sur ce sujet mettant en avant les conditions difficiles dans lesquelles ce diplôme peut être exercé et pouvant mener à des abandons de thèse en raison du mal être des doctorants comme évoqué par Dr. Zoë J Ayres dans son blog 8.4. Pourtant, selon des études récentes[7], près de 40% des doctorants interrogés présentent des critères de dépression ou d'anxiété modérés voire sévères. Une certaine culture de la pression accompagne les doctorants tout au long de leur doctorat pour être toujours plus productif. La santé mentale du doctorat illustré sur la figure 8.4 est alors soumis à rude épreuve et s'exacerbe plus ou moins selon la discipline.

MENTAL HEALTH DURING YOUR PhD THE TOXIC MIX

A study by the University of California, Berkeley, found nearly half of postgraduate students met criteria to classify them as depressed.¹

This poster explores the common stressors that PhD students may be exposed to during their PhD.

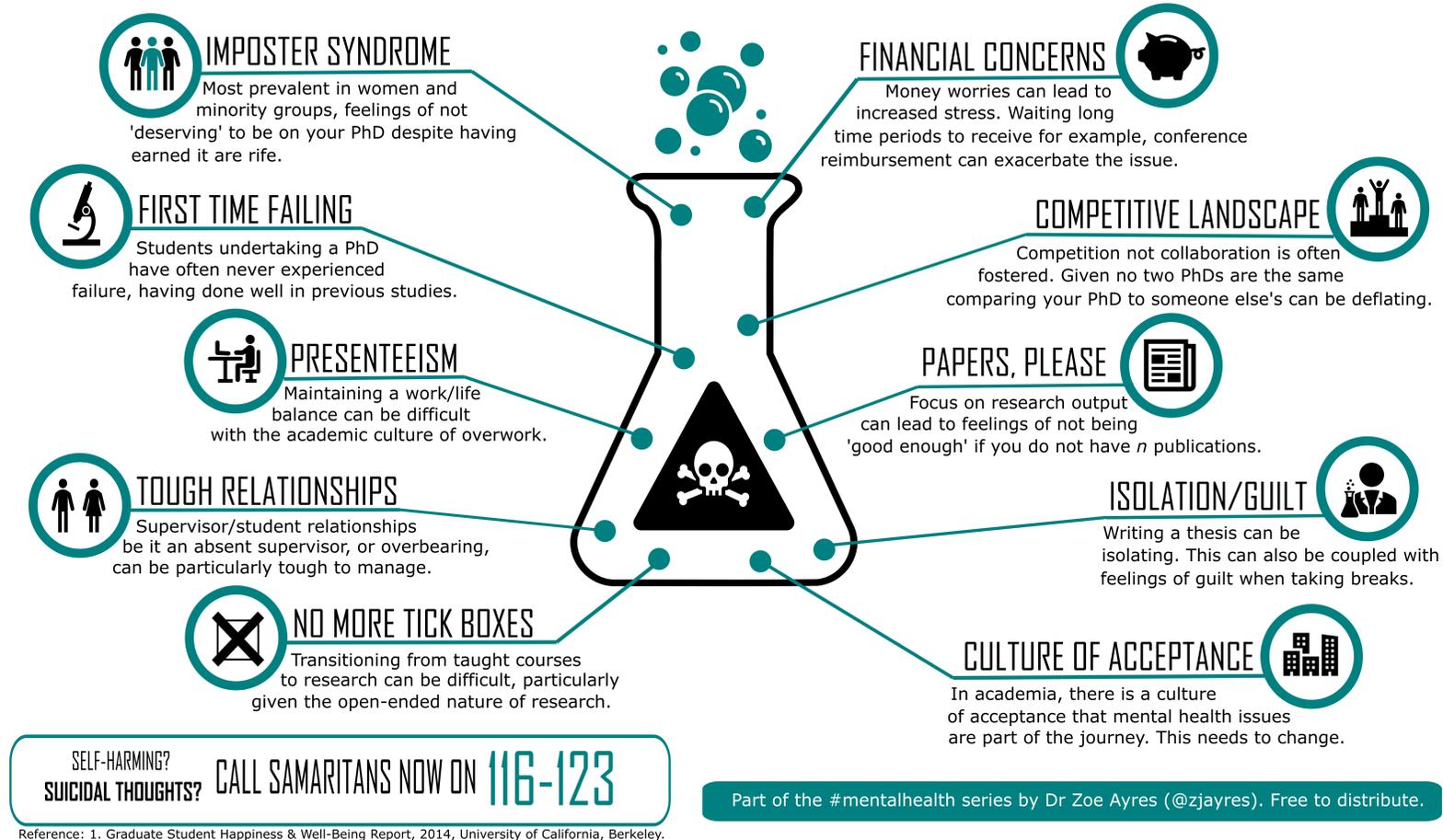


FIGURE 8.4 – La santé mentale à rude épreuve pendant le Doctorat[8].

8.4 Des solutions ?

Je n'ai pas la prétention de proposer des solutions précises à tous les problèmes évoqués dans ce chapitre. En revanche, je suis convaincue que toutes les initiatives listées sont nécessaires pour aider à la valorisation du Doctorat. De plus, les établissements universitaires ainsi que les écoles doctorales devraient prendre davantage en considération les points de vue des représentants étudiants.

Enfin le temps alloué au doctorat est un sujet central qui revient souvent lors des échanges entre les étudiants sur le discord. En effet, si la France affiche un temps minime pour le doctorat (3 ans contre 4-5 ans pour la Suisse ou encore le Royaume-Uni), la durée de ce doctorat ne peut être universel pour toutes les disciplines. Un travail de recherche expérimental ou théorique requiert différentes aptitudes pour bien le traiter. En effet, pour les SHS, la maturation nécessaire pour effectuer un travail de recherche nécessite souvent plus de temps qu'une thèse expérimentale. C'est pourquoi, ce type de thèse se termine généralement sans financement une fois les trois années achevées puisque le travail n'est pas abouti. Il serait donc peut-être préférable de proposer des durées de thèse, et donc des financements, en fonction de la nature de la Recherche effectuée pendant ce Doctorat. On pourrait aussi imaginer un doctorat plutôt orienté entrepreneuriat comme il existe déjà dans l'académie Bourgogne France-Comté qui propose des financements "Jeune chercheur entrepreneur" pour effectuer un doctorat[9].

Je reste convaincue que ce diplôme est bénéfique pour la plupart des étudiants l'exerçant. Malgré les nombreux obstacles rencontrés pendant ma thèse et les problèmes identifiés plus tôt dans ce document, j'en garderai un souvenir très positif et particulièrement formateur que je compte bien transmettre encore pendant longtemps à toutes celles et ceux qui voudront l'écouter. En fin de compte, j'étais et je vous souhaite d'être :



FIGURE 8.5 – Logo de la microentreprise "Bien Dans Ma Thèse" réalisé par Laura Bénéteau.

Références

- [1] « SATT Pulsalys. <https://www.pulsalys.fr/> ». In : ().
- [2] « Profil LinkedIn Dr Eva Petitdemange. <https://www.linkedin.com/in/eva-petitdemange/> ». In : ().
- [3] Mathilde MAILLARD. « Thèse et confinement : Comment garder le cap ? <https://www.insa-lyon.fr/fr/actualites/these-et-confinement-comment-garder-cap> ». In : ().
- [4] Marianne LE GAGNEUR. « Du télétravail au travail confiné. » In : *Chroniques du travail* (2021).
- [5] Romain PIERRONNET. *"Quoi de neuf docteur ?" : la valorisation du doctorat, un levier pour l'avenir.*
- [6] Marine DESSAUX. *La rémunération des contrats doctoraux s'oriente à la hausse entre 2021 et 2023.* 2021.
- [7] Cassie M.HAZELL. *Faut-il souffrir pour mériter son Doctorat ?* 2022.
- [8] Zoë J AYRES. *Academic Mental Health.* <https://www.zjayres.com/posters>. Blog scientifique.
- [9] *Jeunes chercheurs et docteurs entrepreneurs.* 2018.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : MAILLARD

DATE de SOUTENANCE : 12/04/2022

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Mathilde

TITRE : Imprimabilité de pâtes céramiques par robocasting : applications aux matériaux denses et multimatériaux

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2022LYSEI035

Ecole doctorale : EDA 034 - Matériaux

Spécialité : Matériaux

RESUME : Ce travail de thèse a pour objectif d'élaborer des pièces céramiques denses mono et multi-matériaux ayant des architectures complexes. Ces architectures sont réalisées à l'aide d'une technologie de fabrication additive d'extrusion de pâtes céramiques à travers une fine seringue (DIW : robocasting). Ce travail de recherche est financé par le projet ANR CERAPIDE qui a pour objectif la réalisation de pièces céramiques plus rapidement et en consommant moins d'énergie, de sa formulation jusqu'aux étapes de post traitements thermiques. Ainsi, les formulations des pâtes sont optimisées en adaptant les additifs et leurs quantités dans le but d'obtenir des pâtes homogènes, sans défauts et ayant les propriétés rhéologiques nécessaires pour l'impression. Une pâte céramique doit entre autres, disposer d'un comportement rhéofluidifiant tout en disposant d'une contrainte seuil élevée pour pouvoir être imprimée par empilement successif de couches.

La maîtrise rhéologique et l'optimisation des formulations permettent d'imprimer des pièces denses avec des propriétés mécaniques améliorées. Un changement d'additif (le liant) permet de modifier l'état de surface des pièces denses et donc de modifier les propriétés mécaniques des pièces. La définition de l'imprimabilité des pâtes céramiques est étudiée pour comprendre les relations entre les propriétés microstructurales, environnementales et technologiques. Ainsi, les paramètres d'impressions doivent être sélectionnés en fonction des propriétés finales souhaitées pour la pièce imprimée. La compréhension de tous ces paramètres permet d'élaborer des pièces en alumine ayant une moyenne de contrainte à la rupture de 350 MPa sans étapes de polissage.

MOTS-CLÉS : céramiques denses, fabrication additive, rhéologie des pâtes

Laboratoire (s) de recherche : MATEIS

Directeur de thèse: Jérôme Chevalier

Président de jury :

Composition du jury : Ghislaine Bertrand, Fabrice Petit, Florian Bouville, Didier Bouvard, Julie Bourret, Vincent Garnier, Laurent Gremillard, Edwin-Joffrey Courtial, Guilhem.P Baeza