



**HAL**  
open science

# Fabrication additive de pièces à base d'alliages métalliques complexes

Adnene Sakly

► **To cite this version:**

Adnene Sakly. Fabrication additive de pièces à base d'alliages métalliques complexes. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0008 . tel-01749334

**HAL Id: tel-01749334**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749334v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

École Doctorale RP2E  
*Ressources, Procédés, Produits et Environnement*

# THÈSE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Présentée et soutenue publiquement par

**Adnene SAKLY**

le 28 février 2013

en vue d'obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

---

**Fabrication additive de pièces à base d'alliages  
métalliques complexes**

---

## JURY

**Rapporteurs :** Pascal Mognol  
Constantin Vahlas

**Examineurs :** Jean-Claude André  
Serge Corbel  
Vincent Fournée  
Samuel Kenzari



“ In the middle of difficulty lies opportunity ”

*Albert Einstein*

*À mes parents,*

*À ma sœur,*



# *Remerciements*

Ce travail de recherche a été effectué au sein de l'équipe PRISM au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) dirigée par Laurent Falk et l'équipe 203 à l'Institut Jean Lamour (IJL) dirigée par Vincent Fournée. Cette étude a été financée conjointement par le CNRS et la Région Lorraine.

Je voudrais remercier en premier lieu, mon Directeur de thèse Serge Corbel, Chargé de Recherche au LRGP pour avoir accepté de diriger cette thèse. Il a été présent à toutes les étapes importantes tout en me laissant une très grande autonomie dans mon travail. L'entière confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces années a été pour moi un honneur et pour cela je lui exprime toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance également, à Monsieur Vincent Fournée, Directeur de Recherche à l'IJL et mon codirecteur de thèse pour ses conseils avisés et pour m'avoir transmis son expérience et son enthousiasme.

Je remercie Monsieur le Professeur Pascal Mognol, Directeur du département mécatronique à l'École Normale Supérieure de Cachan et Monsieur Constantin Vahlas, Directeur de Recherche au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie Monsieur Jean-Claude André Directeur de Recherche émérite au CNRS de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce manuscrit.

Je remercie Samuel Kenzari, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour sa collaboration durant toute ma thèse. Je lui suis reconnaissant pour sa grande implication ainsi que pour ses conseils et surtout pour son amitié.

Je remercie Monsieur Gabriel Wild, Directeur de recherche au LRGP et Directeur du laboratoire, ainsi que Monsieur Jean-Marie Dubois, Directeur de Recherche à l'IJL et Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli et pour la confiance qu'ils m'ont accordée ainsi que pour les nombreux moyens mis à ma disposition.

David Bonina et Marie Cécile De Weerd ont toujours résolu les différents problèmes d'ordre technique qui se sont posés avec rapidité et enthousiasme. Je leurs en suis reconnaissant.

L'étude du comportement rhéologique a été possible grâce à Philippe Marchal, ingénieur de recherche au GEMICO-LRGP. J'aimerais saluer sa compétence scientifique et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

J'aimerais remercier Philippe Arnoux, Ingénieur d'études au LRGP pour avoir supervisé toutes les expériences à sphère intégratrice.

Mes remerciements vont également aux techniciens et secrétaires de LRGP et de l'IJL pour leur bonne humeur et leur disponibilité :

Le personnel de l'atelier Mécanique : Pascal Beaurain, Alain Chérèque, Alain Patternote, Christian Blanchard, Patrick Louis et Yann Niedergang.

Le personnel du SIEL- LRGP : Mathieu Weber, Franck Giovanella et Abdelhakim Benhara.

Les secrétaires de LRGP : Maggy Aulon, Annie Frey, Natalie Petit Jean et Muriel Haudaot.

Les secrétaires de l'IJL : Valérie Tamburini, Charlotte Bohn et Anne-Marie Airault.



# Sommaire

|   |    |
|---|----|
| Introduction générale.....  | 1  |
| Chapitre I : Fabrication additive.....                                    | 3  |
| I.1. Introduction à la fabrication additive.....                          | 5  |
| I.2. Principe de la fabrication additive.....                             | 7  |
| I.3. Dépôt de matière fondue.....   | 9  |
| I.3.1. Dépôt de filament extrudé.....                                     | 9  |
| I.3.2. Dépôt de métal fondu.....  | 10 |
| I.4. Projection de liant.....   | 11 |
| I.5. Les procédés laser.....  | 12 |
| I.5.1. Fusion de poudre par laser (SLS/SLM).....                          | 12 |
| I.5.1.1. Matériaux utilisés pour le SLS/SLM.....                          | 13 |
| I.5.1.2. Machine de frittage / fusion direct laser.....                   | 14 |
| I.5.1.3. Frittage direct laser (SLS).....                                 | 15 |
| I.5.1.4. Fusion directe laser (SLM).....                                  | 16 |
| I.5.2. Stéréolithographie.....  | 16 |
| I.5.2.1. Formulation de la résine.....                                    | 17 |
| I.5.2.2. Machines de Stéréolithographie.....                              | 19 |
| I.6. Conclusion sur la fabrication additive.....                          | 22 |
| Bibliographie du chapitre I.....  | 23 |
| Chapitre II : Généralités sur les quasicristaux.....                      | 27 |
| II.1. Introduction sur les quasicristaux.....                             | 29 |
| II.2. Propriétés structurales des quasicristaux.....                      | 30 |
| II.2.1. Arrangements atomiques.....                                       | 31 |
| II.2.2. Indexation des pics.....  | 32 |
| II.3. Propriétés physiques des quasicristaux.....                         | 34 |
| II.3.1. Résistivité électrique.....                                       | 34 |
| II.3.2. Conductivité thermique.....                                       | 35 |
| II.3.3. Propriétés optiques des quasicristaux.....                        | 35 |
| II.3.4. Propriétés mécaniques.....  | 36 |
| II.3.5. Propriétés de frottement.....                                     | 37 |
| II.4. Élaboration des quasicristaux.....                                  | 38 |
| II.5. Applications des quasicristaux.....                                 | 39 |
| II.5.1. Les quasicristaux comme renfort dans une matrice de polymère..... | 40 |
| II.5.2. Autres applications.....  | 42 |
| II.6. Conclusion sur les quasicristaux.....                               | 44 |
| Bibliographie du chapitre II.....   | 45 |

|   |    |
|---|----|
| Chapitre III : Système AlCuFeB : propriétés optiques et tentative de frittage direct laser.....   | 51 |
| III.1. Introduction .....   | 53 |
| III.2. Le système Al–Cu–Fe–(B).....   | 53 |
| III.2.1. Alliage Al–Cu–Fe–(B).....  | 54 |
| III.2.2. Caractérisation des poudres intermétalliques AlCuFeB.....                                | 55 |
| III.2.2.1. Analyse de phase par diffraction X.....  | 55 |
| III.2.2.2. Morphologie et granulométrie des poudres CMA.....                                      | 56 |
| III.2.2.3. Propriétés optiques des CMA.....   | 57 |
| III.3. Frittage direct laser.....   | 63 |
| III.3.1. Étude de l'évolution thermique des poudres AlCuFeB.....                                  | 63 |
| III.3.2. Adaptation du procédé au frittage.....   | 64 |
| III.3.3. Évaluation de la température du lit de poudre sous irradiation.....                      | 65 |
| III.3.4. Caractérisation de la poudre après le passage du laser.....                              | 67 |
| III.4. Conclusion.....  | 70 |
| Bibliographie du chapitre III.....  | 71 |
| Annexe du chapitre III.....   | 73 |
| <br>  |    |
| Chapitre IV : Formulation d'une résine chargée en particules CMA pour la stéréolithographie ..... | 75 |
| IV.1. Introduction.....   | 77 |
| IV.2. Résines commerciales de stéréolithographie .....  | 77 |
| IV.2.1. Résine Si40 .....   | 77 |
| IV.2.2. Résine chargée Bluestone .....  | 78 |
| IV.3. Propriétés du mouillage des CMA par la résine époxy.....                                    | 79 |
| IV.3.1. Mouillage et angle de contact .....   | 79 |
| IV.3.2. Mesure de l'angle de contact.....   | 80 |
| IV.3.3. Résultats et discussion .....   | 80 |
| IV.4. Élaboration de la suspension.....   | 81 |
| IV.5. Caractérisation optique de la résine chargée.....   | 82 |
| IV.6. Réactivité de la résine chargée.....  | 83 |
| IV.6.1. Intensité d'irradiation .....   | 83 |
| IV.6.2. Relation de la résolution spatiale en fonction de l'intensité d'irradiation .....         | 85 |
| IV.6.3. Profondeur de polymérisation.....   | 87 |
| IV.6.4. Largeur de polymérisation .....   | 89 |
| IV.7. Conclusion .....  | 90 |
| Bibliographie du chapitre IV.....   | 91 |
| Annexe du chapitre IV .....   | 92 |

|  |     |
|--|-----|
| Chapitre V : Amélioration du procédé et caractérisation des pièces.....              | 93  |
| V.1. Introduction .....  | 95  |
| V.2. Caractérisation rhéologique de la résine chargée .....                          | 95  |
| V.2.1. Comportement rhéologique .....  | 95  |
| V.2.1.1. Mesure expérimentale de viscosité en fonction du taux de cisaillement ..... | 97  |
| V.2.1.2. Résultats et interprétations .....  | 98  |
| V.2.1.3. Conclusions sur la rhéologie .....  | 99  |
| V.2.2. Étude de sédimentation .....  | 100 |
| V.2.3. Conclusion sur la rhéologie et la sédimentation .....                         | 103 |
| V.3. Élaboration d'un composite : optimisation des paramètres du procédé.....        | 104 |
| V.3.1. Méthode de polymérisation .....   | 104 |
| V.3.2. Mise en place des couches et fabrication.....                                 | 105 |
| V.3.2.1. Optimisation des paramètres d'étalement d'une couche .....                  | 105 |
| V.3.2.2. Mouillage de la résine polymérisée .....                                    | 107 |
| V.3.2.3. Fabrication, rinçage et post-polymérisation.....                            | 107 |
| V.4. Étude des propriétés mécaniques et tribologiques .....                          | 109 |
| V.4.1. Préparation des échantillons .....  | 109 |
| V.4.2. Étude de la dureté .....  | 110 |
| V.4.3. Étude du frottement .....   | 111 |
| V.4.3.1. Dispositif expérimental .....   | 112 |
| V.4.3.2. Résultats et discussion des résultats des essais de frottement .....        | 112 |
| V.4.4. Étude de l'usure par abrasion .....   | 119 |
| V.5. Conclusion sur l'étude expérimentale.....                                       | 120 |
| Bibliographie du chapitreV .....   | 122 |
| Conclusion générale et perspectives .....  | 125 |



## Introduction générale

La fabrication additive consiste à produire en un temps réduit et d'une manière automatisée un objet 3D, couche par couche, à partir d'un modèle issu d'une conception assistée par ordinateur (CAO). Initialement destinés à la fabrication de prototypes et de maquettes, les procédés de fabrication additive répondent depuis quelques années à des demandes de pièces fonctionnelles. Selon les procédés, il est possible aujourd'hui de fabriquer des pièces métalliques ou en matériaux composite à matrice métallique ou polymère. Cependant, la gamme des matériaux proposés reste limitée alors qu'il existe une réelle attente de nouveaux matériaux pour des objets métalliques plus légers ou des composites polymères aux propriétés nouvelles ou améliorées, en particulier dans les secteurs liés aux industries automobiles, aéronautiques et médicales. En ce qui concerne l'allègement des pièces métalliques, on envisage en particulier la mise au point de matériaux composites à base d'alliages légers comme l'aluminium.

Mon travail de thèse s'inscrit dans ce contexte. Il concerne la recherche et le développement de nouveaux matériaux composites légers pour la fabrication additive. Nous avons exploré dans ce travail deux possibilités : la fabrication directe d'objets métalliques et la fabrication d'objets composites polymère-métal. Dans les deux cas, nous mettons en œuvre de nouveaux alliages métalliques complexes développés au laboratoire et utilisons la technique de stéréolithographie.

La fabrication de pièces entièrement métalliques par fusion directe sur lit de poudre à l'aide d'un laser UV n'est normalement pas envisageable avec des matériaux métalliques classiques parce que les propriétés optiques usuelles des métaux ne permettent pas une absorption suffisante du rayonnement dans le domaine UV. Dans les cas des alliages métalliques complexes l'absorption optique dans le domaine UV est bien supérieure, ce que permet d'envisager la fabrication directe de pièces métalliques par stéréolithographie.

Nous présentons dans ce manuscrit les résultats montrant les possibilités et les limitations de cette méthode pour la fabrication de pièces entièrement métalliques. Par ailleurs, nous avons étudié la faisabilité de fabrication de pièces en matériaux composites époxy/CMA par stéréolithographie. Les résultats présentés sont prometteurs et ont donné lieu à un dépôt de brevet.

La mise en forme par stéréolithographie d'un nouveau composite a permis d'obtenir des pièces fonctionnelles aux propriétés améliorées.

Mon travail de thèse s'est effectué à Nancy, d'une part au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, CNRS - UMR 7274) et à l'Institut Jean Lamour (IJL, CNRS - UMR 7198).

C'est grâce aux compétences conjuguées du LRGP, pour l'aspect procédés et de l'IJL, pour l'aspect matériaux, que ce travail a pu être mené à terme, c'est-à-dire, montrer la faisabilité et l'intérêt de l'utilisation des CMA en stéréolithographie.

La présentation du manuscrit est structurée en cinq chapitres correspondant à une présentation bibliographique (chapitres I et II) et un résumé des principaux résultats expérimentaux de mon étude (chapitres III, IV et V).

Le chapitre I de la première partie présente une synthèse bibliographique des différents procédés de fabrication additive. Une présentation complète des procédés industriels et des matériaux utilisés est faite en privilégiant les procédés les plus importants quant au développement industriel. Le chapitre II constitue une introduction générale sur les alliages métalliques complexes qui sont mis en œuvre dans cette étude. Il présente quelques généralités sur les alliages métalliques complexes, en particulier les quasicristaux et les matériaux composites constitués partiellement de CMA, et leurs propriétés cristallographiques et physiques.

Le chapitre III concerne les propriétés optiques des poudres et les résultats de leur fusion directe laser. Par la suite, le chapitre IV décrit la formulation d'une résine chargée en particules CMA pour la stéréolithographie. Le chapitre V concerne l'optimisation du procédé de mise en forme d'une pièce composite à matrice polymère renforcée par des CMA et l'étude de la dureté et des propriétés tribologiques de frottement et d'usure.

Finalement, nous résumons les points importants dans une conclusion générale.

## **Chapitre I : Fabrication additive**





## I.1. Introduction à la fabrication additive

Le prototypage rapide est un terme qui désigne l'ensemble des techniques dédiées à la fabrication de pièces en trois dimensions à partir de modèles numériques élaborés à l'aide d'un ordinateur [Pha 1998]. Afin de fabriquer des prototypes ou des pièces fonctionnelles, plusieurs technologies ont été développées dès les années soixante. Le progrès de l'informatique et de la robotique fait apparaître la Fabrication Assistée par Ordinateur (FAO) : ce procédé consiste à fabriquer des pièces par une machine à commande numérique par ordinateur (CNC) à partir d'un modèle virtuel développé sur ordinateur. Deux méthodes sont utilisées pour les machines à commande numérique (MCN) : l'enlèvement de matière à partir d'un brut ou l'ajout de matière couche par couche [Rem 1993] [Cha 1998]. Nous nous sommes intéressés à la fabrication additive : la fabrication par l'ajout de matière.

La fabrication additive est un processus de prototypage ou de fabrication rapide qui consiste à empiler des couches une par une afin de construire une pièce complète à partir des données numériques d'un modèle 3D (Figure I.1). Elle permet la réalisation d'objets sans contraintes de forme : pièces creuses, à parois minces, contre-dépouilles, etc. Ces performances technologiques ouvrent des horizons afin de faire évoluer cette technique en termes de matériaux, de flexibilité du design, de précision et de rapidité d'exécution.

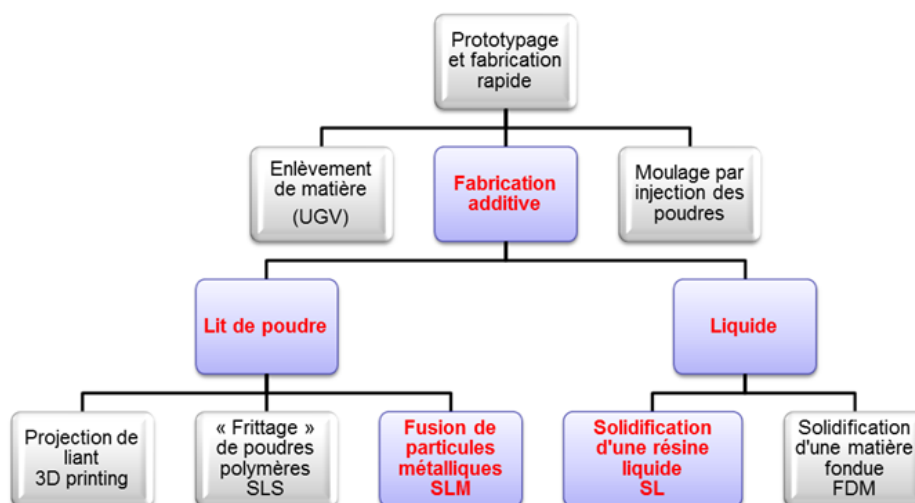
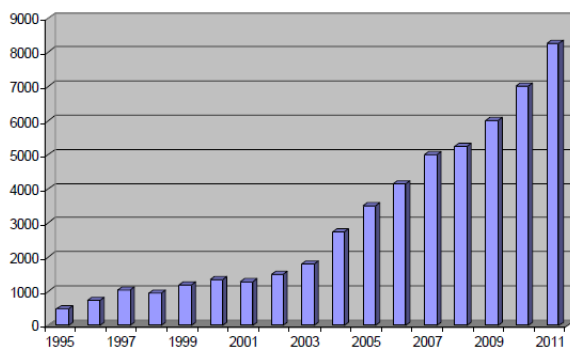


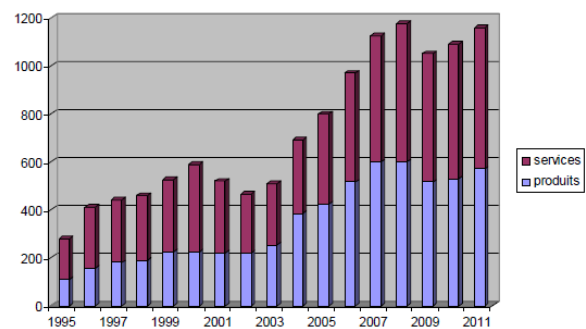
Figure I. 1 : Classification des méthodes de fabrication additive.

La demande des pièces fabriquées par cette technologie est de plus en plus importante. La croissance dans ce domaine paraît donc assurée et permet d'espérer d'importantes retombées économiques. En l'espace de quinze ans, le nombre de machines vendues sur le marché mondial s'est multiplié par dix (Figure I.2). Cette croissance est particulièrement importante à partir de 2004, ce qui correspond à la commercialisation de nouveaux systèmes de fabrication additive directe comme les imprimantes 3D ou les appareils de frittage de poudres (SLS/SLM). Ainsi, le chiffre d'affaire globale des ventes s'élève à 560 M\$ en 2011 contre 200 M\$ en 2000 [SRI 2001] [Wohlers].

Ce secteur économique ne se limite pas à la vente des machines, il s'enrichit bien entendu de matériaux consommables, de logiciels et de services : maintenance, formation, conseil et recherche. Les revenus de ces services s'élèvent à 600 M\$ en 2011 (Figure I.3). Les prévisions de vente des produits et des services de la fabrication additive dans le monde sont estimées à 3000 M\$ pour 2016 et 5000 M\$ pour 2020.



**Figure I. 2 :**  
Total mondial des ventes de machines de fabrication additive (2010 /2011 sont des estimations) (Adaptée de [Wohlers]).



**Figure I. 3 :**  
Estimations des revenus du secteur de la fabrication additive en millions de dollars US (2010 / 2011 sont des estimations) (Adaptée de [Wohlers]).

Les secteurs d'application des procédés de fabrication rapide sont très variés : le médical et le dentaire (prothèses et implants), l'automobile et l'aéronautique, l'architecture et l'ingénierie, la défense, l'enseignement ainsi que d'autres domaines [Koc 1999] [Wohler]. Actuellement ce sont les pièces finies, les prototypes et les modèles (fonctionnels ou de présentation) qui constituent l'essentiel des produits réalisés (Figure I.4). Initialement développés pour réaliser des modèles visuels ou des prototypes, ces procédés sont devenus concurrentiels à la fabrication par enlèvement de matière des pièces à morphologie complexe. Même si la production des pièces fonctionnelles ne représentent encore que 19 % des fabrications additives, cette technologie est prometteuse [Cah 2011].

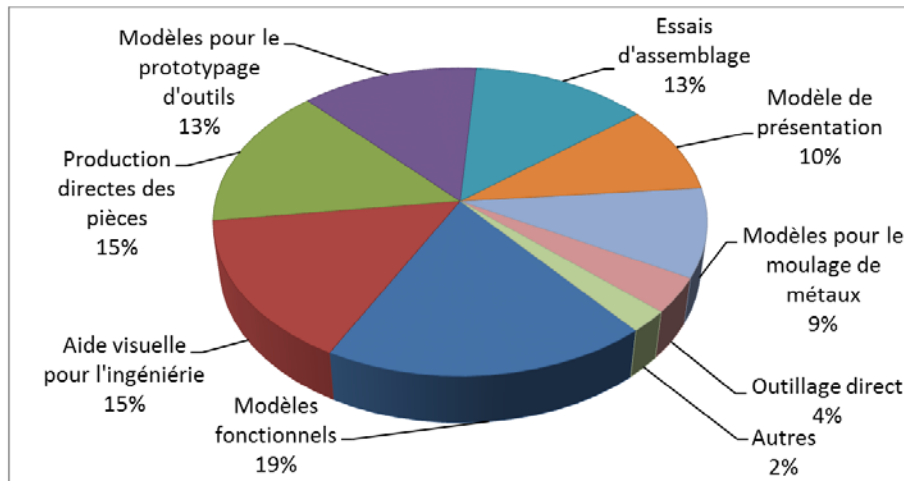


Figure I. 4 : Utilisation des pièces produites par la fabrication additive en 2010 (Adapté de [Wohler]).

Parmi les procédés de fabrication additive les plus utilisés à l'échelle industrielle [Kru 1991], nous détaillons dans ce chapitre quatre procédés:

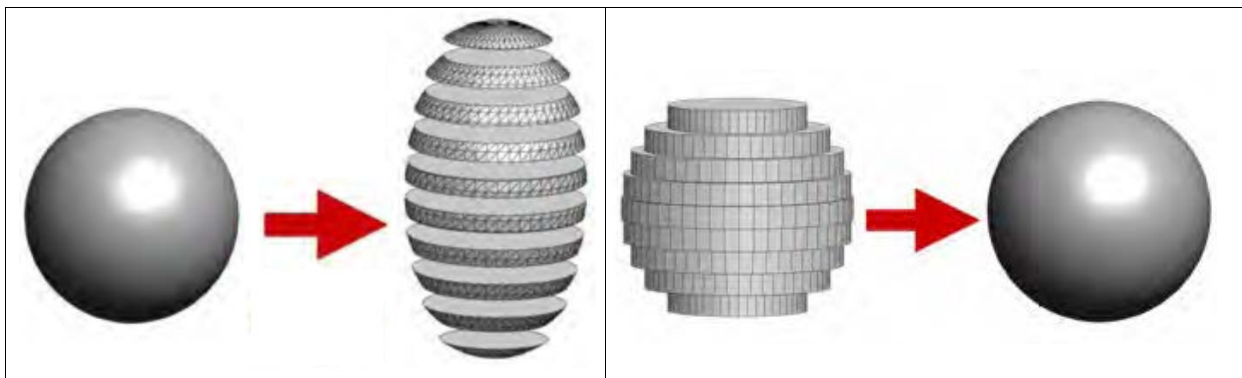
- Impression 3D ou procédé de projection de liant (Three Dimensional Printing / 3DP)
- Dépôt de filament extrudé en fusion (Fused Deposition Modeling / FDM)
- Densification de poudre par laser (SLS/SLM)
- Polymérisation d'une résine liquide photosensible (Stéréolithographie/SL)

Mais avant de présenter l'état de l'art de ces procédés, nous décrivons le principe de la fabrication additive et le traitement informatique des fichiers CAO.

## I.2. Principe de la fabrication additive

Le traitement informatique du fichier CAO est indispensable avant de procéder à la fabrication additive. En effet, la conception assistée par ordinateur (CAO) permet la création d'un modèle 3D virtuel d'une pièce ou d'un système. Ce modèle graphique est stocké dans un fichier intermédiaire en utilisant différents standards d'échange comme IGES (Initial Graphics Exchange Standard), STEP (STandard for the Exchange of Product), STL (Stereolithography Tessellation Language). Ce dernier a été créé par 3D Systems pour la stéréolithographie. Depuis, il est largement utilisé pour la fabrication additive.

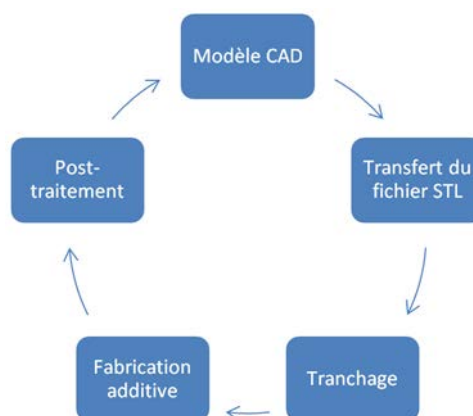
A partir d'un fichier STL, un modeler CAO volumique tranche l'objet virtuel 3D suivant une orientation donnée. Ce trancheur génère des coupes parallèles d'épaisseur définie (Figure I.5). La hauteur de ces sections est un paramètre très important pour la fabrication additive, il définit l'état de surface de la pièce. Ce traitement numérique nécessite un interfaçage supplémentaire de CAO pour exploiter les données des coupes et générer par la suite un fichier du format spécifique au logiciel de FAO [And 1994] [Nee 2001] [Liu 2008]. Ce fichier contient les détails géométriques de chaque couche indexée. Une fois qu'il est importé dans un logiciel de FAO, l'opérateur doit définir tous les paramètres de fabrication et lancer la fabrication pour avoir la pièce (Figure I.6).



**Figure I. 5 :**  
**Modèle STL tranché par un modeler**  
**CAO (Gauche) ;**  
**Le modèle de fabrication couche par couche**  
**(Adaptée de [Wohler])**

**Figure I. 6 :**  
**Pièce produite par fabrication additive**  
**(Couches exagérées pour l'illustration) (Gauche) ;**  
**Le modèle CAO (Droite)**  
**(Adaptée de [Wohler])**

Pour résumer, la fabrication additive se déroule en deux étapes : la première consiste à créer un fichier de fabrication à partir d'un modèle CAO et la deuxième consiste à la fabrication de la pièce couche par couche (Figure I.7).



**Figure I. 7 : Schéma de l'implémentation de procédé de fabrication additive (Adaptée de [Dah 2008]).**

### I.3. Dépôt de matière fondue

Le protocole de fabrication de ces procédés consiste à déposer de la matière fondue (métallique ou plastique) sur un support mobile afin d'empiler des couches et fabriquer une pièce complète. Nous présentons deux procédés qui utilisent cette technique : le dépôt de filament extrudé et le dépôt de métal fondu.

#### I.3.1. Dépôt de filament extrudé

Le procédé de modelage par dépôt en fusion (Fused Deposition Modeling ou FDM®) a été développé par Scott Crump en 1988 et commercialisé par Stratasys (Etas-Unis) [Cru 1992]. Il consiste à piloter une buse chauffante suivant un algorithme de fabrication généré par le logiciel FAO de la machine pour extruder un filament. Ce filament thermoplastique extrudé est déposé à une température juste supérieure au point de fusion. La buse est commandée par deux servomoteurs pour se déplacer sur deux directions horizontales alors que la table-support est animée par un servomoteur pour descendre et permettre l'empilement des couches (Figure I.8).

Pour la première couche, la buse dépose de la matière sur la table-support chauffée à une température légèrement inférieure au point de fusion du thermoplastique. Par la suite, ce support descend d'un pas pour que la buse se déplace et extrude de nouveau et forme une deuxième couche. Ce filament se solidifie instantanément lorsqu'il rentre en contact avec la section précédente pour former la pièce finale. En effet, le fil de matériau thermofusible circule à l'intérieur de la buse chauffante grâce à des petites roues qui l'entraînent en mouvement. Les servomoteurs qui les commandent réalisent l'extrusion [Ber 1998].

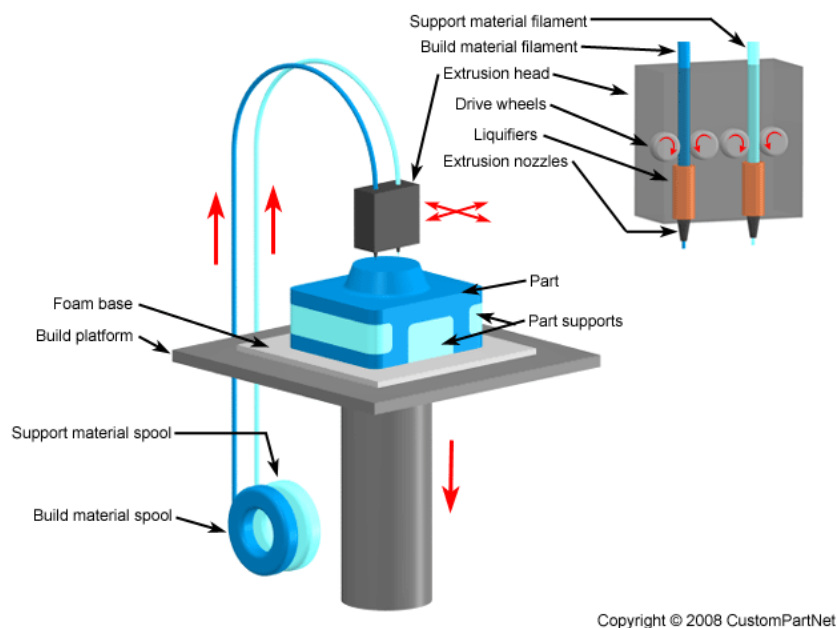


Figure I. 8 : Principe du procédé de dépôt de filaments extrudés (Adaptée de [Custom]).

Bien que la finition des pièces se soit améliorée avec les progrès technologiques, la précision est loin d'être similaire à celle de la Stéréolithographie. Néanmoins, cette technique a pris une grande importance dans le marché de fabrication additive grâce au coût raisonnable de la machine. Elle est considérée comme une imprimante 3D et il est possible de la trouver en kit, avec des logiciels open-sources, pour 1000 € seulement [Rapman].

Les matériaux du fil utilisés pour cette technique sont très variés : la cire, le plastique ABS, le polyamide, le polypropylène, le polyéthylène, etc. De plus, ce procédé offre la possibilité d'utiliser plusieurs matériaux à la fois pour réaliser un produit multimatériaux ou multicolore.

### **I.3.2. Dépôt de métal fondu**

Le procédé de construction laser additive directe (Laser Engineered Net Shaping ou LENS®) a été développé par le laboratoire national américain Sandia en 1995. Cette technique consiste à empiler des couches par un dépôt de métal fondu afin de construire une pièce finie à partir d'un fichier CAO. Pour fondre une poudre métallique acheminée dans une buse de déposition, un laser à haute puissance est utilisé. Généralement c'est un laser Nd:YAG ( $\lambda=1,06 \mu\text{m}$ ) d'une puissance supérieure à 300 W [Lew 2000].

Suivant l'algorithme de fabrication généré par le logiciel de FAO, deux servomoteurs commandent la table-support pour la déplacer horizontalement. Ainsi, le métal fondu est délivré soit par gravité, soit à l'aide d'un gaz vecteur inerte mis sous pression (Argon, Hélium, Azote) afin de limiter l'oxydation. Une fois la couche déposée, la buse remonte pour enchaîner la suivante (Figure I.9). Cependant, la fabrication d'une pièce par cette technologie est souvent confrontée à un problème de surplomb. Un système d'usinage peut être annexé dans la même machine afin d'achever la fabrication.

Cette technique permet la fabrication de pièces complexes complètement denses. D'ailleurs, sa première apparition fut dans la fabrication de composants d'armes nucléaires de très faible volume. Depuis, ce procédé a connu une évolution considérable au niveau technologique et métallurgique. Plusieurs paramètres de fabrication doivent être optimisés en plus du choix du matériau : la puissance laser, le débit de poudre, le jet de gaz et la vitesse de fabrication [Gri 1999]. Également, le choix du matériau et la maîtrise du gradient thermique dans la pièce au moment de la fabrication sont le sujet de plusieurs recherches afin d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces fabriquées [Zhe 2008].

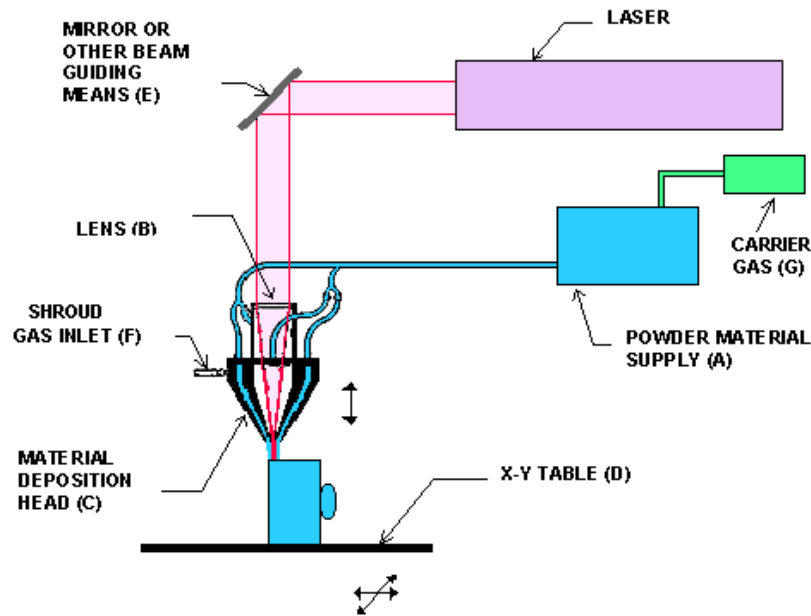


Figure I. 9 : Principe du procédé de Laser Engineered Net Shaping(Adaptée de [Kei 1998]).

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour fabriquer des pièces par ce procédé comme l'acier inoxydable 316L, inconel 690 ou Ti6Al4V. Par contre, la forte réflectivité optique de l'aluminium limite son utilisation [Mud 2007]. Ainsi, un mélange de poudre peut être utilisé pour fabriquer des pièces en composite à matrice métallique [Liu 2003]. De plus, ce procédé permet la fabrication d'une pièce en multi-matériaux selon le besoin et même de recharger des pièces métalliques usées [Gil 2006].

## I.4. Projection de liant

Le procédé de projection de liant a été développé au Massachusetts Institute of Technology (MIT, Etats-Unis) [Sac 1993]. C'est un procédé de fabrication additive qui utilise une technologie inspirée des imprimantes jet d'encre, 2D. En 1995, Z Corporation (Etats-Unis) avait obtenu la licence d'exploitation de ce brevet afin de développer des imprimantes 3D. Depuis, ce marché est en pleine expansion surtout pour la fabrication de maquettes et prototypes pour l'architecture, l'industrie mécanique, le secteur médical et dentaire ainsi que les objets d'art [Ber 2012]. De plus, cette technique permet de fabriquer des pièces en composite ou indirectement des carapaces en céramique pour la fonderie [Sac 1992] [Mel 2006].

La partie opérationnelle de l'imprimante 3D est composée par un piston mobile, un système d'alimentation en poudre, une tête d'impression installée sur une table commandée par deux servomoteurs (Figure I.10). Ce procédé consiste, en premier lieu, à étaler une couche de poudre plastique, céramique ou métallique fine : le rouleau ramène la poudre du bac d'alimentation sur le piston mobile. Ensuite, une buse de projection de liant, mobile sur deux axes, permet l'imprégnation

de la poudre agglomérée suivant un algorithme de fabrication. Le support descend par la suite afin de recommencer le cycle et de fabriquer la couche suivante au-dessus. Une lampe laser UV peut être utilisée derrière la tête d'impression afin d'achever la solidification du liant s'il est photosensible.

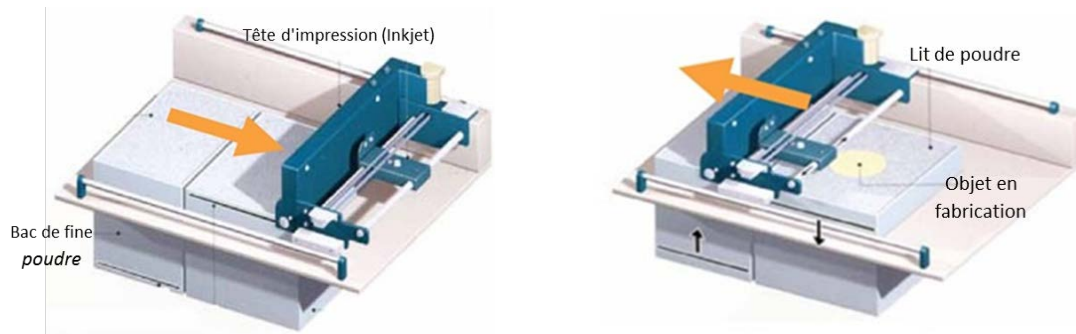


Figure I. 10 : Principe d'impression 3D (Adaptée de [ZPrinter]).

Des prototypes ou des pièces fonctionnelles en couleurs peuvent être fabriqués grâce à une tête d'impression comprenant plusieurs buses [ZPrinter]. Le progrès de cette technologie est fortement lié à la maîtrise des matériaux et à la technologie de pulvérisation des liants [Ute 2008]. La facilité à produire des pièces semi-finies rend ce procédé très compétitif à la stéréolithographie ou à la densification de poudre par laser (SLS). En effet, ce procédé contourne le problème d'absorbance optique des poudres métalliques dans le domaine UV.

Il est possible de produire des pièces entièrement métallique ou céramique par ce procédé, en utilisant une deuxième étape de déliantage et infiltration. Un cycle thermique permet dans un premier temps d'évacuer le liant utilisé pour solidifier les particules. Ensuite, il faut effectuer un post traitement de frittage. Finalement, une infiltration peut être réalisée pour avoir une pièce dense par capillarité, sous vide ou sous pression [Mel 2006] [Ber 2010].

## I.5. Les procédés laser

### I.5.1. Fusion de poudre par laser (SLS/SLM)

Le frittage direct laser (Selective Laser Sintering ou SLS) est un procédé de fabrication additif développé et breveté par Deckard à l'Université du Texas au milieu des années quatre-vingt [Dec 1989]. Il permet la fabrication rapide, à partir d'un modèle de CAO, de prototypes, de pièces semi-finies ou finies ; de petites et moyennes séries. La commercialisation de ce procédé est assurée par plusieurs entreprises, en particulier 3D Systems (Etas-Unis) et EOS (Allemagne) [Dah 2008].



Ce procédé consiste à densifier localement, avec un faisceau laser CO<sub>2</sub> ou Nd–YAG, un matériau présenté sous forme de poudre : plastique, céramique, métallique ou un mélange. L'apport thermique de ce faisceau dans l'infrarouge est utilisé pour fondre des poudres suivant un algorithme de balayage généré par le logiciel de FAO.

Le mot « frittage » issu de la traduction de l'anglais au français n'est pas exact, par contre il est souvent utilisé. Il s'agit plutôt de la fusion de matière sous l'effet du faisceau laser. À quelques détails technologiques près, deux dénominations différentes sont utilisées pour ce procédé:

- frittage direct laser (SLS) est utilisé pour la fusion des poudres plastiques.
- fusion directe laser (Selective Laser Melting ou SLM) est utilisée pour la fusion des poudres métalliques.

### I.5.1.1. Matériaux utilisés pour le SLS/SLM

Les machines de fabrication SLS/SLM sont équipées par un laser CO<sub>2</sub> ou un laser Nd:YAG. La différence entre ces deux lasers réside principalement dans la longueur d'onde : le laser CO<sub>2</sub> a une longueur d'onde de 10,6 µm alors que celle du laser Nd–YAG est de 1,06 µm.

Les mesures de l'absorbance de quelques matériaux pour ces deux longueurs d'onde sont données par le tableau I.1. Deux types de comportement optique sont observés : pour les métaux et les carbures, l'absorbance diminue si la longueur d'onde augmente ; alors que c'est l'inverse pour les oxydes et les polymères. Ce qui est probablement expliqué par la différence du mécanisme d'absorption pour les différents matériaux, il peut être dû à un déplacement des électrons libres vers un niveau proche de celui de Fermi pour les métaux et une vibration des molécules pour les polymères.

**Tableau I. 1 : Absorbance des poudres aux irradiations laser Nd:YAG et CO<sub>2</sub> [Tol 2000].**

| Matériaux  | Laser Nd:YAG<br>(λ = 1,06 µm) | Laser CO <sub>2</sub><br>(λ = 10,6 µm) |
|--|-------------------------------|--|
| Cu   | 0,59                          | 0,26                                   |
| Fe   | 0,64                          | 0,45                                   |
| Ti   | 0,77                          | 0,59                                   |
| TiC  | 0,82                          | 0,46                                   |
| Co <sub>67</sub> Cr <sub>28</sub> W <sub>4</sub> C <sub>1</sub>        | 0,58                          | 0,25                                   |
| Ni <sub>81,1</sub> Cr <sub>15</sub> Si <sub>3,1</sub> C <sub>0,8</sub> | 0,72                          | 0,51                                   |

|                                    |      |      |
|------------------------------------|------|------|
| $\text{Cr}_3\text{C}_2$            | 0,81 | 0,7  |
| Polytétrafluoroéthylène [PTFE]     | 0,05 | 0,73 |
| Polyméthacrylate de méthyle [PMMA] | 0,06 | 0,75 |
| $\text{SiO}_2$                     | 0,04 | 0,96 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$            | 0,03 | 0,96 |
| $\text{CuO}$                       | 0,11 | 0,76 |

Le frittage direct laser (SLS) permet de fondre une poudre polymère avec un laser  $\text{CO}_2$ ; l'absorbance de ces matériaux plastiques à une longueur d'onde de  $10,6 \mu\text{m}$  argumente ce choix. Particulièrement, plusieurs poudres polyamide sont commercialisées ainsi que des polyamides renforcés par des fibres de verre ou de carbone et même par des quasicristaux [3DSystem] [Ken 2012].

Actuellement, une variété de matériaux dédiés à la fabrication par fusion directe métal (SLM) est disponible sur le marché. Nous pouvons citer quelques matériaux comme l'acier inoxydable (316L), Cobalt Chrome, Iconel 625, alliages de titanes ( $\text{TiAl6V4}$ ), acier maraging (18 Mar 300) et un alliage d'aluminium  $\text{AlSi12}$  [EOS] [3DSystems] [3T RPD]. D'autres matériaux sont en cours de développement au niveau des laboratoires comme les alliages de titane ou les aciers inoxydables. Néanmoins, peu d'études traitent les alliages à base d'aluminium destinés à la SLM : la faible absorbance optique dans le domaine IR ( $0,2$  à  $1,06 \mu\text{m}$  et  $0,04$  à  $10,6 \mu\text{m}$ ) ainsi que la grande conductivité thermique de cet élément métallique peuvent expliquer en partie cette réticence [Cor 1998] [Dad 2010].

### I.5.1.2. Machine de frittage / fusion direct laser

Les machines de frittage / fusion direct laser sont équipées en majorité par un laser  $\text{CO}_2$  ou un laser Nd-YAG d'une puissance généralement comprise entre 50 et 500 W. Le type et la puissance du laser sont optimisés en fonction des propriétés physiques (en particulier l'absorption optique) des poudres, la densité et les propriétés mécaniques de la pièce finale souhaitées.

Le balayage laser sur un lit de poudre avec une telle intensité crée des couches très denses, au détriment de la précision des côtés. Sous l'action ponctuelle d'un laser de forte puissance, c'est la phase liquide qui apparaît. Une source radiative, installée au-dessus, préchauffe la poudre à une température adaptée : une température légèrement inférieure à la température de fusion des thermoplastiques pour les polymères (SLS); une température suffisamment élevée pour les poudres métalliques (SLM) (Figure I.11). L'ensemble du système de fabrication est protégé par une atmosphère contrôlée en gaz inerte.

La poudre (polymérique, métallique, céramique ou composite) est étalée à la surface d'un piston par un rouleau d'égalisation. Le passage de ce rouleau sur le lit de poudre entasse les particules afin d'augmenter les surfaces de contact et favoriser la conduction thermique, donc la fusion. Ce système de mise en couche peut être différent d'une machine SLS à une machine SLM, mais il est du même principe. L'alimentation en matière se fait à l'aide d'un bac ascendant délivrant à chaque cycle la quantité nécessaire au recouvrement d'une couche.

En fonction de la complexité géométrique de la pièce, la fabrication ne nécessite pas de support à certains moments : la poudre qui englobe la pièce assure le maintien de celle-ci. Une fois la fabrication terminée, la poudre non utilisée est aspirée afin d'être réutilisée dans le bac d'alimentation. La pièce est récupérée par la suite pour effectuer des traitements thermiques ou des traitements de surface en fonction des besoins.

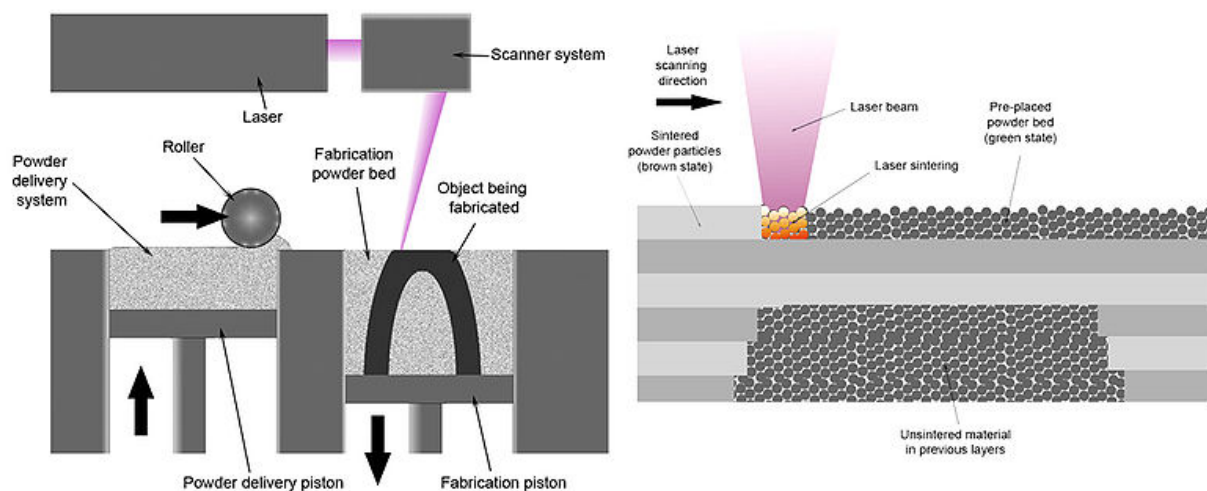


Figure I. 11 : Schéma de principe du procédé SLS (gauche), principe de densification de poudres (droite) (Adaptée de [Sub1995]).

### I.5.1.3. Frittage direct laser (SLS)

Ce procédé permet de fabriquer des pièces contenant du polymère. Le SLS consiste à fondre la poudre de polymère avec un laser  $\text{CO}_2$ , couche par couche, afin de produire une pièce complète.

En fonction de la poudre utilisée, ce procédé permet de fabriquer des pièces finies polymère ou composite métallique ou céramique ainsi que des pièces semi-finies à infiltrer [Zha 2009] [Fou 2009].

Pour les pièces composites, le mélange de poudres doit être parfaitement homogène pour éviter une hétérogénéité microstructurale de la pièce. L'un des constituants de ce mélange doit avoir un point de fusion très bas par rapport aux autres. De ce fait, la puissance du laser est calibrée de telle sorte qu'il puisse faire fondre l'élément à faible température de fusion. Cette poudre à faible température de

fusion, peut former un élément de collage, si elle est minoritaire, ou une matrice, si elle est majoritaire [Gai 2006].

Produire indirectement des pièces métalliques ou céramiques par cette technique nécessite la maîtrise de plusieurs aspects : l'absorbance du faisceau laser, le retrait de déliantage, la densité finale souhaitée, les paramètres de frittage et d'infiltration si nécessaire [Mae 2004] [Val 2010] [Dec 2011].

#### **I.5.1.4. Fusion directe laser (SLM)**

Pour ce procédé de fabrication directe métal (SLM), l'utilisation d'un laser Nd:YAG est avantageuse puisque l'absorbance des poudres métalliques à une longueur d'onde de 1,06  $\mu\text{m}$  est la plus importante (Tableau I.1).

La fabrication de pièces métalliques ou céramiques (alumine, cermet) par ce procédé est possible [Ave 2012] [Phenix]. La SLM permet aussi la fabrication de composites à matrice métallique. En optimisant la granulométrie des poudres, la puissance laser et le gradient thermique au cours de la fabrication, il est possible de produire des pièces denses avec une qualité structurale et géométrique acceptable [Cos 2006].

Une fois la pièce fabriquée, un polissage ou un éventuel traitement thermique de relaxation des contraintes résiduelles peut être envisageable [Kru 2010].

### **I.5.2. Stéréolithographie**

Le stéréolithographie est un procédé qui repose sur la polymérisation d'une résine liquide en un polymère solide sous l'action d'un faisceau laser ultraviolet. Depuis le premier brevet déposé par Jean-Claude André avec la CILAS (Compagnie Industrielle des Lasers) à l'ENSIC/CNRS au début des années 1980 [And 1984], ce principe de fabrication a été ensuite réellement industrialisé en 1986 aux Etats-Unis. Il a fait sa première apparition en tant que technologie de prototypage rapide par le brevet déposé par Charles Hull [Hul 1986]. La première machine mise sur le marché a été construite par 3D Systems en 1988 [Ber 1998].

Ce procédé consiste à réaliser des pièces tridimensionnelles de formes complexes par la superposition des couches polymérisées à partir d'un modèle 3D. La polymérisation est réalisée point par point par déflexion d'un faisceau laser sur la surface d'une résine. Sous l'action de ce faisceau, cette résine liquide photosensible est solidifiée par une transformation chimique de polymérisation.

### **I.5.2.1. Formulation de la résine**

L'optimisation de la composition chimique de ces résines est nécessaire afin d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces fabriquées par stéréolithographie et garantir le respect des contraintes géométriques. En effet, la réactivité de ces résines au faisceau laser et la maîtrise du retrait volumique présentent les deux points clés pour réussir la formulation d'une résine de stéréolithographie.

La polymérisation de monomères et/ou d'oligomères est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des réseaux polymères tridimensionnels à densité de réticulation élevée. L'amorçage photochimique permet de passer en une fraction de seconde de la molécule au matériau. La polymérisation réticulante est un processus complexe dont la cinétique évolue en cours de réaction en raison des variations importantes de viscosité provoquées par le changement liquide–solide. Cette transformation chimique se déroule suivant un mécanisme de polymérisation en chaîne sur trois phases : amorçage, propagation et terminaison. La première phase correspond à la production d'espèces radicalaires, la deuxième correspond à la propagation et à la diffusion de ces espèces réactives qui génèrent une gélification. Ensuite, la diminution de la concentration en monomère entraînent un ralentissement de la croissance des chaînes et provoquent finalement l'arrêt complet de la polymérisation lors de la vitrification du milieu, c'est la phase de terminaison.

Les lasers UV ont un spectre d'émission dans le proche UV (~ 350 nm), région dans laquelle bien peu de monomères absorbent ; d'où la nécessité d'incorporer dans les formulations réactives des photo–amorçeurs capables d'absorber efficacement la lumière et de produire des espèces actives. En effet, sous l'action du rayonnement UV l'amorceur subit une coupure homolytique (coupure d'une liaison covalente entre deux fragments) qui génère la formation de deux radicaux susceptibles d'amorcer la polymérisation. De plus, un autre type d'amorceur peut profiter de l'énergie thermique du faisceau laser pour produire des radicaux libres, ce sont les thermo–amorçeurs [And 1994] [Dec 1995]. Ces amorçeurs sont indispensables dans la composition d'une résine photopolymérisable. La quantité de cet additif doit être optimisée, de l'ordre de quelques pourcent, dans le but de ne pas piéger le faisceau laser à la surface de la résine.

Afin d'améliorer la polymérisation à l'échelle industrielle, il faut ajouter un diluant réactif. Cette substance participe à la réaction de façon à éviter la présence d'espèces résiduelles non polymérisées dans le produit fini. Elle ajuste la viscosité et la réactivité de la formulation en fonction du type de traitement qu'elle doit subir.

En outre, les additifs sont destinés à conférer des propriétés particulières aux formulations industrielles et ainsi en faciliter la mise en œuvre. Ils peuvent être des stabilisants, des colorants, des agents mouillants, anti oxygène, anti–mousse, etc. Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques,

il est possible d'incorporer des renforts : des nano fibres de verre ou de carbone, poudres nanométriques de céramique, etc. [Bar 2008] [Woz 2009] [Kum 2010].

La figure I.12 explique la méthode d'élaboration d'une résine photopolymérisable chargée par des particules en suspension. Premièrement, les particules sont mélangées avec un dispersant chimique afin d'évacuer les charges électrostatiques pour mieux disperser les grains et éviter les agglomérations. Par la suite, le mélange de résine et d'amorceur est homogénéisé avec la poudre dans un malaxeur.

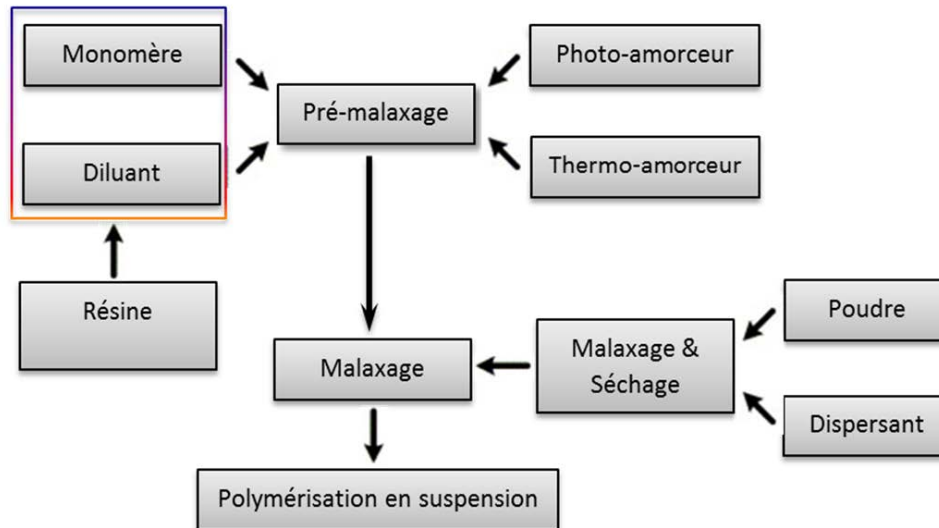


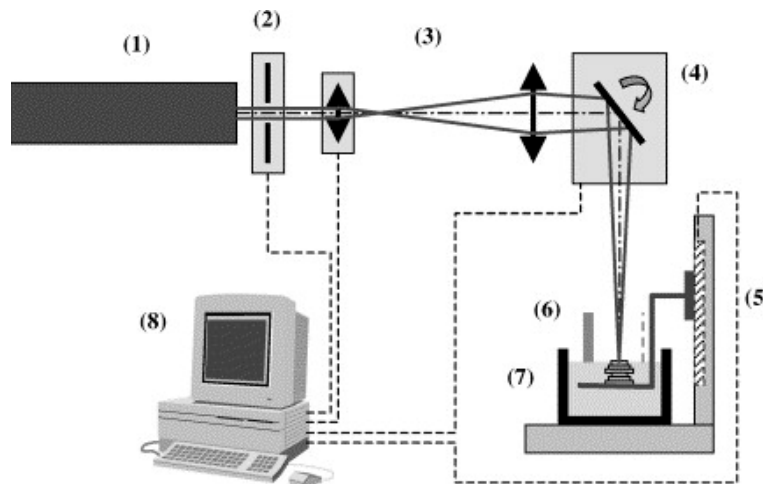
Figure I. 12 : Diagramme de préparation de la résine.

Actuellement plusieurs résines photopolymérisables sont commercialisées sous différentes appellations. Ces résines se distinguent par leur apparence, leur tenue à la température ainsi que les propriétés mécaniques des pièces fabriquées [3DSYSTEMS]. Aussi, des résines chargées par des nanoparticules en céramiques ont été développées à l'échelle industrielle, tout comme la Bluestone (3DSYSTEMS) ou NanoTool (Somos) [3DSYSTEMS] [DSM].

Ce procédé de fabrication additive permet également la fabrication indirecte de pièces : les pièces produites par stéréolithographie subissent un déliantage suivi par un frittage et une infiltration si nécessaire [Hin 1998a]. La quantité de charge dans la résine est optimisée en fonction de plusieurs paramètres comme l'absorbance du faisceau laser, la rhéologie de la suspension, la densité et le retrait généré par le déliantage [Hal 2000] [Duf 2002] [Abo 2009]. Généralement cette technique est utilisée pour la fabrication de pièces complexes en céramique [Hin 1998b]. Néanmoins, quelques études ont examiné la faisabilité des pièces métalliques par cette méthode indirecte, tout en améliorant les propriétés physico-chimiques de la suspension [Bar 2008].

### I.5.2.2. Machines de Stéréolithographie

La partie opérationnelle d'une machine de stéréolithographie est composée d'une source laser UV (autour de 350 nm), d'un système de focalisation, d'un réacteur, de miroirs galvanométriques avec un racleur et une grille support mobile. Le réacteur de photopolymérisation est une cuve thermostatée contenant la résine. La grille support et le racleur sont maintenus parallèles à la surface de la résine (Figure I.13).



- |                                |                                  |
|--------------------------------|----------------------------------|
| (1) Laser UV                   | (5) Grille de fabrication mobile |
| (2) Obturateur acousto-optique | (6) Racleur                      |
| (3) Système de focalisation    | (7) Bac de polymérisation        |
| (4) Miroirs galvanométriques   | (8) Ordinateur                   |

Figure I. 13 : Architecture d'une machine de stéréolithographie (adaptée de [Duf 2003]).

Le montage du laboratoire est composé par un laser UV Nd:YAG triplé et pompé par diode laser par l'intermédiaire d'une fibre optique (Modèle J40-X15SC-355Q-2, Spectra-Physics). À la sortie, un obturateur acousto-optique permet de gérer la coupure faisceau. Celui-ci est focalisé par l'intermédiaire d'un système de lentilles au-dessus du bac de polymérisation. Le système de miroirs galvanométriques permet de balayer toute la surface en X et en Y (Figure I.13). Cette surface de résine photopolymérisable est ajustée à une hauteur correspondant à la distance du plan focal du faisceau laser. Une grille mobile immergée dans la résine sert de support de fabrication et peut monter ou descendre verticalement.

Selon l'algorithme de fabrication, le faisceau laser piloté par deux miroirs galvanométriques polymérise vectoriellement la résine. Après la polymérisation, la grille-support descend dans la cuve

de résine d'une épaisseur d'une couche. Une fois que la matière couvre la couche précédente, un dispositif de raclage intervient pour niveler uniformément la surface de résine. Dès que la résine se stabilise, le cycle de polymérisation recommence. Finalement, l'empilement des couches permet d'obtenir une pièce dont les propriétés mécaniques et l'état de surface dépendent des paramètres de fabrications [And 1994] [Bar 2011].

Le programme de fabrication tient compte de plusieurs paramètres et détails de fabrication : épaisseur de couche ; puissance laser ; vitesse de balayage ; vitesse de raclage. Les méthodes de polymérisation et de recouvrement des couches sont très importantes pour la réussite de la fabrication. Finalement, le programme gère les commandes et la temporisation de tous les composants optiques et mécaniques nécessaires à la polymérisation et l'addition des couches.

Pour chaque pièce, un support est ajouté afin de récupérer les imperfections de planéité de la grille-support et faciliter, par la suite, la récupération des pièces. Il peut être ajouté soit au moment de la conception par CAO soit au moment de la fabrication par un support automatique. De plus, l'orientation de la pièce doit être définie pour minimiser le temps de fabrication [And 1994] [All 1995] [All 1997]. Le fichier correspondant au modèle CAO est tranché et génère un fichier STL binaire de fabrication contenant la description géométrique de toutes les couches du modèle.

En gardant le même système de mise en couche, les progrès scientifiques et technologiques font apparaître de nouvelles méthodes de polymérisation comme celles faisant intervenir des masques qui permettent de polymériser une couche en une seule fois [Ber 1996] [Pau 1996]. Le faisceau laser UV éclaire une surface correspondant au motif d'une couche gravée sur un masque. Malgré le gain de temps important, l'inconvénient majeur de cette technique réside dans la difficulté et le coût élevé pour générer les masques. Cependant, de nouvelles technologies permettent de générer des masques optiques par modulation de la lumière soit en transmission, soit en réflexion [Lou 2000] [Pro 2002].

D'autres technologies, présentées par la suite, ont été développées dans le but d'augmenter la cadence de fabrication ou pour diminuer les coûts de fabrication.

#### ***1.5.2.2.1. Stéréolithographie LED***

Dans cette technologie, la polymérisation de la résine est effectuée à l'aide d'une source UV-LED reliée par une fibre optique à un système de lentille de focalisation. Ce système est installé sur un robot qui assure le balayage dans le plan focal horizontal X-Y situé à la surface de résine [Wu 2001] [Any 2007]. L'algorithme généré par le logiciel de fabrication ne commande plus des miroirs galvanométriques comme dans le procédé conventionnel, mais il commande directement la source. Une fois la polymérisation terminée, la grille support descend pour empiler la deuxième couche (Figure I.14). Le faisceau laser est perpendiculaire à la surface, donc la fabrication est plus fiable. De plus, l'utilisation d'une lampe UV-LED permet d'économiser l'énergie et d'améliorer le temps de réponse. Cette architecture permet aussi de compacter la machine et de diminuer les coûts [Xie 2012].



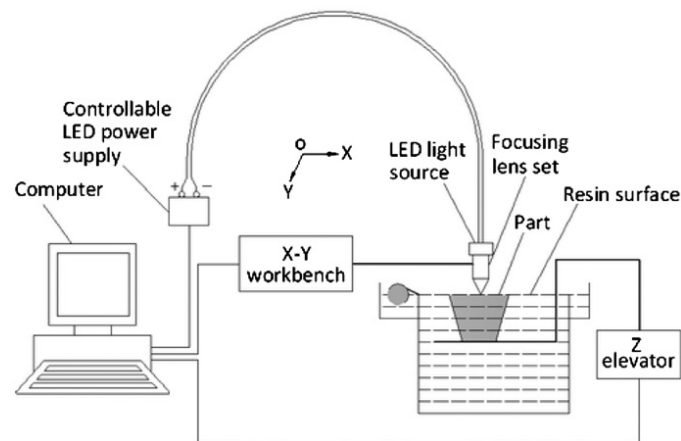


Figure I. 14 : Schéma de Principe de la stéréolithographie LED [Xie 2012].

#### 1.5.2.2. Stéréolithographie MLS

Une autre technologie de photopolymérisation a été proposée par Huntsman®. Elle consiste à remplacer tout le système optique de la stéréolithographie classique par un compartiment mobile qui se déplace suivant un mouvement de translation parallèlement à la surface de résine afin de scanner une couche. La position de la tête se situe à une hauteur correspondant à la distance focale des lentilles. Après chaque scan, la grille support descend de la hauteur d'une couche, puis un racleur nivelle la résine.

Le compartiment est formé par une série de lampes UV liées par des fibres optiques à des microlentilles couplées avec des micro-clapets électromécaniques de commande (MicroLightSwitch® : MLS) (Figure I.15). Le faisceau laser, toujours perpendiculaire à la surface de la résine, garantit une homogénéité presque parfaite de l'irradiation, ainsi qu'une perfection dimensionnelle sur toute la surface. Ces avantages permettent d'agrandir le bac de résine et d'effectuer une fabrication en série sans diminuer les performances de la polymérisation [Huntsman].

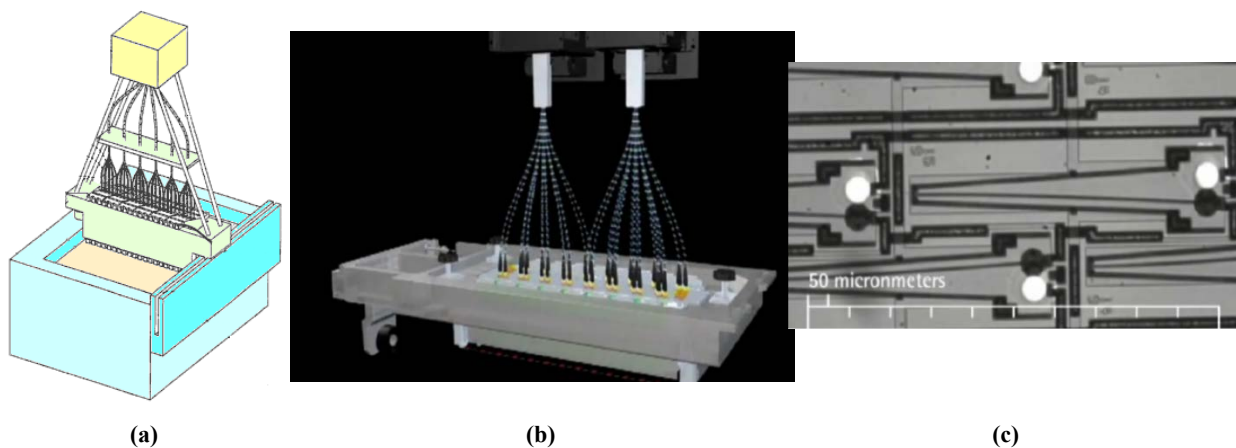


Figure I. 15 : (a) Schéma de Stéréolithographie MLS ; (b) Système de photopolymérisation ; (c) Micro-clapets électromécaniques [Huntsman Araldite® Digitalis].

## **I.6. Conclusion sur la fabrication additive**

Afin de répondre à la demande de plus en plus importante de prototypes et de pièces fonctionnelles, les technologies de la stéréolithographie et du frittage laser ont atteint un degré de développement industriel important et indispensable dans beaucoup de domaines d'applications.

Nous avons montré que la réflexion optique des matériaux métalliques présente un handicap pour la fabrication additive par laser. Une limitation de ce développement réside dans un choix restreint de matériaux et constitue un champ d'investigation et de recherche important. C'est dans ce cadre que nous explorons le développement de nouveaux matériaux utilisant des alliages métalliques complexes pour ces procédés. Dans le but d'apporter des propriétés mécaniques et tribologiques nouvelles aux pièces fabriquées, nous envisageons l'utilisation des poudres d'alliages métalliques complexes. Les pièces seront fabriquées soit à partir de poudres, soit à partir d'une suspension de poudre (époxy / alliages métalliques complexes).

## Bibliographie du chapitre I

- [And 1984] J. C. André, A. Le Mehaute, O. De Witte, Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle, Brevet français 84.11.241, 1984.
- [And 1994] J. C. André, S. Corbel, Stéréolithographie laser, Polytechnica, 1994.
- [Any 2007] K. C. Anyaogu, A. A. Ermoshkin, D. C. Neckers, A. Mejiritski, O. Grinevich, A. V. Fedorov, Performance of the light emitting diodes versus conventional light sources in the UV light cured formulations, *Journal of Applied Polymer Science*, 105 : 803–808, 2007.
- [Abo 2009] Y. Abouliatim, T. Chartier, P. Abelard, C. Chaput, C. Delage, Optical characterization of stereolithography alumina suspensions using the Kubelka–Munk model, *Journal of the European Ceramic Society* 29: 919–924, 2009.
- [AST 2010] ASTM F2792–10, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, 2010.
- [Ave 2012] M. Averyanova, Quality control of dental bridges and removable prostheses manufactured using Phenix systems equipment, Proceedings of AEPR'12, 17th European Forum on Rapid Prototyping and Manufacturing, Paris, France, 12–14 June 2012.
- [Ber 1996] A. Bertsch, Microstéréolithographie par masquage dynamique, thèse INPL soutenue le 15/04/1996.
- [Ber 1998] A. Bernard and G. Taillandier, *Le prototypage rapide*, Paris: Editions Hermes, 1998.
- [Bar 2008] P.J. Bartolo, J. Gaspar. Metal filled resin for stereolithography metal part, *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 57 : 235–238, 2008.
- [Ber 2010] C. Bergmann, M. Lindner, W. Zhang, K. Koczur, A. Kirsten, R. Telle, H. Fischer, 3D printing of bone substitute implants using calcium phosphate and bioactive glasses, *Journal of the European Ceramic Society* 30 : 2563–2567, 2010.
- [Bar 2011] P. J. Bártolo, *Stereolithography: Materials, Processes and Applications*; Springer, 2011.
- [Ber 2012] B. Berman, 3D printing: The new industrial revolution, *Business Horizons* 55 : 155–162, 2012.
- [Cru 1992] S. S. Crump, Stratasys Inc, Apparatus and Method for Creating Three–Dimensional Objects, U.S. Patent 5.121.329, 1992.
- [Cha 1998] T.C. Chang, *Computer Aided Manufacturing*, Prentice Hall, 1998.
- [Cor 1998] A. Cornet, J. –P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, EDP Sciences, pp. 258–262, 1998.
- [Chu 2003] C.K. Chua, K.F. Leong, C.S. Lim. *Rapid prototyping – principles and applications*. World Scientific Publishing, Singapore, 2003.
- [Cos 2006] E. Costa Santos, M. Shiomi, Kozo Osakada, Tahar Laoui, Rapid manufacturing of metal components by laser forming, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 46 : 1459–1468, 2006.
- [Car 2008] K. F. Carr, Silicon carbide mirrors benefit high–speed laser scanning. *Laser Focus World*, 44 : 102–104, 2008.
- [Custom] <http://www.custompartnet.com>
- [Cah 2011] J. G. Cahn, La fabrication additive vers de nouveaux business models, *Friedland Papers* 32, 2011.
- [Chu 2012] J. L. Chulilla–Cano, The Cambrian Explosion of Popular 3D Printing, *International Journal of Interactive Multimedia and Artificial Intelligence*, 30–32, 2012.

- [Dec 1989] C. Deckard, Method and apparatus for producing parts by selective sintering, U.S. Patent 4,863,538, 1989.
- [Dec 1995] C. Decker et B. Elzaouk, Photopolymérisation de monomères multifonctionnels. Evaluation des constantes de vitesse de propagation et de terminaison, *European Polymer Journal* 31 : 1155–1163, 1995.
- [Duf 2002] O. Dufaud, P. Marchal, S. Corbel, Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* 22 : 2081–2092, 2002.
- [Duf 2003] O. Dufaud, S. Corbel, Oxygen diffusion in ceramic suspensions for stereolithography, *Chemical Engineering Journal*, 92 : 55–62, 2003.
- [Dah 2008] N. B. Dahotre, S. P. Harimkar, *Laser Fabrication and Machining of Materials*, Springer, 353–411, 2008.
- [Dad 2010] S. Dadbakhsh, L. Hao, N. Sewell, P. Jerrard, Direct fabrication of an in-situ Al composite using selective laser melting process, *Innovative Developments in Design and Manufacturing – Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*, Edited by P.J. Bártolo *et al.*, CRC Press., pp. 319–325, 2010.
- [Dec 2011] J. Deckers, S. Khuram, J. Vleugels, J. P. Kruth and S. Boury, Production of alumina parts through Selective Laser Sintering of alumina–polyamide composite powder, *Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping*, Edited by Telma Margarida Dias Ferreira, CRC Press., pp. 319–327, 2011.
- [DSM] <http://www.dsm.com>
- [EOS] <http://www.eos.info>
- [Fou 2009] V. Fournée, S. Kenzari, Method for producing aluminum alloy parts, WO 2009/144405, 2009.
- [Gri 1999] M.L. Griffith, M.E. Schlienger, L.D. Harwell, M.S. Oliver, M.D. Baldwin, M.T. Ensz, M. Essien, J. Brooks, C.V. Robino, J.E. Smugeresky, W.H. Hofmeister, M.J. Wert, D.V. Nelson, Understanding thermal behavior in the LENS Process, *Journal of Materials Design*, 20: 107–114, 1999.
- [Gri 2004] T. Grimm, *User's guide to rapid prototyping*. Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, 2004.
- [Gai 2006] J. M. Gaillard, Pierre Abélard, Le frittage laser (2D et 3D) (Selective Laser Sintering, SLS), *MATERIAUX 2006*, Dijon –France, 13–17 Novembre 2006.
- [Gil 2006] D. D. Gill, C. J. Atwood, *Laser Engineered Net Shaping™ (LENS®) for the repair and modification of NWC metal components*, SAND2006–6551 Unlimited Release Printed, 2006.
- [Gib 2009] I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, *Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing*, Springer, New York, 2009.
- [Hul 1986] C. W. Hull, Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography, US Patent 4575330, Mar. 11, 1986.
- [Hin 1998a] C. Hinczewski, stéréolithographie pour la fabrication de céramiques, thèse INPL soutenue le 22/10/1998.
- [Hin 1998b] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartie, Ceramic Suspensions Suitable for Stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 : 583–590, 1998.
- [Hal 2000] J. W. Halloran, M. Griffith and T.–M. Chu, Stereolithography Resin for Rapid Prototyping of Ceramics and Metals, U.S. Patent 6 117 612, 2000.
- [Huntsman] <http://www.huntsman.com>
- [Kru 1991] J.P. Kruth, Material increment manufacturing by rapid prototyping technologies, *CIRP Annals* 40 : 603–614, 1991.
- [Koc 1999] D. Kochan, C. Chee Kai, D. Zhaohui, Rapid prototyping issues in the 21st century, *Computers in Industry* 39 : 3–10, 1999.
- [Kam 2006] A. Kamrani, E. A. Nasr, *Rapid Prototyping: Theory and Practice*; Springer; 1st ed., Jan., 2006.

- [Kru 2007] J.P. Kruth, G. Levy, T.H.C. Childs. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 35 : 730–759, 2007.
- [Kei 1998] D. Keicher, Beyond rapid prototyping to direct fabrication: forming metallic hardware directly from a CAD solid model, *Materials Technology*, 13 : 5–7, 1998.
- [Kum 2010] S. Kumas, J.P. Kruth. Composites by rapid prototyping technology. *Materials and Design*, 31 : 850–856, 2010.
- [Kru 2010] J.P. Kruth, M. Badrossamay, E.Yasa, J. Deckers, L. Thijs, J. Van Humbeeck, Part and material properties in selective laser melting of metals, *Proceedings of 16th International Symposium on Electro machining*, Shanghai, 2010.
- [Ken 2012] S. Kenzari, D. Bonina, J.M. Dubois, V. Fournée, Quasicrystal–polymer composites for selective laser sintering technology, *Materials and Design*, 35 : 691–695, 2012.
- [Lan 1996] P.–T. Lan, S. –Y. Chou, L.–L. Chen, D. Gemmill, Determining fabrication orientations for rapid prototyping with stereolithography apparatus, *Computer Aided Design*, 29 : 53–62, 1997.
- [Lew 2000] G. K. Lewisa, E. Schlienger, Practical considerations and capabilities for laser assisted direct metal deposition, *Materials and Design*, 21 : 417–423, 2000.
- [Lou 2000] V. Loubere, optimisation de la microstéréolithographie par masque : application à la réalisation de microactionneurs, thèse INPL soutenue le 28/09/2000.
- [Lev 2003] G.N. Levy, R. Schindel, J.–P. Kruth, Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives. *CIRP Annals –Manufacturing Technology*, 52 : 589–609, 2003.
- [Liu 2003] W. Liu, J.N. DuPont, Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engineered Net Shaping, *Scripta Materialia*, 48: 1337–1342, 2003.
- [Lee 2006] J. W. Lee, I. H. Lee, D. –W. Cho, Development of micro–stereolithography technology using metal powder, *Microelectronic Engineering*, 83 : 1253–1256, 2006.
- [Liu 2008] B.LIU,R. I. Campbell, Real time integration of user preferences into virtual prototypes, *Undisciplined! Design Research Society Conference 2008*, Sheffield Hallam University, Sheffield, UK, 16–19 July 2008.
- [Mae 2004] K. Maeda, T.H.C Childs, Laser sintering (SLS) of hard metal powders for abrasion resistant coatings, *14th International Symposium on Electromachining*, 149 : 609–615, 10 June 2004.
- [Mel 2006] R. Melcher, S. Martins, N. Travitzky, P. Greil, Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–based composites by indirect 3D–printing, *Materials Letters*, 60 : 572–575, 2006.
- [Mud 2007] R.P. Mudge, N.R. Wald, Laser engineered net shaping advances additive manufacturing and repair, *Welding Journal*, 44–48, 2007.
- [Nee 2001] A. Y. C. Nee, J. Y. H. Fuh, T. Miyazawa, On the improvement of the stereolithography (SL) process, *Journal of Materials Processing Technology*, 113 : 262–268, 2001.
- [Pha 1998] D.T. Pham, R.S. Gault, A comparison of rapid prototyping technologies, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 38 : 1257–1287, 1998.
- [Pro 2002] C. Provin, Microstéréolithographie de céramiques, thèse INPL soutenue le 19/12/2002.
- [Phenix] <http://www.phenix-systems.com>
- [Rapman] <http://www.bitsfrombytes.com>
- [Rem 1993] U. Rembold, *Computer Integrated Manufacturing and Engineering* Addison Wesley, 1993.
- [Sac 1992] E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Brancazio, J. Cornie, Three dimensional printing: Rapid tooling and prototyping directly from a CAD model. *Trans. ASME, Journal of Engineering for Industry*, 114 : 481–488, 1992.

- [Sac 1993] E. M. Sachs, J. S. Haggerty, M. J. Cima, P. A. Williams, Three-Dimensional Printing Techniques, US Patent 5,204,055, Apr. 20, 1993.
- [Sub 1995] K. Subramanian, N. Vail, J. Barlow, H. Marcus, Selective laser sintering of alumina with polymer binders, *Rapid Prototyping J.*, 1 : 24–35, 1995.
- [SRI 2001] *Rapid Prototyping–Viewpoints*, SRI Consulting 2001.
- [Tol 2000] N.K. Tolochko, Y.V. Khlopkov, S.E. Mozzharov, M.B. Ignatiev, T.Laoui, V.I. Titov, Absorptance of powder materials suitable for laser sintering, *Rapid Prototyping Journal* 6 : 155–160, 2000.
- [Ute 2008] B. Utela, D. Storti, R. Anderson, M. Ganter, A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP), *Journal of Manufacturing Processes*, 10 : 96–104, 2008.
- [Van 1986] A. B. Vannes, *Laser et industries de transformation; Technique et documentation–Lavoisier*, 1986.
- [Val 2010] P. Vallabhajosyula, D. L. Bourell, Production of fully ferrous components using indirect selective laser sintering, *Innovative Developments in Design and Manufacturing – Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*, Edited by P.J. Bártolo *et al.*, CRC Press., pp. 251–256, 2010.
- [Wil 1987] J. Wilson, J.F.B. Hawkes. *Lasers, principles and applications*. Prentice Hall, New York, 1987.
- [Wu 2001] M. WU, W. Zhao, Y. Tang, D. Li, B. Lu, A novel stereolithography technology with conventional UV light, *Rapid Prototyping Journal* 5 : 268–74, 2001.
- [Woz 2009] M. Wozniak, T. Graule, Y. de Hazan, D. Kata, J. Lis, Highly loaded UV curable nanosilica dispersions for rapid prototyping applications, *Journal of the european ceramic society*, 29: 2259–2265, 2009.
- [Wohlers] <http://www.wohlersassociates.com>
- [Xie 2012] R. Xie, D. Li, Research on the curing performance of UV–LED light based stereolithography, *Optics & Laser Technology*, 44 : 1163–1171, 2012.
- [Zhe 2008] B. Zheng, Y. Zhou, J.E. Smugeresky, J.M. Schoenung and E.J. Lavernia, Thermal behavior and microstructural evolution during laser deposition with laser–engineered net shaping: part I. Numerical calculations, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39 : 2228–2236, 2008.
- [Zha 2009] Y. Zhang, L. Hao, M. M. Savalani, R. A. Harris, L. Di Silvio, K. E. Tanner, In vitro biocompatibility of hydroxyapatite–reinforced polymeric composites manufactured by selective laser sintering, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 91A : 1018–1027, 2009.
- [ZPrinter] <http://www.zcorp.com>
- [3DSystems] <http://www.3dsystems.com>
- [3T RPD] <http://www.3trpd.co.uk>

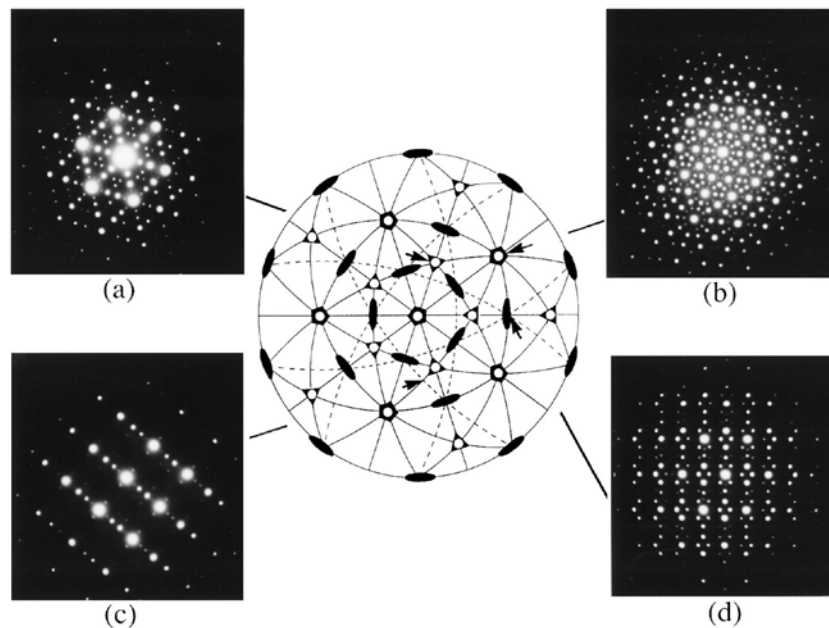
## **Chapitre II : Généralités sur les quasicristaux**





## II.1. Introduction sur les quasicristaux

Les quasicristaux sont des alliages ordonnés à longue distance mais sans périodicité de translation. Ils possèdent généralement des symétries interdites par les règles de la cristallographie classique, comme des axes de rotation d'ordre 5 ou 10 [Lev 1984]. Ils ont été découverts par Dan Shechtman en 1982 en analysant des clichés de diffraction électronique d'un alliage hypertrempe Al-Mn [She 1984]. L'observation révélait des tâches de diffraction bien résolues comme pour des cristaux classiques, mais arrangées selon une distribution non périodique et compatible avec les symétries de rotation d'un icosaèdre (i.e. avec des axes de symétrie d'ordre 2, 3 et 5) (Figure II.1). Cette découverte a été saluée en 2011 par l'attribution du prix Nobel de chimie à Dan Shechtman [Nob 2011].



**Figure II. 1 : Projection stéréographique du groupe ponctuel  $m\bar{3}5$  (icosaédrique) et clichés de diffraction de diffraction électronique associés de l'alliage Al-Mn hypertrempe : (a) selon un axe 3, (b) selon un axe 5, (c) selon un pseudo-axe 2, (d) selon un axe 2 (Adaptée de [Kel 1994]).**

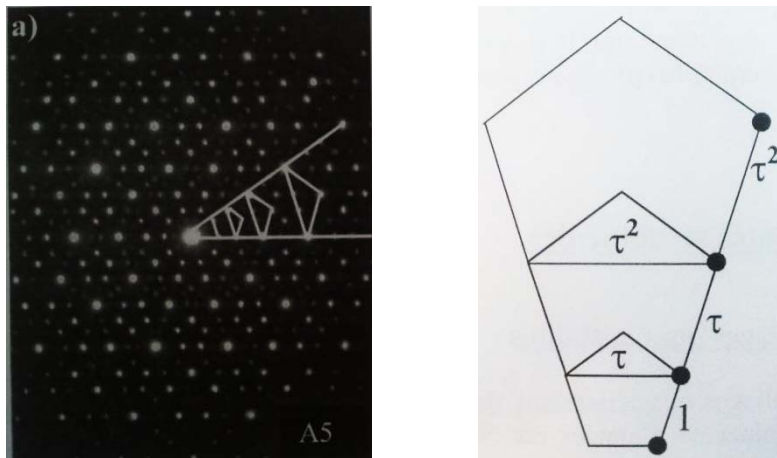
Après de nombreuses protestations [Pau 1985], la notion de quasicristal a finalement été acceptée par la communauté scientifique et en 1992 l'Union Internationale de Cristallographie a décidé de redéfinir un cristal comme « tout solide possédant un diagramme de diffraction essentiellement

discret » [Int 1992]. Ces quasicristaux font partie des alliages métalliques complexes (Complexe Metallic Alloy, CMA) [Urb 2004].

Dans ce chapitre nous présentons quelques propriétés structurales des quasicristaux. Nous détaillons par la suite les propriétés physiques de ces matériaux. Enfin, nous citons les méthodes d'élaboration et les domaines d'applications des quasicristaux.

## II.2. Propriétés structurales des quasicristaux

Dans un diagramme de diffraction, la signature des quasicristaux est particulièrement claire si le cristal est orienté selon un axe de zone de symétrie interdite. Dans le cas d'une phase quasicristalline icosaédrique, les taches de diffraction sont distribuées sur un réseau de polyèdre réguliers de symétrie quinaire comme sur la figure II.2. Une propriété d'un pentagone régulier est que le rapport entre l'une de ses diagonales par un de ses côtés est égale au nombre d'or. La figure II.2 illustre la méthode d'obtention des pentagones réguliers successifs par inflation : si la diagonale d'un pentagone sert de base à la construction d'un nouveau pentagone, la diagonale résultante aura une longueur multiple de  $\tau^2$ . Les taches de diffraction d'une phase icosaédrique montrent de telles symétries d'inflation.



**Figure II. 2 : Diagramme de diffraction électronique d'une phase icosaédrique (gauche) ; Propriétés géométriques des pentagones réguliers expliquant l'inflation en  $\tau$  (droite) (Adaptée de [Dem 2001]).**

La structure quasipériodique des phases icosaédriques peut être décrite par la méthode de coupe et projection à partir d'un superspace (un espace de haute dimension) de dimension six [Qui 1991]. Cette méthode permet d'obtenir un objet quasipériodique à  $n$  dimensions à partir d'un objet périodique de dimension supérieure ( $N > n$ ) [Wol 1974] [Jan 1977]. On peut classer les quasicristaux en trois grandes familles :

- Quasicristaux uni-directionnels : ils sont aperiodiques suivant une direction et periodiques dans le plan perpendiculaire. Cette structure est rare et on la retrouve dans les systemes Al-Cu-Mn, Al-Ni-Si, Al-Cu-Mn et Al-Pd [Cha 1987] [He 1988].
- Quasicristaux bi-dimensionnels : ils sont periodiques suivant une direction et aperiodique dans le plan complementaire. La structure des phases decagonales par exemple est periodique le long de l'axe de symetrie 10 et aperiodique dans le plan perpendiculaire ou se trouve deux axes d'ordre 2 appeles communement 2D et 2P separe de 18° et alternes (Figure II.3) [Ben 1985] [Fun 1986].

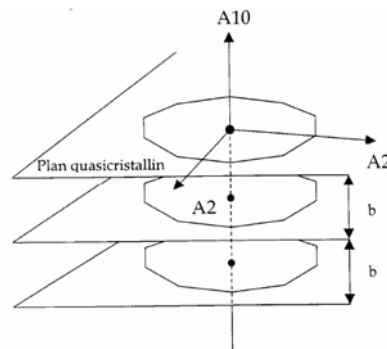


Figure II. 3 : Schéma de la structure d'une phase décagonale (Adaptée de [Dem 2001]).

- Quasicristaux tri-dimensionnels : ils sont aperiodiques dans les trois directions de l'espace. Cette situation correspond aux phases icosaédriques, qui représentent la majorité des phases quasicristallines. Ces quasicristaux possèdent la symétrie  $m\bar{3}5$  de l'icosaèdre (Figure II.1).

Des phases cristallines proches de la phase quasicristalline, appelées phases approximantes, ont été observées pour des compositions chimiques très voisines de celles des quasicristaux. Ce sont des phases périodiques dont la structure atomique locale est proche de celle du quasicristal correspondant. Il s'agit de composés cristallins à grandes mailles, possédant souvent une relation d'orientation avec les quasicristaux et qui peuvent coexister avec eux. La relation entre les deux structures peut être décrite aussi grâce à la méthode de coupe et projection. Dans le cas où les structures quasicristallines sont métastables, elles se transforment généralement en phases approximantes lors d'un recuit approprié [Dem 2001].

### II.2.1. Arrangements atomiques

Dans les cristaux périodiques, les atomes se distribuent en un nombre fini de sites cristallographiques équivalents, appelés positions de Wyckoff. Les atomes qui occupent la même position de Wyckoff ont le même environnement atomique qui résulte de la définition même d'un

crystal. Par contre, dans le cas des quasicristaux, il est impossible de définir un nombre fini de telles positions. La structure atomique n'est pas exactement recouverte si l'on applique les opérations de symétrie, elle est juste équivalente [Lif 2002]. Afin de se rapprocher de la structure des cristaux périodiques, il est possible de décrire les quasicristaux comme des agrégats d'amas atomiques définis (clusters). Les amas atomiques les plus souvent rencontrés pour décrire la structure des quasicristaux sont les clusters de type Mackay ou Bergman [Ber 1957] [Mac 1962] [Bon 2003].

Les agrégats de Mackay et de Bergman sont le résultat d'une succession de plusieurs couches atomiques de symétrie icosaédrique qui forment un volume de type sphérique avoisinant 10 Å de diamètre et contenant respectivement 55 et 33 atomes (Figure II.4).

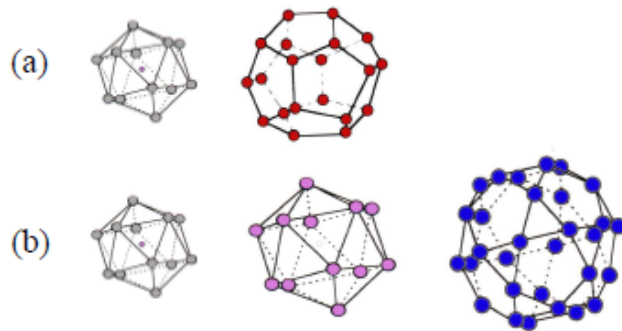


Figure II. 4 : Quelques amas atomiques (Clusters) couramment rencontrés dans les phases  $i$  : (a) Cluster de Bergman; (b) Cluster de Mackay (Adaptée de [Ken 2006]).

A titre d'exemple, les phases  $i$ -Al-Pd-Mn [Tsa 1990] et  $i$ -Al-Cu-Fe [Tsa 1987] sont de type Mackay alors que les phases  $i$ -Al-Li-Cu [Sai 1985] et  $i$ -Zn-Mg-Ga [Oha 1987] sont de type Bergman.

## II.2.2. Indexation des pics

L'indexation des diagrammes de diffraction électronique ou des diagrammes de diffraction des rayons X de quasicristaux ne peut pas être effectuée avec l'un des 14 réseaux de Bravais de l'espace physique. Nous décrivons brièvement la méthode d'indexation proposée par Cahn *et al.* et qui consiste à utiliser une base cubique pour l'indexation des pics [Cah 1986a].

La structure icosaédrique résulte de la coupe irrationnelle d'une structure cubique dans un hyperspace à six dimensions  $R_{6D}$ . La transformée de Fourier de ce système engendre un réseau réciproque cubique à six dimensions  $R_{6D}^*$ , défini par deux sous-réseaux de dimension 3 ( $R_{\parallel}^*$ : réseau réciproque expérimental et  $R_{\perp}^*$  réseau complémentaire). La projection dans  $R_{\parallel}^*$  d'un vecteur de base de

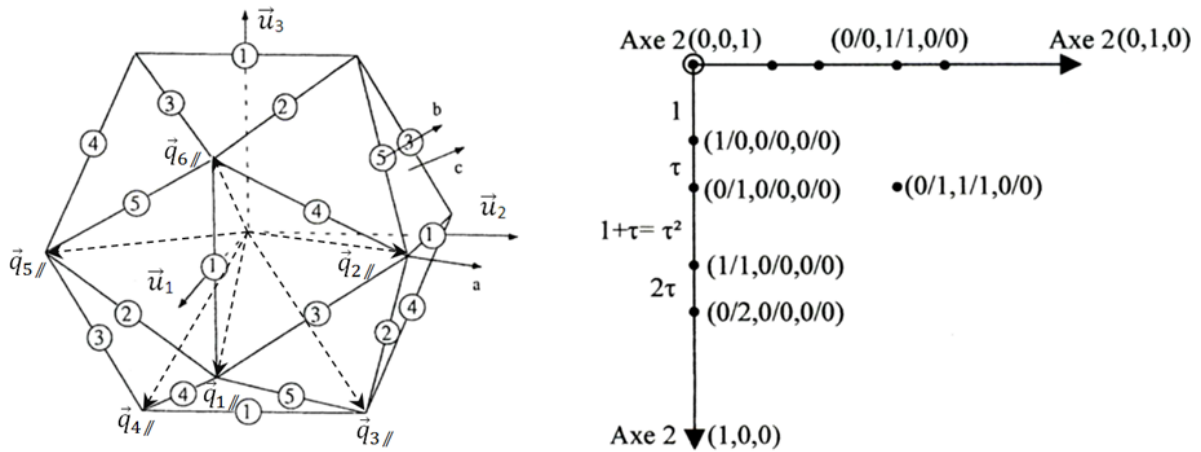
$R_{6D}^*$  est un vecteur  $\vec{q}_{i//}$ . Dans un hyperspace, les quasicristaux sont décrits par six vecteurs d'indice  $i$ ,  $\vec{q}_{i//}$ . Les vecteurs  $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$  de la base cubique pointent vers trois axes d'ordre 2 d'un icosaèdre (Figure II.5). Les 6 indices sont obtenus par décomposition des 3 indices cubiques (H, K, L) en combinaison linéaire entière de nombre d'or  $\tau$  :

$$H = h + \tau \cdot h'$$

$$K = k + \tau \cdot k'$$

$$L = l + \tau \cdot l'$$

où  $h, h', k, k', l, l'$  sont les six indices liés au superréseau.



Il est pratique d'utiliser une notation en indices réduits N et M, seulement définis par ces relations :

$$N = h^2 + h'^2 + l^2 + k^2 + k'^2 \quad (1)$$

$$M = h'^2 + k'^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll') \quad (2)$$

Nous utilisons ces indices pour l'indexation des pics de diffractions des rayons X dans la suite de notre travail.

## II.3. Propriétés physiques des quasicristaux

L'arrangement cristallographique particulier des quasicristaux génère des propriétés physiques spécifiques. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont démontré la présence d'un pseudogap dans la densité d'état électronique au niveau de Fermi [Fou 1998] [Bel 2000]. Cette structure électronique particulière influence fortement les propriétés physiques de ces alliages métalliques complexes.

Bien qu'ils aient été obtenus à partir d'éléments métalliques, les quasicristaux présentent souvent des propriétés très différentes des alliages métalliques classiques [Jan 1998] [Urb 2004]. Quelques exemples sont résumés brièvement ci-dessous.

### II.3.1. Résistivité électrique

Bien que les quasicristaux soient constitués par des éléments métalliques, ils possèdent généralement une très faible conductivité (une très forte résistivité) électrique. La Figure II.6 présente la résistivité  $\rho$  de quelques quasicristaux comparée à celle d'autres types de matériaux dont de bons conducteurs comme l'aluminium : des phases icosaédriques constituées de 60 à 70 % d'aluminium ont des résistivités qui peuvent atteindre  $11000 \mu\Omega\text{cm}$  à 4,2 K dans les systèmes AlCuFe et AlPdMn [Kle 1991] [Lan 1992],  $3000 \mu\Omega\text{cm}$  dans le système AlCuRu [Poo 1992], voire même  $1 \Omega\text{cm}$  dans AlPdRe.

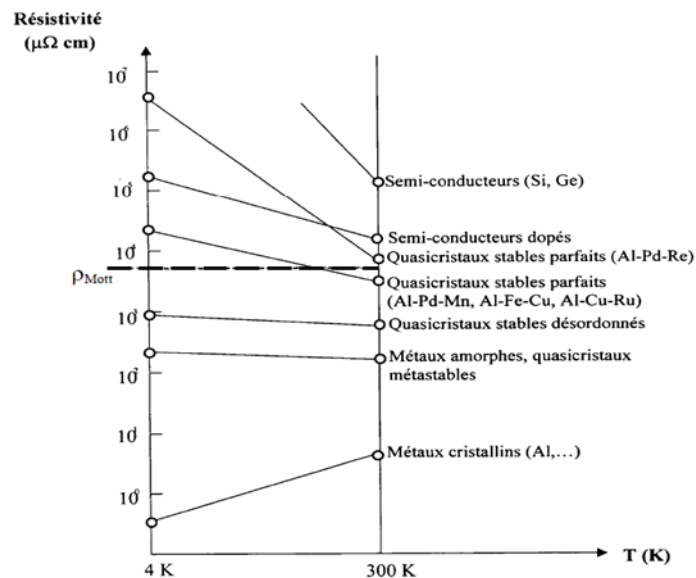


Figure II. 6 : Résistivité électrique de différentes classes de matériaux (Adaptée de [Ber 1994]).

La résistivité élevée des quasicristaux peut être expliquée en partie par la densité d'états électroniques (DOS) qui est fortement réduite au niveau de Fermi  $E_F$ . Pour autant cette densité n'est pas nulle, on parle donc d'un pseudo-gap au niveau de Fermi, contrairement aux semi-conducteurs et

isolants qui présentent un vrai gap séparant les bandes de valence et de conduction [Bel 1994] [Bel 2004].

### II.3.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique des quasicristaux suit la même tendance que la conductivité électrique, ils sont plus proches des isolants que des métaux. Leur conductivité thermique est très faible, de l'ordre de  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  pour les phases icosaédriques des systèmes AlCuFe, AlPdRe et AlPdMn [Jan 1998]. Cette mauvaise conductivité thermique les classe parmi les isolants, telle que la laine de verre ou la zircone [Per 1997]. Le tableau II.1 illustre quelques propriétés thermiques pour la phase i-AlCuFe, l'aluminium le fer et l'oxydes de zirconium,  $\alpha$  est la diffusivité thermique [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ].

Tableau II. 1 : Propriétés thermiques de différents matériaux ( $25^\circ\text{C}$  ; 1 atm) d'après [Arc 1999].

| Matériau         | $\lambda(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ | $C_p(\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1})$ | $\alpha(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$ | Effusivité ( $\text{kW.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) |
|------------------|--|--------------------------------------|------------------------------------|--|
| Al               | 202                                      | 0,9                                  | $90.10^6$                          | 22   |
| Fe               | 62                                       | 0,43                                 | $20.10^6$                          | 14   |
| ZrO <sub>2</sub> | 1,8                                      | 0,5                                  | $0,6.10^6$                         | 2,5  |
| i-AlCuFe         | 1,8                                      | 0,6                                  | $0,8.10^6$                         | 2  |

L'effusivité thermique  $e$  [ $\text{kW.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ] est un paramètre qui permet de caractériser la capacité du matériau à échanger de l'énergie thermique avec son environnement. Elle est donnée par la relation suivante [Che 1972] :

$$e = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot C_p} \quad (3)$$

où  $\lambda$  est la conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ] ;  $\rho$  est la masse volumique du matériau [ $\text{g.cm}^{-3}$ ] ;  $C_p$  la chaleur spécifique [ $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]. L'effusivité thermique de la phase icosaédrique i-AlCuFe est dix fois moins importante que celle de l'aluminium cristallin.

L'évolution de cette propriété en fonction de la température est différente de celle observée dans les métaux : elle augmente rapidement avec la température mais elle reste faible, même pour les températures élevées [Jan 1998].

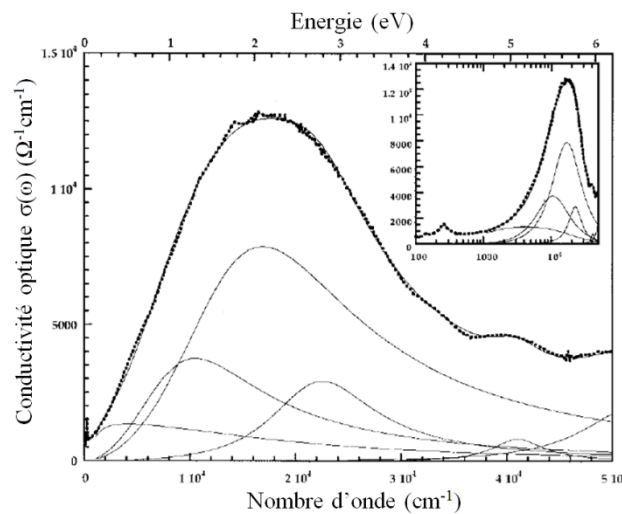
### II.3.3. Propriétés optiques des quasicristaux

Les propriétés optiques des matériaux sont étroitement liées à leur structure électronique. En fonction de l'énergie des photons, les transitions électroniques qu'ils induisent peuvent être soit interbandes (d'une bande d'énergies à une autre), soit intrabandes (les électrons de conduction au voisinage de la surface de Fermi) [Abe 1966]. L'oscillation du plasma est un autre phénomène qui

peut intervenir. Il est observé par des excitations collectives du gaz d'électrons libres ou de valence (plasma) dues au long rayon d'action des forces de Coulomb [Abe 1966].

Pour les quasicristaux Demange *et al.* ont utilisé le modèle de Drude – (utilisé pour les métaux à électrons libres) – pour exprimer la conductivité optique [Dru 1959] [Dem 2001]. L'évolution de ce paramètre est tracée en fonction de la longueur d'onde (Figure II.7).

La conductivité optique est très faible à basse fréquence, l'absence du pic de Drude prouve l'absorption dans le domaine UV-Visible et l'infrarouge [Bur 1993]. Les mesures de réflectivité par sphère intégratrice confirment ce résultat (voir le chapitre suivant) [Dem 2001].



**Figure II. 7 : Évolution de la conductivité optique expérimentale de la phase icosaédrique i-AlCuFeB (ligne discontinue) (Adaptée de [Dem 2002]).**

Afin d'expliquer cette absorbance optique, une première approche est basée sur la localisation des électrons de valence dans les sites particuliers (site de faible énergie) due à la quasipériodicité de la structure. Donc elle tient compte des états électroniques critiques qui constituent un obstacle à la conduction étendue des électrons. La seconde approche est basée sur la structure de bande particulière des quasicristaux et approximants. La faible conductivité optique est alors attribuée à la densité d'états extrêmement réduite au niveau de Fermi [Hom 1991] [May 2000] [Dem 2002].

### II.3.4. Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des quasicristaux et de leurs approximants est tout aussi surprenant. Depuis l'obtention des échantillons massifs de bonne qualité structurale et des monocristaux, différentes études des propriétés mécaniques ont été développées. À température ambiante, les quasicristaux présentent une dureté élevée (700 à 900 HV) accompagnée d'une très faible ténacité. Par conséquent, ils sont très fragiles aux basses températures [Dub 1993a] [Muk 2001] (Tableau II.2).



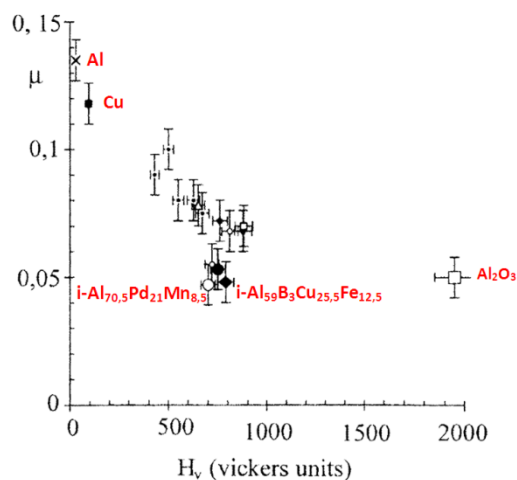
Cependant leur résistance mécanique est conservée jusqu'à environ 75% de leur température de fusion, ou de leur température de réaction péritectique. Au-delà de cette température, les quasicristaux présentent une certaine ductilité [Yok 1993] [Bre 1993] [Gia 1999]. Cette plasticité s'accompagne assez rapidement d'un principe d'adoucissement : la contrainte à imposer pour obtenir une déformation étant alors de plus en plus faible. Ce phénomène de ductilité est lié au mouvement thermiquement activé de dislocations [Feu 1997] [Gia 2000] [Tre 2003].

**Tableau II. 2 : Ordre de grandeur de quelques propriétés mécaniques d'alliages quasicristallins et de matériau de référence : module de Young E, dureté H, contrainte à la rupture en compression  $\sigma$ . † La première valeur désigne l'alliage après élaboration, la deuxième après recuit [Bon 2003]**

| Alliage (% at.)   | E (GPa) | H (GPa) | $\sigma$ (MPa) | Référence              |
|---|---------|---------|----------------|------------------------|
| Al  | 75      | 2       | 400            | [Jan 1998]             |
| i-Al <sub>61,3</sub> Cu <sub>23,6</sub> Fe <sub>11,6</sub> B <sub>3,5</sub> | 120     | 8,5     | 1010           | [Dub 1993a]            |
| i-Al <sub>63,5</sub> Cu <sub>24,5</sub> Fe <sub>12</sub>                    | 71,5    | 7,15    | 250–690†       | [Gia 1999] [Dub 1993a] |
| i-Al <sub>64</sub> Cu <sub>22</sub> Fe <sub>14</sub>                        | 112     | 9,95    | –              | [Gia 1999]             |
| i-Al <sub>70</sub> Pd <sub>20</sub> Mn <sub>10</sub>                        | 200     | 7,6     | –              | [Gia 1999]             |
| i-Al <sub>73</sub> Pd <sub>20</sub> Mn <sub>7</sub>                         | 133     | 6,65    | –              | [Gia 1999]             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polycristalline                              | 305     | 19,5    | 3000           | [Gia 1999]             |

### II.3.5. Propriétés de frottement

A la suite des propriétés mécaniques, les propriétés tribologiques des quasicristaux ont été le sujet de nombreuses études : le coefficient de frottement mesuré pour une phase i-AlCuFeB ou i-AlPdMn est deux fois moins important que celui de l'aluminium ou du cuivre (c.f.c) (Figure II. 8). Les phases icosaédriques possèdent les meilleures performances tribologiques. Ces faibles valeurs de frottement ne peuvent pas être expliquées uniquement par l'importance du module de Young et de la dureté mais aussi par des effets électroniques qui influencent l'adhésion des quasicristaux [Zha 1999] [Dub 2000] [Dub 2005] [Sal 2006].



**Figure II. 8 : Coefficient de frottement  $\mu$  de quelques matériaux (indenteur sphérique en diamant de diamètre 1.6 mm sous charge de 5 N) en fonction de la dureté Vickers (Adaptée de [Dub 2000]).**

Les quasicristaux riches en aluminium forment une fine couche d'oxyde à la surface, indépendamment de la méthode de préparation de l'échantillon. Les essais tribologiques effectués sous vide prouvent l'effet néfaste de la couche d'oxyde sur le frottement en particulier pour les frotteurs métalliques [Bel 2010].

## II.4. Élaboration des quasicristaux

Les quasicristaux sont des composés de synthèse et leur domaine de composition est souvent très restreint. Cependant, trente ans après leur découverte en laboratoire, il semble qu'on ait identifié l'existence d'une phase quasicristalline dans un astéroïde. La phase trouvée est de même structure et de même stœchiométrie qu'une phase  $i\text{-Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$  élaborée au laboratoire [Bin 2012].

La mise au point des quasicristaux nécessite le contrôle de la composition stœchiométrique au cours de l'élaboration. Dans la grande majorité des cas, les quasicristaux se forment par réaction péritectique : une réaction entre la phase liquide et une ou plusieurs phases solides. La stabilité thermodynamique de ces alliages métalliques complexes impose en quelque sorte leur mode d'élaboration. Les phases stables peuvent être obtenues par des faibles vitesses de refroidissement [Jan 1995] [Hut 2004].

Plusieurs techniques permettent aujourd'hui d'élaborer les quasicristaux sous forme massive et/ou monocristalline parmi lesquelles :

- Les techniques de cristallisation : elles consistent à cristalliser le matériau à partir d'une phase liquide de composition définie avec précision afin d'obtenir un monocristal suivant la méthode de Bridgman ou de Czochralski. Cette technique permet la solidification de l'alliage par refroidissement lent [Yok 1999] [Cui 2009] [Dub 2011a].
- La trempe sur roue (melt spinning) : elle consiste à élaborer hors équilibre les quasicristaux grâce à des vitesses de refroidissement très rapides. Cette méthode présente l'avantage d'éviter les problèmes de ségrégation : éviter la distribution non uniforme du soluté dans les joints de grains au cours de la solidification [Cal 1990] [Hol 1991].
- Le broyage mécanique très énergétique : c'est un procédé d'élaboration hors équilibre. Il consiste à générer des fractures et des soudures locales entre poudres métalliques: au cours d'un choc entre deux billes ou entre une bille et la paroi de la jarre, un volume de poudre est piégé. Le choc induit une contrainte suffisante à la surface des grains pour former localement une nouvelle phase (au point de contact entre les particules) [Bok 2008] [Sha 2011].

- L'atomisation par jet de gaz : cette technique consiste premièrement à fondre par induction les éléments de l'alliage. Ensuite le métal en fusion passe via une buse de coulée par leur propre gravité ou sous une pression de gaz. Ce liquide est soumis aux jets d'un gaz qui transforme l'alliage fondu en un nuage de gouttelettes, la solidification de ces gouttelettes donne naissance aux particules de poudre dense et en grande quantité (Figure II.9). Les poudres produites possèdent une morphologie sphérique et elles ont une granulométrie comprise généralement entre 5 et 250  $\mu\text{m}$  [Ran 1994] [Yan 2006]. Les poudres utilisées dans cette étude sont préparées par cette technique.

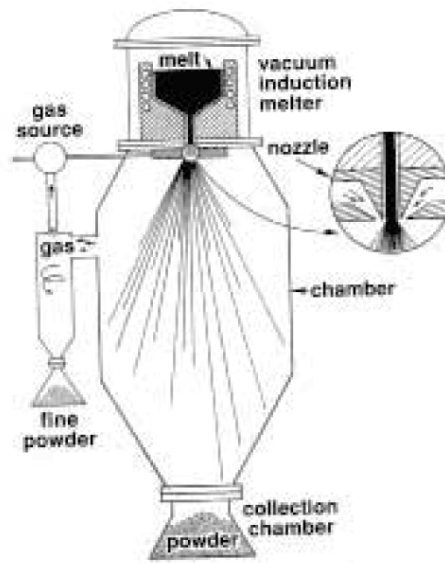


Figure II. 9 : Schéma de principe d'une tour d'atomisation de poudres (Adaptée de [Ger 1994]).

D'autres techniques peuvent être utilisées aussi pour préparer des quasicristaux comme le four à arc, le frittage conventionnel ou l'élaboration à la sole froide [Dem 2001].

## II.5. Applications des quasicristaux

La fragilité des quasicristaux à température ambiante est un inconvénient pour leur utilisation à l'état massif. Cependant ils peuvent être utilisés comme revêtements de surfaces, charges ou précipités durcissants dans les matrices métalliques et comme particules de renfort dans les polymères [Dub 2000] [Dub 2011b] [Wan 2011] [Dub 2012].

### II.5.1. Les quasicristaux comme renfort dans une matrice de polymère

Plusieurs auteurs se sont intéressés au renforcement des matrices polymères afin d'améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques. En particulier, Sheares *et al.* ont étudié l'effet de renforcement de différentes matrices polymère par des alliages métalliques complexes du système Al–Cu–Fe [She 2000]. Ils ont étudié en particulier la résistance au frottement des composites à base de polymère renforcée par des poudres atomisées  $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$  (approximativement 60 %  $\alpha$ -Al–Cu–Fe et 40 %  $\beta$ -Al–Cu–Fe).

Le composite à base époxy est préparé à partir d'un mélange d'une résine époxy et de 30 % vol. du renfort CMA. Ce mélange est placé dans un moule de téflon et cuit dans un four à 90°C puis à 130°C durant six heures [Blo 2000]. A l'exception de ce composite, les autres composites à base polymère ont été préparés par pressage uniaxial (7 MPa) sous une température contrôlée. Le cycle thermique de fabrication est fonction du type de polymère utilisé [Blo 1999] [And 2002].

Bloom *et al.* ont effectué des essais de frottement pion/disque pour plusieurs matériaux. Ils ont démontré que 30 % vol. des particules CMA dans une matrice d'époxy diminuent le coefficient de frottement de 57 % par rapport à la valeur mesuré pour l'époxy [Blo 2003]. Après un cycle de frottement de 1 Km sous une charge de 10 N avec une bille de 6,35 mm en acier chromé 440, le volume perdu par l'échantillon est mesuré.

La charge CMA de 30 % vol. dans une matrice de polyaryléthercétone (PAEK) diminue le volume d'usure par frottement de 85 %, contre 40 % pour une matrice d'époxy (figure II.10.a). Dans une autre étude, les particules de renfort (45–53  $\mu$ m) ont permis de préserver 35 % du volume perdu mesuré pour une matrice de polyéthylène à ultra haute masse molaire(UHMWPE) (figure II.10.b). Ces améliorations en frottement des composites peuvent être expliquées par la faible interaction électronique entre les quasicristaux et l'acier chromé [Blo 2003].

Après un essai de frottement réalisé sur un composite renforcé par des particules d'alumine, Anderson *et al.* ont mis en évidence l'aspect abrasif de cet élément. Au cours de l'essai de frottement, ce matériau de renfort dégrade et aplatit le frotteur. Ce qui génère par la suite une dégradation de la matière suite au changement de type de contact, d'un contact ponctuel (sphère–plan) au contact plan–plan. Ce résultat permet aussi d'expliquer la légère dégradation du frotteur après un cycle de 1 Km de frottement sur les échantillons renforcée par des CMA. En effet, l'apparition d'une fine couche d'oxyde à la surface de particules de renfort durant cet essai change la nature chimique du contact frotteur–polymère chargée CMA [And 2002].

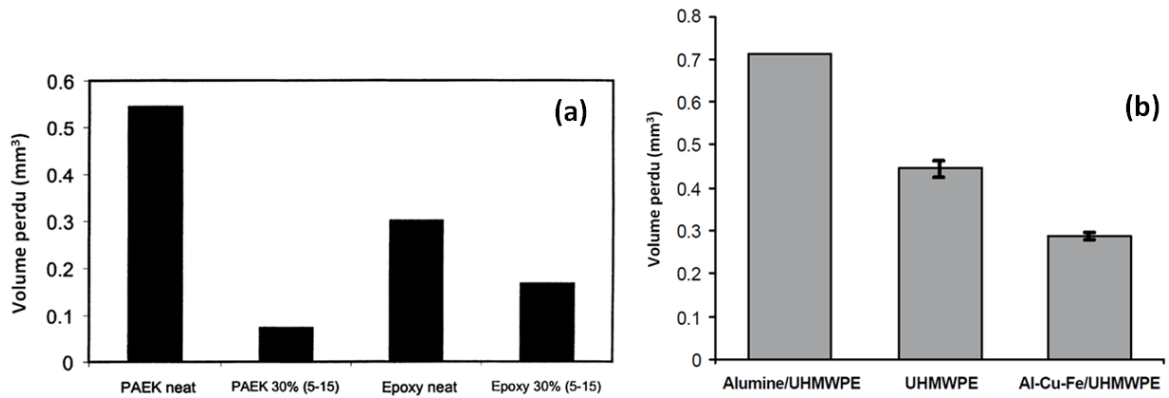


Figure II. 10 : Volume perdu après un test de frottement : a) matrice PAEK et époxy (adaptée de [Blo 2000]); b) matrice UHMWPE (Adaptée de [And 2002]).

Une autre étude a été effectuée par Kenzari *et al.* sur l'élaboration des pièces en polymère renforcée par des poudres CMA à base d'aluminium [Ken 2011]. Ils ont étudié la faisabilité d'une pièce composite à base de polyamide (PA) renforcée par des particules  $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$  par un procédé de fabrication additive, la densification des poudres par laser SLS [Ken 2012]. Suite à la faible réflectivité optique des quasicristaux en IR, ils ont réussi à fabriquer des pièces chargées de 30 % vol. de poudres de granulométrie inférieure à 75  $\mu m$ . La mesure de la dureté Shore D des pièces fabriquées affiche  $79 \pm 1$  pour le composite contre  $74 \pm 2$  pour la matrice. Un essai de frottement pion/disque est réalisé avec un frotteur bille 100Cr6 de 6 mm sous une charge de 10 N. L'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement est donnée par la figure II.11. Une nette diminution du coefficient de frottement est identifiée pour le polyamide chargé CMA par rapport au matériau de la matrice.

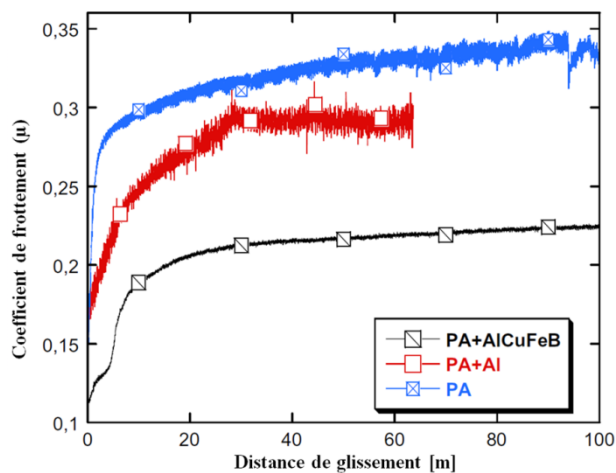


Figure II. 11 : Évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement (Adaptée de [Ken 2012]).

Les pièces fabriquées par SLS montrent une bonne densité (98 %) et une bonne étanchéité qui permettent la commercialisation des produits en polyamide renforcée par 30 % vol de poudres quasicristallines d'AlCuFeB (Figure II.12).



**Figure II. 12 : Tubulures d'admission fabriqué directement par SLS à partir d'un mélange PA / AlCuFeB (Adaptée de [Ken 2012]).**

### II.5.2. Autres applications

Les quasicristaux sont utilisés comme précipités durcissants dans une matrice d'aluminium. L'objectif était d'avoir des composites massifs à base de cet élément mais avec des propriétés mécaniques améliorées [Ino 2000] [Sch 2001]. Lu *et al.* ont étudié l'influence des particules quasicristallines AlCuFeB ou AlCuFeCr dans une matrice d'aluminium sur le comportement tribologique. Ils ont conclu que l'insertion de ces éléments de renfort améliore la résistance au frottement et que cette amélioration est proportionnelle au taux volumique de charge [Lu 2011].

Kenzari *et al.* ont élaboré un composite à matrice métallique Al/(AlCuFeB). Ils ont étudié les transformations de phases au cours du frittage, l'influence de l'oxydation et les propriétés tribologiques [Ken 2006]. En fonction de la fraction volumique de particule AlCuFeB dans la matrice d'Al, ils ont quantifié l'effet de l'élément de renfort sur la dureté et le travail de frottement (figure II.13). La dureté est proportionnelle à la quantité de charge contrairement au travail de frottement. Ces particules de CMA permettent de diminuer considérablement le travail de frottement en retardant le transfert de matière à l'interface frotteur/composite à matrice métallique.

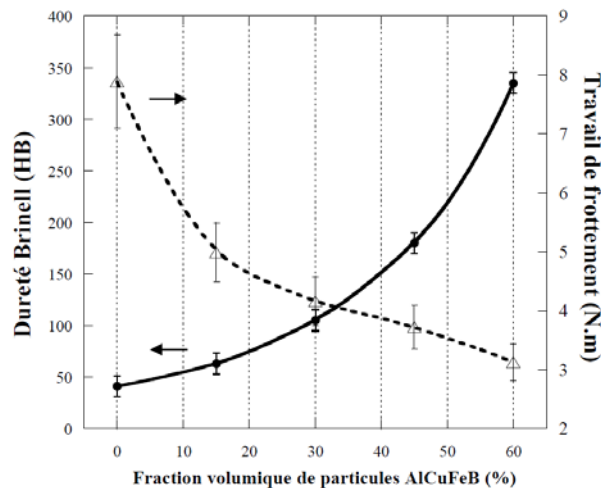


Figure II. 13 : Évolution de la dureté Brinell et du travail de frottement en fonction de la fraction volumique de particules (bille d'acier 100Cr6 de diamètre 6mm sous une charge de 2N) (Adaptée de [Ken 2006]).

Les propriétés de résistance aux rayures et d'anti-adhésion de ces matériaux sont bénéfiques pour les utiliser comme revêtement sur des surfaces de cuisson. Un transfert technologique a été effectué afin de fabriquer des poêles à frire (Cybernox commercialisées par Sitram, France). Ce revêtement utilisé, appelé Cristome, est un approximant de la phase décagonale AlCuFeCr [Dub 1994]. Néanmoins, la suppression d'une étape de recuit nécessaire par l'industriel a généré un effet néfaste sur le revêtement et mis fin à la production de ces poêles en 2000 [Dub 2012].

Sandvik, une compagnie suédoise, a développé des alliages d'acier inoxydables durcis par précipitation [San 2011]. Des précipités quasicritallins ont été identifiés [Liu 1994] [Pin 1995]. Des rasoirs et des outils de chirurgie fabriqués à partir de ces alliages ont été commercialisés sous le nom Sandvik Nanoflex™.

Des tentatives d'exploitation des propriétés optiques d'absorbance des quasicristaux ont été effectuées par Eisenhammer *et al.* Ces derniers ont essayé d'utiliser des films minces d'AlCuFe, en tant qu'absorbants sélectifs, pour construire des cellules solaires d'absorption [Mac 1995] [Eis 1995] [Eis 1998]. Cependant le coût élevé de production a freiné la commercialisation de ces matériaux.

La faible conductivité thermique des quasicristaux peut être utilisée pour répondre à des besoins spécifiques [Cyr 1997] [Bel 2010] [Hai 2012]. Ils peuvent être envisagés pour créer une barrière thermique à travers des couches épaisses de 200  $\mu\text{m}$  [Dub 1993b] [San 1999]. À titre d'exemple, un revêtement quasicritallin AlCoFeCr d'épaisseur 0,3 mm été déposé par pulvérisation magnétron sur une pale de turbine qui fonctionne à 700°C dans un moteur d'hélicoptère (Figure II.14).



**Figure II. 14 : Pale de turbine d'une longueur de 8 cm couverte d'une fine couche de 0,3 mm d'AlCoFeCr fabriquée pour l'ONERA (Adaptée de [Dub 2012]).**

D'autres tentatives ont été effectuées afin de d'utiliser les alliages métalliques complexes pour stocker l'hydrogène [Cyr 1997] [Zen 2001] [Tak 2002] [Bel 2010]. Comme par exemple les alliages quasicristallins à base de titane (Ti–Ni–Zr) qui ont montré une bonne capacité à stocker l'hydrogène [Koc 2011].

D'autre part, quelques propriétés catalytiques de poudres quasicristallines ont été étudiées [Tsa 2001] [Tan 2006] [Bis 2010]. Kameoka *et al.* ont démontré que le quasicristal AlCuFe peut être utilisé comme catalyseur pour produire de l'hydrogène à partir de méthanol [Kam 2004]. Cette découverte pourrait être importante pour l'industrie chimique au futur [Dub 2012].

## II.6. Conclusion sur les quasicristaux

L'intérêt des alliages métalliques complexes pour les technologies de prototypage rapide réside principalement dans leurs propriétés optiques exceptionnelles et leurs bonnes propriétés tribologiques et mécaniques.

Les poudres quasicristallines peuvent être utilisées de deux manières différentes : soit pour fabriquer des pièces denses par frittage direct laser, soit comme charge d'une suspension de poudre dans une résine photosensible pour fabriquer par stéréolithographie des pièces composites fonctionnelles et résistantes.



## Bibliographie du chapitre II

- [Abe 1966] F. Abelès , Résultats récents obtenus en spectroscopie des métaux et alliages, colloque sur la spectrométrie du solide, J. Phys. Colloques, 27, 1966.
- [Arc 1999] P. Archambault, Effect of Quasicrystalline Coatings on Heat Transfer Superficial Processes, revue de métallurgie–cahiers d’informations techniques, 96 : 609–614, 1999.
- [And 2002] B. C. Anderson, P. D. Bloom, K.G. Baikerikar, V. V. Sheares, S. K. Mallapragada, Al–Cu–Fe quasicrystal/ultra–high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics, Biomaterials 23 : 1761–1768, 2002.
- [Ber 1957] G. Bergman, A Number System with an Irrational Base, Mathematics Magazine, 31: 98–110, 1957.
- [Bre 1993] L. Bresson et D. Gratias, J. Non–Cryst. Sol., 468 : 153–154, 1993.
- [Bur 1993] S.E. Burkov, T. Timusk et N.W. Ashcroft, Optical conductivity of icosahedral quasicrystals, J. Non – Cryst. Sol., 153–154 : 380–385, 1993.
- [Ber 1994] C. Berger, Lectures on Quasicrystals, Ed. F Hippert et D. Gratias, Les éditions de Physique, Les Ulis, 1994.
- [Bel 1994] E. Belin, Z. Dankhazi, Pseudo–gaps in crystalline and quasicrystalline alloys, Materials Science and Engineering, 181–182 : 717–721, 1994.
- [Blo 1999] P. D. Bloom, J. U. Otaigbe, V. V. Sheares, High performance quasicrystal–reinforced polymer composites, Polymeric Materials Science and Engineering (USA). Vol. 80, pp. 406–407. Spring, 1999.
- [Bel 2000] E. Belin–Ferré, J. M. Dubois, V. Fournée, P. Brunet, D. J. Sordelet, L.M. Zhang, About the Al 3p density of states in Al–Cu–Fe compounds and its relation to the compound stability and apparent surface energy of quasicrystals, 294–296 : 818–821, 2000.
- [Blo 2000] P.D. Bloom, K.G. Baikerikar, J.U. Otaigbe et V. V. Sheares, Mat. Sci. Eng. A, 294–296 : 156–159, 2000.
- [Blo 2003] P. D. Bloom, K. G. Baikerikar, J. W. Anderegg, V. V. Sheares, Fabrication and wear resistance of Al–Cu–Fe quasicrystal–epoxy composite materials, Materials and Engineering, A360 : 46–57, 2003.
- [Bon 2003] G. Bonhomme, Oxydation des quasicristaux pour applications industrielles, thèse INPL soutenue le 25/09/2003.
- [Bel 2004] E. Belin, Electronic structure of quasicrystalline compounds, Journal of Non–Crystalline Solids, 334&335 : 323–330, 2004.
- [Bok 2008] B.B. Bokhonov, Mechanical alloying and self–propagating high–temperature synthesis of stable icosahedral quasicrystals, Journal of Alloys and Compounds 461 : 150–153, 2008.
- [Bis 2010] K. Biswas, S. Kameoka, Y. Xu and A.P. Tsai, A novel catalyst fabricated from Al–Co–Ni decagonal quasicrystal for steam reforming of methane, in ICQ11–Program & Abstracts, Y. Ishii and T. Ishimasa, eds., Hokkaido University, Sapporo, 2010.
- [Bel 2010] E. B.–Ferré, Properties and applications of complex intermetallics, World Scientific, pp. 113–278, 2010.
- [Bin 2012] L. Bindia, J. M. Eiler, Y. Guanc, L. S. Hollister, G. MacPherson, P. J. Steinhardt, N. Yaoh, Evidence for the extraterrestrial origin of a natural quasicrystal, PNAS, 109 : 1396–1401, 2012.
- [Che 1972] J.C. Chevrier, F. Moreaux et G. Beck, Intern. J. of heat and Mass Transfer, 5 : 1631–1645, 1972.

- [Cah 1986a] J. W. Cahn, D. Shechtman, and D. Gratias, Indexing of Icosahedral Quasiperiodic Crystals, *Journal of Materials Research*, 1 : 13, 1986.
- [Cah 1986b] J. W. Cahn, Quasiperiodic Crystals: A Revolution in Crystallography, *MRS Bulletin*, 11: 9, 1986.
- [Cha 1987] K. Chattopadhyay, S. Lele, N. Thangaraj and S. Ranganathan, Vacancy ordered phases and one-dimensional quasiperiodicity, *Acta Metall*, 35 : 727–733, 1987.
- [Cal 1990] Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessière, S. Lefebvre, M. Cornier–Quiquandon, D. Gratias, Icosahedral AlCuFe alloys : towards ideal quasicrystals, *J. Phys. France*, 51 : 417–431, 1990.
- [Cyr 1997] F. Cyrot–Lackmann, in : A. I. Goldman, D. J. Sordelet, P. A. Thiel, J.M. Dubois (Eds.), *New Horizons in quasicrystals, Research and Applications*, World Scientific, Singapore, 1997.
- [Cui 2009] C. Cui, A. P. Tsai, Growth of large single–grain quasicrystals in the Ag–In–Yb system by Bridgman method, *Journal of Crystal Growth*, 312 : 131–135, 2009.
- [Dru 1959] P. K. L. Drude, *Theory of optics*, Dover, New York, 1959.
- [Dub 1993a] J.M. Dubois, *The Applied Physics of Quasicrystals*, *Physica Scripta*, T49A : 17–23, 1993.
- [Dub 1993b] J. M. Dubois, S. S. Kang, P. Archambault et B. Colletet, Thermal conductivity of quasicrystalline alloys, *J. Mater. Res.*, 8 : 38–43, 1993.
- [Dub 1994] J. M. Dubois, A. Proner, B. Bucaille, P. Cathonnet, C. Dong, V. Richard, A. Pianelli, Y. Massiani, S. Ait–Yaazza et E. Belin–Ferré, *Ann. Chim. Fr.*, 19 : 3–25, 1994.
- [Dub 2000] J. M. Dubois, New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, *Materials Science and Engineering*, 294–296 : 4–9, 2000.
- [Dem 2001] V. Demange, Sélection, élaboration et caractérisation d’alliages et de couches minces approximants Al–Cr–Fe, thèse soutenue à l’INPL, 28/10/2001.
- [Dem 2002] V. Demange, A. Milandri, M. C. de Weerd, F. Machizaud, G. Jeandel, and J. M. Dubois, Optical conductivity of Al–Cr–Fe approximant compounds, *Physical Review B*, 65 : 144205–144215, 2002.
- [Dub 2005] J. M. Dubois, *Useful Quasicrystals*, World Scientific, Singapore, 2005.
- [Dub 2011a] J. M. Dubois, E. Belin–Ferré, *Complex metallic alloys: Fundamentals and applications*, Wiley–VCH, 207–241 : 1–36, 2011.
- [Dub 2011b] J. M. Dubois and R. Lifshitz, Quasicrystals: diversity and complexity, *Philosophical Magazine*, 91 : 2971–2982, 2011.
- [Dub 2012] J. M. Dubois, Properties– and applications of quasicrystals and complex metallic alloys, *Chem. Soc. Rev.*, 41 : 6760–6777, 2012.
- [Eis 1995] T. Eisenhammer, A. Mahr, A. Haugeneder, T. Reichelt et W. Assmann, Proc. 5th International Conf. On Quasicrystals, Eds. C. Janot et R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 758–765, 1995.
- [Eis 1998] T. Eisenhammer, A. Haugeneder, A. Mahr, High–temperature optical properties and stability of selective absorbers based on quasicrystalline AlCuFe, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54 : 379–386, 1998.
- [Fun 1986] K. K. Fung, C. Y. Yang, Y. Q. Zhou, J. G. Zhao, W. S. Zhan, and B. G. Shen, Icosahedrally Related Decagonal Quasicrystal in Rapidly Cooled Al–14–at.-%–Fe Alloy, *Phys. Rev. Lett.*, 56 : 2060–2063, 1986.
- [Feu 1997] M. Feuerbacher, C. Metzmacher, M. Wollgarten, K. Urban, B. Baufeld, M. Bartsch et U. Messerschmidt, *Mat. Sci. Eng. A*, 226–228 : 943–949, 1997.
- [Fou 1998] V. Fournée, E. Belin–Ferré, J. M. Dubois, Study of Al–Cu Hume–Rothery alloys and their relationship to the electronic properties of quasicrystals, *J. Phys.: Condens. Matter*, 10 : 4231–4244, 1998.
- [Gia 1999] E. Giacometti, Contribution à l’étude des propriétés mécaniques de l’alliage quasicristallin icosaédrique, thèse d’EPFL n°2088, Lausanne 1999.

- [Gia 2000] E. Giacometti, N. Baluc et J. Bonneville, *Mat. Sci. Eng. A*, 294–296 : 777–780, 2000.
- [Ger 1994] R.M. German, *Powder Metallurgy Science*, MPIF, second édition, 1994.
- [He 1988] L.X. He, Z. Zhang, Y.K. Kuo, One-Dimensional Quasicrystal in Rapidly Solidified Alloys, *Physical Review Letters*, 61 : 1116–1118, 1988.
- [Hol 1991] J.C. Holzer, K.F. Kelton, Kinetics of the amorphous to icosahedral phase transformation in Al–Cu–V alloys, *Acta Metallurgica et Materialia*, 39 : 1833–1843, 1991.
- [Hom 1991] C. C. Homes, T. Timusk, and X. Wu, Optical Conductivity of the Stable Icosahedral Quasicrystal Al<sub>63</sub>5Cu<sub>24</sub>5Fe<sub>12</sub>, *Physical Review Letters*, 67 : 2649–2651, 1991.
- [Hut 2004] E. H. Saarivirta, Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys, *Journal of alloys and compounds*, 363 : 150–174, 2004.
- [Hai 2012] F. Haidara, B. Duployer, D. Mangelinck, M.–C. Record, In-situ investigation of the icosahedral Al–Cu–Fe phase formation in thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 534 : 47–51, 2012.
- [Int 1992] International Union of Crystallography, *Acta Crystallogr. A*48, 922, 1992.
- [Ino 2000] A. Inoue, H. Kimura, High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles, *Mat. Sci. Eng. A*, 286 : 1–10, 2000.
- [Jan 1977] A. Janner, T. Janssen, Symmetry of periodically distorted crystals, *Phys. Rev. B*, 15 : 643–658, 1977.
- [Jan 1995] C. Janot, *Quasicrystal*, Oxford Science Publication, 2nd Edition 1995.
- [Jan 1998] C. Janot, J. M. Dubois, *Les Quasicristaux: Matière à paradoxes*, EDP Sciences, pp. 221–362, 1998.
- [Kle 1991] T. Klein, C. Berger, D. Mayou et F. Cyrot–Lackmann, *Phys. Rev. Lett.*, 66 : 2907–2910, 1991.
- [Lan 1992] P. Lancot, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot–Lackmann, G. Fourcaudot, A. Sulpice, *Europhys. Lett.*, 18 : 227, 1992.
- [Kel 1994] K. F. Kelton, Quasicrystals and related structures, in intermetallic compounds, Eds. J. H Westbrook and R.L. Fleischer, vol. 1, pp. 453–91, 1994.
- [Kam 2004] S. Kameoka, T. Tanabe and A. P. Tsai, *Catal. Today*, 23 : 93–95, 2004.
- [Ken 2006] S. Kenzari, Élaboration et caractérisation de nano-composites métal–intermétalliques complexes, thèse soutenue à l’INPL 04/12/2006.
- [Ken 2011] S. Kenzari, V. Fournée, Procédé d’élaboration d’une pièce comprenant de l’aluminium. French patent no. FR2950826 (2009), PCT no. WO2011/039469, 2011.
- [Koc 2011] A. Kocjan, S. Kovacic, A. Gradisek, P. J. McGuinness, T. Apih, J. Dolinsek and S. Kobe, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 : 3056, 2011.
- [Ken 2012] S. Kenzari, D. Bonina, J.M. Dubois, V. Fournée, Quasicrystal–polymer composites for selective laser sintering technology, *Materials and Design*, 35 : 691–695, 2012.
- [Lev 1984] D. Levine, P. J. Steinhardt, Quasicrystals: A new class of ordered structures, *Physical Review Letters* 53 : 2477–2480, 1984.
- [Liu 1994] P. Liu, A. Hultin–Stigenberg et J. O. Nisson, *Scripta Met. et Mat.*, 31 : 249–254, 1994.
- [Lif 2002] R. Lifshitz, The rebirth of crystallography, *Z. Kristallogr.*, 217 : 342–343, 2002.
- [Lu 2011] D. Lu, J.P. Celis, S. Kenzari, V. Fournée, D.B. Zhou, Tribological behavior of aluminum matrix composites containing complex metallic alloys AlCuFeB or AlCuFeCr particles, *Wear*, 270 : 528–534, 2011.
- [Mac 1962] A. L. Mackay, *Acta Cryst.*, 15 : 916, 1962.
- [Mac 1995] F. Machizaud, J.M. Dubois, French Patent, n° 95.03939, 1995.

- [May 2000] D. Mayou, Generalized Drude Formula for the Optical Conductivity of Quasicrystals, *Physical Review Letters*, 85 : 1290–1293, 2000.
- [Muk 2001] N. K. Mukhopadhyay, G. C. Weatherly et J. D. Embury, *Mat. Sci. Eng. A* 315 : 20, 2001.
- [Nob 2011] <http://www.nobelprize.org>
- [Oha 1987] W. Ohashi et F. Spaepen, *Nature*, 320 : 555–556, 1987.
- [Pau 1985] L. C. Pauling, Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals, *Nature* 317 : 512–514, 1986.
- [Poo 1992] S. J. Poon, *Advances in Physics*, 41 : 303, 1992.
- [Pin 1995] L. Ping, A. H. Stigenberg et J.O. Nilson, *Acta Metall. Mater.*, 43 : 2881–2889, 1995.
- [Per 1997] A. Perrot, Propriétés de transport thermique dans les quasicristaux, thèse INPL soutenue le 1997.
- [Qui 1991] M. Cornier–Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebvre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz, D. Gratias, neutron–diffraction study of icosahedral Al–Cu–Fe single quasicrystals *Phys. Rev. B*, 44 : 2071, 1991.
- [Ran 1994] M. G. Randall, *Powder Metallurgy Science*, 2nd Ed. Princeton: MPIF, 472, 1994.
- [Sai 1985] P. Sainfort, B. Dubost et A. Dubus, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 301 : 689–692, 1985.
- [San 1999] A. Sanchez, F.J. Garcia, J.M. Algaba, J. Alvarez, P. Vallés, M.C. Garcia–Poggio et A. Agüero, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 553 : 447–458, 1999.
- [She 2000] V. Sheares, D. P. Bloom, *Quasicrystal–polymer composite materials and methods*, WO 2000/056538, 2000.
- [Sch 2001] F. Schurack, J. Eckert et L. Schultz, Synthesis and mechanical properties of cast quasicrystal–reinforced Al–alloys, *Acta Mater.*, 49 : 1351–1361, 2001.
- [Sal 2006] M. Sales, A. Merstallinger, P. Brunet, M.C. deWeerd, V. Khare, G. Traxler, J.–M. Dubois, *Cold Welding And Fretting Tests On Quasicrystals And Related Compounds*, *Philos. Mag.*, 86 : 965, 2006.
- [San 2011] “Sandvik’s pioneering material Sandvik Nanoflex™ made possible by quasicrystal discovery awarded 2011 Nobel Prize in Chemistry”, Sandvik Materials Technology, Press Release 07 October 2011.
- [Sha 2011] A.M. Shamah, S. Ibrahim, F.F. Hanna, Formation of nano quasicrystalline and crystalline phases by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 : 2198–2202, 2011.
- [Tsa 1987] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 : L1505–L1507, 1987.
- [Tsa 1990] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama, T. Masumoto, *phil. Mag. Lett.*, 61 : 9–14, 1990.
- [Tsa 2001] A. P. Tsai et M. Yoshimura, *Appl. Catal. A*, 214 : 237–241, 2001.
- [Tak 2002] A. Takasaki, C.H. Han, Y. Furuya et K.F. Kelton, *Phil. Mag. Lett.*, 86 : 353–361, 2002.
- [Tre 2003] H. R. Trebin, *Quasicrystals : Structure and physical properties*, Wiley–VCH, pp. 209–568, 2003.
- [Tan 2006] T. Tanabe, S. Kameoka, A. P. Tsai, A novel catalyst fabricated from AlCuFe quasicrystal for steam reforming of methanol, *Catalysis today* 111 : 153–157, 2006.
- [Urb 2004] K. Urban, M. Feuerbacher, Structurally Complex Alloy Phases, *Journal of Non–Crystalline Solids*, 334–335 : 143–150, 2004.
- [Wol 1974] P. M. De Wolf, The pseudo–symmetry of modulated crystal structures, *Acta Cryst. A*30 : 777, 1974.
- [Wan 2011] X. Wang, X. Li, Z. Zhang, S. Zhang, W. Liu and L. Wang, Preparation and wear resistance of Ti–Zr–Ni quasicrystal and polyamide composite materials, *Phil. Mag.*, 91 : 2929–2936, 2011.
- [Yok 1993] Y. Yokoyama, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 34 : 135, 1993.

[Yok 1999] Y. Yokoyama, R. Note, A. Yamaguchi, A. Inoue, K. Fukaura and H. Sunada, Preparation of a Decagonal Al–Cu–Co Single Quasicrystal by the Czochralski Method, *Materials Transactions, JIM*, 40 : 123–131, 1999.

[Yan 2006] X. Y. Yang, E. A. Rozhkova, D. J. Sordelet, Quasicrystal formation in gas–atomized Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> powders, *Philosophical Magazine*, 21 : 309–315, 2006.

[Zha 1999] L.M. Zhang a,c, H.C. Zhang b, Q.G. Zhou a, C. Dong, Friction measurement on Al–Cu–Fe quasicrystalline and B2–type materials, *Wear*, 225–229 : 784–788, 1999.

[Zen 2001] D. Zender, U. Koster et V. Khare, *Mat. Soc. Symp. Proc.*, K2.2 : 1–6, 2001.



## **Chapitre III : Système AlCuFeB : propriétés optiques et tentative de frittage direct laser**





### III.1. Introduction

Les alliages riches en aluminium du système Al–Cu–Fe ont été le sujet de plusieurs études, en particulier depuis la découverte d'une phase complexe de structure icosaédrique stable [Tsa 1987b]. En plus des propriétés particulières de cette phase, la maîtrise des méthodes d'élaboration et le coût relativement bas de ces éléments de base favorisent le choix de cette phase pour les applications industrielles [Kös 1993] [Dub 1993] [Hut 2004]. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser ce matériau CMA en particulier pour la suite de cette étude.

Dans ce chapitre, nous rappelons tout d'abord quelques caractéristiques des alliages Al–Cu–Fe–(B). Nous nous sommes intéressés tout d'abord à la caractérisation des poudres correspondantes à la composition élémentaire de ces alliages. Les propriétés optiques de ces poudres sont évaluées dans l'UV et le proche UV afin de s'assurer de la possibilité d'absorber le faisceau laser. Ceci est la première condition nécessaire pour effectuer un frittage sans liant.

### III.2. Le système Al–Cu–Fe–(B)

Les alliages riches en aluminium du diagramme de phase AlCuFe ont été étudiés par Bradley *et al.* [Bra 1939] puis Tsai *et al.* dans les années quatre-vingts. En 1987, ils ont identifié une phase icosaédrique  $\psi$ -AlCuFe sur le diagramme ternaire présenté par Bradley en 1939 [Tsa 1987] [Tsa 1988]. Le domaine de formation de cette phase icosaédrique  $\psi$  (noté  $i$  par la suite) est restreint [Qui 1996] (Figure III.1).

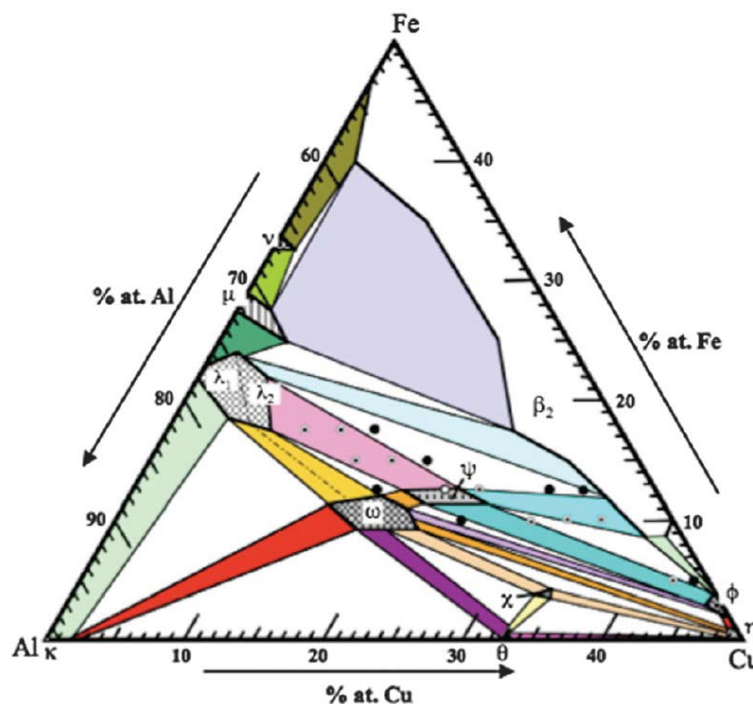
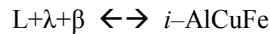


Figure III. 1 : Coupe isotherme à 700°C du partie riche en aluminium du diagramme ternaire AlCuFe, phase icosaédrique  $\psi$  (Adaptée de [Qui 1996]).

Les phases identifiées dans le système AlCuFe proche de la phase icosaoédrique sont les suivantes : la phase cubique  $\beta$ -Al(Cu-Fe), ( $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Fe}_x$ ) ; la phase monoclinique  $\lambda$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , ( $\text{Al}_{76,5}\text{Fe}_{23,5}$ ) et la phase quadratique  $\omega$ - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , ( $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ ) [Sâa 1995].

En fonction de la composition chimique et des conditions de refroidissement, les phases apparaissent [Wan 1995] [Hol 1997] [Suá 2011]. La réaction de formation de la phase icosaoédrique Al-Cu-Fe est du type péritectique, elle s'effectue à 883°C à partir d'un mélange de trois phases : phase liquide L, la phase monoclinique  $\lambda$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  et la phase cubique  $\beta$ -Al(Cu-Fe) (Figure III.2) :



La phase icosaoédrique  $i$ -AlCuFe est pure dans l'alliage de composition atomique nominale  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$  [Tre 2003]. En fonction de la vitesse de refroidissement, d'autres phases parasites peuvent apparaître. Un recuit est alors nécessaire pour les supprimer [Tom 2006].

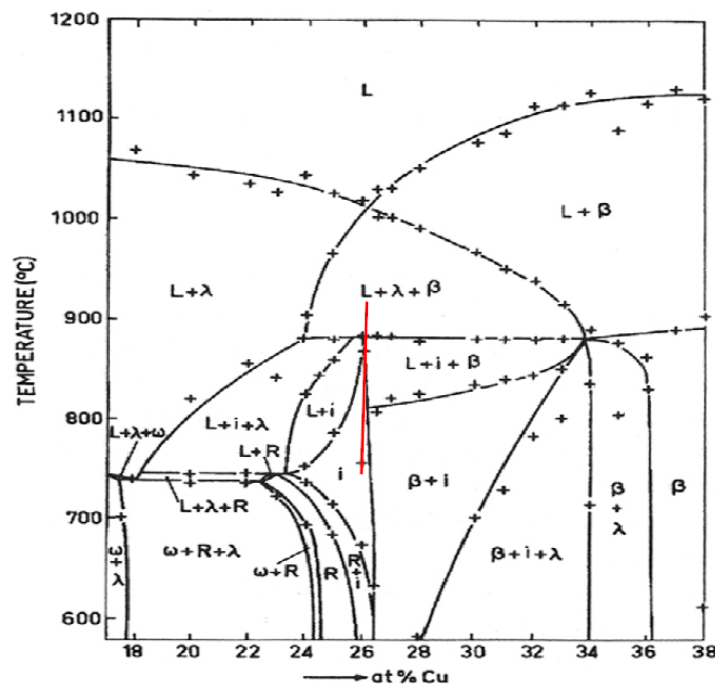


Figure III. 2 : Coupe verticale (isopleths) du diagramme AlCuFe à 12 % at. de Fe (Adaptée de [Qui 1999]).

### III.2.1. Alliage Al-Cu-Fe-(B)

A partir de la phase canonique  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ , Dubois *et al.* ont prouvé qu'en introduisant une faible quantité de bore en substitution d'environ 3 % at. d'aluminium permet d'améliorer certaines propriétés mécaniques et tribologiques [Dub 1996] [Dub 1997]. En effet, la formation probable de précipités durcissants de borure d'aluminium ( $\text{AlB}_2$ ) pourrait expliquer ces améliorations [Bri 2004].

Cette modification dans la composition de l'alliage génère une augmentation de la limite à la rupture ( $R_m$ ) et une dureté plus élevée [Kan 1992] [Dub 2000] [Bru 2000] (Tableau III.1). Les propriétés tribologiques sont également améliorées, puisque les coefficients de frottement mesurés sont plus faibles [Dub 1996] (cf. § II.3.5).

**Tableau III. 1 : Propriétés mécaniques des alliages élaborés par fusion [Dub 1996].**

| Composition atomique           | Limite à la rupture (MPa) | Module de Young (GPa) | Déformation à la rupture (%) | Dureté Vickers sous 50 g |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|
| $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$    | 250                       | 70                    | 0,5                          | 750±50                   |
| $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$ | 760                       | 75                    | 1                            | 900±50                   |

### III.2.2. Caractérisation des poudres intermétalliques AlCuFeB

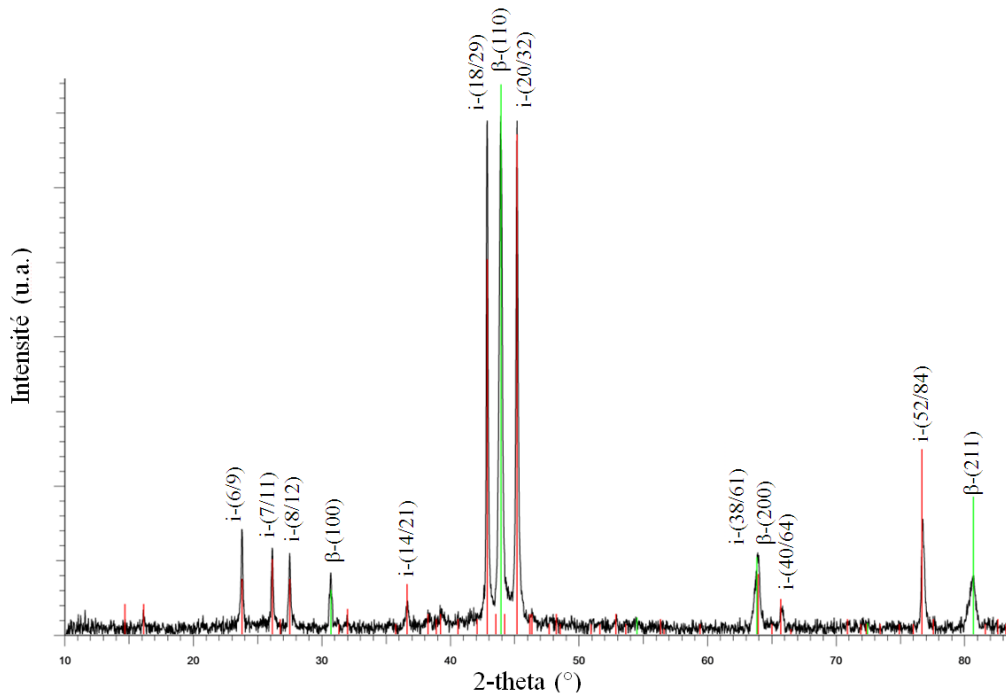
Nous avons choisi d'utiliser une poudre atomisée par jet de gaz d'une composition atomique nominale  $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$  distribuée par Saint-Gobain CREE sous licence CNRS. La densité de ce matériau est de  $4,66 \text{ g/cm}^3$ . Nous disposons de deux lots de poudres: poudres tamisées à  $25 \mu\text{m}$  et poudres tamisées entre  $10$  et  $45 \mu\text{m}$ .

Nous avons procédé à l'analyse structurale et morphologique de cette poudre. Les propriétés optiques de réflexion et d'absorption ont été analysées afin d'envisager la fabrication directe par frittage laser et la fabrication par stéréolithographie par la suite.

#### III.2.2.1. Analyse de phase par diffraction X

La caractérisation par DRX est réalisée sur un diffractomètre de poudre "Bruker D8 Advance". La source de rayons X utilisée est une source de cuivre. Ce diffractomètre opère à la longueur d'onde monochromatique  $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ . Les mesures ont été réalisées entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$  et sont présentées sur la figure III.3. Le bruit de fond est éventuellement soustrait par l'ajustement d'une fonction polynomiale. Afin d'identifier les pics de diffraction, nous avons comparé les diffractogrammes expérimentaux avec la base de donnée EVA.

Nous avons pu identifier deux phases du système AlCuFeB par DRX : la phase icosaédrique  $i\text{-AlCuFeB}$ , isostructurale à la phase  $i\text{-AlCuFe}$ , et la phase cubique  $\beta\text{-Al}_{50-x}(\text{CuFe})_{50+x}$ , isostructurale à la phase cubique centrée  $\beta\text{-AlFe}$ .



**Figure III. 3 : Diffractogramme de la poudre atomisée de composition nominale  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$  contenant les phases isostructurales à  $i\text{-AlCuFe}$  et  $\beta\text{-Al(CuFe)}$ . L'indexation des principaux pics de la phase icosaédrique correspond aux indices réduits (N/M) (cf. §. II.2.2.).**

L'atomisation par jet de gaz génère un refroidissement rapide, ce qui explique la présence de cette phase cubique métastable  $\beta\text{-Al(Cu-Fe)}$  (Figure III.2). Ces poudres atomisées sont dominées par la phase icosaédrique. Les pics situés en  $2\theta$  entre  $43$  et  $45^\circ$  sont d'une intensité égale, ce qui nous permet d'estimer la quantité de la phase  $\beta$  dans la poudre à 10 à 15 % en volume [Bon 2003]. Cependant, nous n'avons pas pu identifier par DRX la présence d'éventuels précipités de borure d'aluminium ou d'oxyde.

### III.2.2.2. Morphologie et granulométrie des poudres CMA

La caractérisation granulométrique des poudres a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 par voie sèche. Pour le premier lot, poudre tamisée à  $25\ \mu\text{m}$ , la distribution granulométrique est une gaussienne centrée sur un diamètre moyen de  $16,1\ \mu\text{m}$ . Tandis que pour le deuxième lot, la distribution de la poudre tamisée entre  $10$  et  $45\ \mu\text{m}$  est une gaussienne centrée sur un diamètre moyen de  $29,3\ \mu\text{m}$  (Figure III.4). De plus, 90 % de la poudre du premier lot est inférieure à  $29,5\ \mu\text{m}$  (D90) alors que pour la poudre du deuxième lot, 90 % des particules sont inférieures à  $56,7\ \mu\text{m}$  (D90) (Tableau III.2).

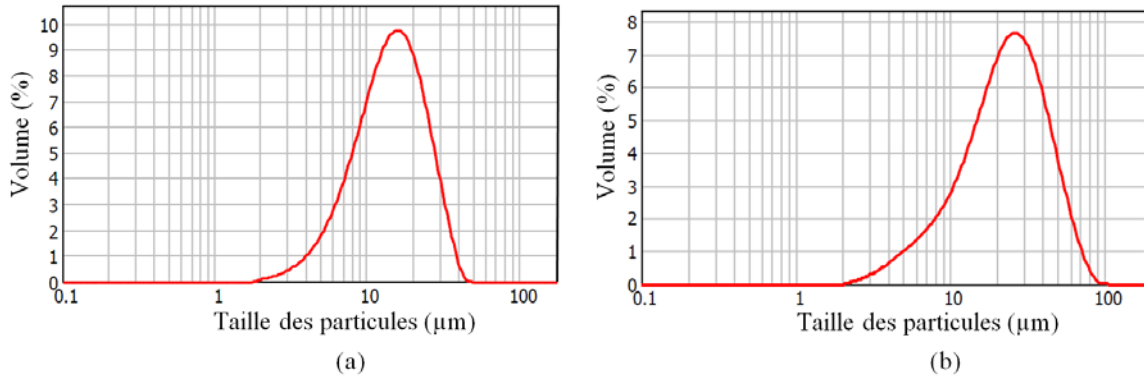


Figure III. 4 : Distribution granulométrique : (a) Poudre tamisée à 25 µm ; (b) Poudre tamisée entre 10 et 45 µm.

Tableau III. 2 : Distribution de la granulométrie de poudre.

|            | $G \leq 25 \mu\text{m}$ | $10 \leq G \leq 45 \mu\text{m}$ |
|------------|-------------------------|---------------------------------|
| <b>D10</b> | 7,0                     | 9,9                             |
| <b>D50</b> | 16,1                    | 29,3                            |
| <b>D90</b> | 29,5                    | 56,7                            |

La morphologie des poudres atomisées a été vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB) Quanta 600 FEG. Sur la Figure III.5, les poudres sont sphériques de différentes tailles, ce qui correspond à leur méthode d'élaboration par atomisation avec un jet de gaz [Upa 2002].

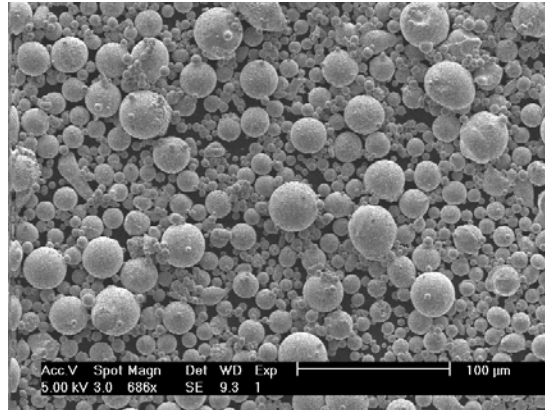


Figure III. 5 : Micrographie de particules de la fraction  $10 \leq G \leq 45 \mu\text{m}$ .

### III.2.2.3. Propriétés optiques des CMA

La fabrication par frittage direct laser exige une bonne absorption du faisceau laser afin d'assurer la bonne consolidation des poudres. C'est pourquoi nous avons procédé à des mesures de réflectivité optique en fonction de la longueur d'onde pour nos différents échantillons.

### III.2.2.3.1. Les propriétés optiques

Les domaines de longueurs d'onde  $\lambda$  sont présentés sur la figure III.6. Le laser utilisé pour la fabrication par stéréolithographie génère un faisceau dans le proche UV ou UV à (355 nm).

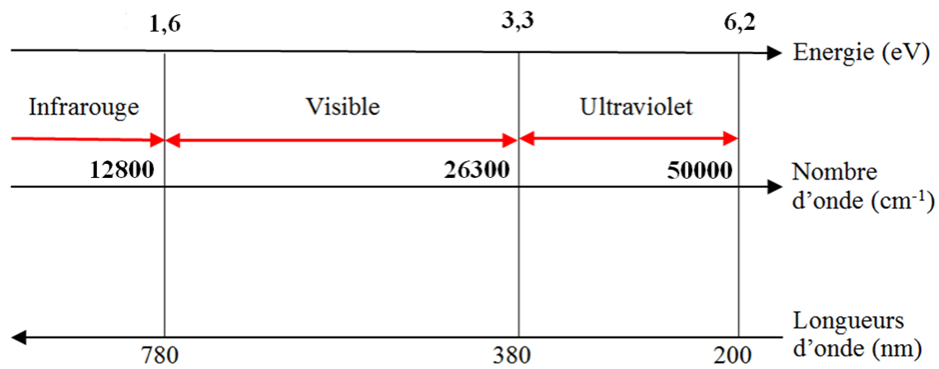


Figure III. 6 : Domaines de longueurs d'ondes et énergie.

Un faisceau laser incident sur l'interface entre deux milieux peut être réfléchi, absorbé et/ou transmis (Figure III.7). Le bilan du trajet optique est caractérisé par un coefficient d'absorption (noté  $\alpha$ ), un coefficient de réflexion (noté  $\rho$ ), et un coefficient de transmission (noté  $\tau$ ), qui expriment respectivement la part d'énergie absorbée, réfléchi et transmise. Ces trois coefficients ont des valeurs comprises entre 0 et 1 et leur somme est toujours égale à 1, selon le principe de la conservation de l'énergie en optique linéaire.

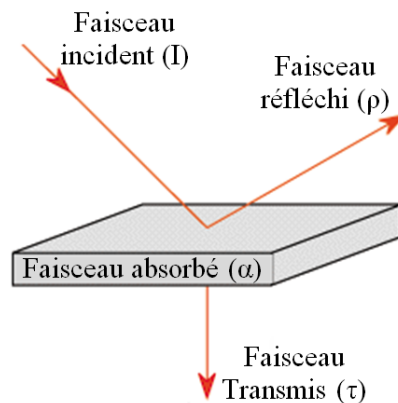


Figure III. 7 : Les différentes interactions entre un faisceau laser et une cible.

La réflectivité est le rapport de l'intensité réfléchi à l'intensité incidente, exprimée en pourcentage, à la surface d'un matériau d'une épaisseur telle que le facteur de réflexion ne change pas lorsqu'on augmente cette épaisseur. Ce facteur de réflexion R est défini par la relation suivante [Woo 1972]:

$$R = I_R/I_0 \quad (1)$$

où  $I_0$  et  $I_R$  sont respectivement, l'intensité du faisceau lumineux incident et réfléchi à la surface. Un coefficient d'absorption  $\alpha$  qui caractérise la diminution de l'intensité I avec la distance z parcourue est défini par :

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} \quad (2)$$

où l'intensité I est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde :  $I = E.E^*$ . Ce coefficient d'absorption peut être écrit sous la forme :

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (3)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\kappa$  est le coefficient d'extinction. La profondeur d'amortissement  $\delta$  est donnée par :

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (4)$$

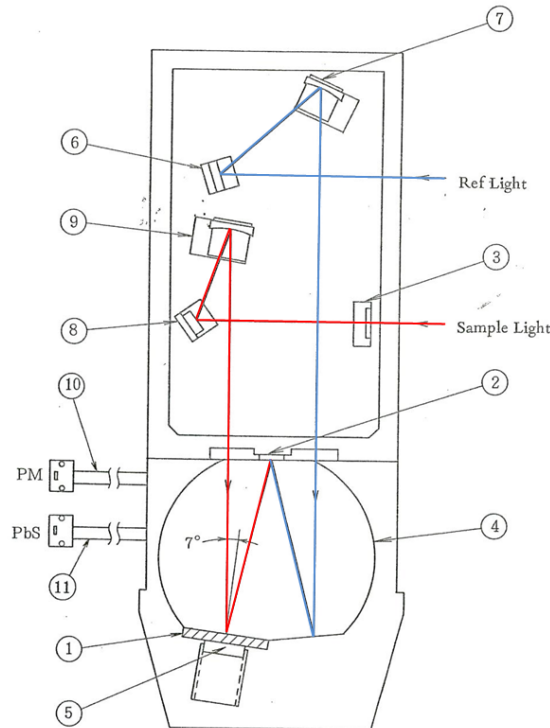
### **III.2.2.3.2. Mesure de propriétés optiques**

Dans le but de mesurer la réflectivité des poudres quasicristallines à base d'aluminium, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type SHIMADZU UV-3600 équipé d'une sphère intégrante. Cette sphère d'intégration est un composant optique consistant en une cavité creuse dont l'intérieur est revêtu d'une couche de sulfate de baryum ( $BaSO_4$ ). Elle permet la mesure du facteur de réflexion (réflectivité) des surfaces en moyennant correctement selon tous les angles d'illumination.

Un échantillon (poudre ou massif) est placé à la surface extérieure de cette sphère inclinée de  $7^\circ$  par rapport à l'axe du faisceau incident (Figure III.8). Les détecteurs installés dans la sphère permettent de mesurer l'intensité du faisceau lumineux incident et de celui réfléchi à la surface de l'échantillon.

Pour mesurer la réflexion totale (réflexion diffuse et réflexion spéculaire), nous devons placer une plaque de  $BaSO_4$  à l'ouverture de la sphère (2). Le faisceau incident est réfléchi au contact du substrat dans toutes les directions y compris dans le sens du faisceau incident, d'où l'utilité de se placer à  $7^\circ$ .

La sphère permet une mesure précise de la somme de toute la lumière ambiante incidente sur une petite ouverture circulaire. Ce système est donc caractérisé par une sensibilité accrue et une bonne reproductibilité des mesures. Elle permet aussi d'obtenir des mesures précises d'échantillons inhomogènes ou sous forme de particules de grande taille.



- |                                       |                         |                        |
|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 1 Zone de mesure de réflectivité      | 5 Support d'échantillon | 9 Miroir ASSY S-2      |
| 2 Ouverture de la sphère intégratrice | 6 Miroir ASSY R-1       | 10 Câble de signal PM  |
| 3 Support masque S-1                  | 7 Miroir ASSY R-2       | 11 Câble de signal Pbs |
| 4 Sphère intégratrice                 | 8 Miroir ASSY S-1       |                        |

**Figure III. 8 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau 240 – 840 nm de type SHIMADZU UV-3600 (Adaptée de [Shimadzu]).**

Dans l'objectif de mesurer la réflectivité, pour une longueur d'onde  $\lambda$  qui varie entre 200 et 700 nm, nous avons placé à la fente du porte échantillon une cuvette en quartz (à base carrée de 10 mm de côté) remplie d'une poudre entassée. La ligne de base a été tracée pour la référence de sulfate de baryum qui correspond à une réflectivité de 100 %. Ensuite, nous avons procédé aux mesures de quatre poudres de même granulométrie : poudre d'aluminium (99,5 %, Alfa Aesar), poudres quasicristallines atomisées par jet de gaz d'une composition  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cr}_5\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  et poudre tamisée à partir d'un substrat broyé élaboré par une sole froide d'une composition chimique  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$  [Dem 2001].

Afin de comparer la réflectivité optique de ces matériaux avec la bibliographie, nous avons préparé des substrats massifs. Un polissage avec du papier abrasif SiC en allant du grade le plus



grossier jusqu'au grade 4000 sous un écoulement d'eau a été effectué. Chaque échantillon a été nettoyé au bac à ultrasons, rincé au méthanol et séché. Nous avons placé la surface polie de chaque échantillon à la fente de la sphère intégratrice pour mesurer la réflectivité.

### III.2.2.3.3. Résultats et discussion

L'évolution de la réflectivité par rapport à une référence de sulfate de baryum en fonction de la longueur d'onde est donnée par la figure III.9. Dans l'ensemble, la réponse de trois alliages métalliques complexes à base d'aluminium est très semblable à partir de 300 nm et jusqu'à 700 nm.

Ces poudres quasicristallines présentent une réflectivité plus faible dans le domaine UV et visible que la poudre d'aluminium. Pour une longueur d'onde qui varie entre 300 et 700 nm, la réflectivité de la poudre d'aluminium est de 39 % contre 27 % pour les poudres quasicristallines.

Contrairement à l'aluminium cristallin, les poudres quasicristallines ont une structure électronique qui présente un pseudogap au niveau de Fermi (cf. §. II.3.3.). Ce qui peut expliquer ces faibles valeurs de réflexion pour ces alliages [Hom 1991] [Wer 1996] [Bri 2006].

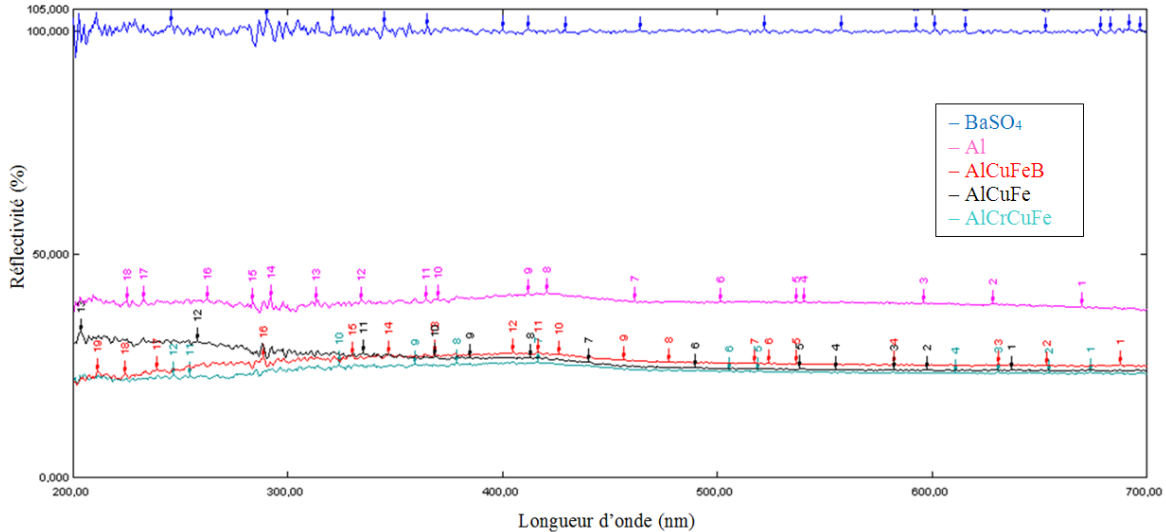


Figure III. 9 : Spectres de réflectivité des poudres par rapport à une référence de sulfate de baryum.

L'aluminium est connu pour être un matériau réfléchissant [Smi 1998]. Lindseth *et al.* ont étudié la réflectivité de l'aluminium laminé mesurée par une sphère intégratrice. Ils ont démontré que l'état de surface et la pureté du substrat influent sur la réflectivité. Pour une pureté de 99.9 %, ils ont mesuré  $83 \pm 1$  % à 355 nm de réflectivité par rapport à un standard [Lin 2000]. La différence par rapport à nos valeurs peut s'expliquer par la nature différente des échantillons et des matériaux de référence.

Dans le cas des substrats massifs, nous avons mesuré pour la même plage de longueurs d'onde une valeur de réflectivité de 75 % et 55 % respectivement pour l'aluminium et l'échantillon fritté quasicristallin AlCuFeB. Les écarts entre les valeurs de réflectivité mesurées pour la poudre et pour le substrat sont proportionnels. Ils s'expliquent par la nature physique de la surface de réflexion : la rugosité de l'échantillon en poudre (de l'ordre de sa granulométrie) est certainement très grande par rapport à celle du massif. Donc leur réflexion spéculaire est nettement meilleure et la réflectivité est supérieure.

Pour ces mêmes raisons, Demange a mesuré pour une longueur d'onde égale à 355 nm ( $28\,100\text{ cm}^{-1}$ , 3,5 eV), une réflectivité de la phase icosaédrique  $i\text{-Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$  égale à 65,5 % sur des substrats frittés et polis avec du papier SiC jusqu'au 4000. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés pour des couches minces par Brien *et al.* pour une phase icosaédrique  $i\text{-Al}_{58,7}\text{Cu}_{25,1}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_4$ ,  $65 \pm 1\%$  de réflectivité pour la même longueur d'onde [Bri 2006].

La figure III.10 reproduit l'évolution de la réflectivité dans l'UV-Visible et l'infrarouge pour la phase icosaédrique  $i\text{-Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$  mesuré par Demange *et al.* [Dem 2001]. Ces mesures ont été effectuées par un spectromètre à incidence normale, Perkin-Elmer Hitachi 340. La ligne de base 100% sur l'ensemble du spectre est donnée par un miroir d'aluminium qui sert de référence par rapport au faisceau incident  $I_0$ . Cette étude a permis de démontrer la similitude de ces résultats expérimentaux aux valeurs données par l'analyse de Kramers-Krönig [Dem 2002]. Ainsi, elle a permis de définir les domaines de réflectivité minimale qui correspond à des longueurs d'onde qui varient de l'UV à l'infrarouge jusqu'à  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

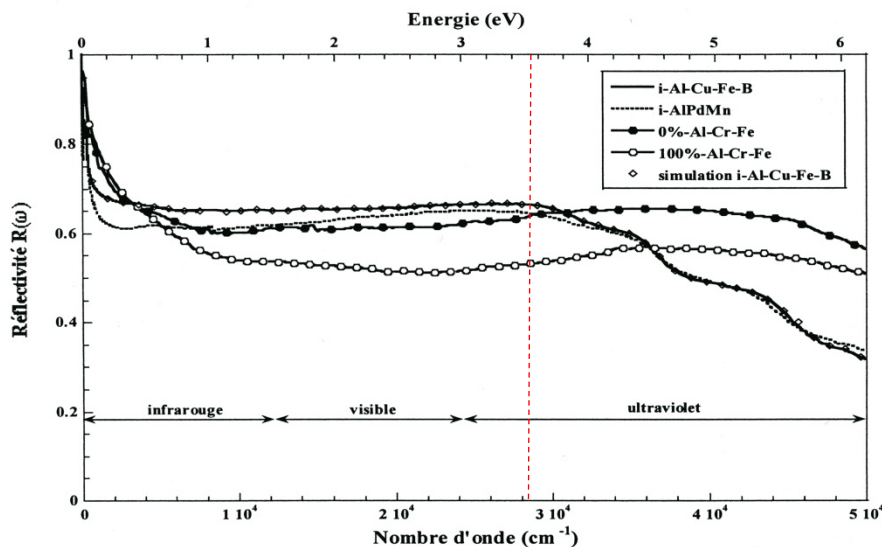


Figure III. 10 : Réflectivité des phases icosaédriques  $i\text{-Al-Cu-Fe-B}$  et  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  et des alliages (0%-Al-Cr-Fe :  $\text{Al}_{77,5}\text{Cr}_{16,5}\text{Fe}_6$  ; 100 %-Al-Cr-Fe  $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{28}\text{Fe}_7$ ) ; La simulation de  $i\text{-Al-Cr-Fe-B}$  a été calculée à partir de l'analyse de Kramers-Krönig (Adaptée de [Dem 2001]).

### III.3. Frittage direct laser

Actuellement, il est possible de fabriquer des pièces complexes par fusion direct métal (SLM) avec un laser infrarouge très puissant (50 à 500 W). Il est clair que cette technique IR pourrait être appliquée à nos alliages pour la fabrication de pièces entièrement métalliques. Cependant nous avons essayé ici de démontrer la faisabilité d'un frittage direct des poudres quasicristallines par un laser UV d'une puissance de quelques centaines de milliwatt afin d'envisager la fabrication additive par la suite. Après avoir montré la faible réflectivité (dans le domaine d'UV-Visible) des poudres quasicristallines de composition atomique  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ , nous envisageons la fabrication additive d'une pièce par frittage direct laser. Ce frittage direct, sans liant, exige d'amener la poudre métallique à une température adéquate proche de la température de fusion.

#### III.3.1. Étude de l'évolution thermique des poudres AlCuFeB

Dans le but d'identifier la température de début de frittage des poudres CMA, nous avons effectué une analyse thermique différentielle (ATD). Cette analyse est réalisée sur un appareillage Setsys 16/18 de marque Sétaram. L'échantillon de poudre contenu dans un creuset en alumine est placé, avec un témoin en alumine, dans une enceinte sous balayage d'hélium. L'ATD consiste à mesurer les températures de changement de phase lors d'un cycle thermique : la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence est enregistrée. Le diagramme d'ATD indique la présence de pics endothermiques (absorption de chaleur) ou exothermiques (dégagement de chaleur) (Figure III.11).

Le cycle thermique imposé à la poudre est le suivant : une montée en température jusqu'à 1300°C suivie d'un refroidissement jusqu'à température 600°C. La vitesse de chauffage et de refroidissement est fixée à 10°C.min<sup>-1</sup>.

Ce diagramme montre plusieurs transformations lors du cycle thermique imposé. Les particules sont stables jusqu'à 800°C mais des transformations de phases sont observées entre 800 et 1000°C. L'apparition d'un premier pic endothermique à 820°C montre le début d'un changement de phase à partir de cette température.

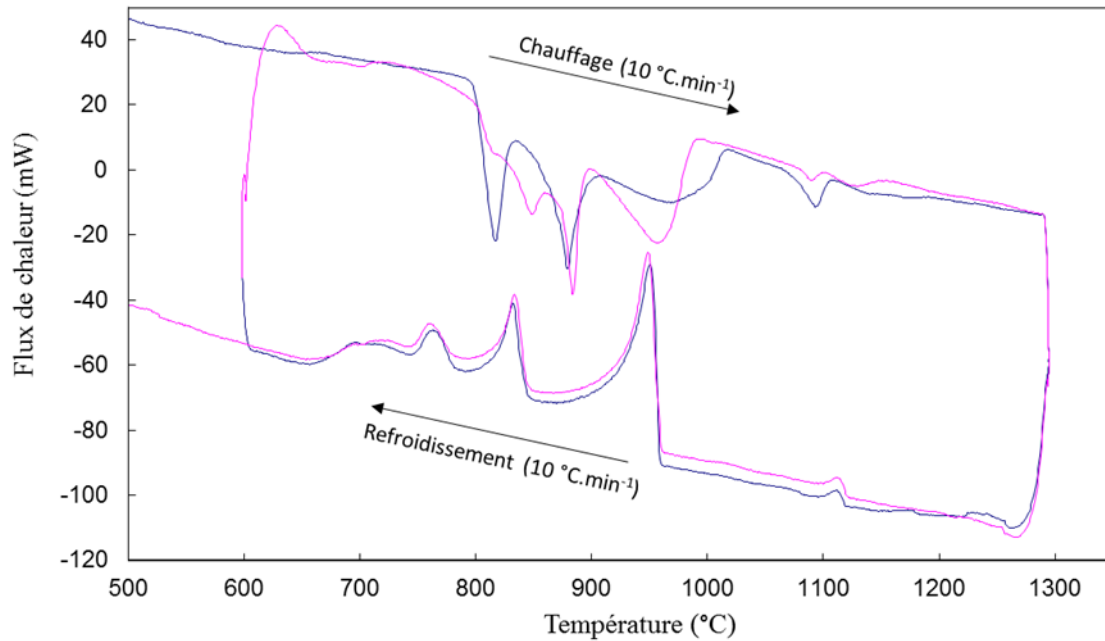


Figure III. 11 : Diagramme d'ATD des poudres atomisées de composition nominale  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ .

Afin d'identifier et mieux comprendre le premier diagramme, nous avons réalisé un deuxième cycle thermique après le refroidissement à 600°C (Figure III.11). Nous avons effectué une montée en température jusqu'à 1300°C suivie d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante (cf. Annexe III.1). La disparition du premier pic après le deuxième cycle correspond à une phase métastable, la phase  $\beta$ , qui sera mise en évidence par la suite par la diffraction des rayons X (DRX). Le deuxième pic endothermique, situé à 883°C, correspond à une transformation de la phase icosaédrique (cf. § III.2) [Li 2008]. Nous pouvons conclure que la température de passage en phase liquide de la poudre AlCuFeB doit être effectuée au voisinage de 880°C.

### III.3.2. Adaptation du procédé au frittage

A partir de la machine de stéréolithographie dont nous disposons au laboratoire, nous avons apporté des modifications en nous inspirant des machines de frittage laser en phase liquide (cf. § I.5.2). Nous avons besoin d'une cellule de fabrication chauffée à une température très élevée. Le faisceau laser apporte une énergie thermique complémentaire de telle sorte qu'il amène les poudres préchauffées à une température de frittage ou de fusion ponctuelle.

Nous avons développé un dispositif mécanique permettant la mise en couche d'une poudre micrométrique (Figure III.12). Nous avons installé quatre résistances chauffantes d'une puissance de 150 W chacune. Elles sont capables de chauffer la plaque support à 650°C. La commande de la température est autorégulée par l'alimentation via un thermocouple.

Cette plaque chauffante est ajustée en hauteur de telle sorte que sa face supérieure soit au plan focal du laser. Un lit de poudre est étalé par la suite afin de tester la faisabilité d'un frittage direct par laser UV des poudres quasicristallines.

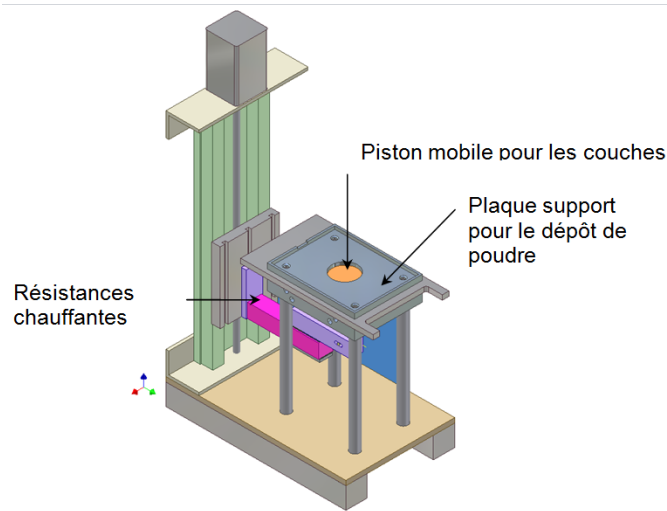


Figure III. 12 : Dispositif expérimental de mise en couches adapté au procédé du laboratoire.

Pour des raisons purement techniques nous n'avons pas la possibilité de travailler sous une atmosphère contrôlée. Les températures élevées de préchauffage et la sensibilité du système optique de la machine de stéréolithographie n'ont pas rendu possible la création d'une zone de fabrication sous un flux de gaz inerte.

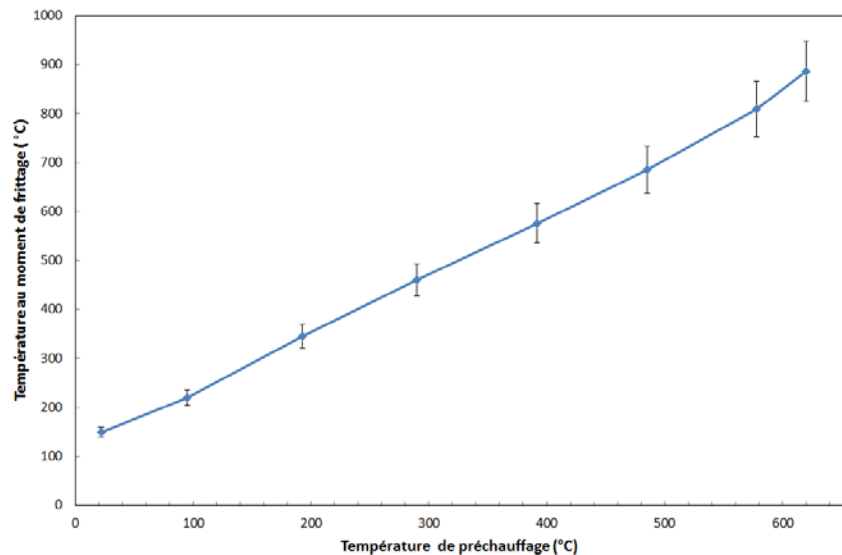
### III.3.3. Évaluation de la température du lit de poudre sous irradiation

Le laser installé sur la machine est un laser UV Nd:YAG triplé et pompé par diode laser par l'intermédiaire d'une fibre optique d'une puissance maximale de 190 mW au plan focal. Cependant, cette puissance est très faible pour atteindre la température de frittage si nous prenons en considération les pertes par réflexion de 27 % du faisceau laser (cf. §. III.2.2.3). Pour remédier à cette contrainte physique, nous avons abaissé la vitesse de balayage à  $10^{-4}$  m/s afin d'augmenter la densité d'énergie du faisceau laser.

Le préchauffage de la poudre, tamisée à 25  $\mu$ m et légèrement compactée, est assuré par conduction à partir d'une plaque chauffante vers le lit de poudre d'un mm d'épaisseur. Toutefois, la faible conduction thermique de ce matériau est un vrai handicap pour le préchauffage ; en effet, la poudre nécessite un temps de mise en équilibre avec la température de la plaque d'au moins 1 h.

Nous avons mesuré la température de la poudre préchauffée par un pyromètre à deux couleurs (Willamson, Pro 81–15C). Il mesure la température moyenne d'une surface de 10 mm<sup>2</sup> à partir du rayonnement, indépendamment de l'émissivité du matériau. Malheureusement, lors du balayage laser, ce pyromètre est très mal adapté à la focalisation sur une petite surface de la taille du faisceau (Ø250 µm) et nous avons dû utiliser un autre pyromètre de type monochromatique infrarouge (OPTRIS–LS ; 8–14 µm ; -35 – 900°C).

Dans le cas d'un pyromètre optique monochromatique, il est nécessaire de connaître la valeur de l'émissivité du matériau. Ce paramètre, pour la phase icosaédrique et la phase β de l'alliage métallique complexe AlCuFe est de 0,45 pour une température voisine de 820° [Pig 1998] [Bon 2005]. En fonction de cette valeur d'émissivité, nous avons mesuré l'évolution de la température à l'aide du pyromètre optique. Ainsi, nous avons pu identifier l'apport thermique du laser à la surface de la poudre en fonction de la température de préchauffage (Figure III.13).



**Figure III. 13 : Évolution de la température de la poudre lors de passage du faisceau laser en fonction de la température de préchauffage. Les valeurs moyennes sont calculées à partir de dix mesures chacune.**

En se plaçant dans les conditions extrêmes de notre laser (190 mW, 10<sup>-4</sup> m/s), son impact thermique sur la poudre est estimé à une valeur comprise entre 150°C et 250°C en fonction de la température de préchauffage. Le passage du faisceau laser porte la poudre à une température estimée de 880 ± 60°C, pour un préchauffage à 620°C. Donc nous pouvons espérer la réussite du frittage malgré cet écart entre les températures mesurées à distance de la poudre au moment de passage du laser.

Nous avons mesuré par la même technique l'apport thermique du laser apporté à un lit de poudre d'aluminium de même granulométrie en utilisant une valeur d'émissivité de 0,07 [Hau 1988]. Sans préchauffage au moment du passage du faisceau laser le pyromètre optique affiche une température moyenne (sur 10 mesures) de 50°C. Puisque nous avons mesuré le triple de cette valeur pour les

poudres quasicristallines, nous pouvons confirmer encore une fois l'effet négatif de la réflexion optique sur la faisabilité de ce frittage direct métal par laser UV.

### III.3.4. Caractérisation de la poudre après le passage du laser

Après avoir évalué l'impact thermique du laser sur le lit de poudre, nous l'avons préchauffé à la température maximale, 620°C. Une fois cette température atteinte, nous avons tracé une surface de 1 cm<sup>2</sup> avec les paramètres donnés précédemment (figure III.14). Cet essai de frittage est succédé par un refroidissement à l'air ambiant.



**Figure III. 14 : Une monocouche de 1 cm<sup>2</sup> réalisée par stéréolithographie à partir de la poudre AlCuFeB tamisée à 25 µm et préchauffé à 620°C.**

Il est bien évident que l'apparence de cette couche fait penser à l'oxydation puisque nous travaillons sous l'air ambiant, tandis que l'apparition des quelques zones brillantes fait penser à la fusion locale de la matière puisque nous nous approchons de la température de changement de phase. Afin de bien inspecter ces deux phénomènes, nous avons procédé à l'investigation microscopique par MEB et à l'identification des phases en présence par la diffraction des rayons X.

Les images de MEB (Quanta 600 FEG) à la même échelle prouvent la formation de quelques pontages entre les particules sphériques (Figure III.15). Malgré l'éventuelle présence des couches d'oxydes cumulées au cours du cycle de frittage, les clichés des poudres montrent une consolidation partielle des poudres AlCuFeB (Brutes d'atomisation tamisées à 25 µm). En effet, l'énergie apportée par le faisceau laser à la surface des poudres préchauffées génère une température proche de celle de changement de phase. Donc il est probable que nous ayons commencé un frittage de la poudre AlCuFeB malgré une inhomogénéité de la surface après le passage du faisceau laser UV.

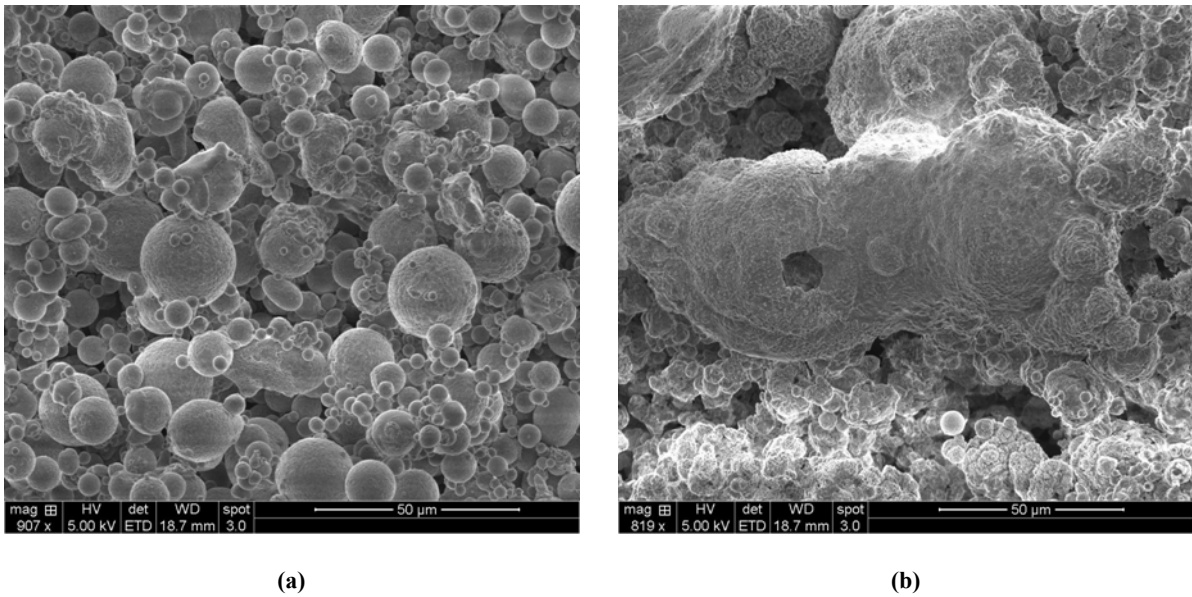


Figure III. 15 : Image MEB de la poudre préchauffée à 620°C a) avant et b) après le passage du faisceau laser.

Afin d'identifier les phases formées après le passage du faisceau laser, nous avons effectué des analyses à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X (Bruker, D8 Advance) avec un angle d'incidence de 4° et en se plaçant à la longueur d'onde monochromatique  $\lambda_{\text{CoK}\alpha}$  égale à 1,7889 Å. La figure III.16 présente trois diffractogrammes superposés : celui de la poudre brute d'atomisation, de la poudre préchauffée à 620°C et de la poudre après le passage du laser.

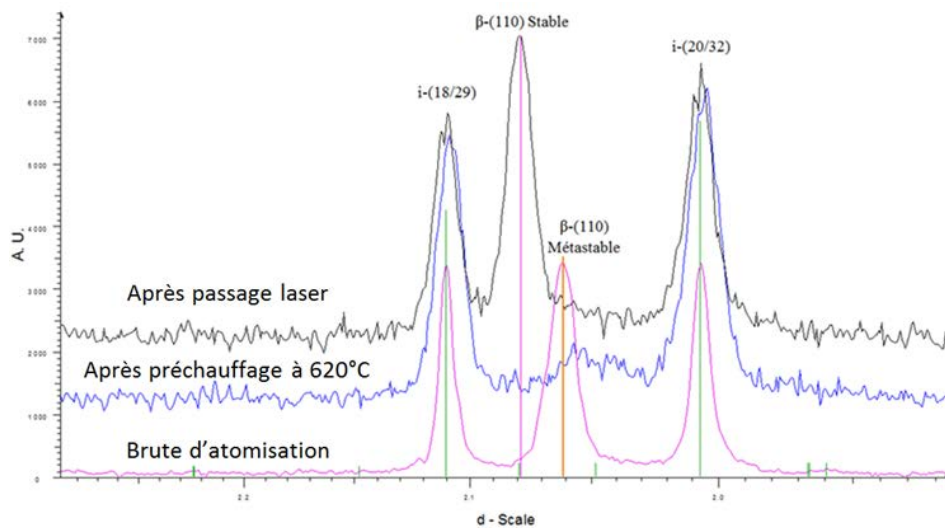


Figure III. 16 : Diffractogramme de la poudre avant et après passage du laser par rapport à la poudre brute d'atomisation.



Les pics de la poudre brute d'atomisation témoignent de la présence de la phase icosaédrique  $i$ -AlCuFeB, (isostructurale à  $i$ -AlCuFe), et la présence d'une phase  $\beta$  métastable (isostructurale à  $\beta$ -Al(CuFe)) [Cah 1986]. Après le préchauffage à 620°C, cette phase métastable a disparu contrairement à la phase icosaédrique qui persiste. Ceci s'explique par la transformation de la phase cubique  $\beta$  en phase icosaédrique sous l'effet de la température (Figure III.2).

Après le passage du faisceau laser, nous pouvons constater la réapparition de la phase cubique  $\beta$ . Cependant le pic de cette phase est décalé, son paramètre de maille évolue de 2,915 nm à 2,939 nm. L'apparition de cette phase résulte de la diffusion chimique de l'aluminium en surface due à une importante déplétion de cet élément dans le volume des particules. Cette diffusion est générée par l'augmentation de la température. En conséquence, l'aluminium est consommé à la surface en formant de l'alumine. Ainsi, l'appauvrissement en aluminium dans les poudres entraîne un décalage dans le diagramme de phase vers une composition plus pauvre en aluminium jusqu'à atteindre le domaine de composition de la phase cubique  $\beta$  (Figure III.17) [Ken 2006].

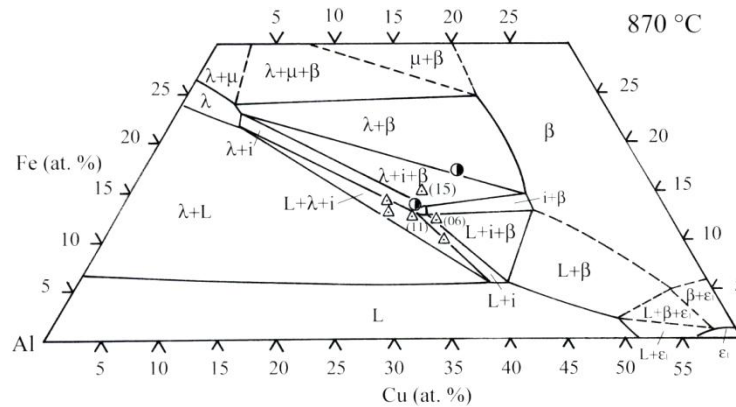


Figure III. 17 : Coupe isotherme du diagramme de phase AlCuFe à 870°C (adaptée de [Tre 2003]).

La couche d'alumine formée à la surface des poudres est amorphe, non détectable par diffraction des rayons X, ce qui a été démontré par plusieurs auteurs [Sor 1997] [Bon 2003] [Wei 2005]. Cependant, le grand pic de la phase cubique  $\beta$  témoigne de l'importance de l'oxydation intensifiée par le balayage laser, sachant que la température de la poudre au moment de passage du faisceau laser est estimée à  $880 \pm 60^\circ\text{C}$ .

Les études des cinétiques d'oxydations des quasicristaux ont montré que cette phase  $\beta$  augmente au cours de temps jusqu'à la disparition complète de la phase icosaédrique [Sor 1997] [Bon 2003] [Ken 2006]. Dans le but de diminuer l'oxydation, nous devons travailler sous atmosphère inerte et augmenter la vitesse de balayage laser, donc augmenter la puissance laser, ce qui permettrait également de minimiser le temps de fabrication dans le cas où nous envisageons une fabrication additive.

### III.4. Conclusion

Des poudres quasicritallines d'une composition atomique nominale  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$  ont été analysées afin de prévoir un frittage direct laser UV. Les phases en présence et les propriétés optiques en réflexion ont été étudiées. La faible réflectivité optique de ce matériau dans le domaine UV-Visible a été exploitée afin d'effectuer une tentative de frittage direct laser.

Après avoir identifié la température de changement de phase de ce matériau, nous avons préchauffé un lit de poudre à  $620^\circ\text{C}$ . La bonne absorbance dans le domaine UV de ces CMA a permis au laser de fournir à la poudre une température additionnelle estimée entre  $150$  et  $250^\circ\text{C}$  par rapport à la température initiale du préchauffage. Les observations en MEB montre la naissance de pontages entre les particules sphériques, ce qui témoigne d'un début de frittage.

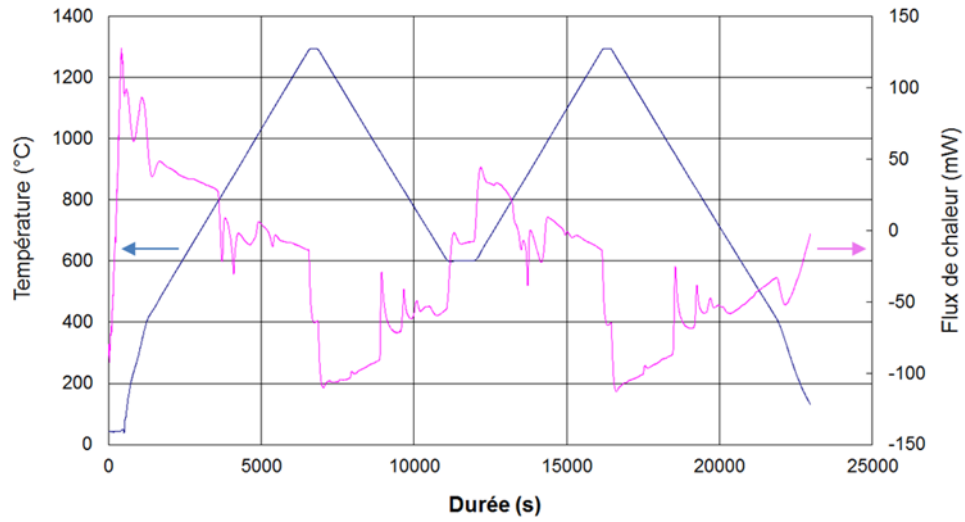
La poudre CMA utilisée dans cette étude est composée par une phase icosaédrique et une phase cubique métastable. Cette phase métastable a disparu au préchauffage. Cependant, elle est réapparue au moment du passage du faisceau laser en raison de l'augmentation de température et de l'oxydation associée. Cette transformation est expliquée par l'appauvrissement en aluminium dans l'alliage consommé par la formation d'alumine en surface, ce qui correspond sur le diagramme de phases Al-Cu-Fe à un déplacement vers la partie pauvre de cet élément.

## Bibliographie du chapitre III

- [Bra 1939] A. J. Bradley et H. J. Goldschmidt, *J. Inst. Met.* 65 : 403–418, 1939.
- [Bru 2000] P. Bruneta, L. M. Zhanga, D. J. Sordeletc, M. Besserc, J. M. Dubois, Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples, *Mat. Sci.Eng.* 294–296 : 74–78, 2000.
- [Bon 2003] G. Bonhomme, Oxydation des quasicristaux pour applications industrielles, thèse INPL soutenue le 25/09/2003.
- [Bri 2004] V. Brien, V. Khare, F. Herbst, P. Weisbecker, J.–B. Ledeuil, M.–C. de Weerd, J.–M. Dubois, Influence of boron content on the microstructure of sintered  $\text{Al}_{62.5-x}\text{Cu}_{25.3}\text{Fe}_{12.2}\text{B}_x$  alloys, ( $x=0, 3, 5$ ), *Journal of Materials Research*, 19 : 2974–2980, 2004.
- [Bon 2005] N. Bonasso, C. Petitot, D. Rouxel, P. Pigeat, In situ control of AlCuFe thin film crystallization using optical pyrometry, *Thin Solid Films*, 485 : 8–15, 2005.
- [Bri 2006] V. Brien, A. Dauscher, F. Machizaud, Optical reflectivity as a simple diagnostic method for testing structural quality of icosahedral quasicrystals, *Journal of applied physics* 100 : 043503, 2006.
- [Cah 1986] J. W. Cahn, D. Shechtman, and D. Gratias, Indexing of Icosahedral Quasiperiodic Crystals, *Journal of Materials Research* 1 : 13, 1986.
- [Dub 1993] J.M. Dubois, *The Applied Physics of Quasicrystals*, *Physica Scripta*, T49A, pp. 17–23, 1993.
- [Dub 1996] J. M. Dubois, P. Archambault, L. Bresson, P. Cathonnet, Brevet No. 9 602 224, 1996.
- [Dub 1997] J.M. Dubois, P. Archambault, L. Bresson, P. Cathonnet, Procédé de préparation d'alliages quasicristallins AlCuFeB, les alliages obtenus et leurs applications, French Patent N° 9–602 224, 1997.
- [Dub 2000] J. M. Dubois, New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, *Materials Science and engineering* 294–296 : 4–9, 2000.
- [Dem 2001] V. Demange, Sélection, élaboration et caractérisation d'alliages et de couches minces approximants Al–Cr–Fe, thèse INPL soutenue le 25/09/2001.
- [Dem 2002] V. Demange, A. Milandri, M.C. de Weerd, F. Machizaud, G. Jeandel, and J.M. Dubois, Optical conductivity of Al–Cr–Fe approximant compounds, *Physical review B*, 65 : 144205, 2002.
- [Hau 1988] M.J. Haugh, Radiation thermometry in the aluminum industry, in: D.P. DeWitt, G.D. Nutter (Eds.), *Theory and Practice of Radiation Thermometry*, John Wiley, New York, NY, 1988.
- [Hom 1991] C. C. Homes, T. Timusk, and X. Wu, Optical Conductivity of the Stable Icosahedral Quasicrystal  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ , *Physical Review Letters* 67 : 2649–2651, 1991.
- [Hol 1997] D. Holland–Moritz, J. Schroers, B. Grushko, D.M. Herlach, K. Urban, Dependence of phase selection and microstructure of quasicrystal–forming Al–Cu–Fe alloys on the processing and solidification conditions, *Materials Science and Engineering A* 226–228 : 976–980, 1997.
- [Hut 2004] Elina Huttunen–Saarivirta, Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys, *Journal of alloys and compounds* 363 : 150–174, 2004.
- [Kan 1992] S. S. Kang and J. M. Dubois, Compression testing of quasicrystalline materials, *Phil. Mag. A* 66 : 151–163, 1992.
- [Kös 1993] Köster U, Liu W, Liebertz H, Michel M. Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al–Cu–Fe alloys. *J Non–Cryst Solids* 153 : 446–52, 1993.

- [Ken 2006] S. Kenzari, *Élaboration et caractérisation de nano-composites métal-intermétalliques complexes*, thèse soutenue à l'INPL 04/12/2006.
- [Lin 2000] I. Lindseth, A. Bardal, R. Spooren, *Reflectance measurements of aluminum surfaces using integrating spheres, optics and lasers in Engineering* 32 : 419–435, 2000.
- [Li 2008] L. Li, Q. Bi, J. Yang, L. Fu, L. Wang, S. Wang and W. Liu, *Large-scale synthesis of Al–Cu–Fe submicron quasicrystals*, *Scripta Materialia*, 59 : 587–590, 2008.
- [Pig 1998] P. Pigeat, M. Gil–Gavatz, D. Claudel, D. Rouxel, Jm Dubois, B. Weber, *Emissivity and oxidation of icosahedral AlCuFe*, *Aperiodic 97 World Scientific Singapore* 789–793, 1998.
- [Qui 1996] M. Quiquandony, A. Quivy, J. Devaudy, F. Faudoty, S. Lefebvrez, *Quasicrystal, approximant structures in the Al–Cu–Fe system*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8 : 2487–2512, 1996.
- [Sâa 1995] N. Sâadi, F. Faudot, D. Gratias, B. Legendre, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, eds. C. Janot, R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 656, 1995.
- [Sor 1997] D. J. Sordelet, L. A. Gunderman, M. F. Besser, *New Horizons in Quasicrystals: Research and applications*, eds A. I. Goldman, D. J. Sordelet, P. A. Thiel et J. M. Dubois, World Scientific, Singapore, pp. 296, 1997.
- [Smi 1998] D. Y. Smith, E. Shiles, M. Inokuti, *the optical properties of metallic aluminium*. In Palik ED, editor. *Handbook of optical constants of solids*. San Diego: Academic Press, 1998.
- [Suá 2011] M.A. Suárez, R. Esquivel, J. Alcántara, H. Dorantes, J.F. Chávez, *Effect of chemical composition on the microstructure and hardness of Al–Cu–Fe alloy*, *materials characterization* 62 : 917–923, 2011.
- [Shimadzu] <http://www.ssi.shimadzu.com>
- [Tsa 1987a] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Preparation of a new Al–Cu–Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification*, *Journal of Materials Science Letters* 6 : 1403–1405, 1987.
- [Tsa 1987b] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *A Stable Quasicrystal in Al–Cu–Fe System*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 : L1505–L1507, 1987.
- [Tsa 1988] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *New quasicrystals in Al<sub>85</sub>Cu<sub>20</sub>M<sub>5</sub> (M = Cr, Mn or Fe) systems prepared by rapid solidification*, *Journal of Materials Science Letters* 7 : 322–326, 1988.
- [Tre 2003] Hans–Rainer Trebin, *Quasicrystals : Structure and physical properties*, Wiley–VCH, pp. 26–62, 2003.
- [Tom 2006] I.A. Tomilin, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, *Enthalpy of formation of quasicrystalline phase and ternary solid solutions in the Al–Fe–Cu system*, *Rare Metals* 25 : 608–614, 2006.
- [Upa 2002] G.S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, 2002, Cambridge International Science Publishing, pp. 4–30, 2002.
- [Woo 1972] F. Wooten, *Optical properties of solids*. Academic Press. New York, 49, 1972.
- [Wan 1995] R. Wangt, X. Yangt, H. Takahashif and S. Ohnukif, *Phase transformation induced by irradiating an Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> icosahedral quasicrystal*, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 : 2105–2114, 1995.
- [Wer 1996] H. Werheit, R. Schmechel, K. Kimura, R. Tamura and T. Lundström, *On the electronic properties of icosahedral quasicrystals*, *Solide state communications*, 97 : 103–107, 1996.
- [Wei 2005] P. Weisbecker, G. Bott, J. M. Dubois, *J. Non–Cryst. Sol.* 351 : 1630, 2005.

### Annexe du chapitre III



Annexe III. 1 : Diagramme d'ATD des poudres atomisées de composition nominale  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ .



## **Chapitre IV : Formulation d'une résine chargée en particules CMA pour la stéréolithographie**





## **IV.1. Introduction**

Nous avons vu au chapitre II que des particules CMA de type AlCuFeB peuvent être utilisées comme particules de renfort dans des composites à matrice polymère. Dans ce chapitre, nous résumons une étude visant à la mise au point d'une résine chargée CMA pour la fabrication d'un composite par stéréolithographie. La taille et le pourcentage volumique de particules en suspension dans la résine photopolymérisable déterminent la profondeur de pénétration du faisceau laser ainsi que la stabilité du mélange. Le mode opératoire d'élaboration de la suspension a fait l'objet d'une attention particulière.

Après avoir défini les résines utilisées pour cette étude, nous avons vérifié la bonne mouillabilité des poudres CMA par ces résines ce qui est un préalable pour réussir un bon mélange. Ensuite, nous avons évalué la réflectivité optique et la réactivité de la résine face au faisceau laser UV.

## **IV.2. Résines commerciales de stéréolithographie**

### **IV.2.1. Résine Si40**

Il était naturel de privilégier l'utilisation d'une résine commerciale et focaliser notre recherche sur la faisabilité d'un composite chargé par des particules en alliages métalliques complexes. Parmi les résines disponibles sur le marché, nous avons sélectionné une résine époxy commercialisée par 3D Systems sous le nom de Accura Si40 [Man 2007] [3D Systems]. Les critères d'une "bonne" résine de stéréolithographie concernent principalement une grande réactivité pour augmenter la vitesse de polymérisation et une faible viscosité pour améliorer l'étalement des couches.

Comme toutes les résines photosensibles dédiées à la fabrication par stéréolithographie, cette résine est constituée par des monomères/oligomères, des diluants et des amorceurs photoniques. Plus précisément, elle est constituée principalement de monomères époxy cycloaliphatiques, d'époxy-oligomères aliphatiques, de composés de monomères acrylates, de photoamorceurs et de diluants réactifs (Tableau IV.1). Cette résine est caractérisée par une densité de  $1,1 \text{ g/cm}^3$  et d'une viscosité à  $30^\circ\text{C}$  égale à 485 cps (0,485 Pa.s).

**Tableau IV. 1 : Composition chimique de la résine Si 40 [3D Systems].**

| Composition chimique           | Concentration (% massique) |
|--------------------------------|----------------------------|
| Résine époxy cycloaliphatiques | 30 – 60                    |
| Epoxy-oligomères aliphatiques  | 5 – 20                     |
| Polyétherole                   | 0 – 30                     |
| Polyesterole                   | 0 – 30                     |
| Polyol Aliphatique             | 1 – 10                     |
| Polyacrylate                   | 1 – 30                     |
| Diacrylate                     | 0 – 15                     |
| Acrylate                       | 0 – 15                     |
| Photoamorceur                  | 0,1 – 10                   |
| Carbonate d'Alkyle             | 0,1 – 10                   |
| Stabilisateur                  | 0 – 10                     |
| Autre                          | 0,1 – 10                   |

### IV.2.2. Résine chargée Bluestone

Plusieurs résines chargées par des nanoparticules céramiques ou de silice colloïdale ont été développées à l'échelle industrielle. Parmi ces résines chargées, nous trouvons sur le marché la résine Bluestone de 3D systems et NanoTool de DSM Somos.

Afin d'avoir une base de référence pour la fabrication par stéréolithographie et la caractérisation mécanique des pièces, nous avons sélectionné la résine Bluestone. Elle est constituée principalement de monomères / oligomères, de diluants, de charges inertes, de particules nanométriques de silice et d'amorceurs photonique et thermiques (Tableau IV.2). Cette résine est caractérisée par une densité de  $1.78 \text{ g/cm}^3$  et d'une viscosité à  $30^\circ\text{C}$  égale à  $1200 - 1400 \text{ cps}$  ( $1,2 - 1,4 \text{ Pa.s}$ ).

**Tableau IV. 2 : Composition chimique d'une résine chargée Bluestone [3D Systems].**

| Composition chimique          | Concentration (% massique) |
|-------------------------------|----------------------------|
| Charge inerte                 | 40 – 70                    |
| Résine époxy cycloaliphatique | 10 – 30                    |
| Silice amorphe                | 10 – 30                    |
| Diacrilate d'hexaméthylène    | 1 – 10                     |
| Polyol                        | 1 – 10                     |
| Carbonate de propylène        | 1 – 5                      |
| Autre                         | 1 – 5                      |

### IV.3. Propriétés du mouillage des CMA par la résine époxy

La formulation d'une résine chargée pour la fabrication par stéréolithographie nécessite un mouillage optimal du renfort : les poudres métalliques doivent être mouillables par la résine sélectionnée. La tendance au mouillage est déterminée par l'équilibre entre les forces de cohésion au sein du liquide et les forces d'adhésion qui opèrent entre le solide et les autres phases. Afin d'évaluer cette propriété du composé quasicristallin AlCuFeB, nous avons utilisé la méthode de la goutte posée.

#### IV.3.1. Mouillage et angle de contact

La méthode de la goutte posée consiste à déposer une microgoutte de liquide sur une surface solide plane, propre et lisse. Cette goutte adopte une configuration particulière qui reflète les interactions qui se produisent entre le solide et le liquide. La forme adoptée par la goutte à l'équilibre correspond à l'énergie minimale du système. L'angle de raccordement entre la surface du solide et la tangente à la surface du liquide est appelé angle de contact  $\theta$  (Figure IV.1). Cet angle  $\theta$  est lié à l'énergie de surface apparente du solide suivant l'équation de Young [Goo 1992] :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Où  $\gamma_{SV}$  est l'énergie libre de surface du solide exprimée couramment en  $\text{mJ.m}^{-2}$  ;  $\gamma_{SL}$  est l'énergie d'interface solide / liquide ;  $\gamma_{LV}$  est l'énergie libre du liquide.

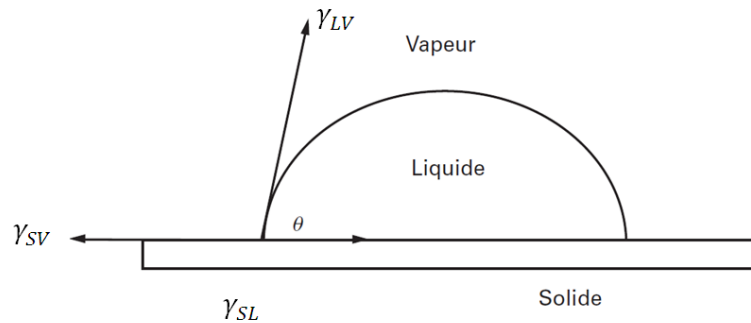


Figure IV. 1 : Schéma d'une goutte de liquide déposée sur un solide et formant un angle de contact  $\theta$ .

L'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide,  $W_{SL}$  ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ) est définie par les deux relations suivantes :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2)$$

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) + (\gamma_S - \gamma_{SV}) \quad (3)$$

où  $\gamma_S$  est l'énergie libre de surface du solide.

Il existe une relation de proportionnalité entre l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide et le cosinus de l'angle de contact. Ainsi, l'angle de contact peut déjà à lui seul donner une indication sur le mouillage du substrat solide par le liquide : si cet angle est inférieur à  $90^\circ$  le liquide mouille bien ce substrat solide [Goo 1992] [Geo 2000] [Sal 2009].

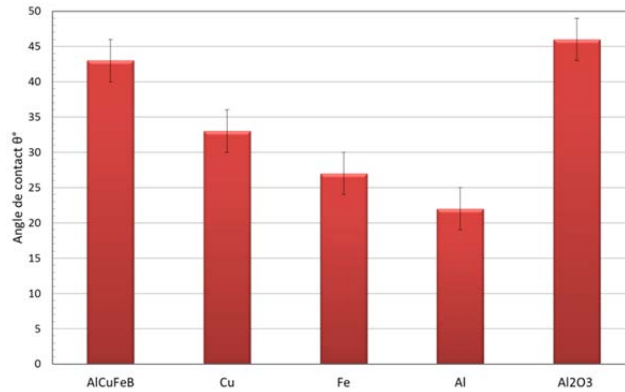
### IV.3.2. Mesure de l'angle de contact

Les mesures sont réalisées pour trois substrats massifs (aluminium, fer et chrome) et deux échantillons frittés (alumine et un quasicristal de composition  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ ). La surface de chaque substrat analysé est polie à l'eau avec du papier abrasif SiC, en partant du grade le plus grossier jusqu'au grade 4000. Chaque échantillon de matériau a été nettoyé dans un bac à ultrasons, rincé au méthanol et séché. Par la suite, ils ont été stockés à l'abri de la poussière dans une boîte fermée afin d'homogénéiser leur température à celle de la salle de manipulation. Les échantillons ont toujours été manipulés avec une pince métallique pour éviter toute contamination.

Afin de s'approcher des conditions expérimentales du procédé de stéréolithographie, le liquide sélectionné pour la caractérisation est une résine époxy commerciale Si40. L'expérience consiste à déposer une goutte de ce liquide sur l'échantillon à l'aide d'une seringue à l'air ambiant. La taille de la goutte a été fixée à  $1 \mu\text{l}$ , en supposant qu'à l'extrémité de l'aiguille la goutte est sphérique. Une fois la goutte posée sur la surface de l'échantillon, nous avons enregistré à l'aide d'une caméra une séquence d'images. Les mesures ont été effectuées sur un appareillage de marque Digidrop. Un logiciel de traitement d'image permet de fournir une série de valeurs de l'angle de contact et leur évolution au cours de temps. Les valeurs retenues par ces expériences sont les premières valeurs stables. L'incertitude sur ces valeurs est la moyenne des écarts-types de l'ensemble des mesures, soit  $\delta\theta = \pm 3^\circ$ .

### IV.3.3. Résultats et discussion

La figure IV.2 représente l'angle de contact de la résine époxy sur chacun des matériaux à une température qui varie entre 20 et  $21^\circ\text{C}$ . Ces valeurs représentent la moyenne sur six mesures effectuées dans les mêmes conditions. Pour tous les matériaux, nous avons constaté que les valeurs de l'angle de contact sont largement inférieures à  $90^\circ$ . Donc dans tous les cas, la résine époxy mouille correctement le substrat.



**Figure IV. 2 : Angle de contact d'une goutte de résine époxy (Si40) déposée sur les surfaces des échantillons.**

Les métaux et leurs alliages ont en général une énergie de surface de l'ordre de quelques  $0,1 \text{ J.m}^{-2}$  à quelques  $\text{J.m}^{-2}$  de même pour l'alumine [Hal 1997] [Vit 1998]. Les résines époxy ont quant à elles une énergie de surface de l'ordre de quelques  $10^{-2} \text{ J.m}^{-2}$  [Occ 1991], soit beaucoup plus faible que les métaux. Il n'est donc pas surprenant d'après l'équation de Young d'obtenir ces valeurs de  $\theta$  inférieures à  $90^\circ$ .

L'angle de contact du quasicristal AlCuFeB est de  $43^\circ$ . La bibliographie confirme cette valeur [Ken 2012]. Elle est presque deux fois plus importante que l'angle de contact mesuré sur la surface de l'aluminium, l'élément de base de cet alliage. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que l'énergie de surface du quasicristal soit plus faible que celle de l'aluminium cristallin.

Puisque l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ , nous pouvons envisager un mélange résine époxy-poudres quasicristallines. Néanmoins le mouillage n'est pas optimal et nous pouvons nous attendre à des problèmes d'étalement des couches du mélange lors de la fabrication par stéréolithographie.

#### **IV.4. Élaboration de la suspension**

Afin de déterminer la composition optimale d'une résine chargée, nous avons préparé plusieurs échantillons avec des taux de charges et tailles de particules différents. Les taux de charges varient de 20, 30 et 40 % volumique en poudres CMA d'une granulométrie inférieure à  $25 \mu\text{m}$  et une deuxième comprise entre 10 et  $45 \mu\text{m}$ .

Le mélange est préparé dans une jarre animée par un mouvement de rotation planétaire (type Fritsh Pulverisette) de 100 tr/min pendant 40 min. Les billes en céramique assurent le malaxage de la poudre avec la résine. La quantité préparée dans chaque jarre est de 200 g. Un échauffement pendant le malaxage pourrait provoquer le déclenchement de la polymérisation. Une faible vitesse de rotation ainsi qu'une faible quantité de résine chargée diminue ce risque.

## IV.5. Caractérisation optique de la résine chargée

Les propriétés optiques de la résine chargée par des particules CMA ont été étudiées. Nous avons également préparé un mélange de résine époxy Si40 chargée avec 20 % volumique de particules d'aluminium (99,5%, Alfa Aesar) tamisée à 25  $\mu\text{m}$ . Ce choix de 20 % volumique sera justifié par la suite en considérant la profondeur de polymérisation.

La méthode opératoire a été présentée précédemment (cf. §III.2.2.3). Le spectromètre équipé par une sphère intégratrice permet de mesurer la réflectivité des différents échantillons par rapport à la référence du sulfate de baryum.

Nous avons mesuré la réflectivité pour deux résines chargées (Bluestone et résine Si40 chargée de 20 % vol. de poudres  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$  (25  $\mu\text{m}$ )) et la résine époxy Si40 de base sans charge.

Des essais complémentaires de caractérisation optique ont été effectués dans le but de quantifier la transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre UV–Visible Lambda EZ210 (cf. Annexe IV.1). Nous avons mesuré des transmittances nulles, dans l'UV et le visible, pour les trois échantillons ainsi que pour de la résine époxy Si40 chargée en poudre d'aluminium. Nous pouvons donc affirmer que la quantité de lumière émise dans le spectre du visible ou de l'UV par le spectrophotomètre est absorbée ou réfléchi par l'échantillon.

La figure IV.3 montre les spectres en réflectivité mesurés dans le domaine UV–Visible (250–450 nm). À la longueur d'onde d'émission du laser à 355 nm, les réflectivités de la résine époxy Si40 et de la Bluestone sont négligeables, tandis que la réflectivité de la résine Si40 chargée par des particules quasicristallines à base d'aluminium ne dépasse pas 5 %. Celle de la résine Si40 chargée par des particules d'aluminium est trois fois plus importante et atteint 15 %.

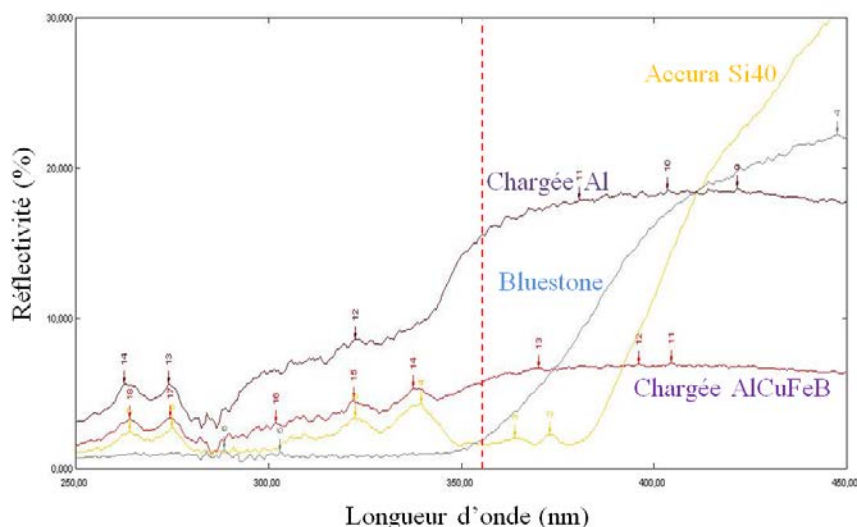


Figure IV. 3 : Spectre de réflectivité de résines par rapport à la référence  $\text{BaSO}_4$ , la ligne pointillée indique la longueur d'onde du laser utilisé.

La résine commerciale Si40 ainsi que la résine Bluestone contiennent des amorceurs photochimiques qui piègent la lumière dans le domaine UV afin de déclencher la polymérisation. Ces amorceurs sont souvent des composés organiques à base d'époxy cycloaliphatique qui absorbent à la longueur d'onde spécifique du laser. Ceci permet d'expliquer les très faibles valeurs de réflectivité puisque la lumière est absorbée préférentiellement par l'amorceur. De plus, dans le cas de la Bluestone, la faible taille des nanoparticules de silice favorise la pénétration de la lumière malgré l'interaction avec les particules sous forme de diffusion.

Pour un taux volumique de 20 % de particules CMA de structure quasicristalline et de granulométrie inférieure à 25  $\mu\text{m}$ , la réflectivité n'est que légèrement augmentée pour atteindre 5 % à 355 nm, ce qui est favorable pour la fabrication par stéréolithographie.

Les propriétés optiques des poudres AlCuFeB (faible réflectivité en UV) sont donc favorables à l'utilisation de ce matériau comme renfort dans des résines de stéréolithographie. Il reste néanmoins à vérifier que la réactivité de la suspension d'un point de vue photochimique est suffisante pour obtenir la réaction de photopolymérisation.

## IV.6. Réactivité de la résine chargée

La fabrication additive par stéréolithographie exige une bonne réactivité de la résine photopolymérisable à l'exposition UV. En effet, chaque couche est constituée d'un ensemble de vecteurs dont l'épaisseur et la largeur sont deux paramètres fondamentaux de ce procédé. En conséquence, une épaisseur de polymérisation faible par rapport à l'épaisseur d'une couche déposée conduit inévitablement à un risque de délamination des couches et une inhomogénéité. De plus, la largeur de polymérisation définit la résolution latérale du procédé.

### IV.6.1. Intensité d'irradiation

Le laser utilisé est de type UV Nd:YAG triplé d'une longueur d'onde de 355 nm. Ce faisceau est considéré comme gaussien [Van 1986]. La densité de flux lumineux  $DP$  à la surface du milieu réactionnel est définie par la relation suivante :

$$DP = \frac{P_0}{\pi\omega_0^2} \quad (4)$$

Où  $P_0$  est la puissance incidente [W] du laser et  $\omega_0$  est le rayon au plan focal [cm]. Le diamètre du faisceau au plan focal a été évalué expérimentalement à une valeur proche de 250  $\mu\text{m}$ .

En stéréolithographie, le faisceau est piloté par des miroirs galvanométriques afin de balayer rapidement toute la surface de fabrication. Soit  $v_s$  la vitesse de balayage en  $\text{cm.s}^{-1}$  ; le temps  $t_i$  correspondant au passage du faisceau est donc :

$$t_i = \frac{2\omega_0}{v_s} \quad (5)$$

La densité d'énergie d'irradiation  $DE$  [ $\text{J.cm}^{-2}$ ] est donnée par la relation [And 1994]:

$$DE = DP \cdot t_i = \frac{2P_0}{\pi v_s \omega_0} \quad (6)$$

Dans une résine chargée, la totalité de l'énergie lumineuse apportée par le faisceau laser ne pourra pas servir à la polymérisation. En effet, les poudres quasicristallines peuvent être considérées comme des milieux optiquement absorbants tandis que les particules d'aluminium peuvent être considérées comme des milieux optiquement réfléchissants. Pour de faibles taux de charge, la loi de Beer–Lambert peut s'appliquer au parcours du faisceau laser [And 1994]. La densité de flux lumineux transmis  $F_t(r,x)$  va donc décroître en fonction du trajet optique  $x$  [cm] du faisceau dans la suspension :

$$F_t(r, x) = F_i(r) \exp(-\alpha_A c_A x) \quad (7)$$

Où  $\alpha_A$  est le coefficient d'extinction molaire du photoamorceur ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et  $c_A$  est la concentration molaire en amorceur ( $\text{mol.L}^{-1}$ ). Etant donné que le faisceau laser est gaussien,  $r$  est la distance à partir du centre, la densité de flux lumineux incident [ $\text{W.cm}^{-2}$ ] est donnée par :

$$F_i(r) = \frac{2P_0}{\pi\omega_0^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right) \quad (8)$$

L'intensité absorbée par la suspension sera représentée par  $I_a(r,x)$  [And 1992] :

$$I_a(r, x) = \left| \frac{\partial F_t}{\partial x} \right| = \alpha_A c_A \frac{2P_0}{\pi\omega_0^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right) \exp(-\alpha_A c_A x) \quad (9)$$

Nous constatons que l'intensité absorbée par la résine chargée est inversement proportionnelle à deux paramètres : la profondeur  $x$  et la distance à partir du centre du faisceau  $r$ . Par conséquent, le faisceau incident génère une polymérisation sous la forme d'une calotte sphérique, appelée voxel : volume élémentaire photopolymérisé. Ce voxel est défini par une largeur et une profondeur de polymérisation (Figure IV.4).



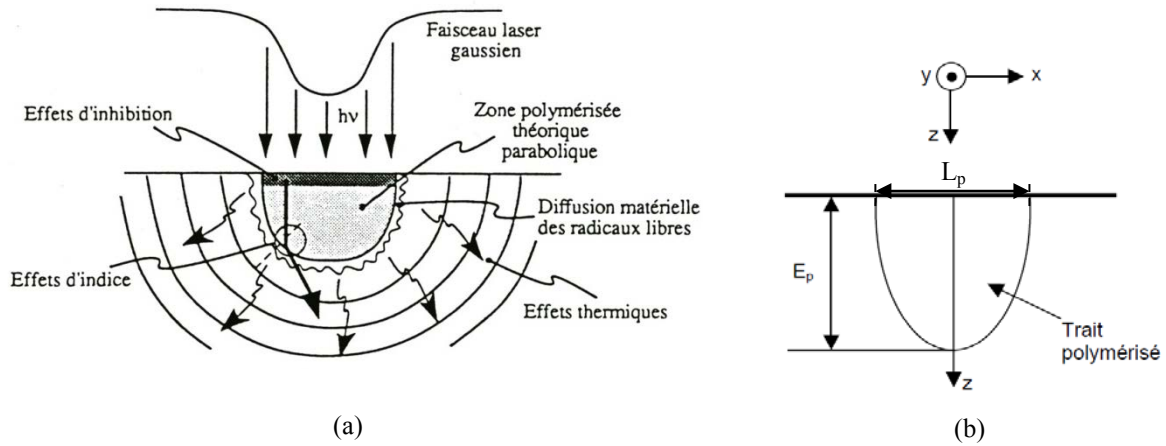


Figure IV. 4 : Réaction de polymérisation qui définit la résolution spatiale d'un voxel (a) (Adaptée de [And 1994]) ; paramètres d'un trait polymérisé (b).

## IV.6.2. Relation de la résolution spatiale en fonction de l'intensité d'irradiation

La valeur maximale de la profondeur de polymérisation se situe au centre du faisceau pour  $r = 0$  (Figure IV.4.b). À partir de l'équation (9), on peut déduire l'expression suivante de l'épaisseur de polymérisation :

$$E_p = \frac{1}{\alpha_A c_A} \cdot \ln\left(\alpha_A c_A \frac{2P_0}{\pi\omega_0^2} \frac{1}{I_a(0, E_p)}\right) \quad (10)$$

$$E_p = D_p \ln\left(\frac{DE}{DE_c}\right) \quad (11)$$

où  $DE_c$  est la densité d'énergie minimale pour commencer la polymérisation et  $D_p$  représente la profondeur de pénétration, correspondant à une atténuation de l'intensité initiale du faisceau d'un facteur  $e$ .

La largeur de polymérisation peut être représentée par une expression similaire calculée à partir d'un faisceau gaussien à la surface de réaction pour  $z = 0$  :

$$I_a(L_p, 0) = \alpha_A c_A \frac{2P_0}{\pi\omega_0^2} \exp\left(\frac{-2L_p^2}{\omega_0^2}\right) \quad (12)$$

$$L_p = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \sqrt{\ln\left(\frac{DE}{DE_c}\right)} \quad (13)$$

Il peut sembler curieux physiquement que la quantité minimale d'énergie servant à polymériser l'épaisseur ne soit pas la même que celle qui sert à polymériser la largeur. Toutefois,  $DE_c$  et  $DE_c'$  ne sont pas égaux car l'intensité absorbée n'est pas la même aux points de coordonnées  $(0, E_p)$  et  $(L_p/2, 0)$  comme le montre la figure IV.4.

Ces formulations donnent une bonne base pour l'étude des systèmes chargés [Bal 1985] [Hin 1998] [Duf 2002]. À partir de ces expressions théoriques, nous pouvons conclure qu'il faut augmenter la densité d'énergie afin d'obtenir une profondeur de polymérisation assez importante. Par conséquent, une détermination de ce paramètre est cruciale pour démontrer la faisabilité d'une pièce par stéréolithographie et par la suite définir les paramètres de fabrication et de chevauchement des couches superposées.

Afin d'étudier l'évolution de la profondeur et de la largeur de polymérisation en fonction de la densité d'énergie dans une résine époxy chargée par des particules CMA, nous avons procédé à des essais de polymérisation à l'abri de l'air. Un motif en forme de grille est tracé sur la surface d'une lame en quartz placée sur un bac rempli de résine chargée. Le faisceau laser, guidé par les miroirs galvanométriques, polymérise à travers de la lame la résine sur la face inférieure au contact du photopolymère (Figure IV.5). Le niveau inférieur de cette lame est ajusté avec le plan focal de notre faisceau laser. Nous faisons varier la densité d'énergie en variant la vitesse de balayage et en fixant les autres paramètres (équation 6). Compte-tenu des pertes, la puissance du laser est de 140 mW à la surface de polymérisation.

Après la polymérisation et le rinçage de la lame avec l'éthanol, la hauteur et la largeur de chaque ligne de la grille ont été mesurées par un profilomètre laser de type UBM. La précision de la mesure de cet instrument est de  $0,5 \mu\text{m}$  latérale ( $x, y$ ) et  $0,1 \mu\text{m}$  verticale ( $z$ ). Nous avons balayé le motif polymérisé dans les deux sens.

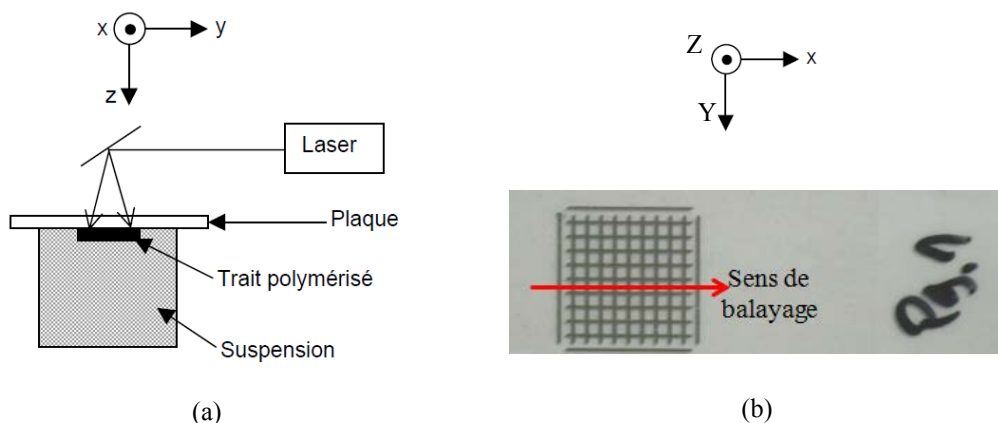


Figure IV. 5 : Schéma du procédé de polymérisation à l'abri de l'air (a) ; lame support de l'échantillon polymérisé en forme de grille (b).

### IV.6.3. Profondeur de polymérisation

L'épaisseur polymérisée de la résine Si40 chargée par des particules quasicristallines  $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$  en fonction de la densité d'énergie d'irradiation est représentée sur la figure IV.6. Cette étude a été réalisée pour différents taux de charge, 20, 30 et 40 % volumique, et deux granulométries,  $G \leq 25\mu m$  et  $10 \leq G \leq 45 \mu m$ .

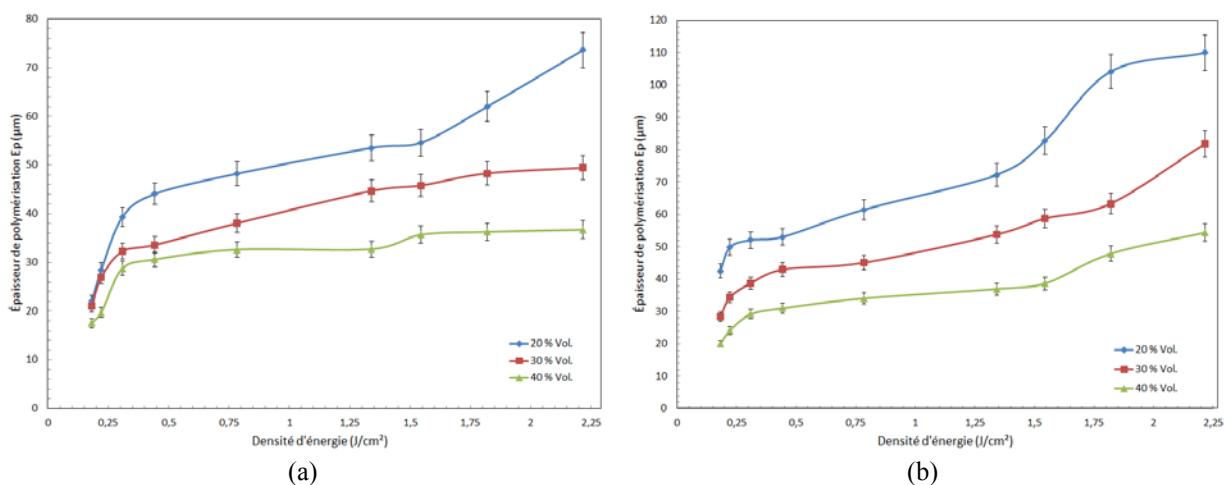


Figure IV. 6 : Épaisseur polymérisée en fonction de la densité d'énergie pour des suspensions à base de la résine Si40 chargée à 20, 30 et 40 % vol. d'une granulométrie  $G \leq 25 \mu m$  (a) et  $10 \leq G \leq 45 \mu m$  (b).

La tendance générale de ces courbes est une augmentation de l'épaisseur de polymérisation proportionnellement à la densité d'énergie, ainsi que le prévoit l'équation 11. Un premier changement de pente sur les courbes à  $0,3 J.cm^{-2}$  peut correspondre au changement de phase dû à la polymérisation. À partir d'une densité d'énergie de  $1,5 J.cm^{-2}$ , un deuxième changement de pente est constaté : cette transformation peut correspondre à une polymérisation supplémentaire due à l'échauffement local de la résine et à l'amorceur thermique. Celui-ci réagit à partir de  $80^\circ C$ .

L'insertion des particules de renfort en suspension dans une résine photosensible peut générer deux phénomènes : l'absorption et la diffusion de la lumière [Gri 1995] [Hin 1998]. L'analyse de la réflectivité de la poudre quasicristalline  $AlCuFeB$ , dominée par une phase icosaédrique, a prouvé une bonne absorbance à  $355 \mu m$  (Figure III.9). La présence de ces particules en suspension freine la pénétration de la lumière dans le mélange et l'intensité de lumière UV en créant une dispersion optique [Cha 2012]. Ceci explique notamment la décroissance de la profondeur de polymérisation quand le taux de charge augmente de 20 à 40 % (Figure IV.6). La profondeur de polymérisation est inversement proportionnelle au taux de charge. C'est pourquoi nous retiendrons par la suite un taux de charge de 20 % vol.

Concernant l'influence de la granulométrie, pour un même taux de charge volumique et pour une même densité d'énergie, les petites particules ( $D_{50} = 16,1 \mu\text{m}$ ) entraînent une épaisseur de polymérisation plus faible que les grosses ( $D_{50} = 22,6 \mu\text{m}$ ). Le diamètre du faisceau ( $250 \mu\text{m}$ ) est en moyenne 10 fois plus grand que la taille des particules et nous ne pouvons pas exclure un phénomène de diffusion de la lumière par ces particules inversement proportionnel à leurs tailles.

Un modèle empirique a été défini par Griffith qui permet d'estimer la profondeur de pénétration  $D_p$  pour un système diffusant [Gri 1997] [Hin 1998]. L'expression suivante fait intervenir plusieurs paramètres dont la fraction volumique de poudre  $\Phi$ , la taille des particules  $d$  et un facteur d'efficacité  $Q_{\text{eff}}$  :

$$D_p = \frac{2}{3} \frac{d}{Q_{\text{eff}} \Phi} \quad (14)$$

Cette expression est cohérente avec nos résultats expérimentaux : la profondeur de polymérisation est proportionnelle à la taille des particules et inversement proportionnelle à la quantité de particules en suspension. Elle peut également s'appliquer à la largeur de polymérisation.

Nous avons le choix entre deux granulométrie  $G \leq 25 \mu\text{m}$  et une profondeur de polymérisation de  $70 \mu\text{m}$  ou une plus grande  $10 \leq G \leq 45 \mu\text{m}$  et une profondeur de polymérisation de  $110 \mu\text{m}$ . Le choix définitif sera fait lors de la caractérisation par des essais complémentaires de rhéologie et sédimentation.

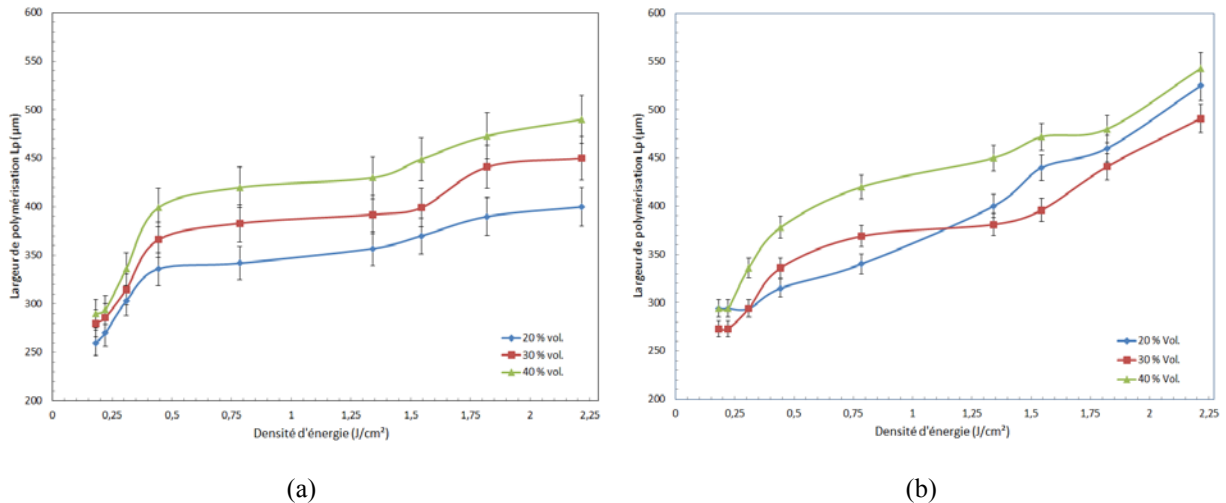
Il est intéressant de comparer la réactivité d'une résine chargée en fonction de l'élément de renfort entre les particules quasicristallines AlCuFeB et les particules cristallines d'aluminium, qui est l'élément dominant de sa composition chimique. Nous avons mesuré les épaisseurs de polymérisation pour les différents échantillons (Tableau IV.1). Pour la résine renforcée par 20 % vol. en particules AlCuFeB comparativement à la résine renforcée par des particules en aluminium, nous constatons une épaisseur deux fois moins importante ( $35$  et  $70 \mu\text{m}$  respectivement). Les particules CMA de renfort sont plus favorables à la pénétration du faisceau lumineux dans la résine chargée que les particules d'aluminium. Ceci confirme nos résultats précédents sur la faible réflectivité des CMA.

**Tableau IV. 1 : Épaisseur de polymérisation mesurée pour une densité d'énergie  $DE = 2 \text{ J.cm}^{-2}$  de la résine Si40, Bluestone, Si40 chargée (à 20 % vol.) par des particules tamisées à  $25 \mu\text{m}$  en AlCuFeB et Al (99,5 %).**

|                         | Résine Si 40   | Résine Bluestone | Résine Si 40 + Al | Résine Si40 + AlCuFeB |
|-------------------------|----------------|------------------|-------------------|-----------------------|
| $E_p$ ( $\mu\text{m}$ ) | $170 \pm 1$    | $150 \pm 1$      | $35 \pm 3$        | $70 \pm 3$            |
| Polymérisation          | Très favorable | Très favorable   | Défavorable       | Favorable             |

#### IV.6.4. Largeur de polymérisation

Après avoir mesuré l'épaisseur de polymérisation pour différents pourcentages de charge en fonction de la densité d'énergie, nous avons mesuré la largeur de polymérisation (Figure IV.7). L'intérêt du choix de ce paramètre pour la fabrication par stéréolithographie est présenté dans le chapitre suivant.



**Figure IV. 7 : Largeur polymérisée en fonction de la densité d'énergie pour des suspensions à base de la résine Si40 chargée à 20, 30 et 40 % vol. et deux granulométries :  $G \leq 25 \mu\text{m}$  (a) et  $10 < G < 45 \mu\text{m}$  (b).**

La largeur de polymérisation évolue proportionnellement à la densité d'énergie, au taux de charge et au diamètre de particules de renfort : si la quantité et/ou le diamètre des poudres en suspension augmente, la largeur de polymérisation augmente. Aussi, nous constatons que les largeurs polymérisées sont plus grandes que le diamètre du faisceau (250 μm).

Ces résultats sont en parfaite cohérence avec les résultats évoqués dans le paragraphe précédent. En effet, une partie du faisceau incident est réfléchi et/ou diffusé dans toutes les directions par les particules en suspension. En fonction du pourcentage et de la taille de ces particules, le faisceau peut être piégé en partie à la surface et favorise par la suite la polymérisation dans le plan de surface.

Nous avons effectué par la même méthode des mesures de largeur de polymérisation à  $2 \text{ J.cm}^{-2}$  pour la résine Si40 et celle chargée par 20 % vol. des poudres en aluminium cristallin tamisées à 25 μm. Pour le premier échantillon la moyenne de largeur de polymérisation est de 280 μm alors que pour le deuxième elle est de 760 μm. Ce qui confirme nos résultats sur la réflectivité optique des matériaux.

## IV.7. Conclusion

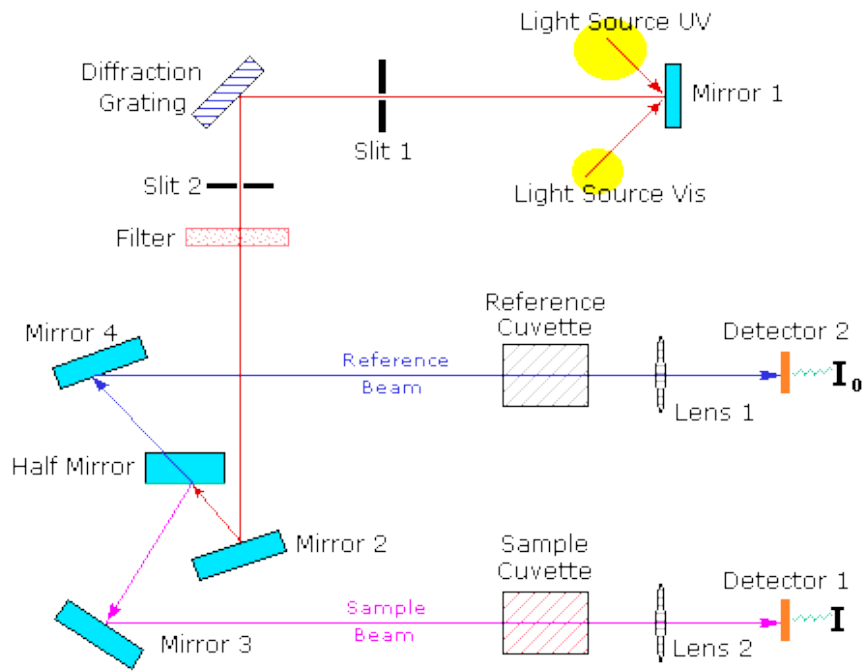
Après avoir vérifié la bonne mouillabilité des CMA par une résine époxy, nous avons procédé à la préparation du mélange composé par une résine photopolymérisable commerciale chargée par des poudres quasicristallines AlCuFeB brute d'atomisation. La réflectivité optique de cette résine chargée ne dépasse pas 5 % à la longueur d'onde du laser utilisé par la machine de stéréolithographie.

Nous avons démontré la possibilité de polymériser une couche d'au moins 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à partir d'une résine chargée par des particules AlCuFeB à  $2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ce résultat permet d'explorer la faisabilité d'un multicouche par stéréolithographie. Le choix définitif du taux de charge et de la granulométrie résulte d'un compromis pour obtenir une épaisseur de polymérisation suffisante et une stabilité de la suspension. Pour le premier paramètre nous avons choisi un pourcentage volumique de charge de 20 % alors que le choix de la granulométrie sera abordé dans la suite du manuscrit.

## Bibliographie du chapitre IV

- [And 1992] J. C. André, A.B. Vannes et R. Planche, techniques d'utilisation du photon, Eds., Electra, Dopée 85 ED, pp 169–240, 1992.
- [And 1994] J.C. André, S. Corbel, Stéréolithographie laser, Eds. Polytechnica, Paris 1994.
- [Bal 1985] D. Balland, M.L. Viriot, J. C. André, Étude comparative du profil d'absorption de cinq résines photopolymérisable, *Journal de Biomatériaux Dentaires*, 3 : 211–219, 1985.
- [Duf 2002] O. Dufaud, prototypage rapide de composites céramiques fonctionnels, thèse INPL soutenue le 2002.
- [Dub 2005] J. M. Dubois, *Useful Quasicrystals*, World Scientific, Singapore, pp. 431–448, 2005.
- [Goo 1992] R. J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *J. Adhesion Sci. Technol.* 6 : 1269–1302, 1992.
- [Gri 1995] M. L. Griffin, stereolithography of ceramics, PhD Thesis, University of Michigan, 1995.
- [Gri 1997] M. L. Griffith and J. W. Halloran, Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions *J. Appl. Phys.* 81 : 2538, 1997.
- [Geo 2000] J. M. Georges, Frottement, usure et lubrification La tribologie ou science des surfaces, Eyrolles / CNRS Editions, pp.150, 2000.
- [Gui 2001] J. Gui, J.Wang, R. Wang, D. Wang, J. Liu, F. Chen, *J. Mater. Res.* 16 : 1037–1046, 2001.
- [Hal 1997] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perotta, A. Navrotsky, Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas, *Science*, 277 : 788, 1997.
- [Hin 1998] C. Hinczewski, stéréolithographie pour la fabrication de céramiques, thèse INPL soutenue le 22/10/1998.
- [Hai 2012] In-situ investigation of the icosahedral Al–Cu–Fe phase formation in the thin films, *Journal of alloys and compounds* 534 : 47–51, 2012.
- [Ken 2012] S. Kenzari, D. Bonina, J.M. Dubois, V. Fournée, Quasicrystal–polymer composites for selective laser sintering technology, *Materials and Design*, 35 : 691–695, 2012.
- [Man 2007] S. Mansour, M. Gilbert, R. Hague, A study of the impact of short-term ageing on the mechanical properties of a stereolithography resin, *Materials Science and Engineering A* 447 : 277–284, 2007.
- [Occ 1991] E. Occhiello, M. Morra, G. Morini, F. Garbassi, D. Johnson, On oxygen plasma-treated polypropylene interfaces with air, water, and epoxy resins. II. Epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 42 : 2045–2052, 1991.
- [Sal 2009] K. Saleh, P. Guigon, Caractérisation et analyse des poudres : Propriétés comportementales des solides divisés, *technique de l'ingénieur J 2 252*, 2009.
- [Van 1986] A. B. Vannes, Lasers et industries de transformation, *Technique et Documentation Lavoisier*, France 1986.
- [Vit 1998] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kolla, The surface energy of metals, *Surface Science*, 411 : 186–202, 1998.
- [3D Systems] <http://www.3dsystems.com>

## Annexe du chapitre IV



Annexe IV. 1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible Lambda EZ210.

Ce spectrophotomètre permet de mesurer la transmittance des échantillons par rapport à une référence transparente. En effet, un faisceau monochromatique est dirigé vers un miroir semi-transparent. Le faisceau est séparé en deux : une partie du rayonnement va traverser l'échantillon, alors que la deuxième partie va traverser une référence. Le système est conçu de telle sorte que les trajets optiques pour l'échantillon et pour la référence soient identiques.



## **Chapitre V : Amélioration du procédé et caractérisation des pièces**



## V.1. Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent la possibilité de polymérisation d'une couche à partir d'une résine époxy chargée par des poudres CMA. Dans ce nouveau chapitre, nous présentons les résultats montrant la faisabilité d'un multicouche. L'empilement des couches nécessite un bon étalement de la suspension, ce qui exige un comportement rhéologique favorable du fluide. C'est pourquoi nous avons optimisé les conditions expérimentales afin d'obtenir un bon étalement de la couche de résine chargée sur la couche précédente. La sédimentation de la suspension est un inconvénient majeur pour la fabrication et il est nécessaire de déterminer la vitesse de sédimentation pour définir un protocole de fabrication.

Une fois les pièces produites, il est alors possible de caractériser leurs propriétés mécaniques et tribologiques. Nous présentons à la fin de ce chapitre des résultats concernant les propriétés de dureté et de frottement des matériaux composites élaborés par stéréolithographie.

## V.2. Caractérisation rhéologique de la résine chargée

L'étude du comportement rhéologique du mélange poudre-résine est un préalable à la fabrication d'une pièce par stéréolithographie. En effet, la fabrication couche par couche exige un étalement rapide et d'une manière homogène de la suspension sur le substrat à recouvrir. L'homogénéité et la stabilité de la suspension sont deux facteurs clés pour obtenir une bonne qualité de pièce.

### V.2.1. Comportement rhéologique

L'étalement d'une couche par un racleur consiste à niveler la résine chargée pour empêcher la formation d'un ménisque et assurer la planéité ainsi que la régularité de l'empilement. Le passage du racleur produit un cisaillement du mélange (Figure V.1) défini par la vitesse de déplacement du racleur  $V$  et l'épaisseur élémentaire  $dx$  de la couche d'épaisseur  $H$  suivant l'équation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial V}{\partial x} \quad (1)$$

La couche de matériau immédiatement en contact avec le plan fixe a une vitesse nulle, et la couche en contact avec le plan mobile a une vitesse  $V$  : c'est l'hypothèse de non-glissement à la paroi.

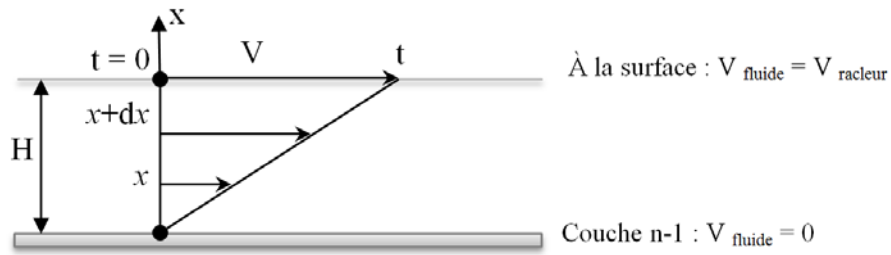


Figure V. 1 : Schéma du cisaillement d'une couche lors du passage du racleur.

Quel est l'effet du passage du racleur sur la viscosité du mélange ? Est-ce que la viscosité apparente du mélange change avec la vitesse de cisaillement ? Quelle est l'influence de la taille des particules en suspension sur le comportement rhéologique de la suspension ? Ces questions doivent être examinées afin de maintenir une qualité constante du matériau pendant toute la durée de fabrication. La caractérisation rhéologique du fluide va permettre de répondre à ces questions.

Les expériences de rhéologie consistent à mesurer la contrainte  $\tau$  exercée sur une couche de résine en fonction du taux ou vitesse de cisaillement :  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . Trois types de comportement peuvent être identifiés : rhéoépaississant, newtonien et rhéofluidifiant [Que 2006] (Figure V.2). Afin d'avoir les meilleures conditions de fabrication, un comportement rhéofluidifiant ou un comportement newtonien de la résine chargée sont espérés pour une bonne mise en couche (à grande vitesse de raclage).

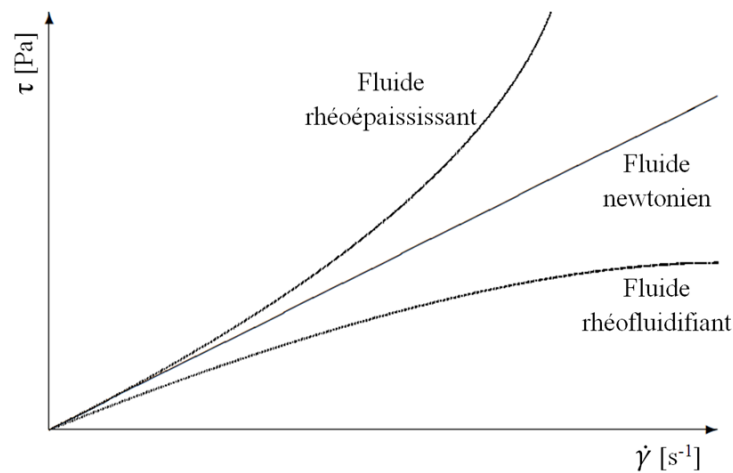


Figure V. 2 : Évolution de la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour un fluide : rhéoépaississant, newtonien et rhéofluidifiant.

### V.2.1.1. Mesure expérimentale de viscosité en fonction du taux de cisaillement

Les mesures rhéologiques consistent à soumettre la résine chargée à des échelons de vitesse de cisaillement à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (ARES, TA Instruments) de géométrie de type Plan/Plan avec un disque mobile de 50 mm de diamètre (Figure V.3). L'échantillon remplit le volume situé entre la surface du plateau mobile et du plan fixe (entrefer  $H$ ). Ce rhéomètre est équipé par un système de chauffage à effet Peltier, ce qui nous permet de varier la température de l'échantillon.

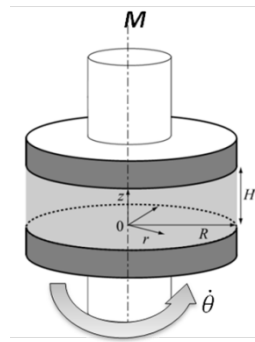


Figure V. 3 : Principe du rhéomètre Plan–Plan ; vitesse angulaire  $\dot{\theta}$  imposée.

Nous imposons différentes vitesses de rotation  $\dot{\theta}$  sur cet échantillon et la réponse à cette sollicitation se manifeste par un couple mesuré  $M$ , dont nous déduisons la contrainte de cisaillement  $\tau$ .

L'influence de l'épaisseur de la couche sur le comportement rhéologique du mélange peut être évaluée. Pour cela, nous varions l'entrefer en diminuant progressivement l'épaisseur de l'échantillon, ce qui nous permet par la suite de mesurer la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (Tableau V.1).

Tableau V. 1 : Principaux paramètres utilisés pour les mesures en rhéologie.

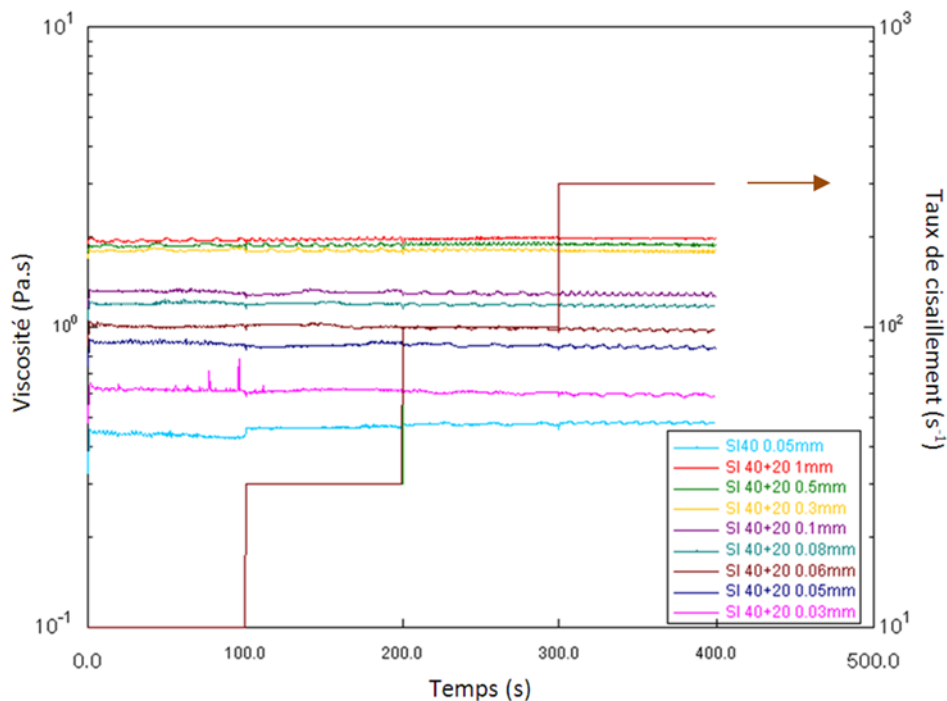
|                              |   |
|------------------------------|---|
| R : rayon de plateau (25 mm) | $\dot{\theta}$ : vitesse angulaire imposée [rad.s <sup>-1</sup> ]                     |
| H : espace de l'entrefer     | Contrainte de cisaillement : $\tau = \frac{3M}{2\pi R^3}$ [Pa]                        |
| M : couple mesuré [Nm]       | Vitesse de cisaillement : $\dot{\gamma} = \frac{R\dot{\theta}}{H}$ [s <sup>-1</sup> ] |

Pour un comportement rhéologique newtonien, la viscosité apparente  $\eta$  est définie par le rapport de la contrainte de cisaillement  $\tau$  par le gradient de vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

### V.2.1.2. Résultats et interprétations

Plusieurs mesures rhéologiques ont été effectuées pour les deux mélanges (résine Si40 avec la poudre tamisée à 25  $\mu\text{m}$  et celle tamisée entre 10 et 45  $\mu\text{m}$ ) et pour différentes valeurs de l'entrefer H. Cette distance entre les deux plateaux du rhéomètre n'est qu'une approche expérimentale de la hauteur d'une couche déposée en stéréolithographie. Sur la figure V.4, nous avons représenté la viscosité (axe de gauche) et le taux de cisaillement 10, 30, 100 et 300  $\text{s}^{-1}$  (axe de droite) en fonction du temps.



**Figure V. 4 : Évolution de la viscosité apparente  $\eta$  de la résine chargée par des poudres tamisée à 25  $\mu\text{m}$  en fonction du temps pour différentes épaisseurs de l'entrefer H (suivant la légende de haut en bas) à 27°C .**

La viscosité est une fonction constante dans le temps et indépendante au taux de cisaillement dans la gamme de valeurs envisagées ici. La résine Si40 chargée avec des poudres quasicristallines AlCuFeB est un fluide newtonien, dont les propriétés rhéologiques sont indépendantes des forces extérieurs exercées sur lui (Figure V.2). Ce résultat n'était a priori pas évident car nous aurions pu rencontrer un comportement favorable avec un fluide rhéofluidifiant ou un comportement épaisissant (cas défavorable). Il n'y a donc pas d'effet viscoélastique ni de thixotropie (le fluide se restructure

jusqu'à avoir l'aspect d'un solide) [Cha 1997a] [Hin 1998]. Ce comportement newtonien nous amène à conclure que la vitesse de raclage n'a pas d'influence sur la viscosité du mélange.

Pour les valeurs suivantes de l'entrefer  $H$  : 1 ; 0,5 et 0,3 mm, nous n'observons pas de différences importantes de la valeur de la viscosité apparente  $\eta$ . Cependant, et d'une manière assez inattendue, en se rapprochant de la taille des particules (25  $\mu\text{m}$ ), la viscosité apparente diminue légèrement et les courbes à différentes vitesses de cisaillement s'écartent. Cela prouve un léger changement du type d'écoulement, qui reste newtonien mais avec une plus grande fluidité faisant penser à une réorganisation des amas de particules et peut-être à des propriétés rhéologiques différentes du fluide en contact avec le plateau mobile. Le regroupement ou le confinement des particules entre les plateaux peut conduire à une structuration bidimensionnelle avec une couche de déplétion en particules sur le plateau mobile. La morphologie sphérique des poudres favorise ce phénomène.

Il est intéressant d'identifier à partir de quelle valeur d'entrefer  $H$  une perturbation de l'écoulement pourrait apparaître. Une mesure "bruitée" apparaît sous forme de petits pics pour un entrefer égal à 30  $\mu\text{m}$  correspondant à l'effet de l'interaction des grains tamisés à 25  $\mu\text{m}$  sur la contrainte appliquée par le plateau mobile. Cette valeur définit le seuil minimal à ne pas franchir pour ne pas abimer la couche du dessous, c'est-à-dire l'épaisseur minimale de la couche déposée pour la fabrication par stéréolithographie à partir de cette résine chargée.

Pour un mélange avec des particules tamisées entre 10 et 45  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur minimale d'une couche est doublée. Le comportement rhéologique est newtonien aussi mais pour le même entrefer, la viscosité mesurée est nettement supérieure à celle de la résine chargée par des particules tamisées à 25  $\mu\text{m}$ . Ce qui prouve l'effet néfaste de la présence des grosses particules en suspension sur la rhéologie du mélange.

### **V.2.1.3. Conclusions sur la rhéologie**

Les mesures rhéologiques montrent un comportement newtonien de la suspension. Nous avons ainsi montré que l'augmentation de la vitesse de raclage n'influence pas le comportement rhéologique du fluide lors du processus de déposition. Afin de perfectionner la mise en couche, nous devons choisir l'épaisseur permettant d'avoir la plus faible viscosité ( $H = 50 \mu\text{m}$  ;  $\eta = 0,9 \text{ Pa.s}$ ). L'utilisation de la granulométrie  $G \leq 25 \mu\text{m}$  devrait permettre d'empiler des couches sans problème particulier à partir de 50  $\mu\text{m}$ . En toute rigueur, les mesures de rhéologie ne correspondent pas tout à fait aux conditions rencontrées en stéréolithographie mais sont très proches.

## V.2.2. Étude de sédimentation

Le malaxage avec un broyeur planétaire d'une résine époxy Si40 chargée par 20 % vol. des poudres AlCuFeB pendant 40 min permet d'assurer une bonne homogénéité du mélange. Il est nécessaire d'étudier la stabilité de ce mélange en fonction du temps. Etant donné que la masse volumique du solide est supérieure à celle du fluide, une séparation par gravité des deux phases se produit spontanément en l'absence de mouvement du fluide. C'est la sédimentation de la poudre de renfort.

La fabrication additive des pièces par stéréolithographie nécessite un certain temps (quelques heures). Afin de garantir des pièces homogènes avec des bonnes propriétés mécaniques, nous devons étudier la sédimentation des particules. Cette étude nous permet de compléter l'optimisation des paramètres du mélange afin de prolonger l'homogénéité de la suspension.

La sédimentation peut être caractérisée principalement par les interactions entre :

- les particules,
- les particules et la résine,
- les particules et les parois.

Une suspension est dite diluée, si les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que nous puissions négliger les interactions entre elles. Ces particules suivent un mouvement indépendant décrit théoriquement par Brown [Bro 1827] et Einstein [Ein 1926] et expérimentalement observé par Perrin [Per 1910].

Ce mouvement brownien décrit un déplacement aléatoire d'une particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les molécules du fluide environnant. Cette particule accélère lorsqu'elle rencontre une molécule de fluide ou une paroi.

Nous avons étudié précédemment la morphologie et la distribution granulométrique des poudres AlCuFeB, tamisées à 25  $\mu\text{m}$  ou entre 10 et 45  $\mu\text{m}$  (cf. §. III.2.2). Ces particules ont une morphologie sphérique et une distribution granulométrique gaussienne centrée, successivement à 16 et 29  $\mu\text{m}$ .

Nous supposons que le mouvement des particules en suspension dans la résine est non perturbé par les particules voisines. Dans ce cas de mouvement, dit laminaire, nous pouvons utiliser la formule de Stokes pour calculer la vitesse de sédimentation. En fait, les particules sphériques sont en chute libre, donc leur mouvement descendant est soumis à deux forces opposées : la force de gravitation qui entraîne ces particules vers le bas et la force de viscosité qui freine leur déplacement.



Dans un liquide caractérisé par une viscosité  $\eta$ , la force de résistance à l'avancement  $F_R$  est donnée par cette relation :

$$F_R = 3 \cdot \pi \cdot d \cdot \eta \cdot v \quad (3)$$

où  $d$  est le diamètre moyen des particules [m] et  $v$  sa vitesse [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]. La force due à l'accélération de la pesanteur  $F_G$  est donnée par :

$$F_G = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 \cdot g \cdot (\rho_{\text{poudre}} - \rho) \quad (4)$$

où  $\rho_{\text{poudre}}$  et  $\rho$  sont respectivement la masse volumique de la particule et de la résine [ $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]. À l'équilibre entre ces deux forces, on obtient la vitesse de sédimentation limite de la particule dans la résine  $V_{\text{stokes}}$  [Ric 1954] :

$$V_{\text{stokes}} = (\rho_{\text{poudre}} - \rho) \frac{gd^2}{18\eta} \quad (5)$$

Cette expression est établie pour des particules sphériques et ne tient compte ni du mouvement brownien dans le cas de petites particules, ni des interactions entre les particules [Goa 2005]. La vitesse de sédimentation varie avec le carré de la taille des particules, la présence du moindre agglomérat va donc accentuer considérablement le phénomène de sédimentation. De ce fait et puisque la vitesse de sédimentation mesurée est trois fois plus importante pour les poudres de renfort tamisées entre 10 et 45  $\mu\text{m}$ , nous privilégions l'utilisation des particules tamisées à 25  $\mu\text{m}$  pour la suite de notre étude.

Le calcul du nombre de Reynolds permet de vérifier l'hypothèse faite de l'écoulement laminaire. Ce nombre est donné par la formule suivante :

$$Re = \frac{\rho_{\text{poudre}} V_{\text{Stokes}} d}{\eta} \quad (6)$$

Le nombre de Reynolds est inférieur à deux, ce qui justifie l'hypothèse de l'écoulement laminaire.

Vu que la viscosité de la résine chargée est importante à température ambiante et afin de bien étaler des couches de 50  $\mu\text{m}$ , nous devons rendre ce mélange plus fluide. Pour atteindre ce but, nous avons la possibilité de jouer sur la composition ou la température de la suspension.

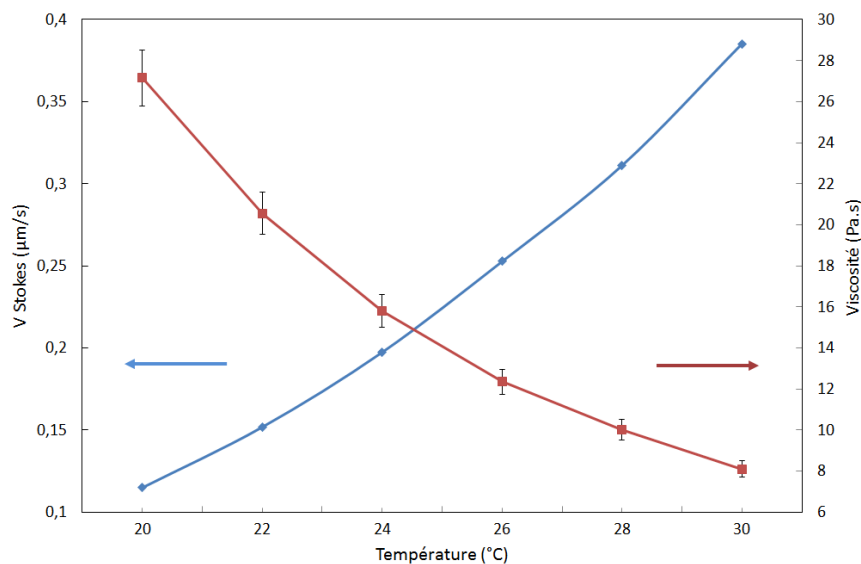
L'insertion d'un diluant organique dans le mélange permet de diminuer significativement la viscosité mais à des très hauts pourcentages massiques. Dans ce cas, même les propriétés optiques de ce mélange seront influencées d'où le changement de la réactivité de cette résine chargée avec le faisceau laser [Hin 1998].

L'ajout d'un dispersant facilite la préparation du mélange. En effet, il agit en créant des répulsions électrostatiques et stériques entre les particules, supérieures aux forces attractives de Van der Waals [Woz 2009] [Duf 2002]. L'énergie totale entre deux particules en suspension est donnée par l'équation suivante [Eve 1988] :

$$V_{Total} = V_{vdW} + V_{elect} + V_{steric} \quad (7)$$

La quantité de dispersant doit être suffisante pour recouvrir la surface de toutes les particules et diminuer la viscosité du mélange. Cette solution peut être efficace dans notre cas d'étude, malgré les faibles énergies de surface apparente de l'alliage quasicristallin AlCuFeB.

La viscosité newtonienne varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius, elle est inversement proportionnelle. Nous avons mesuré l'évolution de cette viscosité en fonction de la température, par la suite nous avons calculé à partir de la relation 5 les vitesses de sédimentation de stokes équivalentes (Figure V.5).



**Figure V. 5 : Évolution de la vitesse de sédimentation et de la viscosité en fonction de la température.**

Les mesures de viscosité ont été effectuées par la même technique décrite précédemment, mais pour un entrefer de 1,5 mm. Dans l'objectif de trouver un compromis entre une faible viscosité et une faible vitesse de sédimentation, la température de 24,5°C paraît acceptable. Cependant, nous devons privilégier une faible viscosité tant que la vitesse de sédimentation reste acceptable. Pour la fabrication, nous préchauffons le bac de résine chargée à 27°C.

Une méthode visuelle permet de compléter l'étude rhéologique. Elle consiste à mesurer la sédimentation des particules en suspension dans une éprouvette à pied. En effet, lors de la chute des particules solides, la colonne de liquide peut être séparée en trois parties : le liquide clair,

la suspension en cours de sédimentation et le sédiment (Figure V.6). La théorie de Kynch prédit que lors de la sédimentation d'une suspension initialement homogène, une discontinuité sera visible entre le liquide clair et la dispersion. Le profil de concentration sera ensuite continu puis fera place à une autre discontinuité entre la suspension et la sédimentation [Cha 1997b].

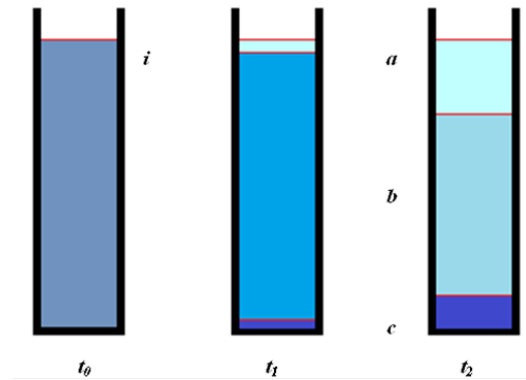


Figure V. 6 : Évolution de la sédimentation au cours du temps : i) suspension homogène, a) zone claire b) zone intermédiaire, c) zone de sédiments.

La hauteur des interfaces en fonction du temps donne une bonne indication de la stabilité de la suspension poudre-résine.

A 27°C, sur une éprouvette graduée, nous avons mesuré 1 mm de hauteur de la zone claire après 3h et 3 mm après 24 h. D'après l'approximation de vitesse de sédimentation calculée par la formule de Stokes (équation 5), après une heure une particule de renfort traverse 37,5 mm. Cette différence entre l'approximation calculée et la mesure expérimentale peut s'expliquer par des phénomènes d'interactions particulières négligées par la théorie de Stokes. Une taille de particule plus grande accélère la sédimentation, mais une stabilisation des phases chargées en plus petites particules intervient après quelques heures. Nous pensons aussi qu'un mouvement d'agitation dans la zone b intermédiaire est favorable à une stabilité de la suspension durant le temps de fabrication.

### V.2.3. Conclusion sur la rhéologie et la sédimentation

L'étude de sédimentation de la poudre en suspension nous a permis de privilégier la granulométrie inférieure à 25  $\mu\text{m}$ . Afin de trouver un bon compromis entre une bonne fluidité du mélange et une faible sédimentation nous avons choisi une température d'élaboration de 27°C.

Cependant, il est clair qu'il faut adapter le procédé de stéréolithographie et plus précisément la mise en couche à la sédimentation naturelle de la suspension en évitant un temps de fabrication trop long et en assurant si possible une agitation de mélange.

### V.3. Élaboration d'un composite : optimisation des paramètres du procédé

La précision géométrique de polymérisation en fonction de la densité d'énergie a été précisée dans le chapitre précédent. Nous avons trouvé un compromis entre un bon accrochage des couches et une bonne résolution longitudinale, pour une densité d'énergie de  $2 \text{ J.cm}^{-2}$  entraînant une épaisseur de polymérisation de  $70 \text{ }\mu\text{m}$  et une largeur de  $400 \text{ }\mu\text{m}$  (cf. §. IV.6). Afin de garantir un recouvrement suffisant et une bonne cohésion entre les couches, l'épaisseur polymérisée doit être supérieure de 40 à 100 % de l'épaisseur de la couche déposée. L'étude rhéologique a permis de fixer une épaisseur de couche de  $50 \text{ }\mu\text{m}$ . (Figure V.7).

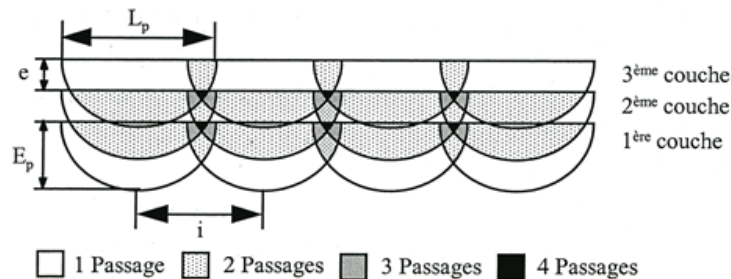


Figure V. 7 : Chevauchement des couches par stéréolithographie.

A l'instar de l'épaisseur de polymérisation, il faut assurer la cohésion horizontale entre les traits polymérisés tout en maîtrisant le temps de fabrication. Pour une largeur de polymérisation de  $400 \text{ }\mu\text{m}$  et un faisceau laser de diamètre  $250 \text{ }\mu\text{m}$ , la largeur sélectionnée de chevauchement entre deux traits est de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

#### V.3.1. Méthode de polymérisation

La polymérisation d'une couche se fait par une succession de vecteurs suivant le programme de fabrication. Le laser suit un parcours optimisé par le logiciel en fonction de la géométrie de la pièce (contours) et remplit les zones denses en effectuant un remplissage à l'intérieur des contours. La figure V.8 montre les différents types de balayage possibles pour le remplissage des motifs de couche.

Le passage du faisceau laser deux fois sur la même surface peut dégrader la résine par une sur-polymérisation et doubler le temps de fabrication. Cependant, une polymérisation alternée à  $90^\circ$  ou à  $45^\circ$  est plus intéressante dans le sens où elle permet un meilleur accrochage des couches et une

meilleure répartition des contraintes au sein de la pièce. C'est pour cela que nous avons privilégié la fabrication et le remplissage des couches par un balayage alterné à 90°.

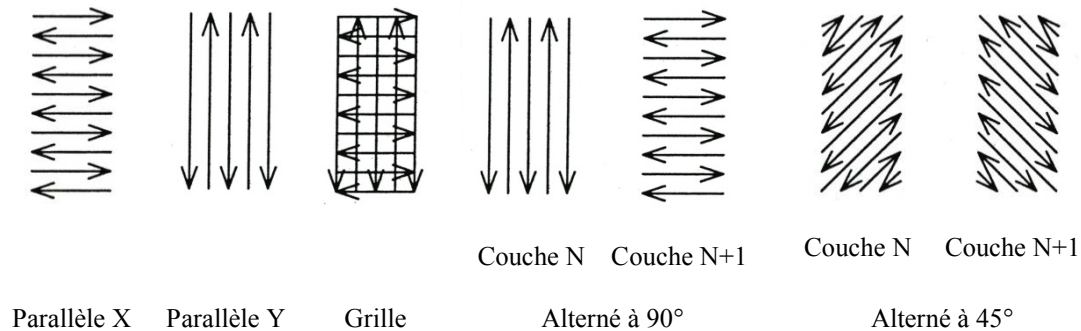


Figure V. 8 : Parcours du faisceau laser.

### V.3.2. Mise en place des couches et fabrication

La mise en place et la stabilisation des couches prennent presque la moitié du temps de fabrication d'une pièce par stéréolithographie. La maîtrise de ces étapes est cruciale pour réussir la fabrication et optimiser la durée de celle-ci.

La bonne planéité des couches empilées nécessite la résolution des problèmes de formation de ménisque, des effets de bord qui se produisent au niveau des discontinuités entre matière liquide et solide. Cependant, la nature visqueuse de la résine chargée et le mouillage difficile des particules solides aggravent ces phénomènes. L'importance de cette étape réside dans la durée de fabrication et le cumul des imperfections d'une couche à l'autre ce qui conduit à une pièce totalement déformée [Hul 1986] [And 1994] [All 1995].

#### V.3.2.1. Optimisation des paramètres d'étalement d'une couche

L'étalement d'une couche fraîche de résine d'épaisseur bien définie  $e$ , nécessite un cycle de déplacement du plateau support. Le plateau effectue d'abord un mouvement descendant d'amplitude  $H$ , puis un mouvement ascendant d'amplitude  $\Delta H = H - e$ ;  $e$  étant l'épaisseur de la couche à établir. Le déplacement de la grille-support dans la cuve engendre une déformation à la surface de résine, qui va se résorber après un certain temps de relaxation (Figure V.9).

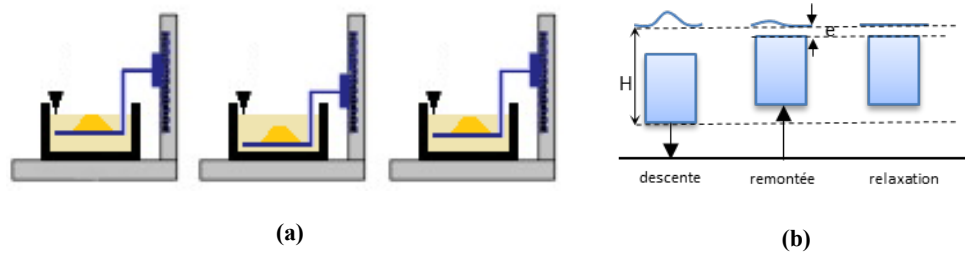


Figure V. 9 : (a) Remplissage d'une couche ; (b) déformations à la surface au cours de remplissage.

Pour une résine photosensible chargée par des particules micrométriques, le remplissage d'une couche peut servir à homogénéiser le mélange. Pour cela, nous avons décidé de définir une profondeur  $H$  élevée par rapport à l'épaisseur de la couche. Après plusieurs essais expérimentaux, nous avons réussi à définir un cycle pour l'ajout d'une nouvelle couche.

Le support descend d'une profondeur de 10 mm avec une vitesse de 1 cm/s ; après un maintien en position basse pendant 2 s ; le support remonte près de la surface correspondant à l'épaisseur de la couche; puis un temps d'attente de 2 s permet à la couche de se relaxer.

Nous avons démontré précédemment que le matériau de renfort utilisé dans cette étude est moyennement mouillable par la résine époxy Si40. Ce résultat peut expliquer la formation d'un ménisque qui reste au-dessus de la couche polymérisée et qui doit être éliminé par le passage d'un racleur. Celui-ci nivelle la surface de la résine et assure une bonne planéité de la surface. Plusieurs technologies d'étalement ont été développées et brevetées pour la stéréolithographie [Uch 1993] [All 1995]. Nous avons utilisé deux techniques pour fabriquer nos racleurs :

- le premier est constitué d'une lame en polyéthylène de 0,2 mm d'épaisseur, encastrée dans un bras rigide, et dont le bord inférieur est en contact avec le liquide. Il est réservé à la fabrication de pièces simples comme les cylindres qui servent par la suite à la caractérisation mécanique et tribologique.
- le deuxième, en aluminium, a été développé pour les pièces à morphologie complexe. Le principe consiste à créer une dépression contrôlée pour aspirer le ménisque formé. Un système pneumatique assure la stabilité du débit d'air et du niveau de résine. Le calibrage de ce racleur est très délicat et nécessite un temps relativement long avant le lancement de la fabrication.

Le comportement newtonien du mélange résine-CMA est un facteur favorable pour le raclage. La vitesse du racleur n'a pas d'influence sur le comportement rhéologique de la suspension mais la formation du ménisque et les effets de bord nécessitent un temps de relaxation de la suspension.

### V.3.2.2. Mouillage de la résine polymérisée

Nous avons vérifié précédemment la mouillabilité de l'élément de renfort CMA (cf. §. IV.3.1.). Nous avons utilisé le même mode opératoire pour des cylindres de 25 mm de diamètre, fabriqués par le procédé de fabrication rapide et testés à 20°C après polissage.

Pour deux échantillons, époxy chargée et non chargée, les angles de contact sont inférieurs à 90°. La légère différence constatée peut être attribuée au faible pourcentage volumique de poudre (Figure V.10). Toutefois, l'évolution dans le temps de l'angle de contact reste faible pour les deux échantillons. La résine chargée présente donc un comportement au mouillage qui reste compatible avec la fabrication par stéréolithographie.

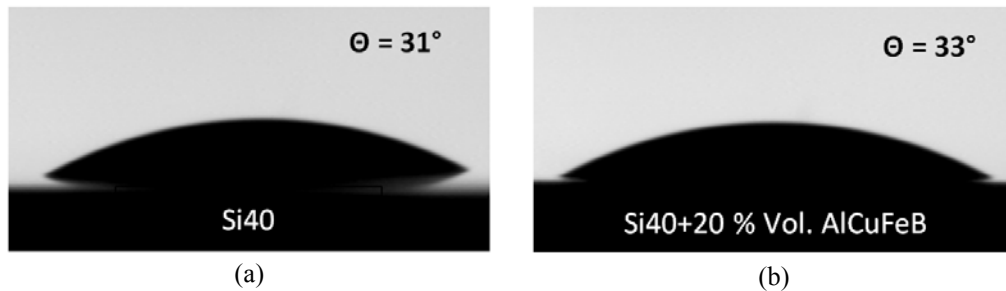


Figure V. 10 : Angle de contact sur le polymère : (a) résine non-chargée (b) résine chargée.

### V.3.2.3. Fabrication, rinçage et post-polymérisation

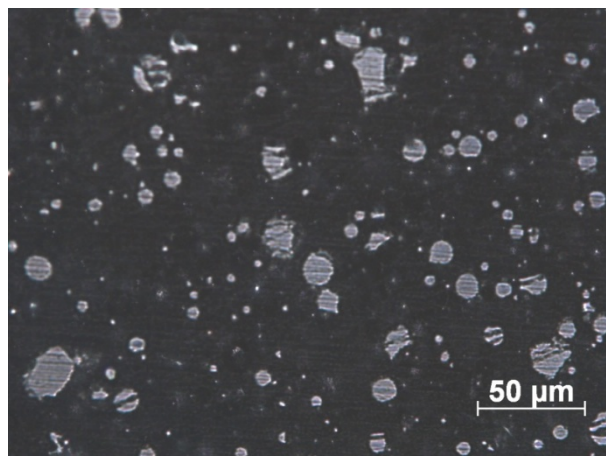
Après avoir validé tous les paramètres de fabrication, nous avons procédé aux fabrications des pièces de démonstration et des éprouvettes pour la caractérisation mécanique. Nous avons fabriqué des pièces de 14 mm de hauteur (2800 couches de 50  $\mu\text{m}$ ). Juste après la fabrication, chaque pièce est récupérée, séparée de son support de fabrication et nettoyée avec de l'éthanol. Cependant, les faces longitudinales en particulier restent collantes. Afin de terminer la polymérisation superficielle, chaque pièce sera placée pendant 90 min dans un four à ultraviolet d'un pouvoir énergétique égal à 100 Joules (Figure V.11).



**Figure V. 11 : Pièces réalisées par stéréolithographie à partir d'un mélange résine Si40 renforcée par 20 % vol. des poudres quasicristallines AlCuFeB.**

Au moment de la polymérisation, un phénomène connu sous le terme de retrait correspond au changement de volume lors du passage de l'état liquide (résine photopolymère) à l'état solide (polymère). Les travaux antérieurs au laboratoire ont démontré que la présence d'une charge dans la résine limite ce retrait. Dans nos expériences, nous avons mesuré un retrait linéaire de 1,0 % sur le diamètre d'un cylindre de 25 mm en résine époxy Si40 chargée de 20 % volumique de poudres CMA. Le retrait linéaire est de 1,9 % pour la résine époxy Si40 et 1,3 % pour la résine chargée, Bluestone. L'amélioration du retrait linéaire par l'ajout des poudres CMA est donc un facteur favorable pour la précision des pièces fabriquées en stéréolithographie.

L'inspection au microscope optique permet de vérifier l'accrochage des couches. Une coupe perpendiculaire au sens de fabrication (Figure V.12) montre une bonne homogénéité de la microstructure. Dans la matrice époxy, nous pouvons voir les particules quasicristallines (les taches brillantes) aussi les empreintes des particules arrachées au moment de polissage (les taches noires).



**Figure V. 12 : Vue au microscope d'une coupe verticale d'une pièce fabriquée par stéréolithographie par des couches de 50 µm.**



Nous avons ainsi pu vérifier la faisabilité de la fabrication par stéréolithographie à partir d'une résine photosensible renforcée par des particules quasicristallines AlCuFeB. De plus, la pièce de 12 mm présente une distribution régulière du renfort dans la matrice.

## V.4. Étude des propriétés mécaniques et tribologiques

Les pièces de stéréolithographie ont généralement des propriétés mécaniques limitées du fait de la nature du polymère, c'est pourquoi des renforts sont utilisés. Cependant, les défauts formés pendant la mise en forme peuvent diminuer la résistance mécanique des pièces. En effet, si la suspension n'est pas homogène et stable pendant la fabrication, ou que la rhéologie est inadaptée, des défauts pourront apparaître. Le cumul des couches accentue fortement ces défauts. C'est pourquoi nous avons donné beaucoup d'importance à la préparation et à la caractérisation du mélange ainsi qu'à l'optimisation des paramètres de la fabrication.

Après avoir démontré la faisabilité d'une pièce à partir d'un mélange résine-CMA par stéréolithographie, nous allons maintenant présenter les propriétés mécaniques et tribologiques testées grâce à des essais de dureté, de frottement et d'usure.

### V.4.1. Préparation des échantillons

Nous avons fabriqué des échantillons cylindriques à partir de trois types de résines :

- une résine Si40 non-chargé,
- un mélange de résine Si40 renforcée par 20 % volumique des particules AlCuFeB tamisées à 25  $\mu\text{m}$ ,
- une résine commerciale chargée par des particules nanométriques en silice colloïdale.

Les échantillons fabriqués à partir de la résine chargée par des CMA ont été réalisés par un empilement de couches de 50  $\mu\text{m}$ . À cause de leurs grandes réactivités (Tableau IV.1) et pour ne pas cumuler les passages laser sur la surface déjà polymérisée (Figure V.8), nous avons fabriqué des échantillons à partir de la résine Si40 et de la Bluestone avec des épaisseurs des couches de 100  $\mu\text{m}$ . Par la suite et afin d'achever la polymérisation, un post-traitement au four ultraviolet de 90 minutes a été effectué.

Avant analyse, nous avons poli sous un jet d'eau la surface des échantillons avec du papier abrasif SiC de 500 jusqu'au 4000. Ce polissage doit garantir le parallélisme et la planéité des surfaces des substrats. Ces échantillons ont ensuite été placés dans un bac à ultrasons puis nettoyés à l'éthanol et séchés.

### V.4.2. Étude de la dureté

La dureté définit la résistance qu'oppose une surface de l'échantillon à la pénétration d'un indenteur. Elle dépend du module d'élasticité et des propriétés viscoélastiques du matériau. Pour mesurer les duretés de nos échantillons, nous avons utilisé un duromètre portatif de type Shore D, Mitutoyo HARDMATIC HH331, validé par la norme ISO 868:2003 et 7619:2004 [Iso 2004]. Ce duromètre a un indenteur de forme et de dimensions inscrites sur la figure V.13.

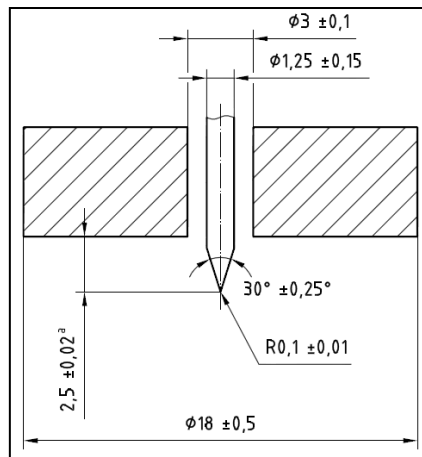


Figure V. 13 : Dimensions de l'indenteur en Shore D suivant l'ISO-7619 (en mm) (Adaptée de [Iso 2004]).

L'utilisateur peut exercer manuellement, grâce à l'indenteur, un effort de pression verticale à la surface de l'échantillon. La différence entre cet effort et la résistance du ressort définit la profondeur de pénétration de l'indenteur et donne la dureté Shore D.

Nous avons mesuré la dureté sur les faces planes de chaque cylindre fabriqué par stéréolithographie. Nos pièces étant probablement anisotropes, la direction de l'empilement des couches est choisie pour analyser les propriétés mécaniques.

Nous avons effectué une série de 10 mesures de dureté, pour chaque échantillon, à une température constante de 21°C. La dureté pour l'époxy (Résine Si40 polymérisée) est de  $83 \pm 1$  Shore D. Quand on ajoute une charge CMA, la dureté augmente, comme on pouvait s'y attendre à  $88 \pm 1$  Shore D (Figure V.14).

Le renforcement par 20 % volumique de poudre AlCuFeB améliore donc la dureté apparente d'un époxy de plus de 6 %. Cette amélioration est considérable, elle correspond à la différence de dureté entre le PPS<sup>1</sup> (85 Shore D) et le PVC<sup>2</sup> (89 Shore D). La dureté de l'époxy chargée par les CMA s'approche de la dureté de la Bluestone commerciale chargée en silice.

<sup>1</sup>PPS : polysulfure de phénylène

<sup>2</sup>PVC : polychlorure de vinyle

Les duretés mesurées sur nos échantillons époxy et Bluestone sont en accord avec les données du constructeur dans des conditions d'un post traitement UV de 90 min : Si 40 polymérisée, 84 Shore D ; Bluestone polymérisée, 92 Shore D [3D Systems].

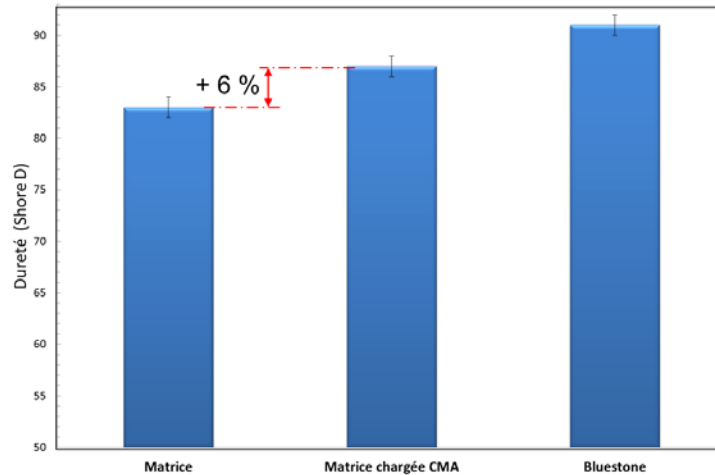


Figure V. 14 : Histogramme des duretés en Shore D.

### V.4.3. Étude du frottement

Les poudres AlCuFeB sont majoritairement constituées par la phase icosaédrique  $i\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ . Cette phase est connue pour son faible coefficient de frottement [Dub 1991] [Dub 2000] [Bru 2000]. Afin de confirmer cette résistance au frottement dans une matrice époxy, nous avons effectué des essais de frottement sur ce composite.

Le frottement dépend d'un ensemble complexe de paramètres : principalement la géométrie du contact et les propriétés physico-chimiques intrinsèques des matériaux. Lors d'un essai de frottement, une force normale  $F_N$  est imposée au frotteur. La loi d'Amonton établit une relation de proportionnalité entre cette force et la force tangentielle  $F_T$ , dite de frottement. Le rapport de ces deux forces définit le coefficient de frottement pour une vitesse de glissement donnée :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (8)$$

La résistance au frottement est influencée par plusieurs phénomènes : le micro glissement de la matière sous le frotteur, la déformation plastique et l'adhésion ou le transfert de matière [Hei 1987]. Les déformations superficielles ou profondes absorbent de l'énergie par hystérésis ou plasticité, elles expliquent en partie la résistance de frottement lors des mouvements de glissement du frotteur. La force de frottement peut être déterminée par deux composantes : une première liée à l'adhérence et qui correspond aux efforts de cisaillement nécessaires pour arracher les jonctions créées entre le frotteur et

l'échantillon tandis que la deuxième est liée au phénomène de labourage correspondant à l'effort tangentiel nécessaire au déplacement du volume indenté [Der 2009] :

$$F_T = F_{adhésion} + F_{labourage} \quad (9)$$

En pratique, le coefficient de frottement dépend des conditions d'essais comme la vitesse de glissement, la température, l'humidité relative, etc. Toutefois, il est possible de définir des conditions expérimentales identiques qui permettent la comparaison de matériaux différents.

### V.4.3.1. Dispositif expérimental

Nous avons mesuré le coefficient de frottement  $\mu$  à l'aide d'un tribomètre de type pion/disque commercialisé par CSM (Figure V.15). Un logiciel récupère les informations données par les micro-capteurs de force et calcule le rapport de la force latérale ou tangentielle résistive par la force normale.

Le frotteur utilisé est une bille d'acier chromé 100Cr6 de diamètre 6 mm, elle est changée et rincée à l'acétone avant chaque essai. Avant chaque série de mesures, nous avons équilibré le bras porte charge afin de neutraliser le poids de système. La charge normale  $F_N$  appliquée sur l'échantillon est de 5 N. L'étau porte échantillon est animé d'un mouvement de rotation de 150 tr/min pendant une période de temps qui correspond à une distance parcourue de 100 m.

C'est un essai à sec à pression atmosphérique et à température de 21°C. L'humidité relative dans la salle avait une valeur comprise entre 40 et 50 %.

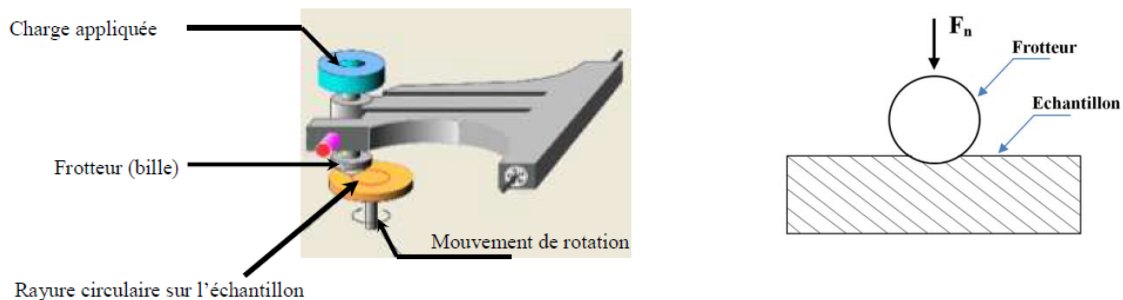
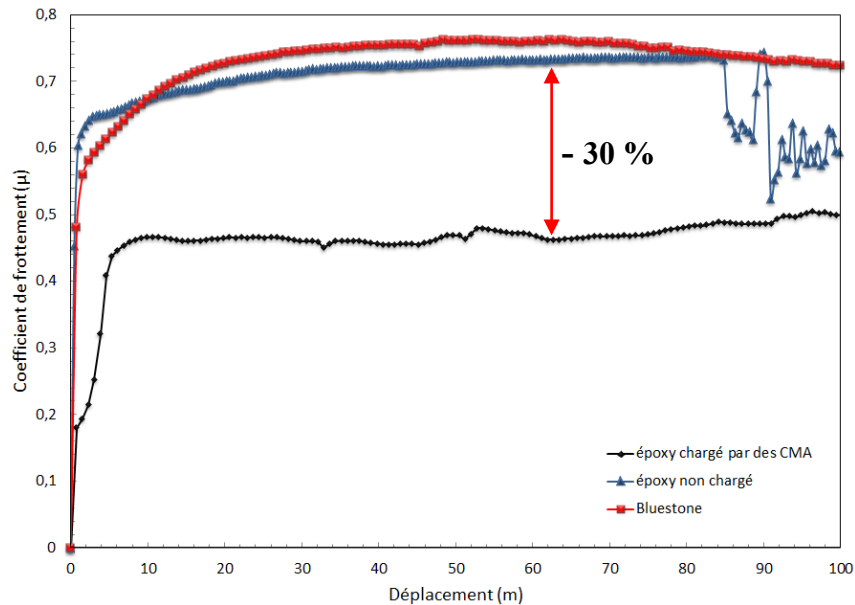


Figure V. 15 : Représentation schématique d'un essai pion/disque (gauche) (adaptée de [Ken 2006]) ; coupe verticale (droite).

### V.4.3.2. Résultats et discussion des résultats des essais de frottement

Après un essai de frottement, nous pouvons exploiter principalement deux résultats : le coefficient de frottement et l'empreinte du frotteur sur l'échantillon. L'inspection du frotteur permet également d'identifier la présence d'un phénomène d'adhésion ou de transfert de matière.

La figure V.16 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par le frotteur pour trois séries des échantillons : substrats fabriqués à partir de la résine Si40, de la résine chargée par 20 % vol. CMA et de la résine Bluestone.



**Figure V. 16 : Évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par le frotteur pour les échantillons fabriqués à partir du Bluestone, Si40 et Si40–CMA (de haut en bas).**

La comparaison entre le coefficient de frottement de la résine polymérisée Si40 et celle chargée par des particules CMA montre que ce renfort améliore considérablement la résistance au frottement. Cette amélioration se manifeste premièrement par la diminution du coefficient de frottement de 0,7 à 0,5 soit une diminution de 30 % environ. Cette amélioration du coefficient de frottement est importante et nous pouvons la comparer avec la diminution du coefficient de frottement de 40 % apportée par Kenzari *et al.* pour un composite fabriqué par SLS à base de polyamide renforcé par 30 % vol. des particules AlCuFeB (cf. § II.5.1).

Deuxièmement, la stabilité du comportement du substrat non chargé s'arrête à 82 m, tandis que le renforcement de cette matrice par 20 % en particules CMA permet de maintenir cette stabilité au-delà de 82 m. Nous pouvons expliquer cette instabilité de comportement de la résine Si40 polymérisée à partir de 82 m par la dégradation de la matière. Ceci est dû au phénomène de labourage de la surface aperçu à la fin du cycle. Le frotteur forme une empreinte et des bourrelets frontaux par déformation plastique. La formation du bourrelet par déformation plastique prépare l'usure et peut éventuellement expliquer la naissance du grippage. Cependant, le renforcement avec des particules quasicristallines connues pour leurs faibles coefficients de frottement remédie à ce problème [Bru 2000] [Blo 1999] [She 2000].

D'autre part, les pièces fabriquées à partir de la résine chargée par des nanoparticules de silice colloïdale, Bluestone, donnent un coefficient de frottement élevé par rapport à l'échantillon d'époxy. La présence de ces particules nanométriques de silice, réputées pour être abrasives, peut être néfaste pour le frotteur. La dégradation du coefficient de frottement à partir de 70 m peut prouver en partie un phénomène d'usure du frotteur.

L'analyse du frotteur et de son empreinte dans le substrat après un essai de frottement permet de bien comprendre le phénomène d'usure. Principalement, elle confirme la présence du phénomène de labourage et/ou de transfert de matière (équation 9).

L'empreinte du frotteur à la surface du substrat fabriqué à partir de la résine Si40 a une largeur de l'ordre de 1 mm. Ainsi, l'image prise par MEB (Quanta 600 FEG) prouve la présence de rayures à la surface provoquant sur les bords du sillon une déformation plastique du labourage de matière (Figure V.17). Tandis que la surface de la bille analysée par le MEB, en imagerie ou par une analyse élémentaire a montré l'absence de l'usure et du transfert de matière (Figure V.18). Ce qui confirme la dégradation importante du substrat par frottement, qui se transforme en labourage à partir de 82 m.

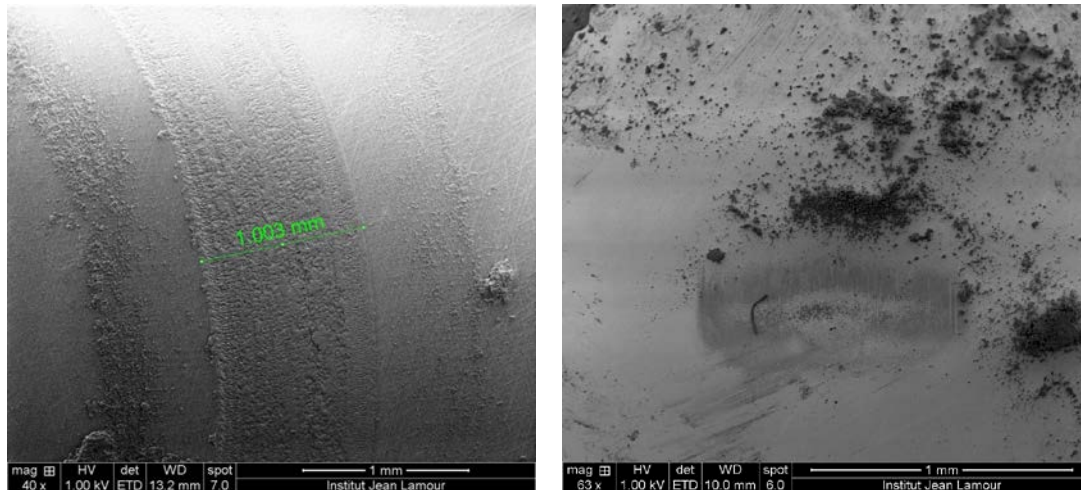
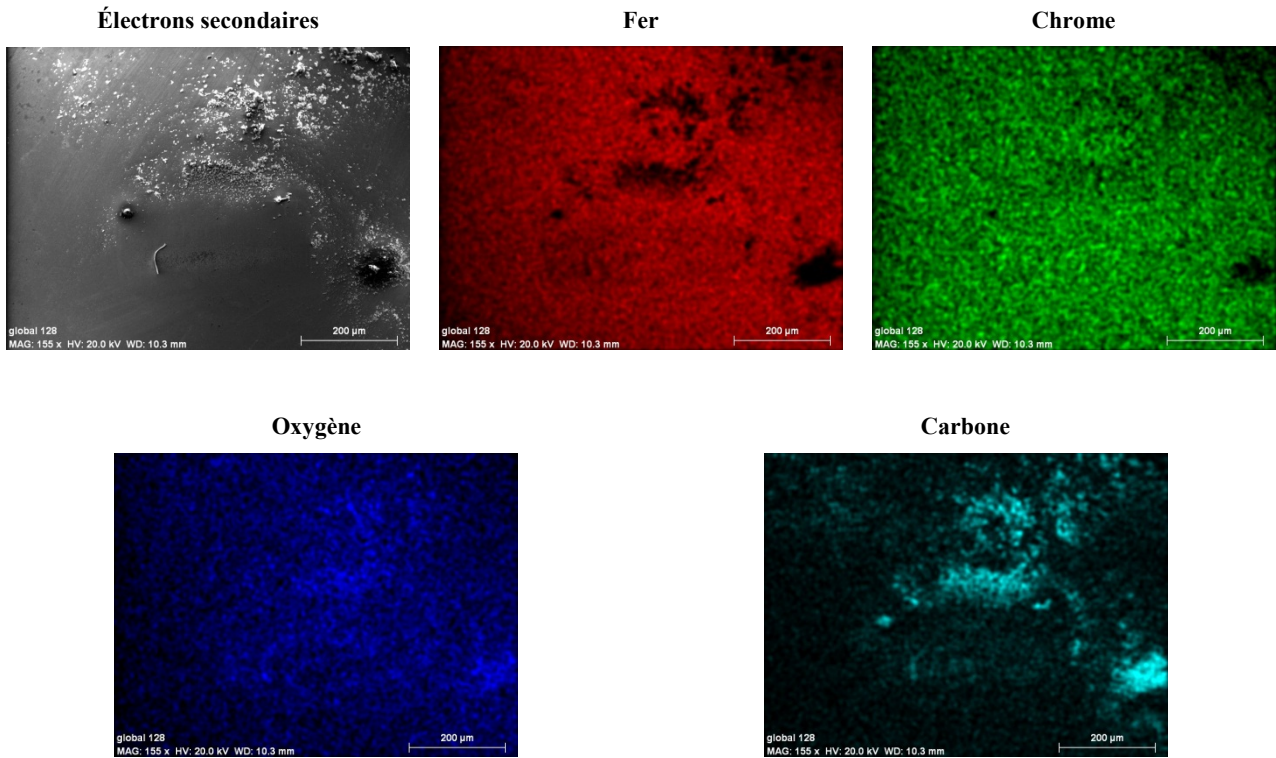


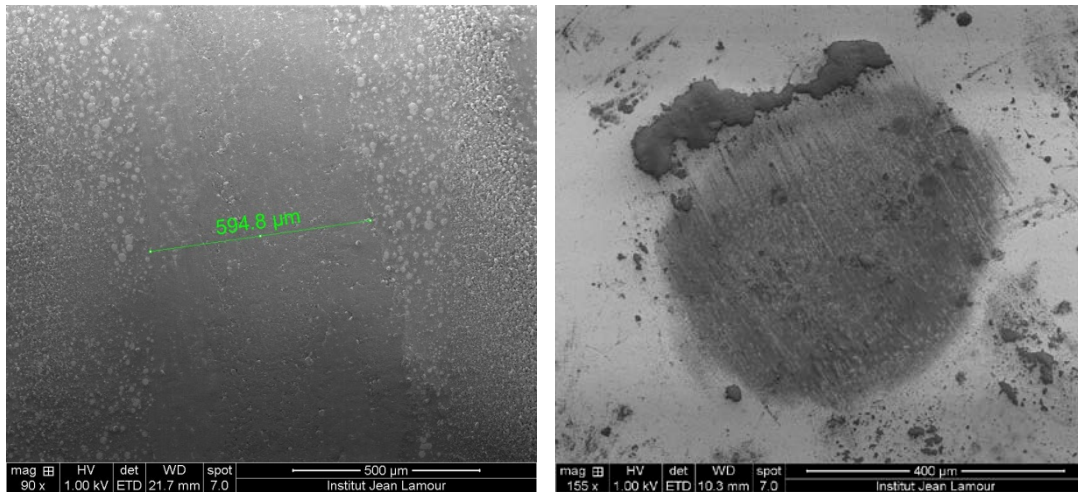
Figure V. 17 : Image MEB représentative en électrons secondaires de l'empreinte (Gauche) ; et du frotteur (Droite) après un essai de frottement réalisé sur le substrat fabriqué à partir de la résine Si40.



**Figure V. 18 : Images MEB de la cartographie élémentaire en présence: Fe, Cr, O, Si, C pour le substrat fabriqué par SLA à partir de la résine Si40.**

Pour les substrats fabriqués à partir de la résine chargée par 20 % volumique de particules CMA, nous avons identifié l'absence de dégradation importante et l'absence du labourage de matière (Figure V.19), ainsi que pour le frotteur, nous constatons l'absence d'usure prononcée après 100 m de distance de glissement.

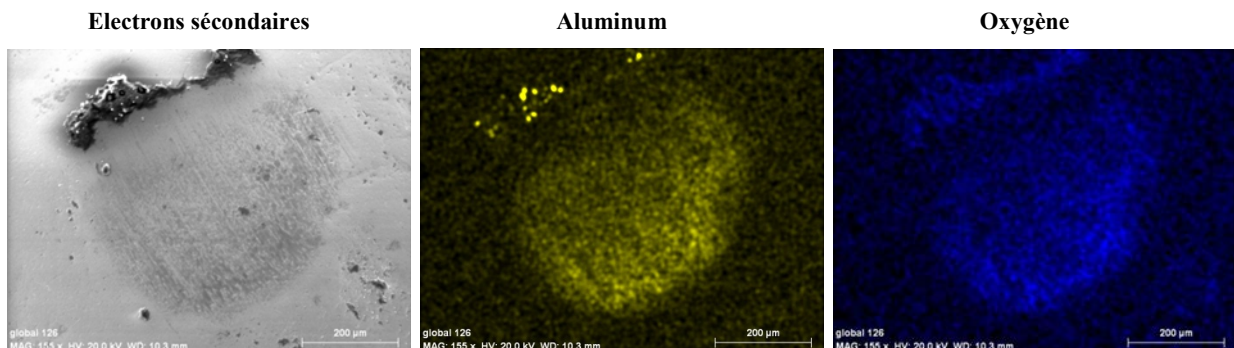
Tant que les frotteurs ne sont pas usés, nous pouvons comparer cette empreinte avec l'empreinte du frotteur dans le substrat non chargé (Figure V.17). La largeur de l'empreinte à la surface du composite est environ 40 % moins importante que celle de la matrice. Ce qui est en accord avec les différences de l'évolution du coefficient de frottement entre les deux matériaux pour une distance de glissement entre 5 et 82 m (Figure V.16). Si nous assimilons le contact frotteur-substrat à un essai de dureté Brinell, nous pouvons confirmer l'amélioration de la dureté apportée par les particules AlCuFeB à la matrice [And 2002]. Ceci est cohérent avec l'étude de la dureté Shore D, évoquée précédemment.



**Figure V. 19 : Image MEB représentative en électrons secondaires de l’empreinte (à gauche) ; et du frotteur (à droite) après un essai de frottement pour le substrat fabriqué à partir de la résine Si40 chargée.**

Le substrat et la bille ont été récupérés directement après l’essai de frottement pour être analysé au MEB (voir figure V.19). Une analyse élémentaire a donc été effectuée sur ces traces d’usure (Figure V.20).

Nous avons vérifié la présence de particules de renfort AlCuFeB par la superposition des cartes d’aluminium, du fer et du cuivre. Aussi, la présence d’aluminium oxydé a été déduite par la superposition de la carte de l’aluminium et l’oxygène. Ainsi, le carbone témoigne de l’existence de la matière plastique et la superposition des cartes de fer et du chrome permet d’identifier le matériau du frotteur.





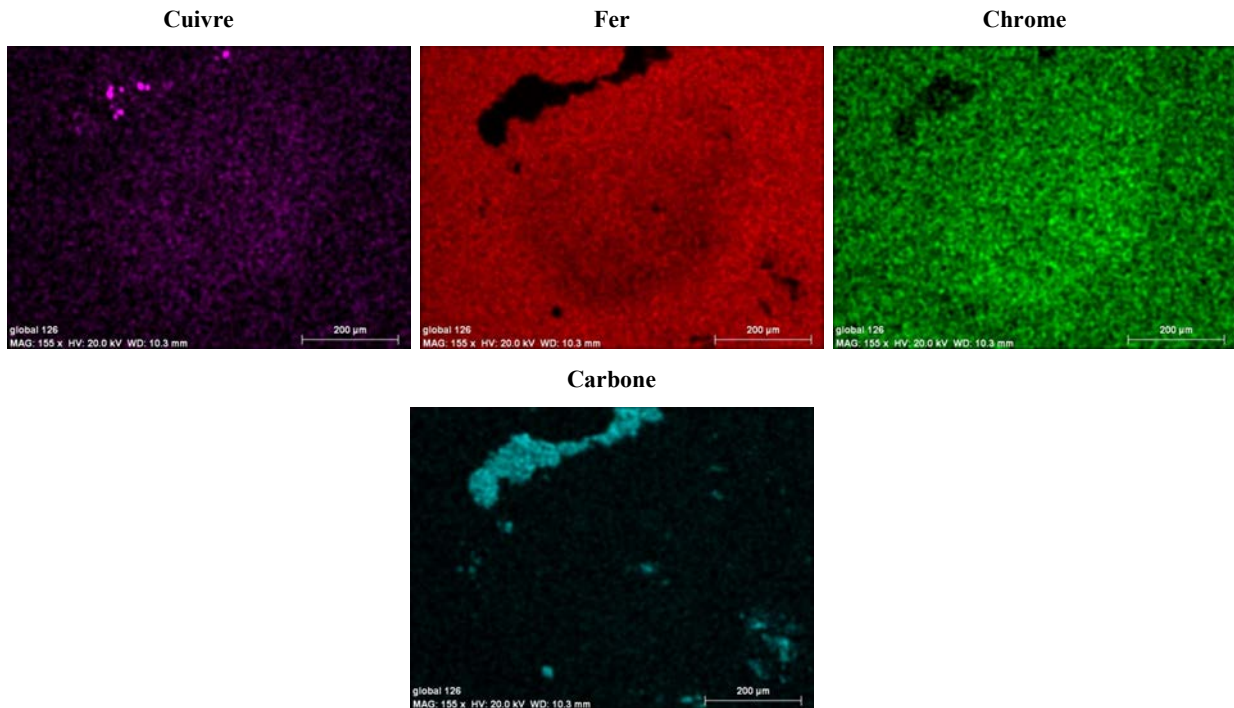


Figure V. 20 : Images MEB de la cartographie élémentaire en présence de : Al, O, Cu, Fe, Cr, C.

La zone située à l'arrière de la trace du frottement est composée uniquement par les débris du substrat, où nous avons identifié le carbone, l'aluminium, le cuivre et le fer. L'absence de particules de fer et de chrome témoigne de l'absence de débris du frotteur, ce qui vérifie l'hypothèse de la non-usure prononcée du frotteur.

Au moment du frottement et en présence de l'oxygène de l'air, l'aluminium du renfort s'oxyde. La présence d'oxyde d'aluminium en contact avec le frotteur peut devenir abrasive, pour le frotteur, après de longues distances de frottement [And 2002] [Der 2009].

Suite à l'analyse de l'évolution du coefficient de frottement  $\mu$  pour les substrats fabriqués à partir de la résine Bluestone, nous avons inspecté la surface du substrat et du frotteur (Figure V.21). La largeur de l'empreinte est du même ordre de grandeur que celle du substrat époxy chargé à 20 % volumique de particules quasicristallines AlCuFeB. Toutefois, nous avons remarqué la présence de fissures et de glissements de matière après un parcours de frottement de 100 m. L'analyse de la surface du frotteur peut expliquer ces imperfections. En fait, l'analyse par le MEB en imagerie ou par la cartographie élémentaire du frotteur a montré une usure prononcée (Figure V.22). La superposition des cartes de silicium, de carbone et de l'oxygène, permet de prouver la présence de débris de la résine Bluestone polymérisée sur le contour de la matière perdu sous l'effet de l'usure.

Les particules de silicium colloïdal sont très abrasives et génèrent une usure accentuée du frotteur [And 2002]. Le volume d'usure de la bille après 100 m de frottement (qui forme une calotte sphérique) est estimé à  $8,11 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ .

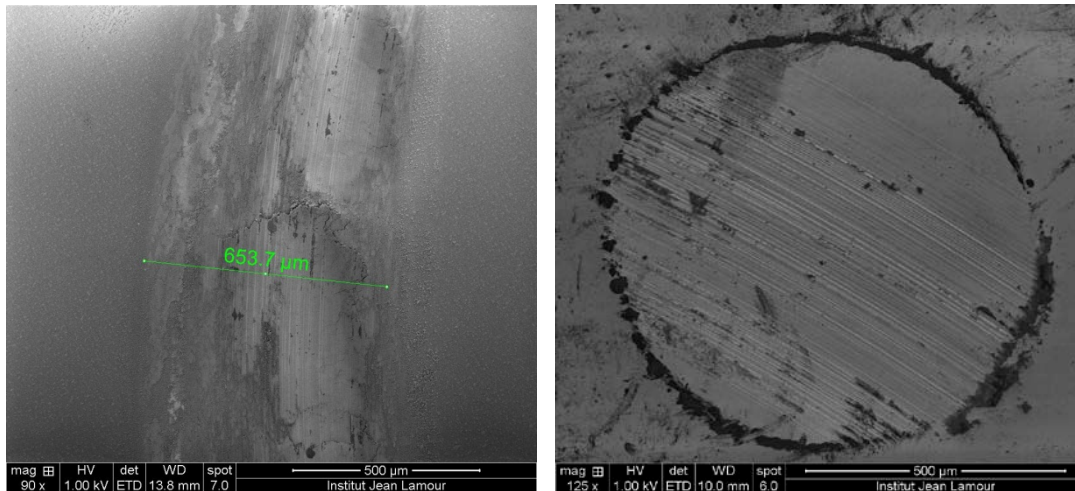


Figure IV. 21 : Image MEB représentative en électrons secondaires de l’empreinte (Gauche) ; et du frotteur (Droite) après un essai de frottement pour le substrat fabriqué à partir de la résine Bluestone.

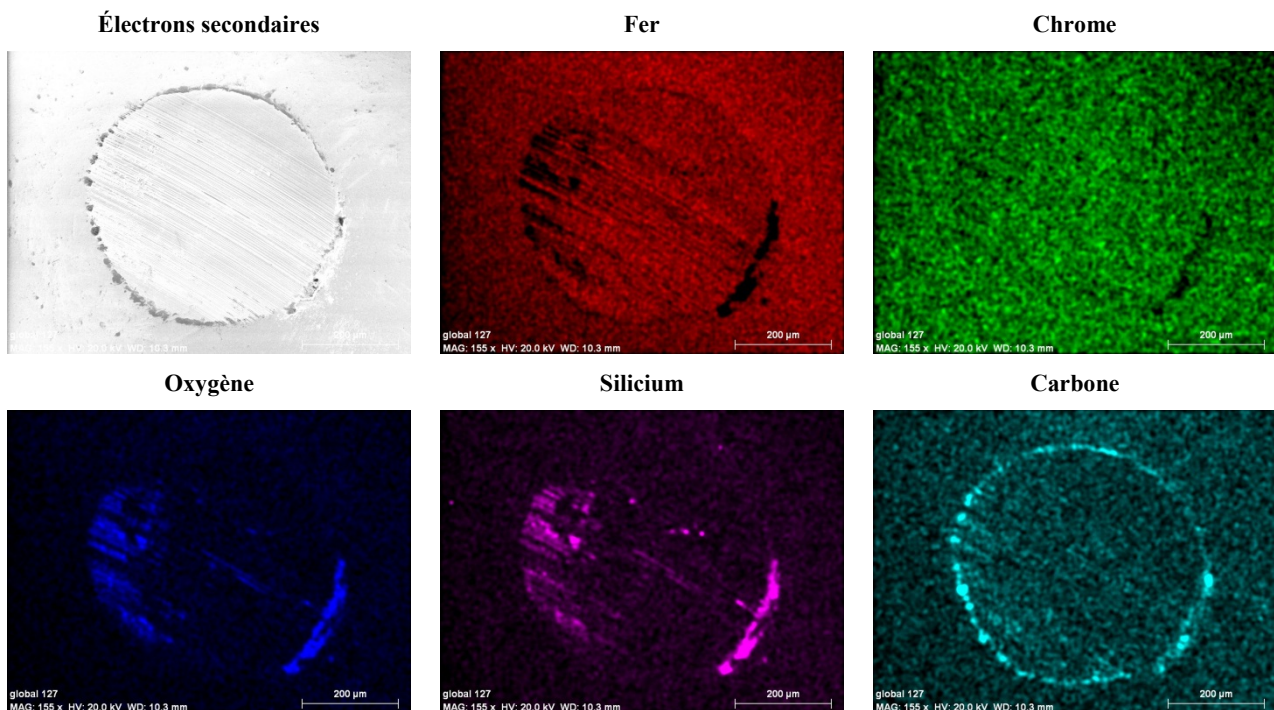


Figure IV. 22 : Images MEB de la cartographie élémentaire en présence : Fe, Cr, O, Si, C pour le substrat fabriqué par SLA à partir de la résine Bluestone.

Au moment du déclenchement de cette usure, le contact bille–plan est transformé en un contact plan–plan. Ce qui induit un transfert de matière de la bille vers le substrat. Ce transfert intensifie l’usure dans la mesure où les particules de silicium et les débris du frotteur deviennent très abrasifs.

Suite à ce résultat, l’évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement, présentée à la figure V.16, n’est plus significative. Ce n’est plus une interaction entre le frotteur et le substrat issue de la fabrication à partir de la résine Bluestone, mais entre un méplat et l’échantillon avec des débris métalliques à la surface.

#### V.4.4. Étude de l’usure par abrasion

Des tests d’abrasion ont été réalisés à l’aide d’une polisseuse automatique. Les échantillons sont placés dans un support où une charge normale de 10 N est appliquée. Un cycle consiste à faire tourner l’échantillon cylindrique en mouvement épicycloïdal avec une vitesse de 150 tr/min par rapport à l’axe principal pendant 30 s (Figure V.23). L’usure se fait par un papier abrasif SiC 500 (20  $\mu\text{m}$ ) sous un écoulement moyen d’eau afin d’évacuer les débris. La mesure de la différence des hauteurs pour chaque pion, avant et après l’essai, permet de calculer le volume perdu après un cycle d’usure par abrasion.

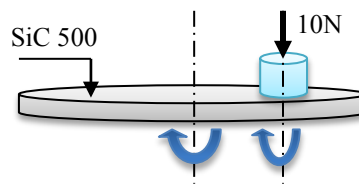


Figure V. 23 : Schéma de principe de l’essai d’usure par abrasion.

La perte en hauteur mesurée pour le substrat fabriqué par SLA à partir de la résine Si40 est de 0,7 mm. Comparativement, la perte est de 0,45 mm pour un échantillon de résine chargée à 20 % volumique en alliage métallique complexe CMA. La figure V.24 présente la différence en volume perdu et montre que le renfort CMA limite de 40 % la perte de matière par rapport à l’époxy après un cycle d’usure par abrasion. Ceci est en accord avec les résultats précédents et confirme les bonnes propriétés du renfort quasicristallin.

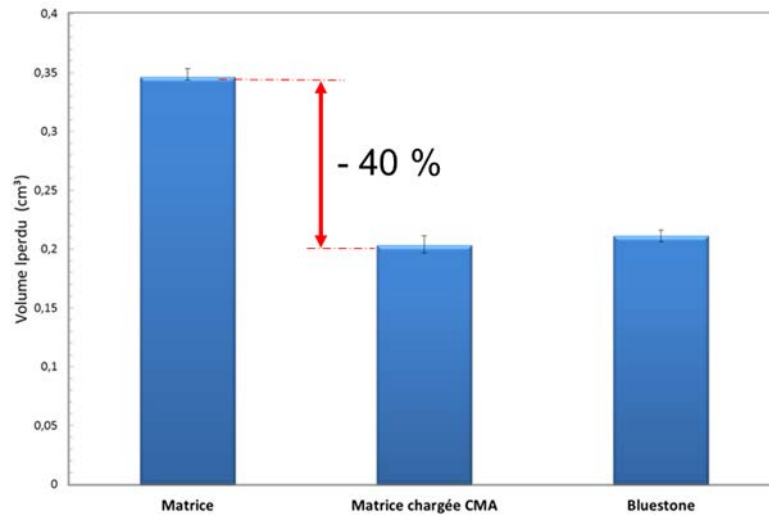


Figure V. 24 : Perte en volume après le test d'usure par abrasion.

Cette amélioration apportée par le renfort CMA à des pièces fabriquées par stéréolithographie est en accord avec les résultats publiés pour des composites fabriqués par des autres procédés. Kenzari *et al.* ont mesuré par la même technique les volumes perdus des échantillons fabriqués par SLS en polyamide et en polyamide renforcé par des particules AlCuFeB. Ils ont diminué les pertes en matière de 70 % par l'insertion 30 % vol. de charges en particules quasicristallines [Ken 2012]. Alors que Bloom *et al.* ont réduit de 40 % le volume perdu après un cycle de frottement de 1 Km par l'insertion de 30 % vol. des poudres quasicristallines dans la matrice époxy [Blo 2000 a,b].

Par ailleurs, et malgré les différences de composition des renforts entre la Bluestone et le composite, les volumes perdus sont similaires. La présence d'une charge abrasive nanométrique de silicium dans une matrice de polymère (minimum 30 % vol.) permet de résister aux efforts de coupe générés par le papier abrasif SiC 500.

## V.5. Conclusion sur l'étude expérimentale

La caractérisation rhéologique du mélange composé de la résine Si40 chargé à 20 % volumique de poudres quasicristallines AlCuFeB, nous a permis de déterminer une épaisseur de couche de 50  $\mu\text{m}$  pour une intensité d'irradiation de 2  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nous avons mis en évidence l'effet néfaste de la sédimentation de la suspension qui peut être compensée par un ajustement des paramètres du procédé de stéréolithographie. Nous avons réussi à fabriquer une pièce homogène de 14 mm de hauteur. La présence de poudres quasicristallines dans la résine époxy limite le retrait linéaire après la polymérisation à 1 %, ce qui est bénéfique à la précision des pièces fabriquées par ce procédé.

Après avoir démontré la faisabilité par stéréolithographie d'un composite à base d'époxy renforcé par des particules d'alliage métallique complexe, nous avons procédé à la caractérisation mécanique des pièces. Un faible taux de charge, 20 % volumique, suffit pour améliorer de 6 % la dureté Shore des éprouvettes en composite par rapport à la matrice.

Le renforcement par des particules quasicristallines AlCuFeB assure une résistance au frottement nettement meilleure que celle de la matrice non-chargée. Ceci correspond à une diminution d'environ 30 % du coefficient de frottement. On constate une augmentation de la résistivité et une limitation à l'enfoncement du frotteur dans la matrice.

Ainsi, le renforcement permet de diminuer de 40 % le volume d'usure par abrasion après un cycle et d'augmenter la résistance du matériau face à une sollicitation mécanique importante. Les propriétés mécaniques mises en évidence permettent d'affirmer qu'un composite époxy / AlCuFeB fabriqué par SLA peut satisfaire à des besoins industriels.

## Bibliographie du chapitre V

- [All 1995] A.-L. Allanic, C. Medard, J.-P. Schaeffer, Method and apparatus for making articles by photoprocessing a material, WO/1995/015842, 1995.
- [All 1997] A.-L. Allanic, J.-P. Schaeffer, Rapid prototyping process for the production of industrial parts and device for implementing such process, WO/1997/025194, 1997.
- [And 2002] B. C. Anderson, P. D. Bloom, K.G. Baikerikar, V. V. Sheares, S. K. Mallapragada, Al-Cu-Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics, *Biomaterials*, 23 : 1761–1768, 2002.
- [Bro 1827] R. Brown, A Brief Account of Microscopical Observations, etc., London (not published), 1827.
- [Blo 1999] P. D. Bloom, J. U. Otaigbe, V. V. Sheares, High performance quasicrystal-reinforced polymer composites, *Polymeric Materials Science and Engineering (USA)*. Vol. 80, pp. 406–407, Spring 1999.
- [Blo 2000a] P. D. Bloom, K.G. Baikerikar, J. U. Otaigbe, V. V. Sheares, Development of novel polymer/quasicrystal composite materials, *Materials Science and Engineering*, 294–296 : 156–159, 2000.
- [Blo 2000b] P. D. Bloom, V. V. Sheares, Quasicrystal-polymer composite materials and methods, PCT Int Appl, WO 0056538, US Patent (filed5/99), 2000.
- [Bru 2000] P. Brunet, L. -M. Zhang, D. J. Sordelet, M. Besser, J. M. Dubois, comparative study of microstructure and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples, *Materials science and engineering*, 294–296 : 74–78, 2000.
- [Cha 1997a] T. Chartier, R. Panarroya, C. Pagnoux, J.F. Baumard, Tape casting using UV curable binders, *Journal of the european ceramic society*, 17 : 765–771, 1997.
- [Cha 1997b] D. Chang, T. Lee, Y. Jang, M. Kim, S. Lee, Non colloidal sedimentation compared with Kynch theory, *Powder technology*, 92 : 81–87, 1997.
- [Cha 2012] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, L. Lecamp, Stereolithography process: Influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics – Cured depth and width, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 : 1625–1634, 2012.
- [Dub 1991] J. M. Dubois, S. S. Kang, J. Von Stebut, Quasicrystalline Low-Friction Coatings, *Journal of Materials Science Letters*, 10 : 537–541, 1991.
- [Dub 2000] J. M. Dubois, New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, *Materials Science and engineering*, 294–296 : 4–9, 2000.
- [Dil 2003] K. A. Dill and S. Bromberg, *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry & Biology*, Garland Science, New York, 2003.
- [Der 2009] S. Derlera, R. Hubera, H.-P. Feuzb, M. Hadad, Influence of surface microstructure on the sliding friction of plantar skin against hard substrates, *Wear*, 267 : 1281–1288, 2009.
- [Ein 1926] A. Einstein, Investigation on Theory of Brownian movement, Methuen, London, 1926.
- [Eve 1988] D. H. Everett, Basic principles of colloid science, Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- [Goa 2005] C. Goalard, étude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées, thèse soutenue à l'institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [Hul 1986] C. W. Hull, Arcadia, Calif., apparatus for production of three dimensional objects by stereolithography, US patent 4 575 330, 1986.

- [Hei 1987] K. Heinz, Z. Gahr, *Microstructure and wear of materials*, Elsevier ed., pp.80–124, 1987.
- [Hin 1998] C. Hinczewski, stéréolithographie pour la fabrication de céramiques, thèse INPL soutenue le 22/10/1998.
- [Iso 2004] ISO 7619:2004, *Plastics and ebonite: Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*, <http://www.iso.org>, 2004.
- [Kyn 1952] G. J. KYNCH, A theory of sedimentation. *Transactions, Faraday Society*, v. 48, pp 166–176, 1952.
- [Ken 2012] S. Kenzari, D. Bonina, J.M. Dubois, V. Fournée, Quasicrystal–polymer composites for selective laser sintering technology, *Materials and Design*, 35 : 691–695, 2012.
- [Per 1910] J. Perrin, *Brownian movement and molecular reality*, translated by Soddy. FRS. F, Taylor and Francis, London, 1910.
- [Que 2006] D. Quemada, Modélisation rhéologique structurelle. *Dispersions concentrées et fluides complexes*, Edition Tec and Doc, Lavoisier, pp.74–79, 2006.
- [Ric 1954] J.F. Richardson, W.N. Zaki, The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow, *Chemical Engineering Science*, 3 : 65–73, 1954.
- [She 2000] V. V. Sheares, D. P. Bloom, Quasicrystal–polymer composite materials and methods, WO 2000/056538, 2000.
- [Uch 1993] Y. Uchinono, Y. Higashi, T. Ikemura, Y Nakamura, Process of fabricating threedimensional objects from a light curable resin liquid, US Patent No: 5,238,614, 1993.
- [Woz 2009] M. Wozniak, T. Graule, Y. de Hazan, D. Kata, J. Lis, Highly loaded UV curable nanosilica dispersions for rapid prototyping applications, *Journal of the european ceramic society*, 29 : 2259–2265, 2009.





## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était le développement de nouveaux matériaux légers à base d'alliage métallique complexe (CMA) pour la mise en forme par le procédé de fabrication de stéréolithographie.

Pour atteindre cet objectif, il était nécessaire d'adopter une approche interdisciplinaire en conduisant une recherche à la fois sur le procédé et sur le matériau composite.

Au début de notre travail de recherche, nous avons caractérisé les propriétés optiques de la poudre CMA choisie comme matériau de renfort par absorption d'un faisceau UV. Nous avons évalué ces propriétés à l'aide d'une sphère intégrante couplée à un spectrophotomètre UV/visible que 27 % du rayonnement subissait une réflexion totale (diffuse plus spéculaire) ; cette valeur est relativement faible par rapport à l'aluminium, pour lequel nous avons trouvé, dans les mêmes conditions, une valeur de 39 %. La faible réflexion de ce matériau, et donc son pouvoir absorbant (environ 75 % de la lumière incidente), nous a permis de mettre en œuvre les essais de frittage direct par irradiation laser. Nous nous sommes limités au domaine UV de la stéréolithographie, mais il est intéressant de noter que ces propriétés optiques recouvrent également le domaine du visible.

Des essais de frittage direct, sans liant, à l'aide d'un faisceau laser UV sur un lit de poudre préchauffé à 620°C ont été réalisés. Nous avons mesuré la température locale des grains de poudre par une méthode de pyrométrie optique ; la température de surface des grains lors du passage du faisceau est estimée à environ 880°C. Cette température correspond à une transformation morphologique des grains pour lesquels on observe un pontage inter-granulaire correspondant à un début de frittage.

Nous avons mis en évidence des transformations de phases de la poudre pendant le frittage direct. La poudre brute d'atomisation est composée par une phase icosaédrique et une phase cubique métastable. Au moment du préchauffage du lit de poudre à 620°C, la phase cubique a disparu ; cette phase réapparaît au moment du passage du faisceau laser en raison de l'augmentation de température et de l'oxydation associée. En effet, la phase icosaédrique se transforme en partie en une phase cubique  $\beta\text{-Al}_{50}(\text{Cu-Fe})_{50}$ . Cette transformation entraîne un appauvrissement de la poudre en aluminium qui correspond sur le diagramme de phases à un déplacement vers la partie pauvre en aluminium.

Après les essais en frittage direct, nous avons entrepris la fabrication de pièces composites polymère-métal à partir d'une suspension de poudre dans une résine photopolymère. Ceci a nécessité de mettre au point une formulation, répondant aux exigences du procédé de stéréolithographie, en

termes de contraintes pour la mise en couches et de réactivité pour le durcissement par photopolymérisation.

L'optimisation de la formulation de la suspension de particules quasi cristallines a été réalisée en faisant varier la granulométrie des poudres et le taux volumique de charge puis en caractérisant la suspension par des essais de rhéologie et de photopolymérisation. Les rhéogrammes ont montré un comportement Newtonien de la suspension favorable pour sa mise en couches ; quelle que soit la vitesse du déplacement du racleur à la surface de la suspension, la viscosité de la suspension reste constante. Nous avons pu ainsi choisir une suspension avec une granulométrie de 25  $\mu\text{m}$  et un taux volumique de charge de 20 %. Puis, nous avons effectué des essais de photopolymérisation laser à la surface de la suspension à 27°C, avec une densité d'énergie de 2  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  ; l'absorbance et la réactivité de la suspension étaient suffisantes pour empiler et durcir des couches de 50  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir des pièces par stéréolithographie présentant un bon accrochage entre les couches.

Le principal défaut de la suspension concerne la sédimentation lente des particules dans le bac. Des essais ont montré que le phénomène de décantation pendant 3 heures à 27°C correspond à une zone de l'ordre du millimètre. La vitesse de sédimentation des particules dans ces conditions est faible, et peut être encore diminuée par une agitation adaptée de la surface du bac pendant le temps de fabrication. Dans ces conditions, nous avons fabriqué des pièces homogènes de 14 mm de hauteur en quelques heures.

Après avoir démontré la faisabilité de la fabrication de pièces composites polymère-CMA par stéréolithographie, nous avons caractérisé les propriétés mécaniques et tribologiques grâce à des essais de dureté, de frottement et d'usure.

La dureté des pièces fabriquées à partir de la résine époxy chargée à 20 % volumique de poudres CMA est améliorée de 6 % Shore D. Ce gain est encore plus net pour les propriétés de frottement. L'élément de renfort a permis de diminuer d'environ 30 % le coefficient de frottement. Face à l'usure par abrasion, le renforcement par 20 % volumique de poudre CMA dans la matrice époxy permet d'économiser 40 % du volume initial de la pièce.

Ces résultats, très prometteurs en termes de dureté et de frottement, ouvrent de nouvelles perspectives concernant la fabrication de pièces fonctionnelles par des procédés de prototypage rapide et ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.

En perspectives, la fabrication directe métal semble plus délicate à mettre en œuvre tout au moins dans le domaine de l'UV. Cependant, un laser de plus forte puissance et recouvrant un domaine spectral plus large devrait permettre d'atteindre plus facilement la température de frittage. De plus, il serait intéressant de prévoir un système de compression de la poudre CMA afin d'augmenter la surface

de contact entre les particules et faciliter ainsi le frittage laser. Une application envisagée concerne la fabrication d'un réacteur pour la catalyse hétérogène.

Dans le cas de la fabrication de pièces composites, l'inconvénient de la sédimentation des particules de la suspension pourrait être minimisé en diminuant la taille des particules à une échelle sub-micrométrique et en optimisant l'agitation dans le bac. D'autre part, il est nécessaire de vérifier le bon vieillissement des composites époxy / CMA fabriqués par stéréolithographie. Une application envisagée concerne le développement des pièces à base de CMA pour les applications médicales.



**AUTORISATION DE SOUTENANCE  
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur VAHLAS Constantin, Directeur de Recherche, CIRIMAT-ENSIACET Toulouse,  
Monsieur MOGNOL Pascal, Professeur, ENS Cachan Bretagne.**

Le Président de l'Université de Lorraine, autorise :

**Monsieur SAKLY Adnene**

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Fabrication additive de pièces à base d'alliages métalliques complexes"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

Intitulé du doctorat : **"Génie Procédés et des Produits"**

Fait à Vandoeuvre, le **11 Février 2013**

Le Président de l'Université de Lorraine,

Pierre MUTZENHARDT

Pour le Président et par délégation,  
La Vice-Présidente du CS



Clotilde BOULANGER





## **Fabrication additive de pièces à base d'alliages métalliques complexes**

**Résumé :** Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux matériaux pour la fabrication additive. Notre objectif est la fabrication de pièces comprenant un alliage métallique complexe (CMA) à l'aide d'un laser UV de stéréolithographie. L'alliage choisi est un alliage quasicristallin dominé par une phase icosaédrique du système AlCuFeB. Des poudres brutes d'atomisations ont été caractérisées par diffractions des rayons X et analyse thermique différentielle. Nous avons montré une bonne absorbance optique de la poudre dans le domaine UV-visible qui rend possible un début de frittage sous l'effet du laser correspondant à la formation de pontages entre les grains à une température d'environ 820°C. Concernant la fabrication à partir d'une suspension de poudres dans un liant, nous avons étudié les propriétés de mouillage des particules AlCuFeB et optimisé un mélange avec une résine époxy chargée par 20 % vol. de particules CMA. L'absorption optique de la suspension dans le domaine UV est suffisante pour fabriquer une pièce composite par stéréolithographie. La granulométrie utilisée est inférieure à 25 µm. Nous avons ainsi réussi à fabriquer des pièces de 14 mm de hauteur, en additionnant des couches de 50 µm. À partir des pièces réalisées, nous avons caractérisé la dureté et les propriétés tribologiques de ce nouveau matériau composite. La dureté des pièces ainsi fabriquées est supérieure à celle de la résine seule et atteint 88 Shore D. Nous avons également mis en évidence une amélioration de 30 % du coefficient de frottement et une diminution du volume d'usure de 40 % par rapport au matériau de la matrice époxy. Ces propriétés rendent attractif ce nouveau matériau composite pour la fabrication par stéréolithographie.

**Mots-clés :** stéréolithographie ; quasicristal ; propriétés optiques ; composite ; frittage laser.

## **Additive manufacturing of parts made from complex metallic alloys**

**Abstract:** This study aimed at developing new materials for additive manufacturing. We focused on producing parts containing complex metallic alloys (CMA) using a UV laser used for stereolithography. The selected intermetallic is a quasicrystalline alloy dominated by the icosahedral phase in the system AlCuFeB. The raw powders produced by gas atomization were characterized by X-ray diffraction and differential thermal analysis. The powders exhibit good optical absorption properties in the UV-visible range allowing direct laser sintering as evidenced by the formation of bridges between the grains at a temperature of about 820°C. In a second step, we have considered the manufacturing of parts made of a suspension of CMA powders in a binder. We have studied the wetting properties of the particles AlCuFeB and optimized a mixture consisting of an epoxy resin filled with 20 % vol. of CMA particles. The optical absorption of the suspension in the UV range was sufficient to produce composite parts by stereolithography. The particle size used was smaller than 25 micrometers. We have managed to make parts reaching 14 mm in height by adding layers with a thickness of 50 microns. Using test samples, we have characterized the hardness and the tribological properties of this new composite material. The hardness of the parts produced by stereolithography is larger than that of epoxy parts and reaches 88 Shore D. We have also shown a 30 % reduction of the friction coefficient as well as a 40 % reduction of wear losses compared to the epoxy matrix. These properties make attractive this new composite material for stereolithography applications.

**Key words :** stereolithography, quasicrystal, optical properties, composite, laser sintering.

---

### **Discipline : Génie des Procédés et des Produits**

---



UMR 7274 CNRS – Université de Lorraine  
1, rue Grandville, 54001 Nancy Cedex, France



UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine  
Parc de Saurupt, F-54042, Nancy, France