



**HAL**  
open science

# Développement de composants céramiques en zircone stabilisée par stéréolithographie pour applications médicales

Sophie Cailliet

► **To cite this version:**

Sophie Cailliet. Développement de composants céramiques en zircone stabilisée par stéréolithographie pour applications médicales. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI063 . tel-01952820

**HAL Id: tel-01952820**

**<https://theses.hal.science/tel-01952820v1>**

Submitted on 12 Dec 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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Sophie CAILLIET**

Thèse dirigée par **Guillaume BERNARD-GRANGER**, Directeur  
de Recherche, CEA

préparée au sein du **Laboratoire Formulations des Matériaux  
du CEA/LITEN**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

## **Développement de composants céramiques en zircon stabilisée par stéréolithographie pour applications médicales**

Thèse soutenue publiquement le « **15 octobre 2018** »,  
devant le jury composé de :

**M. Thierry CHARTIER**

Directeur de Recherche CNRS, IRCER Limoges, Rapporteur

**M. Jérôme CHEVALIER**

Professeur, INSA de Lyon, Rapporteur

**Mme Céline CROUTXE-BARGHORN**

Professeur, Université Haute-Alsace, Mulhouse, Examinatrice

**M. Hicham MASKROT**

Ingénieur de Recherche, CEA, Saclay, Examineur

**M. Jean-Michel MISSIAEN**

Professeur, Université Grenoble-Alpes, Grenoble, Président du Jury

**M. Guillaume BERNARD-GRANGER**

Directeur de Recherche, CEA Marcoule, Directeur de thèse

**Mme Marilyne ROUMANIE**

Ingénieur de Recherche, CEA-LITEN, Grenoble, Co-encadrante de thèse





# Remerciements

*On pense souvent que les remerciements sont la partie la plus simple à rédiger parmi tout le reste, mais ce n'est pas si simple. Il s'agit de conclure non pas un travail mais un moment passé avec tant de personnes.*

*Je souhaite commencer par remercier M. Thierry Chartier et M. Jérôme Chevalier d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit en tant que rapporteur. Je remercie également M. Hicham Maskrot et M. Jean-Michel Missiaen d'avoir accepté de faire partie du jury. Et je remercie tout particulièrement Mme Céline Croutxe-Barghorn qui a fait partie du jury et qui m'a accueillie au sein de son laboratoire et a partagé ses conseils scientifiques en termes de photopolymérisation.*

*Je continuerai en remerciant mes encadrants pour leur patience et pour leurs conseils avisés tout au long de ces trois années. Mon directeur de thèse, Guillaume Bernard-Granger, merci pour les échanges scientifiques et pour le temps que tu as passé à m'expliquer certains aspects mais aussi sur ces micrographies et dilatométries... Mon encadrante, Marilyne Roumanie, qui m'a supportée au quotidien, lorsque je venais sans cesse la voir pour discuter des résultats, qui a passé du temps avec moi sur notre instrument de torture (notre chère V6000). Merci pour ces moments partagés tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel.*

*Merci à toutes les personnes que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de ces trois années. Il y a des personnes présentes un peu partout sur le centre, mais particulièrement les personnes du bâtiment E. Nous avons partagé bon nombre de moments ensemble, merci pour votre bonne humeur, pour toutes les discussions, et merci d'avoir supporté mon humour.*

*Un merci tout particulier à Sandrine, Julie, Manu et Pierre pour les bons moments que ce soit au travail mais aussi en dehors. Merci Jean d'avoir toujours su répondre à mes questions et demandes. Merci Cécile pour ton aide et pour nos discussions. Merci Fabien pour nos échanges et pour tes conseils.*

*Que seraient ces remerciements sans un paragraphe spécial pour le bureau des thésards, le fameux, l'unique, l'exceptionnel bureau des thésards : Marion, Brice, Gaëlla, Alexy, Mathias, Jérôme et Sébastien. Merci pour ces discussions, ces pauses thé, tout ces moments d'échanges qui avaient lieu parfois en dehors du CEA. Merci ! Tant de fous rires avec vous et des phrases gravées à jamais...*

*Merci également aux personnes que j'ai rencontrées en dehors du travail et qui sont devenues des amis qui m'ont permis de penser parfois à autre chose. Merci particulièrement à Franck, Loïc, Mathilde, Gautier, Elliot et merci à toutes celles et ceux qui ont été présents lors des différents événements qui ont eu lieu lors de ces trois années. Merci aux filles avec qui j'ai*

*partagé une passion, le foot, mais également des soirées mémorables. Merci à Laure pour ces derniers mois partagés, pour nos repas hebdomadaires, nos soirées et aussi nos sessions de sport. Et puis merci surtout à Gaëlla qui a été une collègue mais aussi et avant tout une amie, qui m'a épaulé lorsque cela était nécessaire. Tant de bons moments passés ensemble, et encore tant d'autres à venir, je n'en doute pas...*

*Merci aux personnes que j'ai pu rencontrer lors des différentes conférences et avec qui j'ai pu échanger, notamment Paulina. Merci également aux personnes du laboratoire LPIM de Mulhouse, qui m'ont accueillie, qui ont partagé leurs connaissances et qui m'ont conseillée sur l'utilisation de la spectroscopie IRTF en temps réel.*

*Pour finir, je souhaite remercier chaleureusement ma famille, et particulièrement mes parents qui m'ont permis de réaliser bon nombre de chose et sans qui je n'aurais pu atteindre cette étape supplémentaire. Merci pour tout !*

*A présent, il est temps de partir vers de nouvelles aventures...*

# Table des matières

Remerciements .....	3
Table des matières .....	5
Introduction .....	7
Chapitre I - Bibliographie .....	9
I.1. Les céramiques pour application dentaire.....	11
I.1.i. Les matériaux.....	11
I.1.ii. Les techniques de fabrication des prothèses dentaires.....	23
I.1.iii. Conclusion, avantages et limites .....	26
I.2. Fabrication additive et céramiques .....	27
I.2.i. Procédés de fabrication additive .....	28
I.2.ii. Avantages et limites .....	34
I.3. Stéréolithographie et formulations chargées photoréticulables .....	36
I.3.i. Les résines photoréticulables en stéréolithographie.....	36
I.3.ii. Interaction lumière-particule.....	39
I.3.iii. Les résines photoréticulables chargées en particules céramique .....	44
I.3.iv. Avantages et limites du procédé de stéréolithographie.....	47
Chapitre II - Synthèse d'un matériau composite pour le dentaire.....	49
II.1. Synthèse de la poudre composite.....	51
II.1.i. Méthode Pechini modifiée .....	51
II.1.ii. Méthode par ajout du précurseur isopropoxyde d'aluminium.....	53
II.2. Comparaison des voies de synthèse.....	55
II.2.i. Homogénéité des synthèses.....	55
II.2.ii. Essais dilatométriques sur les composites issus des synthèses Pec V4 et Iso V2.....	61
II.2.iii. Conclusions et choix de la synthèse.....	64
II.3. Étude des propriétés du composite à base d'isopropoxyde .....	65
II.3.i. Influence des paramètres de frittage sur la poudre composite calcinée à 800°C.....	66
II.3.ii. Influence de la calcination sur la cristallisation de l'alumine .....	76
II.4. Conclusions .....	83
Chapitre III - Formulation de résines chargées photoréticulables.....	85
III.1. Protocole de préparation des formulations de résines chargées photoréticulables .....	87
III.2. Études des taux de charge des poudres composite et Y-TZP.....	87

III.2.i. Surface spécifique, porosité et granulométrie des poudres.....	87
III.2.ii. Influence de la température de calcination du composite .....	90
III.3. Comportement optique des résines et des résines chargées .....	91
III.3.i. Propriétés optiques des constituants de la résine .....	92
III.3.ii. Réactivité des formulations.....	98
III.4. Comportement rhéologique des résines chargées .....	117
III.4.i. Optimisation du taux de dispersant .....	119
III.4.ii. Évolution de la rhéologie .....	120
III.5. Conclusions .....	122
Chapitre IV - Procédé de stéréolithographie et pièces céramiques .....	125
IV.1. Résines chargées et traitement thermique .....	127
IV.1.i. Mise à l'échelle des résines chargées.....	127
IV.1.ii. Réactivité des lots de résines chargées en terme d'épaisseur .....	128
IV.1.iii. Traitement thermique des pièces .....	129
IV.2. Mise au point du procédé de stéréolithographie .....	131
IV.2.i. Caractéristiques de la machine V6000.....	131
IV.2.ii. Fichier STL en lien avec la machine.....	132
IV.2.iii. Réglage préalable à la fabrication.....	133
IV.2.iv. Paramètres de fabrication.....	135
IV.2.v. Influence de la position sur la plateforme .....	136
IV.3. Propriétés des pièces céramiques.....	138
IV.3.i. Aspect dimensionnel .....	138
IV.3.ii. Microstructure des pièces frittées et homogénéité .....	139
IV.3.iii. Propriétés mécaniques des pièces fabriquées par stéréolithographie .....	142
IV.4. Conclusions.....	144
Conclusions et perspectives .....	147
Références bibliographiques .....	151
Annexes.....	161
Liste des publications .....	171
Résumé.....	174
Abstract .....	174

# Introduction

La fabrication additive connaît un essor considérable depuis les dernières décennies. Elle rassemble une multitude de procédés de mise en forme permettant ainsi de couvrir une large gamme de matériaux et d'applications. La fabrication de pièces est effectuée par ajout successif de matière première contrairement à la fabrication soustractive ou aux procédés conventionnels qui correspondent à un enlèvement de matière ou à une déformation de la matière, respectivement. Initialement, la fabrication additive a été conçue dans le but de réaliser rapidement des prototypes de pièces, ce qui lui valut le nom de prototypage rapide. Mais son développement continu a conduit à la réalisation d'objets avec des structures de plus en plus complexes, ne pouvant pas être réalisées selon des procédés conventionnels. De plus, l'utilisation d'un logiciel pour la conception des maquettes numériques combiné à des simulations de propriétés après fabrication a permis le développement d'infrastructures plus légères en réduisant les besoins en matières premières. La stéréolithographie fait partie de ces nombreuses techniques de fabrication additive. L'utilisation d'une telle technologie apparaît particulièrement utile pour des constructions tridimensionnelles à la demande. Son utilisation pour la conception d'implants médicaux pour les chirurgies cranio-faciales ou dentaires présente, de ce fait, un intérêt majeur.

Les restaurations dentaires sont, quant à elles, en perpétuelles évolutions que ce soit du point de vue du matériau mais également du point de vue de la mise en forme. L'un des matériaux les plus utilisés dans le domaine dentaire est la zircone yttrée Y-TZP. Son mécanisme de renforcement par transformation de phase lui confère des propriétés mécaniques idéales pour l'application. Cependant, un second mécanisme intervient en parallèle, il s'agit du vieillissement en milieu aqueux. Ce mécanisme peut être néfaste et conduire à des dégradations importantes de la prothèse dentaire. C'est pourquoi, de nombreuses études ont porté sur le développement de matériaux alliant une résistance à la rupture et une ténacité élevées ainsi qu'une bonne résistance à la dégradation en milieu aqueux. Ces études ont conduit à un matériau composite constitué en majorité de zircone cériée Ce-TZP, à laquelle est ajoutée une seconde phase : l'alumine  $Al_2O_3$ . Le couplage de ces deux matériaux permet ainsi d'obtenir l'ensemble des propriétés souhaitées pour une application dentaire. En effet, la zircone cériée présente une résistance à la dégradation en milieu aqueux plus élevée que la zircone yttrée, cependant ses propriétés mécaniques sont limitées. L'amélioration de ces propriétés mécaniques est possible grâce à l'ajout de la seconde phase alumine.

L'objectif de cette thèse est de développer des composants en zircone stabilisée par stéréolithographie en vue d'une application dentaire. L'intérêt d'un tel procédé pour l'application dentaire réside dans la possibilité de fabriquer des pièces à façon en un temps limité. Cette première thèse, sur le procédé de stéréolithographie au sein du laboratoire, s'inscrit dans une démarche pluridisciplinaire visant à déterminer les verrous technologiques principaux liés au développement d'un « nouveau » matériau et à sa mise en forme par stéréolithographie.

Pour répondre à cette problématique, il a été décidé de travailler avec un matériau de référence, Y-TZP, commercial, dont les propriétés sont bien connues de la littérature. De plus, ce matériau a été étudié dans bon nombre de procédés de mise en forme. Il est donc possible de comparer son comportement et notamment ses propriétés mécaniques obtenues après une mise en forme par stéréolithographie à celles obtenues pour les autres procédés.

Le premier chapitre est une étude bibliographique présentant de manière générale les matériaux utilisés dans le domaine dentaire et leur mise en forme actuelle. Différentes technologies de

fabrication additive sont présentées, notamment la stéréolithographie pour laquelle l'état de l'art a été plus approfondi.

Le deuxième chapitre s'intéresse à la synthèse du matériau composite Ce-TZP/30 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , préparé afin d'être comparé à Y-TZP. Deux voies de synthèses sont mises en œuvre pour sélectionner celle la plus adaptée pour l'obtention des propriétés souhaitées. L'étude détaillée du frittage de ce composite est présentée pour mettre en évidence la formation de la phase alumine et les mécanismes de densification.

Le troisième chapitre est, quant à lui, consacré à l'étude des formulations photoréticulables chargées avec les matériaux Y-TZP et Ce-TZP/30 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les caractérisations optiques et rhéologiques sont principalement développées. Ces formulations sont optimisées pour permettre leur utilisation dans le procédé de stéréolithographie.

Le quatrième chapitre traite de la partie mise en forme et met en évidence quelques verrous technologiques par comparaison des résultats obtenus pour les deux formulations (Y-TZP et Ce-TZP/30 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Pour terminer ce manuscrit, une conclusion générale sur l'ensemble des travaux réalisés et sur les perspectives de recherches associées sera présentée.

# Chapitre I - Bibliographie

Ce premier chapitre, résultant d'une étude bibliographique approfondie, présentera tout d'abord les céramiques utilisées dans le domaine dentaire, en se focalisant sur la zircone. Il abordera également les techniques de mise en forme des prothèses dentaires. La deuxième partie s'intéressera, quant à elle, aux techniques de fabrication additive appliquées aux matériaux céramiques. Enfin, une dernière partie s'articulera autour de la stéréolithographie en présentant l'état des lieux relatif aux formulations employées dans le procédé et abordera également le thème des phénomènes d'interaction lumière-matière qui peuvent être une limite pour l'utilisation de cette technique de mise en forme.

## Table des matières

I.1. Les céramiques pour application dentaire.....	11
I.1.i. Les matériaux.....	11
I.1.i.a. La zircone.....	11
(1) Renforcement par transformation de phase .....	13
(2) Dégradation en présence d'eau .....	15
I.1.i.b. La zircone cériée .....	15
I.1.i.c. Les composites à matrice Ce-TZP avec adjonction d'une seconde phase de type oxyde.....	18
I.1.i.d. Propriétés mécaniques des matériaux monolithiques Y-TZP et des composites base Ce-TZP pour application dentaire.....	21
I.1.ii. Les techniques de fabrication des prothèses dentaires.....	23
I.1.ii.a. La fabrication à partir d'une armature métallique.....	23
I.1.ii.b. La fabrication à partir d'un pressé .....	24
I.1.ii.c. La fabrication soustractive .....	25
I.1.iii. Conclusion, avantages et limites .....	26
I.2. Fabrication additive et céramiques .....	27
I.2.i. Procédés de fabrication additive .....	28
I.2.i.a. Frittage sélectif par laser (SLS) .....	28
(1) Procédé SLS direct.....	29
(2) Procédé SLS indirect.....	30
I.2.i.b. Consolidation de lit de poudre par dépôt de liant (binder jetting) .....	31
I.2.i.c. Extrusion .....	32
I.2.i.d. Stéréolithographie .....	33
I.2.ii. Avantages et limites .....	34

I.3. Stéréolithographie et formulations chargées photoréticulables .....	36
I.3.i. Les résines photoréticulables en stéréolithographie.....	36
I.3.i.a. Amorçage radicalaire .....	37
I.3.i.b. Amorçage cationique .....	39
I.3.ii. Interaction lumière-particule.....	39
I.3.ii.a. Absorption de la lumière.....	40
I.3.ii.b. Diffusion de la lumière .....	42
I.3.iii. Les résines photoréticulables chargées en particules céramique .....	44
I.3.iii.a. Formulations étudiées dans la littérature .....	44
I.3.iii.b. Paramètres contrôlant le procédé de fabrication .....	47
I.3.iv. Avantages et limites du procédé de stéréolithographie.....	47

## **I.1. LES CÉRAMIQUES POUR APPLICATION DENTAIRE**

Malgré les évolutions des résines composites et des ciments verre-ionomères, les restaurations dentaires les plus esthétiques sont encore aujourd'hui des céramiques. Ces biomatériaux ont toujours été utilisés pour la confection de dents artificielles (prothèses amovibles) et pour l'élaboration de couronnes et de bridges céramo-métalliques (CCM pour Composite Céramo-Métallique). Cependant depuis les années 1980, l'évolution de ces matériaux a permis la conception de facettes, d'inlays (partie interne d'une dent) et d'onlays (pointe ou sommet d'une dent) et même de couronnes et de bridges sans armature métallique. En effet, la zircone possède une résistance à la flexion très élevée, de l'ordre de 1000 MPa, ce qui permet de concevoir des appareils plus résistants. Cette utilisation a également permis d'améliorer l'esthétique des prothèses car la zircone possède une translucidité et une teinte blanche permettant de reproduire l'aspect des dents naturelles. De plus, son inertie chimique permet à la zircone d'être biocompatible.

La composition minérale vitrifiable obtenue par mélange de frites de verre et de pigments, constitués majoritairement d'oxydes, utilisée en tant que matériaux d'armature pour les restaurations dentaires a été mise au point depuis longtemps. Ces matériaux se caractérisent par une excellente biocompatibilité et des propriétés mécaniques et/ou esthétiques remarquables. Ces dernières décennies, des céramiques à base de zircone,  $ZrO_2$ , partiellement stabilisée sont apparues sur le marché des restaurations dentaires. En effet, ces matériaux répondent aux critères de résistance mécanique et esthétique mais leur stabilité chimique est limitée. Des systèmes contenant de la zircone partiellement stabilisée couplée à l'alumine ont alors été développés. Ces composites permettent d'allier les bonnes propriétés mécaniques (résistance à la flexion de l'ordre de 1400 MPa [1]), la résistance chimique et l'aspect esthétique.

### **I.1.i. Les matériaux**

#### ***I.1.i.a. La zircone***

La zircone est un matériau étudié depuis de longues années car il possède un intérêt industriel fort dans des domaines variés. Cependant, son élaboration est complexifiée par ses changements de structure cristallographique en température. En effet, la réversibilité de sa transformation de phase monoclinique-quadratique (m-q) à 1170°C, lors de la montée en température, puis quadratique-monoclinique (q-m) à 960°C, lors du refroidissement, provoque des déformations importantes avec une modification du volume de la maille cristalline élémentaire d'environ 4%. Ces déformations mènent à la destruction des pièces lors du refroidissement. L'obtention de pièces massives nécessite donc de ne pas dépasser une température de 1170°C, afin de conserver la phase monoclinique, ou de stabiliser une des phases haute température à température ambiante. La première étude connue est celle de Ruff qui porte sur la stabilisation de la zircone par ajout d'un ou plusieurs oxydes [2]. Cet ajout permet alors de stabiliser la phase quadratique ou la phase cubique selon le taux de substitution. Les oxydes pouvant être utilisés sont les oxydes d'yttrium, de cérium, de magnésium, de calcium et de scandium. Cependant, l'oxyde de scandium étant rare, il est coûteux et donc peu utilisé pour la substitution. À partir de ces résultats, le développement de zircone stabilisée s'est mis en place, en commençant par les travaux de Garvie qui ont mis en évidence les propriétés mécaniques remarquables, notamment du point de vue de la résistance à la rupture, de la zircone stabilisée [3].

L'intérêt principal de la zircone, pour des applications nécessitant des propriétés mécaniques élevées, réside dans le phénomène de renforcement par transformation de phase (q-m). En effet, cette transformation augmente considérablement la résistance à la propagation des fissures. Ce phénomène intervient lorsque la phase quadratique se transforme en phase monoclinique sous

l'effet d'une contrainte, en fond de fissure notamment. La transformation implique une augmentation du volume qui induit une contrainte de compression qui s'oppose à la contrainte initiale et donc à la propagation de la fissure. La stabilisation de cette phase quadratique peut être obtenue par ajout d'un dopant de type oxyde.

D'un point de vue pratique, les stabilisations intéressantes sont les suivantes : FSZ, TZP et PSZ (respectivement pour *Fully Stabilized Zirconia*, *Tetragonal Zirconia Polycrystal*, *Partially Stabilized Zirconia*). La stabilisation en phase cubique (FSZ) conduit à des propriétés mécaniques modestes mais d'autres propriétés, telles que les propriétés optiques, sont des atouts pour son utilisation en joaillerie notamment. Nous ne donnerons pas plus de détails concernant cette classe de matériaux car elle n'est pas incluse dans la problématique liée aux travaux de thèse présentés dans ce manuscrit.

Les dopants utilisés pour la stabilisation de la zirconie en phase quadratique (TZP) sont essentiellement l'oxyde d'yttrium et l'oxyde de cérium. Les diagrammes de phase des systèmes  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  et  $ZrO_2$ - $CeO_2$  sont présentés respectivement Figure I.1 et Figure I.2.

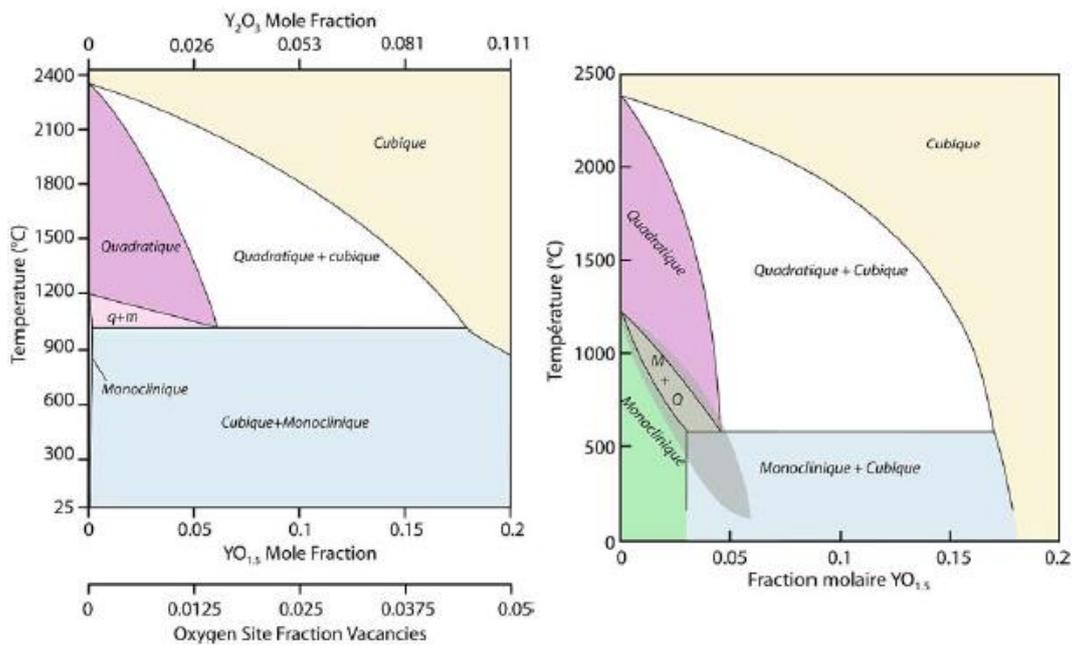


Figure I.1. Diagrammes de phases  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  : à gauche le plus récent et à droite le plus utilisé. Le domaine des TZP est en rose sur la figure de gauche et en gris sur la figure de droite [4]

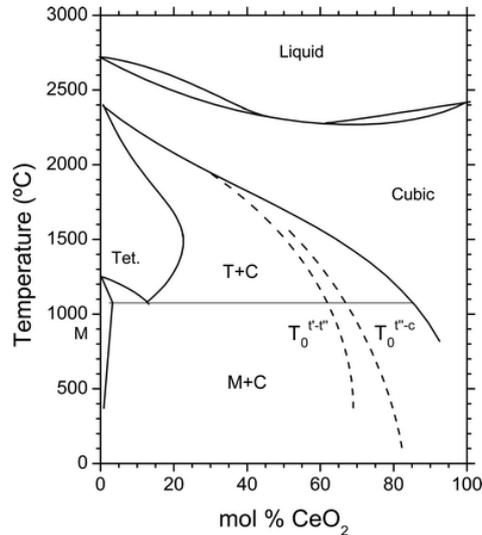


Figure I.2. Diagramme de phase CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [5]

### (1) Renforcement par transformation de phase

La zircone quadratique la plus étudiée est la zircone yttrée (Y-TZP) car elle possède une résistance à la rupture et une ténacité<sup>1</sup> élevée, sa résistance au vieillissement en milieu humide étant cependant limitée. Ces propriétés sont directement liées à la transformation de phase qui est de type martensitique. Cela signifie que la transformation est « un changement de structure cristalline (...) athermique, sans diffusion, et qui met en jeu des mouvements simultanés et coopératifs des atomes sur une distance inférieure à un diamètre atomique, et qui résulte en un changement de forme macroscopique des régions transformées » [6]. Cette transformation a pour effet de renforcer la zircone d'un point de vue mécanique par le mécanisme décrit Figure I.3.

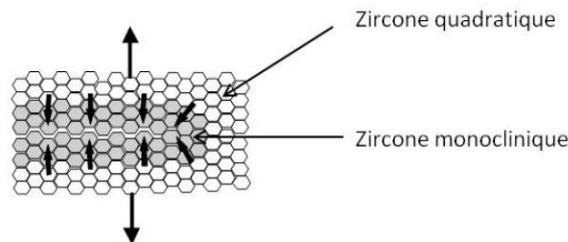


Figure I.3. Mécanisme de renforcement de la zircone par transformation de phase quadratique – monoclinique

Sous l'effet d'une contrainte de traction, au voisinage d'une fissure, les grains quadratiques métastables se transforment en grains monocliniques, ce qui induit une zone transformée. La concentration des contraintes en fond de fissure est décrite par un facteur d'intensité de contraintes nommé  $K_I$  qui est calculé à partir de la longueur des fissures, pour une géométrie donnée, et des efforts appliqués. Cependant, la transformation de phase (q-m) induit une augmentation du volume et donc une contrainte de compression autour de la fissure qui s'oppose à sa propagation. Le facteur  $K_I$  calculé est donc supérieur au facteur  $K_{I,réel}$  en fond de fissure en accord avec l'équation (I.1).

<sup>1</sup> La ténacité est la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure

$$K_{I,réel} = K_I - K_{I,sh} \quad (I.1)$$

avec :  $K_{I,sh}$  le facteur d'écrantage (*sh* pour *shielding*) qui est défini selon les caractéristiques de la transformation et du matériau [7].

Deux hypothèses ont été définies pour expliquer l'existence de ce facteur réduit  $K_{I,réel}$ . La première se base sur une approche thermodynamique qui analyse l'énergie de la transformation (q-m). Dans ce cas, la transformation de phase induit une dissipation énergétique, ce qui réduit l'énergie utile pour la propagation de la fissure [8–10]. La seconde hypothèse est fondée sur la mécanique et a été établie par McMeeking et Evans [7]. Ce modèle s'appuie sur l'augmentation de la ténacité du fait des contraintes provenant de l'augmentation de volume autour de la fissure. Le calcul se focalise sur le facteur  $K_{I,sh}$  et montre que le renforcement est maximal lorsque l'avancée de la fissure  $\Delta a$  devient grande devant la largeur  $h$  de la zone transformée :  $\Delta a \geq 5h$ . Ce comportement est caractéristique des céramiques qui bénéficient d'un renforcement du type *courbe R*<sup>2</sup>. Dans ce cas, le renforcement ( $\Delta a \geq 5h$ ) s'exprime selon l'équation (I.2)

$$K_{I,sh} = \frac{0,214EV_f e^T \sqrt{h}}{1 - \nu} \quad (I.2)$$

avec :  $E$  le module d'Young,  $V_f$  la fraction volumique de particules transformables,  $e^T$  la dilatation volumique associée à la transformation q-m,  $\nu$  le coefficient de Poisson.

Ce modèle prend en compte la taille de la zone transformée qui augmente avec  $K_I$ . La largeur  $h$  de la zone transformée est fonction de  $K_I$  et est donnée par l'équation (I.3).

$$h = \frac{\sqrt{3}(1 + \nu^2)}{12\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_{q-m}^c} \right)^2 \quad (I.3)$$

avec :  $\sigma_{q-m}^c$  la contrainte critique de transformation (q-m).

Il est alors possible d'exprimer le facteur  $K_{I,réel}$  selon le facteur  $K_I$ , en définissant un coefficient d'écrantage  $C_{sh}$  qui correspond au coefficient de proportionnalité entre  $K_{I,sh}$  et  $K_I$  selon l'équation (I.4).

$$C_{sh} = \frac{0,214EV_f e^T (1 + \nu) \sqrt{3}}{(1 - \nu)\sigma_{q-m}^c} \frac{1}{12\pi} \quad (I.4)$$

La combinaison des équations (I.1) et (I.4) permet d'écrire l'équation (I.5).

$$\begin{aligned} K_{I,réel} &= K_I * (1 - C_{sh}) \\ &\text{ou} \\ K_{Ic,total} &= K_{Ic,initial}(1 + C_{sh}) \end{aligned} \quad (I.5)$$

avec :  $K_{Ic,initial}$  le facteur d'intensité de contrainte critique en l'absence de renforcement par transformation de phase.

---

<sup>2</sup> Courbe R : Pour les métaux et alliages, le développement d'une zone plastique en tête de la fissure induit que la force de résistance à la propagation  $R$  augmente avec la longueur de la fissure quand elle se propage. Cette augmentation de  $R$  conduit à une stabilité de la propagation de la fissure. Pour les matériaux fragiles, des phénomènes de microfissuration, de transformation de phase ou de pontage en arrière du front de fissure peuvent conduire à des comportements de type Courbe R [11]

Le facteur d'intensité de contraintes en fond de fissure  $K_{I,réel}$  dépend uniquement de  $V_f$  et  $\sigma_{q-m}^c$  car les autres paramètres sont intrinsèques au matériau. Il est donc préférable de privilégier un matériau monolithique pour maximiser la valeur  $V_f$  et de minimiser la contrainte  $\sigma_{q-m}^c$  sans qu'elle ne soit trop faible et ne devienne la limite de la résistance à la rupture.

## (2) Dégradation en présence d'eau

La présence d'eau en surface du matériau produit un vieillissement prématuré dont le mécanisme le plus probable est la transformation (q-m) par diffusion de l'eau dans le réseau de la zirconite quadratique. Ce phénomène est lié à l'existence de lacunes d'oxygène créées du fait de la différence du degré d'oxydation de l'yttrium (+III) par rapport au zirconium (+IV), selon l'équation (I.6) (formalisme de Kröger-Vink).



Le rayon des cations d'yttrium  $Y^{3+}$  étant plus grand que celui des cations de zirconium  $Zr^{4+}$ , les lacunes d'oxygène sont associées aux cations  $Zr^{4+}$ , selon une coordination de sept anions oxygène autour d'un cation de zirconium. Cette configuration induit la stabilisation de la zirconite [12], mais les lacunes d'oxygène sont à l'origine de la sensibilité de la zirconite yttrée à l'eau. En effet, les ions oxygène de l'eau s'introduisent dans les lacunes de la zirconite yttrée [13–15]. Le nombre de lacunes est donc réduit par l'incorporation des ions oxygène de l'eau et la densité d'ions oxygène autour de l'ion zirconium augmente. Cette augmentation provoque une distorsion du réseau et donc la transformation (q-m). Il s'en suit une réaction en chaîne car l'eau peut alors s'infiltrer dans les microfissures formées lors de la transformation (q-m). L'augmentation du volume qui en résulte entraîne un soulèvement de la surface. La modification de la surface peut alors induire des microfissurations de surface, une extraction potentielle d'amas granulaires si la zirconite est sollicitée en frottement ou encore une macrofissuration résultant de la coalescence des microfissures et provoquant alors la rupture du matériau [16].

### *1.1.i.b. La zirconite cériée*

Le dopage par l'oxyde de cérium, bien qu'efficace, a longtemps été mis de côté au profit de l'oxyde d'yttrium pour la fabrication de matériaux du type TZP [17–19]. En effet, la dureté ainsi que la contrainte à la rupture sont moins élevées que dans le cas de la Y-TZP. Mais il existe cependant deux avantages non négligeables inhérents aux matériaux du type Ce-TZP : une ténacité et une stabilité hydrothermale nettement plus élevées.

L'ion cérium se présente généralement sous sa forme tétravalente  $Ce^{4+}$ , dans l'air, ce qui n'implique donc aucune génération de lacune dans la zirconite lorsqu'il se substitue à l'ion zirconium  $Zr^{4+}$ , contrairement à l'ion yttrium  $Y^{3+}$ . L'absence de lacunes lors de la substitution par le cérium induit un besoin plus important en dopant pour que la stabilisation de la phase quadratique soit comparable. Dans le cas de l'yttrium, 3 % molaire (3 % mol) suffisent alors qu'il faut au moins 10 % molaire en cérium. Comme le montre la Figure I.4, cette absence en lacune est bénéfique pour le matériau car elle permet d'avoir une stabilité hydrothermale accrue [20,21], du fait de la réduction de la densité d'anions oxygène autour des cations  $Zr^{4+}$  par effet stérique [12].

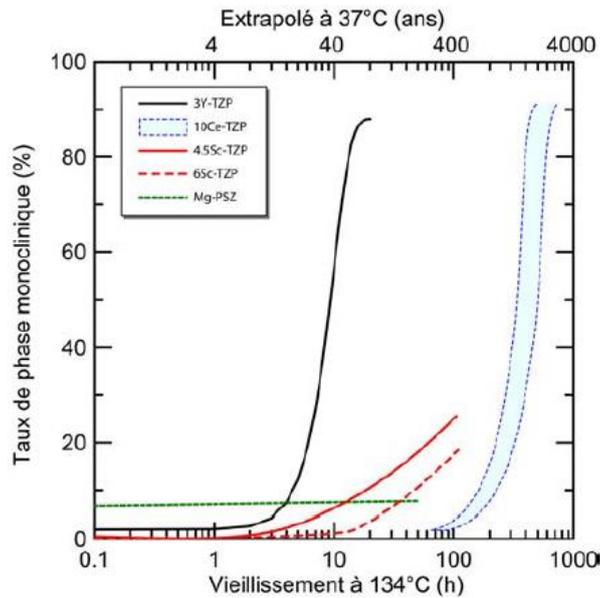


Figure I.4. Étude du vieillissement de matériaux zircon en fonction du dopant utilisé (Y : Yttrium, Ce : Cérium, Sc : Scandium, Mg : Magnésium) en autoclave à 134°C et converti à 37°C [4]

D'un point de vue mécanique, des études ont été réalisées afin de trouver les propriétés mécaniques optimales en fonction du taux de CeO<sub>2</sub> introduit comme stabilisant. Quelle que soit la taille de grains du matériau, Tsukuma *et al.* ont montré que la résistance à la rupture était plus importante lorsque la concentration molaire de CeO<sub>2</sub> était comprise entre 10 et 12%, comme l'indique la Figure I.5 [22].

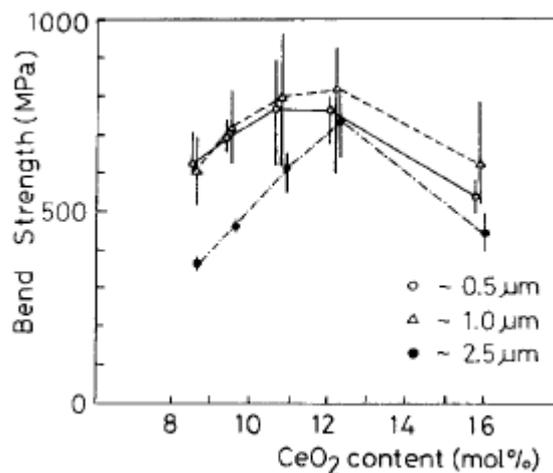


Figure I.5. Résistance à la rupture de Ce-TZP en fonction du taux de CeO<sub>2</sub> et de la taille des grains.[22]

La transformation de phase (q-m) sous contrainte dépend également du taux de CeO<sub>2</sub> mais elle dépend aussi de la taille de grains de zircon. Ainsi, pour un taux de 12 % molaire, une taille de grain comprise entre 0,5 et 1 μm induit un taux de transformation faible, inférieur à 10 %. Ce taux atteint les 50 % lorsque les grains ont une taille de l'ordre de 2,5μm. La ténacité étant proportionnelle à l'aptitude à la transformation sous contrainte, elle est maximale pour un taux d'oxyde de cérium égal à 8 % molaire et une taille de grain de 2,5μm comme le montre la Figure I.6.

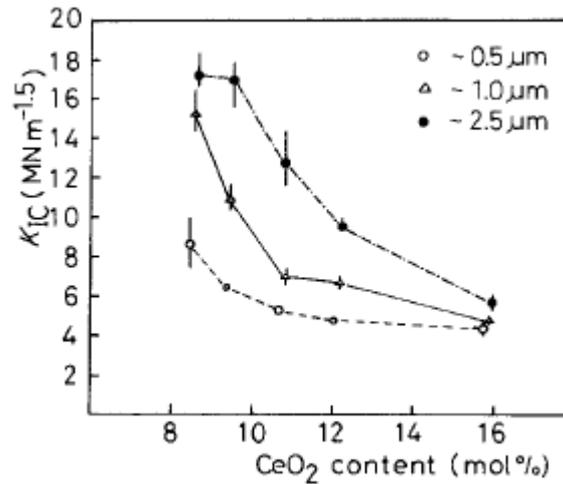


Figure I.6. Évolution de la ténacité de Ce-TZP en fonction de la fraction molaire de CeO<sub>2</sub> et de la taille de grain. [22]

Ainsi pour une teneur en CeO<sub>2</sub> égale à 12% molaire, la ténacité la plus grande correspond à la résistance à la rupture la plus faible. C'est cette dualité des propriétés mécaniques qui limite l'utilisation de la zircone cériée pour des applications nécessitant des propriétés mécaniques optimales, telle que l'application dentaire.

Un autre aspect, important pour l'application dentaire, est l'aspect esthétique. En effet, le matériau doit présenter une coloration proche de la teinte dentaire qui est plutôt blanchâtre. Hors, les traitements thermiques utilisés pour la fabrication de la zircone cériée peuvent induire une coloration de cette dernière. En effet, l'ion Ce<sup>4+</sup> peut se réduire en ion Ce<sup>3+</sup> et donc générer une teinte jaunâtre des pièces fabriquées dans le cas de traitements thermiques en milieu réducteur. De surcroît, plus le traitement thermique est réducteur plus le matériau se colore jusqu'à atteindre une teinte noire. Il existe deux phénomènes en lien avec la réduction du cation cérium :

- i) soit celui-ci est réduit tout en restant dans le réseau cristallin, ce qui induit une sur-stabilisation de la phase tétragonale par création de lacunes d'oxygène de manière analogue à ce qui se passe pour la zircone yttrée,
- ii) soit il est réduit et se ségrège au joints de grains induisant l'apparition de différentes phases cristallines découlant de la transformation martensitique qui s'opère du fait d'une teneur en stabilisant dans le réseau cristallin de la zircone réduite.

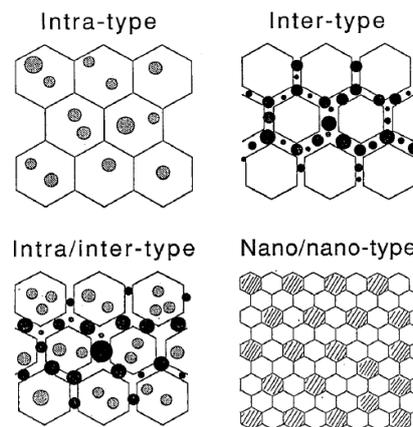
La sur-stabilisation de la zircone empêche la transformation sous contrainte (q-m) et diminue donc la ténacité. C'est, alors, le gonflement du réseau cristallin qui est à l'origine des contraintes résiduelles de compression qui améliorent la résistance à la rupture et la dureté, tant que la réduction n'est présente qu'à la surface de l'échantillon.

La réduction de la taille des grains de la zircone Ce-TZP apparaît comme la voie la plus prometteuse pour l'amélioration de la résistance à la rupture. Pour affiner la microstructure de Ce-TZP, deux voies se dessinent : i) l'optimisation du cycle de frittage passant par un frittage en deux étapes permettant de contourner le phénomène de réduction des ions cérium [23] et ii) l'ajout d'une seconde phase permettant la réduction de la taille des grains en se basant sur une analogie avec les résultats obtenus pour des composites à matrice alumine renforcés par adjonction de particules de zircone [24,25].

Les travaux de Courtois [23] portant sur l'optimisation du cycle de frittage ont mis en évidence une réduction de la taille des grains sans pour autant augmenter la résistance à la rupture de Ce-TZP. La voie la plus prometteuse semble donc être l'ajout d'une seconde phase pour former un matériau composite.

***1.1.i.c. Les composites à matrice zircone cériée avec adjonction d'une seconde phase de type oxyde***

De nombreuses études ont porté sur l'amélioration des propriétés mécaniques de la zircone cériée. La microstructure grossière de Ce-TZP a conduit à étudier l'influence d'une seconde phase sur la taille des grains mais aussi et surtout sur les propriétés mécaniques, et notamment sur la résistance à la rupture. Si elle est dispersée de manière homogène au sein de la microstructure, l'alumine ( $Al_2O_3$ ) est un matériau qui a la capacité de limiter le grossissement des grains de zircone. L'optimum consisterait alors à obtenir une microstructure dans laquelle les deux phases présenteraient des tailles nanométriques. Niihara [26] a décrit, dans ses travaux, les microstructures pouvant être obtenues lors de la formulation de matériaux composites polycristallins, schématisées Figure I.7.



*Figure I.7. Représentation schématique des microstructures de composites polycristallins telles que décrites par Niihara [26]*

Les premiers travaux portant sur le composite Ce-TZP (matrice)/ $Al_2O_3$  (adjonction) ont été décrits par Tsukuma *et al.*[27]. Ils ont permis de démontrer que les propriétés mécaniques les plus prometteuses sont obtenues pour une adjonction de 30 % en volume d'alumine (Figure I.8). En effet, pour une fraction volumique (% vol) comprise entre 30 et 50 % vol, la résistance à la flexion est maximale, avec une valeur d'environ 900 MPa, pour un composite Ce-TZP/ $Al_2O_3$ , avec des tailles de grains de 1 et 2,5  $\mu m$ , respectivement pour la zircone et l'alumine. Dans cette même gamme de composition, la ténacité diminue fortement, passant de 15 à 9  $MPa \cdot m^{1/2}$  pour des teneurs en alumine égales à 30 et 50 % vol, respectivement.

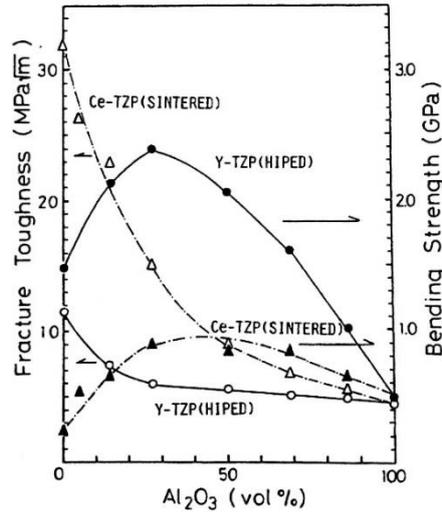


Figure I.8. Résistance à la flexion (motifs pleins) et ténacité (motifs vides) des composites zircone-alumine (Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en fonction de la teneur en alumine (en % vol) [27]

Nawa a également étudié un composite de ce type pour une formulation intégrant 30 % vol en alumine. Il a plus particulièrement investigué les influences de la température de frittage et du pourcentage molaire de stabilisant CeO<sub>2</sub> sur la résistance à la rupture et la ténacité (Figure I.9) [28]. Il a de plus comparé les résultats obtenus pour les différentes compositions évaluées et les différentes températures de frittage à ceux mesurés sur de la zircone cériée monolithique. Si la température de frittage n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques de la formulation composite étudiée, Nawa a montré les influences bénéfiques de l'augmentation de la teneur en stabilisant CeO<sub>2</sub> et de l'ajout d'alumine sur la résistance à la rupture. Cependant, pour la ténacité ces tendances sont inversées. Il est donc primordial pour une formulation composite donnée d'optimiser la teneur en stabilisant cérié pour tendre vers une optimisation de la résistance à la rupture et de la ténacité du matériau fritté élaboré.

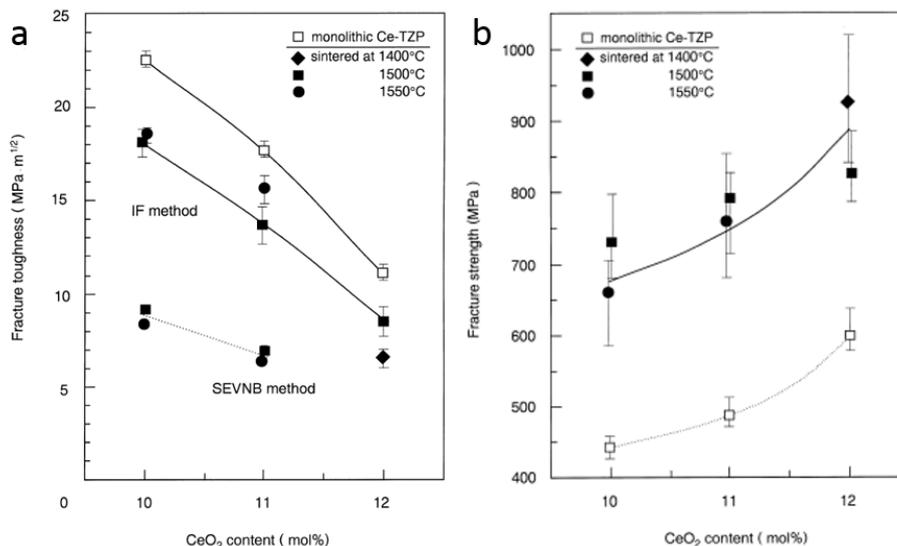


Figure I.9. Évolution de la ténacité (a) et de la résistance à la rupture (b) pour Ce-TZP (motifs vides) et Ce-TZP/30 vol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (motifs pleins) en fonction de la fraction molaire de dopant CeO<sub>2</sub> et de la température de frittage pour le composite [28]

L'alumine et la zircone étant quasi-insolubles en dessous de 1900°C, il est possible d'obtenir des microstructures avec des tailles de grains faibles [29]. En effet, le grossissement granulaire

des deux phases est inhibé du fait de la structure composite (cela nécessite une grande homogénéité microstructurale), la phase dispersée épinglant les joints de grains de la matrice hôte. Les travaux actuels permettent de produire des composites avec des tailles de grains submicroniques pour les deux phases, comme l'indique la Figure I.10, présentant un tableau extrait du brevet US 7928028 déposé par Nawa *et al.* [30].

TABLE 1

	ZrO <sub>2</sub> phase (mol %)			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> phase (vol %)	Average Grain Size (µm)	
	CeO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Comparative Example 1	11	0.05	0.16	0	2.50	—
Comparative Example 2	11	0.05	0.16	10	1.35	0.23
Example 1	11	0.05	0.16	20	0.43	0.24
Example 2	11	0.05	0.16	30	0.23	0.26
Example 3	11	0.05	0.16	40	0.21	0.27
Example 4	11	0.05	0.16	50	0.19	0.27
Example 5	11	0.05	0.16	60	0.18	0.28
Example 6	11	0.05	0.16	70	0.17	0.29
Comparative Example 3	11	0.05	0.16	80	0.16	0.30

*Figure I.10. Tableau résumant les compositions étudiées dans le brevet US 7928028 ainsi que les tailles de grains de chaque phase*

La réduction de la taille des grains de zircon a pour conséquence une diminution de l'aptitude à la transformation. Afin de maintenir un bon renforcement par transformation de phase, il est nécessaire de diminuer la concentration en stabilisant oxyde de cérium. C'est pour cela que, le taux incorporé a été diminué de 12 à 10 % molaire, par exemple, dans certaines études [28,31].

De récents travaux ont porté sur l'amélioration des composites oxydes à matrice zircon cériée en vue d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques, chimiques et esthétiques possibles. Ainsi, des formulations ont été synthétisées à partir de zircons dopées en oxyde de cérium, avec des taux d'adjonction de 8 ou 10 % molaire. Comme déjà vu précédemment, une seconde phase oxyde a été incorporée sous les formes alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), spinelle de magnésium (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou encore spinelle de zinc (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [23]. Les taux de spinelle de magnésium testés sont de 16 % en volume (16 % vol, seuil de percolation), 30 % vol (taux optimal pour l'alumine déterminé par Tsukuma [27]), et enfin, 45 % vol (limite supérieure permettant une réduction de la taille des grains de la matrice zircon sans pour autant rendre le spinelle majoritaire dans le composite).

Le taux de 16 % vol a conduit à un composite de type inter-intragranulaire (Figure I.7) avec une taille moyenne de l'ordre de 0,3 et 0,6 µm pour les grains de spinelle de magnésium et de zircon, respectivement. La conservation d'une taille de grains submicronique pour la zircon permet une stabilisation de la phase quadratique avec un dopage en cérium de 10 % mol.

En parallèle, un composite contenant 30 % vol d'alumine et 70 % vol de zircon cériée à 8 % mol a également été étudié, mais ce dernier a conduit à un matériau intégrant une fraction non négligeable de zircon monoclinique potentiellement néfaste du point de vue mécanique.

Une troisième synthèse a visé à former un composite constitué de 70 % vol de zircon cériée à 8 % mol et 30 % vol de spinelle de magnésium. L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) à température ambiante sur la poudre composite calcinée à 900°C a mis en évidence la présence de la zircon quadratique, du spinelle de magnésium, mais également de cérium et de magnésium (MgO) (Figure I.11). De ce fait, les études ne sont pas allées plus loin sur cette formulation.

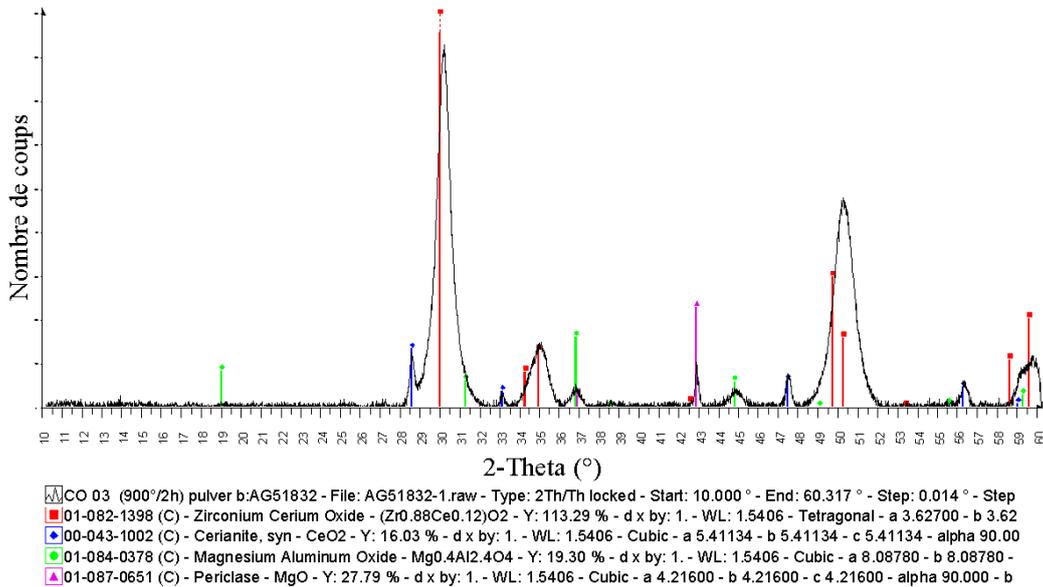


Figure I.11. Diffractogramme de Rayons X (DRX) de la poudre composite 8Ce-TZP/30 % vol MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après calcination à 900°C [23]

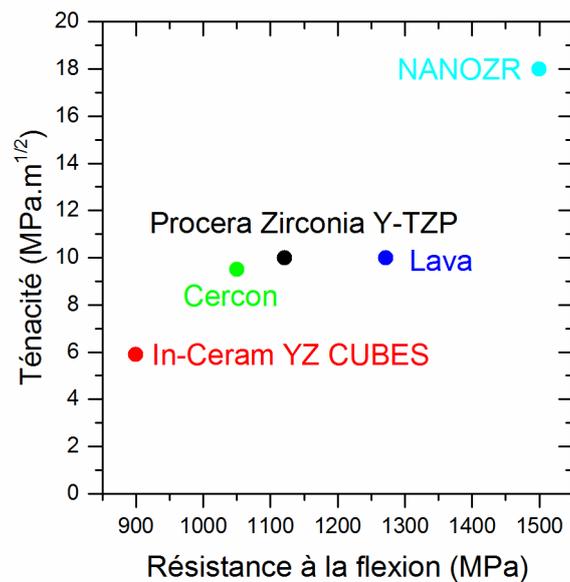
Enfin, un dernier composite, constitué de 70 % vol de zircone cériée à 8 % mol et 30 % vol de spinelle de zinc, a été étudié. L'adjonction de spinelle de zinc à la place du spinelle de magnésium permet cette fois-ci l'obtention d'une poudre bi-phasée contenant uniquement Ce-TZP et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'avantage de l'incorporation du spinelle de zinc est qu'il favorise également l'obtention d'une teinte blanche après frittage. Du fait d'une densité relative post-frittage non optimale et au maximum égale à 96%, les propriétés mécaniques de cette formulation n'ont pas été investiguées en détail, même si la dureté est potentiellement intéressante.

#### I.1.i.d. Propriétés mécaniques des matériaux monolithiques Y-TZP et des composites base Ce-TZP pour application dentaire

En 2008, Ban a réalisé un inventaire des céramiques mises en œuvre dans le domaine dentaire et de leurs propriétés mécaniques principalement [1]. Parmi les différents matériaux utilisables, le Tableau I.1 résume les propriétés mécaniques d'intérêt de quelques matériaux commercialisés à ce jour ayant été usinés (après dégourdi ou pré-frittage) par fraisage CFAO (Conception et Fabrication Assistée par Ordinateur, CAD-CAM en anglais pour *Computer-Aided Design and Computer-Aided Manufacturing*). La Figure I.12 représente quant à elle la ténacité en fonction de la résistance à la flexion pour ces mêmes matériaux. Il ressort de cette étude que le matériau NANOZR (composite à matrice Ce-TZP 10 % mol CeO<sub>2</sub> avec adjonction de 30 % vol d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est de loin le plus performant au niveau du couple <résistance à la rupture, ténacité>.

**Tableau I.1. Compositions et propriétés de quelques zircons dentaires commercialisés à ce jour (<sup>a</sup> test de flexion 3-points et <sup>b</sup> test de flexion bi-axial, <sup>c</sup> tests de flexion non précisé) [1]**

Fabricant	Dénomination commerciale	Composition principale	Résistance à la flexion (MPa)	Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Module élastique (GPa)	Dureté (VHN)
Vita	In-Ceram YZ CUBES	Y-ZrO <sub>2</sub>	>900 <sup>a</sup>	5,9	210	1200
Nobel Biocare	Procera Zirconia Y-TZP	Y-ZrO <sub>2</sub>	1121 <sup>c</sup>	10	210	1200
DeguDent	Cercon	Y-ZrO <sub>2</sub>	900 – 1200 <sup>b</sup>	9 – 10	200 – 210	1275
3M ESPE	Lava	Y-ZrO <sub>2</sub>	1272 <sup>b</sup>	10	210	1250
Matsushita Electric Works	NANOZR	Ce-ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanocomposite	1500 <sup>b</sup>	18	245	1160



**Figure I.12. Relation entre la ténacité et la résistance à la flexion pour des matériaux dentaires base zirconie**

Dans cette revue, Ban a également comparé l'évolution des propriétés « taux de phase monoclinique » et « résistance à la flexion bi-axiale » de la zirconie Y-TZP (3 % mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et du composite Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NANOZR), en fonction du temps, des conditions de vieillissement et de différentes conditions de traitement et de stockage (Figure I.13 et Figure I.14).

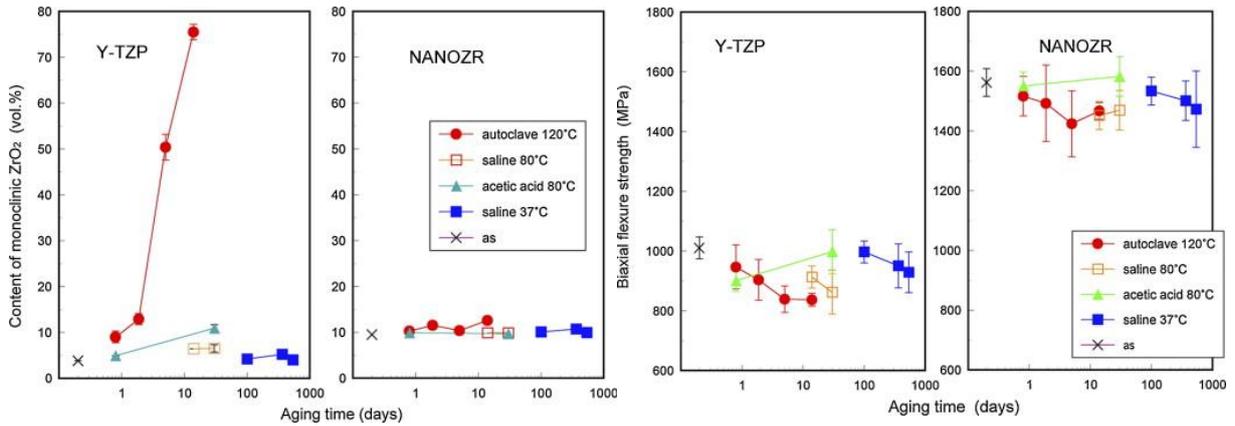


Figure I.13. Évolution du taux de phase monoclinique (à gauche) et de la résistance à la flexion bi-axiale (à droite) en fonction des conditions de vieillissement et du temps [1]

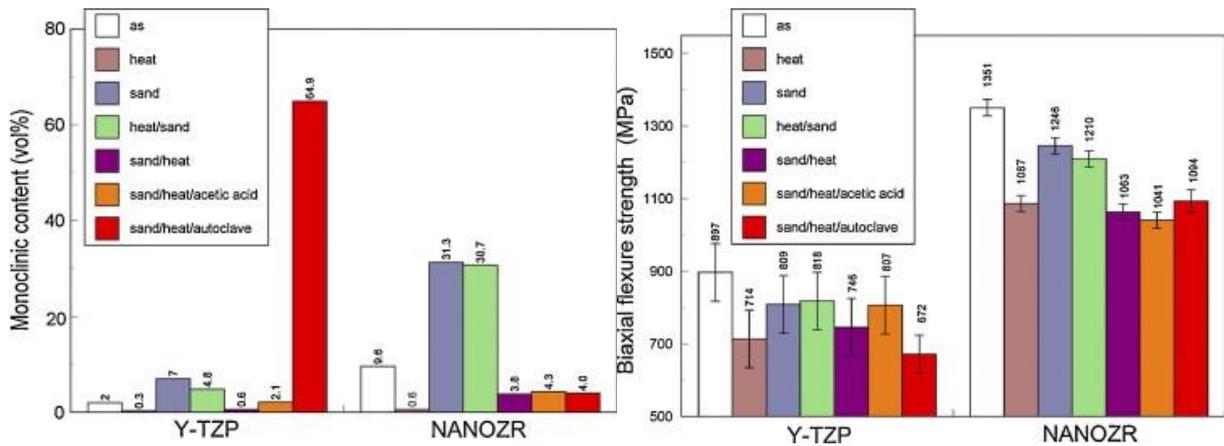


Figure I.14. Évolution du taux de phase monoclinique (à gauche) et de la résistance à la flexion bi-axiale (à droite) en fonction des conditions de traitement et de stockage [1]

Au vu de ces résultats, le composite Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NANOZR) semble présenter les résultats les plus prometteurs pour une application dentaire, lorsque le matériau est usiné par CFAO à partir de blocs pré-frittés.

### I.1.ii. Les techniques de fabrication des prothèses dentaires

Initialement, la fabrication des prothèses dentaires est réalisée par un prothésiste à la main. Cette méthode de fabrication étant longue, afin de réduire cette durée, le procédé CFAO a été développé depuis quelques années. De ce fait, les céramiques à usiner ont dû être adaptées à ce procédé de fabrication. Les différentes techniques de fabrication des prothèses dentaires sont détaillées ci-après. Cette partie est basée sur des connaissances personnelles acquises lors d'un stage ainsi que sur des documents techniques de l'entreprise Dentaurum [32].

#### I.1.ii.a. La fabrication à partir d'une armature métallique

Ce procédé se base sur l'utilisation d'une armature métallique obtenue par le procédé de cire perdue. Après réalisation de l'armature, celle-ci est sablée, nettoyée, puis oxydée en surface dans un four à une température d'environ 1000°C. Cette oxydation permet une meilleure accroche de la céramique déposée par la suite ainsi qu'une stabilité chimique. L'armature, ainsi réalisée, reproduit l'anatomie de la dent à une échelle réduite.

Après la réalisation de l'armature, le montage de la prothèse se fait par stratification, en respectant les différentes couches présentes dans une dent : l'opaque, la dentine et l'incisal, comme le montre la Figure I.15. La conception de la prothèse débute par l'application de deux couches d'opaque en céramique, qui vont permettre de masquer la couleur sombre du métal et empêcher l'oxydation en surface. La dentine permet, quant à elle, la coloration en masse de la dent. Elle a une teinte correspondante à la teinte naturelle du patient traité. Enfin, l'incisal apporte une translucidité, notamment sur le bord des dents. Pour réaliser ces couches, les céramiques employées sont des céramiques feldspathiques traditionnelles, possédant un coefficient de dilatation proche du métal, notamment pour la couche d'opaque, afin de faciliter l'accroche de la céramique au métal.

Chaque couche est appliquée au pinceau puis cuite au four entre 900 et 1000°C avant application de la couche suivante. Ces traitements thermiques sont effectués sous vide afin de limiter les défauts internes, qui peuvent provenir d'inclusions gazeuses résiduelles, ce qui permet l'obtention d'un matériau dense. La céramique à appliquer se présente sous forme de poudre à laquelle est ajouté un liquide de dilution, ou de l'eau, afin de former une pâte pouvant être appliquée au pinceau ou à la spatule.

La finition est assurée par l'application d'un revêtement cosmétique (appelé maquillage) et par une étape de vitrification (cuisson), appelée glaçage, effectuée sous air. Cette dernière étape permet une compression des couches de matière positionnées sous le revêtement cosmétique, ce qui renforce les propriétés mécaniques de la dent et donne un aspect de brillance homogène à la pièce fabriquée.

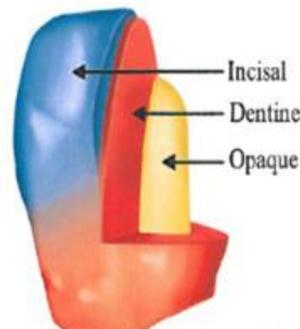


Figure I.15. Schéma des différentes couches présentes sur une prothèse dentaire

#### ***1.1.ii.b. La fabrication à partir d'un pressé***

La fabrication d'une prothèse peut être effectuée sans l'utilisation d'une armature métallique. Par exemple, il est possible d'utiliser comme socle une céramique pressée, mise en forme selon le procédé à la cire perdue. La céramique employée est un disilicate de lithium et se présente sous la forme de petits lingots de différentes teintes et tailles en accord avec la dent à reproduire.

Plusieurs étapes, représentées Figure I.16, sont nécessaires pour l'obtention de la chape (ou armature) en disilicate de lithium. Une maquette en cire est réalisée selon le modèle de la dent ou des dents à reproduire (étape 1). Celle-ci est positionnée dans un moule cylindrique dans lequel est coulé un matériau réfractaire, en laissant un canal ouvert de diamètre défini par le diamètre des lingots (étape 2). Le cylindre obtenu est ensuite préchauffé, ouverture vers le bas, pour permettre l'évacuation de la cire lors du chauffage (étape 3). Les lingots sont alors placés dans la cavité prévue à cet effet, avec superposition d'un piston presseur (étape 4). L'ensemble du système est placé dans un four spécifique équipé d'un système de pressée (étape 5). L'ensemble est porté à haute température afin de permettre l'injection de la céramique (lingot)

dans la cavité. Le traitement thermique s'effectue sous vide avec une pression de l'ordre de 4 bars. Afin de récupérer la pièce en céramique élaborée, une découpe du cylindre est réalisée juste au niveau de la prothèse (étape 6 et 7), puis un sablage est effectué pour supprimer le matériau réfractaire autour de la pièce (étape 8).

Après sablage, un traitement thermique additionnel est réalisé pour optimiser la qualité de surface de la céramique. Après cette étape, la finition de la restauration dentaire suit le procédé par stratification présenté au paragraphe I.1.ii.a, en commençant par l'application au pinceau, sur la chape, des couches dentine (étape 9) et incisal (étape 10) qui sont cuites au four. Pour finir, un traitement de glaçage est exécuté et le maquillage final est effectué en une ou plusieurs étapes selon l'intensité souhaitée, suivi d'un ultime traitement thermique pour obtenir la pièce finie (étape 11).

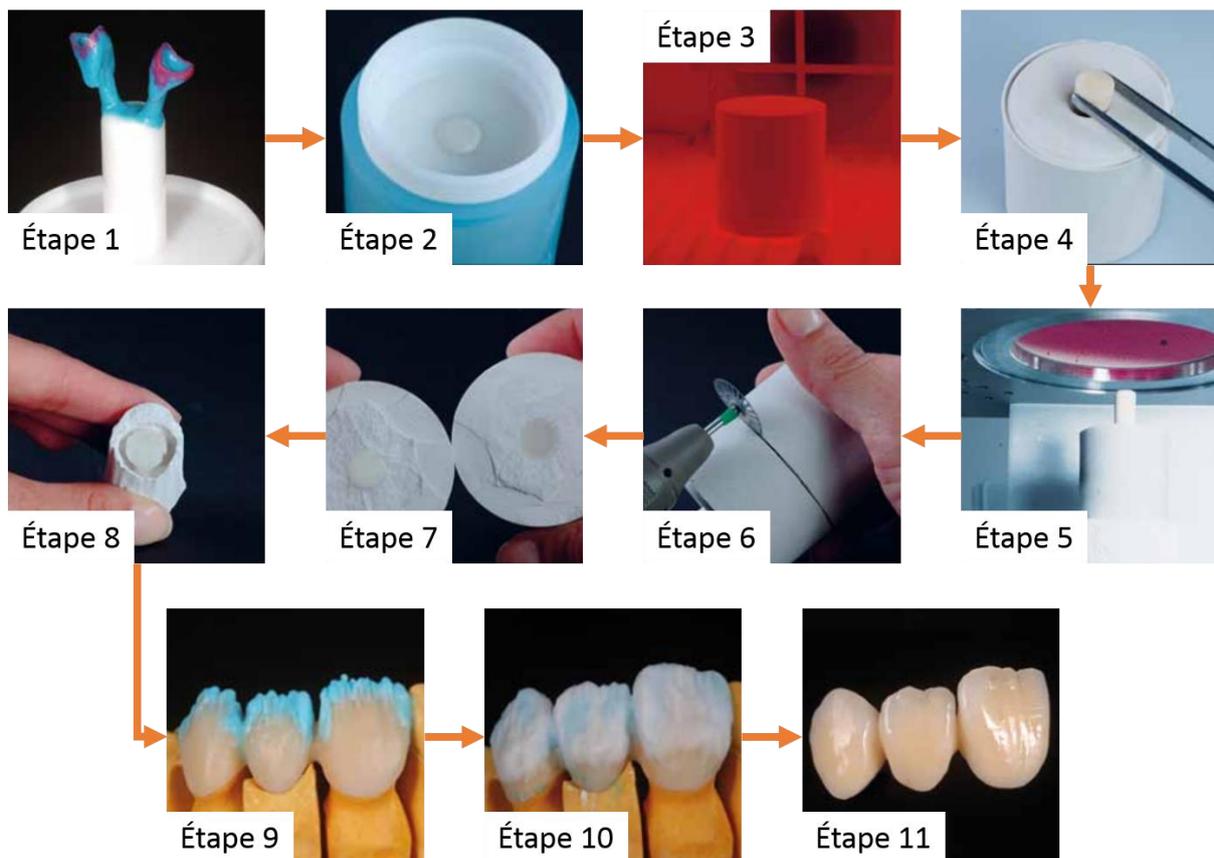


Figure I.16. Étapes nécessaires pour l'obtention d'une prothèse dentaire à partir d'une céramique pressée

### I.1.ii.c. La fabrication soustractive

De nos jours, la mise en forme des prothèses à base de zircone est, le plus souvent, effectuée par usinage mécanique. Le fraisage de la zircone par CFAO a été développé dans les années 1980 à Zurich, mais ce n'est que dans les années 2000 que cette technique a connu un essor. Elle utilise une zircone (dense ou pré-frittée), sous forme de blocs, dont la teinte doit être adaptée afin de correspondre aux critères des teintes dentaires.

Le procédé de fabrication soustractive par CFAO comporte trois étapes. La première consiste en l'acquisition du modèle de dent par un scanner optique ou mécanique. Après cette étape, la prothèse peut être modélisée à l'aide d'un logiciel qui prend en compte le retrait dû au frittage, dans le cas d'un bloc pré-fritté. Enfin, le bloc est usiné par une machine-outil adaptée au type

de bloc utilisé (pré-fritté ou fritté). Si le bloc est pré-fritté, une quatrième étape de frittage est ajoutée.

Il est possible de réaliser soit l'armature qui est ensuite recouverte par stratification (comme décrit au paragraphe I.1.ii.a), soit l'ensemble de la prothèse dentaire qui est maquillée à la fin pour donner les détails finaux à la prothèse. Deux procédés de coloration des blocs de zirconium ont été développés : la coloration en masse du bloc et la coloration par application de solutions colorantes après usinage. Cette coloration permet de supprimer les couches d'opaque appliquées initialement sur les armatures. La coloration en masse a été développée au cours de la dernière décennie, passant d'une coloration monocouche à une coloration multicouche, ce qui permet ainsi une graduation de la teinte dans la dent pour se rapprocher toujours plus de la réalité (Figure I.17). Cependant, il est nécessaire d'avoir un bloc adapté à la teinte souhaitée, en fonction du patient à traiter. La coloration par application de solutions colorantes après usinage permet, quant à elle, d'utiliser un même bloc pour réaliser des prothèses de teintes différentes, tout en adaptant parfaitement la coloration à la teinte exacte du patient. Cependant cela nécessite une maîtrise parfaite de la coloration ainsi que de l'application au pinceau.



*Figure I.17. Bloc de zirconium de la marque Nacera® Pearl Multi-Shade présentant la graduation de coloration dans l'épaisseur*

La prothèse ainsi obtenue est ensuite recouverte d'une couche de glaçage pour apporter la transparence et l'aspect vitreux des dents. Pour donner des détails aux prothèses, tels que des colorations dans les sillons des dents, un maquillage peut aussi être réalisé.

### **I.1.iii. Conclusion, avantages et limites**

La méthode de fabrication utilisée dépend principalement de la prothèse à réaliser (inlay, onlay, bridge, ...). Plusieurs critères sont à prendre en compte lors d'une réparation dentaire. La prothèse doit pouvoir supporter la force masticatoire qui dépend du patient et de la position de la dent. L'esthétique est également un critère important surtout lorsque la dent est visible. La fabrication à partir d'une armature sera favorisée dans le cas de petites réalisations alors que la fabrication soustractive sera utilisée pour la réalisation d'appareils complets. Les avantages et limites sont résumés dans le Tableau I.2.

Tableau I.2. Avantages et limites des méthodes d'élaboration des céramiques dentaires

Méthode d'élaboration	Avantages	Limites
Fabrication à partir d'une armature métallique	Possibilité de créer des détails très précis Combinaison de différentes teintes possibles	Résultat final dépendant fortement de l'opérateur Temps de fabrication long
Fabrication à partir d'un pressé	Bonnes qualités optiques Technique de coulée à la cire perdue (facilité d'utilisation pour le prothésiste)	Investissement coûteux et formation nécessaire pour le prothésiste Valeur de résistance mécanique faible pour la réalisation de bridges ou d'ensembles complexes
Fabrication soustractive par CFAO	Possibilité d'utiliser des céramiques mécaniquement résistantes Usinage de plusieurs pièces dans un même bloc	Investissement très coûteux et nécessité de formation pour le praticien Obligation de passer par le laboratoire pour obtenir la céramique cosmétique Perte de matière lors de l'usinage

La méthode de fabrication soustractive par CFAO permet de réaliser des pièces plus rapidement. Cependant, cette technique utilise des blocs (pré-frittés ou frittés) qui sont usinés, ce qui génère une perte de matière première importante. Une nouvelle technique de fabrication semble prometteuse pour l'obtention de pièce à façon, tout en réduisant la perte de matière, il s'agit de la fabrication additive.

La fabrication additive pourrait permettre de créer des dents avec des détails très précis tout en utilisant différents types de matériaux céramiques. De plus, il serait envisageable de réaliser plusieurs pièces en une seule fabrication, avec des tailles variées et un temps de fabrication plus court. En effet, le procédé permet de concevoir plusieurs pièces en simultané, ce qui peut réduire le temps total de fabrication d'un ensemble de pièces. La matière première non utilisée peut également être récupérée et recyclée dans le procédé global de fabrication.

## I.2. FABRICATION ADDITIVE ET CÉRAMIQUES

La fabrication additive consiste en la mise en forme d'un objet par ajouts successifs de matière, contrairement à la fabrication soustractive type CFAO (enlèvement de matière), et à la mise en forme directe (par exemple par PIM, *Powder Injection Molding* ou moulage par injection en français) qui se réalise en une seule étape. L'avantage principal de la fabrication additive est la possibilité de produire des pièces complexes et diverses. Il existe de nombreuses technologies additives pouvant être classées selon la voie utilisée : voie poudre, liquide ou solide. Pour chacune de ces voies, il existe des sous-catégories permettant de définir le procédé de fabrication additive. La Figure I.18 est une représentation schématique des sept grandes classes de procédés retenus par l'ASTM (*American Society for Testing and Materials*) [33]. Les technologies propres aux céramiques couvrent aujourd'hui l'ensemble des classes.

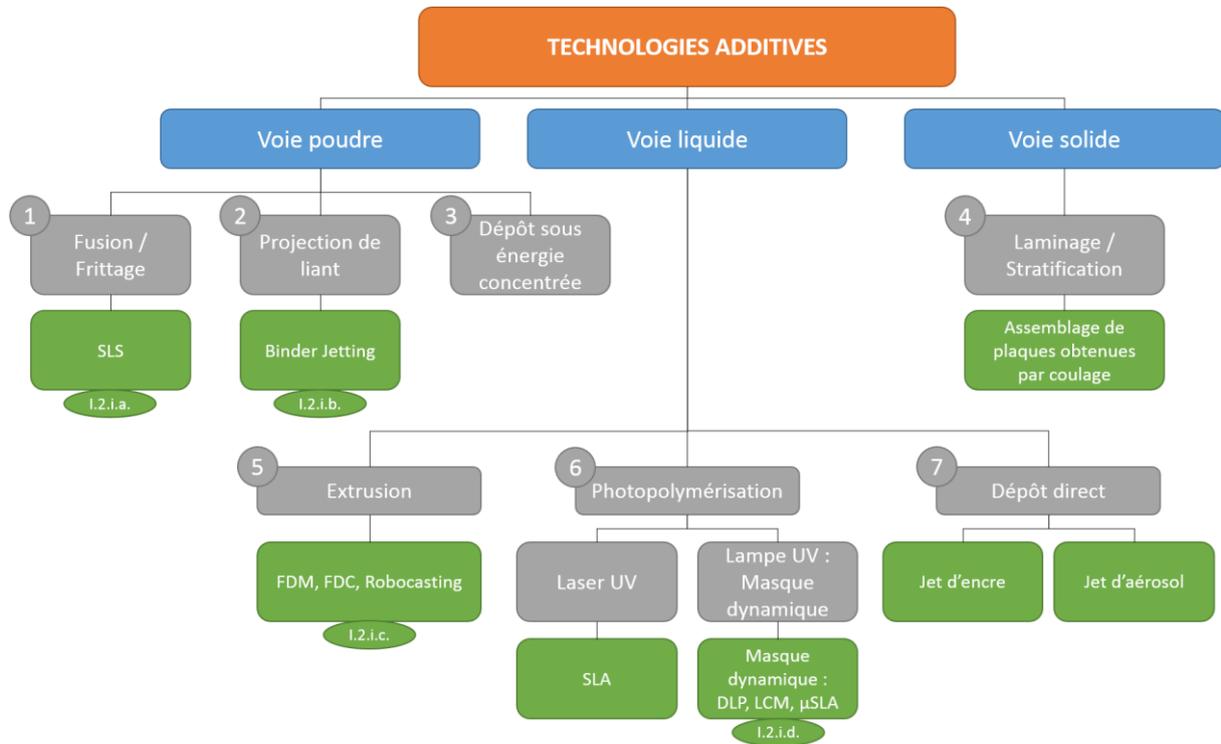


Figure I.18. Schéma représentant les sept classes de fabrication additive

### I.2.i. Procédés de fabrication additive

Les technologies présentées dans cette partie peuvent être classées selon deux groupes, les fabrications en une étape et les fabrications multi-étapes (Tableau I.3). En effet, soit la fabrication permet l'obtention directement d'une pièce finale dense sans recours à un post-traitement, soit il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique. Ce traitement thermique permet l'évacuation du liant et le frittage de la céramique. Les deux catégories sont appelées « une étape » et « multi-étapes », elles peuvent également être nommées « direct » et « indirect ». Quatre technologies parmi les plus mures sont détaillées par la suite.

Tableau I.3. Classification des procédés de fabrication additive « une étape » et « multi-étapes »

Une étape		Multi-étapes				
Dépôt sous énergie concentrée	Fusion / Frittage	Photopolymérisation	Projection de liant	Extrusion	Laminage / Stratification	Dépôt direct

#### I.2.i.a. Frittage sélectif par laser (SLS)

En 1987, Deckard, Beaman et Darrah inventent le procédé SLS (pour *Selective Laser Sintering*, en français frittage sélectif par laser) [34]. Le procédé de frittage sélectif par laser est un procédé en une seule étape qui permet l'obtention de pièces denses lorsqu'il est direct. Il est considéré multi-étapes et appelé procédé SLS indirect lorsqu'il nécessite un post-traitement, par exemple pour évacuer des organiques.

(1) Procédé SLS direct

Ce procédé peut être détaillé en quatre étapes. Il est tout d'abord nécessaire de déposer une fine couche de poudre, d'épaisseur comprise entre 50 et 150  $\mu\text{m}$ , sur un plateau de travail. Cette couche est laminée et compressée par un rouleau. Après cette compression, un faisceau laser d'une puissance d'au moins 200 Watts se déplace sur la surface de la poudre pour fritter localement et sélectivement selon un motif bidimensionnel. Ce motif est défini par un logiciel de conception 3D qui découpe la pièce en couches d'une épaisseur déterminée selon les paramètres de fabrication et de la poudre. Après frittage d'une couche, le plateau de fabrication descend d'une épaisseur de couche puis les étapes sont répétées jusqu'à l'obtention de la pièce finale. La Figure I.19 présente un schéma du procédé de frittage sélectif par laser.

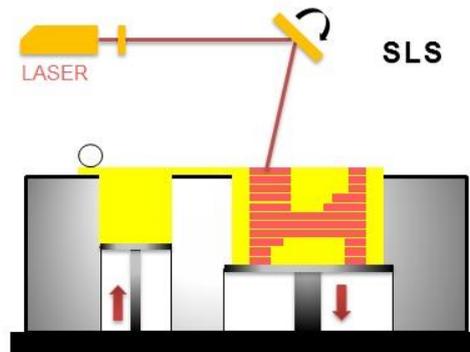


Figure I.19. Schéma du procédé de frittage sélectif par laser de poudre céramique

Après fabrication complète de la pièce, celle-ci est nettoyée en évacuant la poudre non frittée à l'aide d'un pinceau ou d'un jet d'air. Elle subit ensuite éventuellement un post traitement thermique dans un four conventionnel pour finaliser le frittage du matériau et ainsi affiner la densité. Ce procédé SLS est appelé direct car la poudre céramique est utilisée sans ajout d'un liant organique.

De nombreuses études ont été réalisées en fonction du type de poudres utilisées, de l'influence de leurs propriétés spécifiques (taille, forme, propriétés optiques, conductivité thermique, ...), de l'influence de la puissance du laser appliquée sur la poudre, ou encore de l'influence des paramètres machines (épaisseur des couches, atmosphère de frittage laser, orientation du laser, température de l'enceinte de fabrication, ...).

Shishkovsky *et al.* ont étudiés une poudre composite constituée de zircone yttrée (10 % pds  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) et d'aluminium ou d'alumine dans un ratio de 4 : 1 [35]. Lors du frittage laser, de l'alumine est formée à partir de l'aluminium présent et de la décomposition de la zircone, quel que soit le gaz employé (air ou argon). Les pièces obtenues présentent une rugosité surfacique plutôt faible et une microstructure uniforme. Par contre elles contiennent un certain nombre de défauts résiduels comme des pores et des fissures. Cependant aucune donnée numérique n'est indiquée dans la publication.

La zircone yttrée à 8 % molaire (8 % mol) présente une absorbance inférieure à 2 % pour une longueur d'onde de 1065 nm, longueur d'onde généralement utilisé dans le procédé SLS. C'est pourquoi, il peut être intéressant d'ajouter une seconde poudre, avec une absorbance plus élevée, pour augmenter l'absorbance globale du système pulvérulent constitué en majorité de zircone. Un exemple étudié est le graphite qui a une absorbance à 1065 nm de l'ordre de 81% [36]. Un ajout de 0,75 % pds, soit 4,6 % vol, de graphite dans de la zircone permet l'obtention d'une absorbance de 57% à 1065 nm pour le mélange pulvérulent, valeur proche de ce qui est mesuré pour des poudres métalliques habituellement employées dans le procédé SLS (acier

inoxydable 316L, alliage de titane TA6V ou encore alliage d'aluminium AlSi12). Le graphite absorbe le rayonnement laser, puis sa transformation structurale induit de la chaleur. Cette chaleur est transférée à la poudre irradiée, ce qui provoque probablement l'oxydation du carbone et son élimination. Dans le même temps, l'apport de chaleur aide à fritter le matériau. Le diffractogramme réalisée sur le matériau fritté par SLS indique la présence de zircono cubique avec une orientation préférentielle liée au procédé de fabrication. La densité relative finale des pièces est élevée et de l'ordre de 96,5%.

En 2007, Bertrand *et al.* ont mis en forme, par le procédé SLS, des pièces à partir de poudre de zircono yttrée (3 % mol, de chez Zircar Zirconia Incorporated), dont la taille des particules était inférieure au micron [37]. Ils ont choisi cette poudre parmi quatre autres candidates car sa taille de grain était faible et la poudre granulée par atomisation. En effet, une taille de grain petite pour la poudre permet un frittage plus facile même si celle-ci absorbe peu le rayonnement à une longueur d'onde de 1065 nm environ. Une forme sphérique des entités constituant la poudre est bénéfique pour étaler des couches homogènes et pour obtenir une densité la plus importante possible lors de l'étalement/écrasement des couches. L'étude de l'ensemble des paramètres liés au procédé SLS (défocalisation, déplacement du laser, vitesse de balayage du laser, la longueur du vecteur laser et le temps d'attente/de décalage entre deux vecteurs laser) a permis l'obtention de pièces en zircono yttrée avec des densités relatives de l'ordre de 56%. Cette densité est trop faible pour des applications dentaires, notamment, et pourrait éventuellement être améliorée en optimisant la compaction de la poudre lors de l'étalement.

## (2) Procédé SLS indirect

Comme expliqué au paragraphe précédent, certaines céramiques n'absorbent pas suffisamment le rayonnement laser, ce qui peut réduire drastiquement l'épaisseur de matériau fritté sous rayonnement. Pour pallier à cette problématique, il est possible d'ajouter un liant (organique ou minéral) qui fritte/fond sous le rayonnement laser et qui crée alors une matrice enrobant les particules de céramique. Dans ce cas, le procédé SLS est dit indirect car un post-traitement thermique de déliantage et/ou frittage est effectué après la mise en forme des pièces.

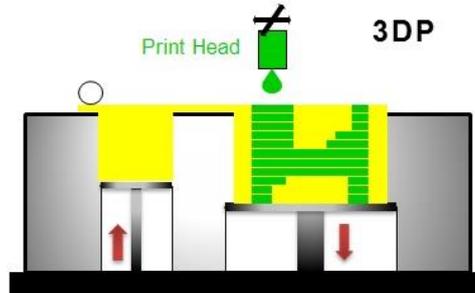
En 1999, Harlan *et al.* formulent un matériau composite contenant de la zircono yttrée à 8 % mol et un copolymère, afin d'étudier le procédé SLS indirect [38]. Des pièces, appelées crus, sont réalisées à partir de ce composite mis en forme par SLS, qui sont, par la suite, infiltrées par une solution colloïdale de zircono amorphe, dont la mouillabilité est améliorée par l'ajout d'un agent surfactant. Plusieurs cycles d'infiltrations sont effectués sur les crus, puis un traitement thermique de pyrolyse permet l'évacuation du copolymère, la cristallisation de la zircono amorphe infiltrée et, enfin, la densification du matériau. Une augmentation du poids des échantillons fabriqués de l'ordre de 50% est obtenue grâce à ces infiltrations. Cela a conduit à une diminution de la rugosité de surface ( $R_a \approx 9 \mu\text{m}$ ) et de la taille moyenne des pores ( $d_p \approx 4 \mu\text{m}$ ) par rapport au matériau non infiltrée ( $R_a \approx 14 \mu\text{m}$ ,  $d_p \approx 16 \mu\text{m}$ ).

En 2014, Shahzad *et al.* ont mis en œuvre le procédé de SLS indirect sur une poudre de zircono yttrée à 3 % mol couplée avec du polypropylène (PP) [39]. L'ajout du PP s'effectue dans une solution, contenant du xylène comme solvant et la poudre de zircono, qui est chauffée à 133°C afin de le dissoudre. Le refroidissement de la solution conduit à la précipitation du PP avec la poudre de zircono et donc la formation de particules composite céramiques/polymère sphériques. Une étude des paramètres de fabrication (épaisseur des couches, puissance du laser, vitesse de balayage du laser, distance entre les balayages du laser) a été réalisée en vue de produire des pièces dont la tenue mécanique est suffisante pour permettre la manipulation sans détérioration, tout en évitant la dégradation du PP. Une concentration de PP de 60 % vol ne semble pas suffisante pour la production de pièces avec une bonne tenue mécanique, c'est

pourquoi la concentration a été fixée à 70 % vol. Cette concentration élevée implique une densité relative faible (de l'ordre de 32%) pour les pièces en zircone après le post-traitement de déliantage et de frittage. Une infiltration sous pression d'une solution de zircone à 30 % vol a permis l'augmentation de la densité relative post-frittage jusqu'à une valeur de 54%. Cette densité relative restant très faible, du pressage isostatique à chaud a été effectué sur les pièces non infiltrées, ce qui a conduit à une densité relative post traitement thermomécanique de l'ordre de 92%, densité acceptable. Cependant des microfissures sont apparues sur les pièces. C'est pourquoi les auteurs ont combiné le pressage isostatique à chaud à l'infiltration sous pression, pour éviter ces microfissures et obtenir une densité relative de l'ordre de 85%.

### ***1.2.i.b. Consolidation de lit de poudre par dépôt de liant (binder jetting)***

L'impression 3D par projection de liant sur un lit de poudre (aussi appelé *binder jetting*) utilise une poudre céramique et un liant qui est un polymère thermodurcissable. Cette technique de fabrication additive a été développée principalement par deux équipementiers : ExOne et Digital Metals. Ce procédé comporte quatre étapes. Les deux premières étapes sont identiques à celles du procédé de frittage sélectif par laser, la poudre est étalée puis compactée. La différence intervient lors de la troisième étape. Dans ce procédé, un liant est projeté à l'aide d'une tête d'impression sur la surface de la poudre selon le motif 2D souhaité. Le liant peut être réticulé grâce à une tête chauffante qui passe au-dessus de la couche ou après la fabrication totale de la pièce dans un four de réticulation. Après chaque étape de projection de liant le plateau est descendu de l'épaisseur de couche définie puis les étapes sont répétées jusqu'à la construction complète de la pièce. Après construction, la pièce est nettoyée en enlevant la poudre non liée, à l'aide d'un pinceau ou d'un jet d'air. La Figure I.20 représente schématiquement ce procédé.



*Figure I.20. Représentation schématique du procédé de consolidation de lit de poudre par dépôt de liant*

Après nettoyage un traitement thermique est nécessaire. Une première phase consiste en un déliantage, pour enlever la partie organique. Une seconde phase est dévolue au frittage de la partie inorganique, la céramique, afin d'obtenir une bonne tenue mécanique et une densité relative finale élevée.

Le procédé binder jetting a été utilisé dans des domaines et applications variés, pour produire des pièces complexes de haute résolution géométrique. L'alumine ( $Al_2O_3$ ) est la céramique la plus étudiée pour ce procédé de fabrication car elle peut être utilisée en tant que matériau structural ou fonctionnel. En tant que matériau fonctionnel, elle peut servir pour des applications électriques telles que pour la réalisation de filtres radiofréquences diélectriques [40], par exemple. En tant que matériau structural, une étude portant sur l'influence des paramètres de fabrication (épaisseur des couches, taille des particules, et frittage) a permis l'obtention de pièces ayant une densité relative post-frittage élevée, de l'ordre de 96% [41]. Ces résultats sont prometteurs pour la réalisation de protection des capteurs en environnements hostiles, ou encore des structures en maille ou mousse pour des applications médicales. D'autres

études portant sur les matériaux telles que le phosphate tricalcique (TCP,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , [42–50]), l'hydroxyapatite (HA,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , [51–65]), le composite silicium / carbure de silicium (Si-SiC, [66–68]), le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , [69]), le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ , [70]) ou encore le composite carbure de titane/dioxyde de titane ( $\text{TiC}/\text{TiO}_2$ , [71–73]) ont été publiées. Concernant le domaine dentaire, à l'heure actuelle les études s'intéressant à la fabrication de prothèses, par le procédé de binder jetting, ne mettent en œuvre que de la porcelaine [59,74,75], dont la composition est détaillée dans le Tableau I.4.

Tableau I.4. Composition des porcelaines dentaires mises en œuvre dans le procédé de binder jetting (% pds pour % massique)

SiO <sub>2</sub> (% pds)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% pds)	K <sub>2</sub> O (% pds)	Na <sub>2</sub> O (% pds)
55 - 61	13 - 16	11 - 15	4 - 6

### I.2.i.c. Extrusion

La technologie du fil fondu aussi appelé FDM (pour *Fused Deposition Modeling*), inventé par Scott Crump en 1989 [76], trouve son équivalent dans le domaine des céramiques en ayant recours à une extrudeuse à vis ou à piston dans laquelle est introduite une pâte chargée de particules céramiques. La filière d'extrusion, généralement de petit diamètre, est pilotée, pour déposer un motif sur un support plan à partir d'un filament de pâte. Cette opération est renouvelée pour les plans supérieurs jusqu'à l'obtention de l'objet final. Il est possible d'utiliser plusieurs filières en parallèle afin de déposer des céramiques de natures différentes, comme l'indique la Figure I.21.

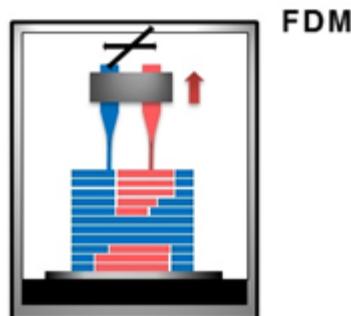


Figure I.21. Schéma du procédé de micro-extrusion comparable au fil fondu (FDM)

L'extrusion céramique se décompose en deux sous-familles : la technologie FDC (pour *Fused Deposition of Ceramics*) et le *Robocasting*. La différence entre ces deux procédés est le milieu dans lequel les particules céramiques sont dispersées. Dans le cas de la FDC, la poudre céramique est dispersée dans un thermoplastique ou une cire, alors que pour le robocasting, il n'y a pas ou peu de produit organique dans le mélange (solutions aqueuses fortement chargées en solide).

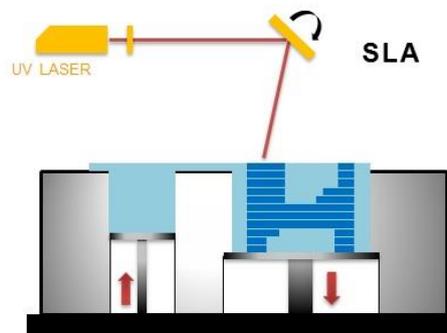
Le procédé de robocasting a été utilisé pour la réalisation de prothèses dentaires en zircone yttrée [77]. Une solution aqueuse contenant environ 47 % vol de zircone yttrée (3 % mol) et approximativement 1 à 2 % de produits organiques (dispersant, agent de viscosité et gélifiant) a été utilisée. La construction des prothèses dentaires s'est effectuée à l'envers. En effet, pour s'affranchir de l'utilisation de support, la surface la plus couvrante est construite en priorité, ce qui permet d'auto-supporter l'ensemble de la pièce en construction. Le procédé de robocasting induit une rugosité importante pour la surface externe. Comme l'aspect esthétique est primordial dans le domaine dentaire, pour contourner ce problème de rugosité, un second matériau peut être mis en œuvre pour jouer le rôle de support. Celui-ci est éliminé au cours du

traitement thermique de déliantage/frittage qui suit la mise en forme. Il faut, toutefois contrôler parfaitement les deux dépôts pour que l'alignement entre les deux matériaux soit optimal et ainsi obtenir une rugosité de surface appropriée.

### ***1.2.i.d. Stéréolithographie***

Une dernière technologie de fabrication additive de céramiques utilise le principe de la stéréolithographie (appelé SLA pour *StereoLithography Apparatus*) : l'objet est construit en couches successives en utilisant un laser (Figure I.22) ou une LED UV qui polymérise une formulation photosensible, composée de résine photoréticulable et de poudre céramique. Le composite organique/minéral ainsi formé subit ensuite un traitement thermique afin d'éliminer le polymère et procéder au frittage de la céramique. Le procédé peut utiliser un système DLP (pour *Digital Light Processing*) qui permet la projection de l'image de la zone à insoler pour construire couche par couche l'objet cible, reposant sur l'utilisation de miroirs orientables.

Le procédé global peut être décomposé en quatre étapes. La première consiste à déposer une couche de résine chargée en céramique à l'aide d'une racle sur le plateau de fabrication. L'épaisseur de la couche peut être comprise entre 25 et 200  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est définie selon la réactivité de la résine vis-à-vis de la longueur d'onde d'insolation utilisée, souvent égale à 365 nm. Après dépôt, le laser ou la LED UV insole la couche selon le motif souhaité. Suite à l'insolation le plateau de fabrication descend de l'épaisseur d'une couche puis les étapes sont répétées jusqu'à l'obtention de la pièce finale.



*Figure I.22. Représentation schématique du procédé de stéréolithographie muni d'un laser*

Ce schéma est représentatif des équipements 3DCeram (laser) et Prodways (LED et DLP), mais il existe une technologie légèrement différente mise en place par Lithoz (LED et DLP) représentée Figure I.23. La construction des pièces se fait à l'envers contrairement au procédé précédemment expliqué. En effet, la machine est équipée d'une LED positionnée en bas puis d'un support en verre fixe et enfin d'un plateau de travail mobile. La résine chargée est déposée sur le verre et étalée par un système de racle. Le plateau de travail descend jusqu'à obtenir une distance, entre le plateau et le verre, égale à l'épaisseur de couche souhaitée. La LED UV insole l'image définie par le logiciel puis le plateau remonte et le procédé est répété jusqu'à la fabrication de la pièce désirée.

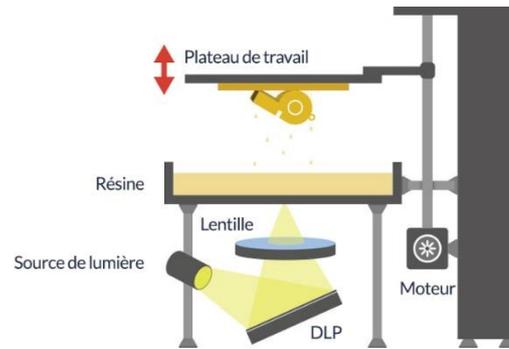


Figure I.23. Représentation schématique du procédé de stéréolithographie de Lithoz

Le procédé de mise en forme par SLA nécessite une formulation ayant un comportement rhéologique sous contrainte rhéofluidifiant et pseudo-plastique, voire thixotrope idéalement. Ainsi lorsque la résine chargée (ou pâte) est raclée par le système, sa viscosité diminue et permet un étalement lisse et homogène. Ensuite, lorsque la pâte est laissée au repos, elle doit retourner à son état initial pour pouvoir être de nouveau raclée sans trop s'écouler. L'utilisation d'un dispersant permet à la fois de charger correctement le système en solide, mais également, de fluidifier le système d'intérêt. L'ajout d'agent thixotrope peut être utilisé si nécessaire.

À la fin de la construction, les pièces réticulées sont récupérées puis nettoyées à l'aide d'un solvant et d'un jet d'air pour l'évacuation de la résine piégée dans les cavités. La pièce peut ensuite être déliantée, puis frittée, pour obtenir un objet dense.

Les systèmes étudiés dans la littérature seront détaillés au paragraphe I.3.iii.

#### **I.2.ii. Avantages et limites**

Chacune de ces quatre techniques décrites précédemment est adaptée à la fabrication de céramiques techniques mais elles présentent des avantages et limites, répertoriés dans le Tableau I.5, à prendre en compte selon la céramique utilisée et l'application visée.

Tableau I.5. Avantages et limites des procédés de fabrication additive

Procédé de fabrication	Avantages	Limites
Frittage sélectif par laser	Frittage partiel ou total de la pièce Pas ou peu (court) de post traitement thermique nécessaire, si procédé direct Pas de solvant	Réactivité de la poudre vis-à-vis de la longueur d'onde Puissance nécessaire importante Précision des formes Manipulation de poudres Surface brute granuleuse Peut nécessiter une étape de déliantage avant frittage si indirect
Consolidation de lit de poudre par dépôt de liant	Pas de support nécessaire, la poudre supporte la pièce Réutilisation de la poudre non liée Faible coût de production Fabrication rapide Pièces de grand volume	Manipulation de poudres Poudres avec une granulométrie élevée Nécessite une étape de déliantage avant frittage Présence résiduelle de porosités dans les matériaux
Extrusion	Procédé simple et peu coûteux Céramiques avec propriétés mécaniques élevées Pas de nettoyage	Précision dimensionnelle faible Lien entre les couches Vitesse limitée par le débit d'extrusion Rugosité importante
Stéréolithographie	Adaptée pour la fabrication de céramiques techniques avec des formes complexes Propriétés mécaniques comparables aux procédés classiques de mise en forme Temps de fabrication court Réutilisation de la résine chargée non insolée	Réactivité de la poudre vis-à-vis de la longueur d'onde Absorption et diffusion de la lumière par la poudre Nécessite une étape de déliantage avant frittage Stockage et manipulation, nécessite une protection contre les UV

Une étude récente, menée par Lian *et al.* a mis en évidence l'intérêt de l'utilisation du procédé de stéréolithographie pour la fabrication de prothèses dentaires en zircone yttrée [78]. En effet, les chercheurs ont comparé des prothèses fabriquées par SLA, SLS et usinées par CFAO d'un point de vue de la dureté Vickers. La dureté la plus élevée a été obtenue pour une prothèse fabriquée par SLA comme le montre la Figure I.24.

Dans ce mémoire, les céramiques développées seront donc mises en forme par stéréolithographie.

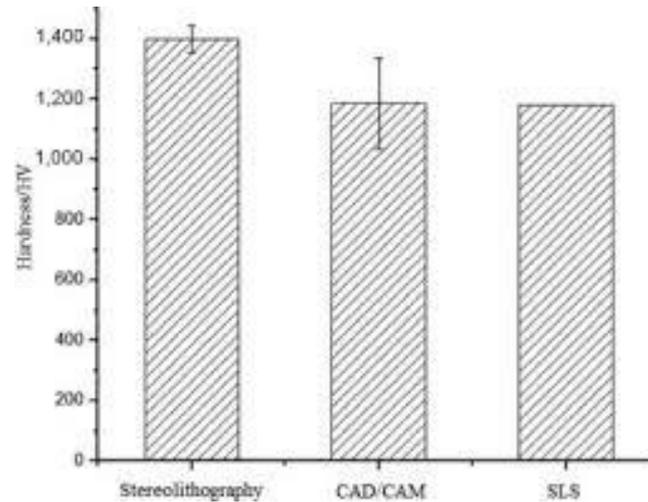


Figure I.24. Dureté Vickers de prothèses dentaires en zircone selon la technique de fabrication [78]

### I.3. STÉRÉOLITHOGRAPHIE ET FORMULATIONS CHARGÉES PHOTORÉTICULABLES

Le procédé de stéréolithographie fait intervenir le phénomène de photopolymérisation qui traduit la polymérisation induite par une source lumineuse. Ce terme est utilisé pour des systèmes contenant des monomères et/ou oligomères conduisant à la formation d'un polymère sous l'action de la lumière. Dans le cas de la stéréolithographie la source lumineuse a une longueur d'onde fixe et fait partie de la gamme des UV. La réaction est appelée polymérisation photoinduite.

La polymérisation commence par la création d'un radical (R) ou d'un ion (I) par irradiation UV, capable de se fixer sur un monomère (M), qui entraîne la polymérisation en chaîne. Lorsque la réaction ne fait intervenir que des monomères, la réaction est une polymérisation ; lorsqu'elle implique des chaînes macromoléculaires, il s'agit d'une réticulation. Lorsque le système est constitué de monomères ou oligomères multifonctionnels, la réaction conduit à un polymère tridimensionnel et non pas à un polymère linéaire. Les monomères utilisés peuvent être de type radicalaires (par exemple les acrylates) ou de type cationiques (par exemple les époxy). Ces deux systèmes ont des vitesses de conversion sous irradiation différentes. Les acrylates se convertissent plus vite que les époxy. En effet, les systèmes contenant des époxy ont besoin d'un temps de repos allant jusqu'à 24h pour être convertis en totalité. Par comparaison, les acrylates polymérisent en quelques secondes.

#### I.3.i. Les résines photoréticulables en stéréolithographie

Les monomères, oligomères ou prépolymères communément utilisés ne produisent pas d'espèces réactives pour initier la réaction en chaîne sous insolation UV. Il est donc nécessaire d'ajouter un photoamorceur (A), aussi appelé photoinitiateur, dans le système afin d'absorber le rayonnement lumineux en vue de produire des espèces réactives. Pour que le système soit efficace, il est nécessaire que le spectre d'absorption du photoinitiateur inclut la longueur d'onde utilisée dans le procédé de stéréolithographie. Son rôle est primordial car il induit la réaction de photopolymérisation par une étape de photoinitiation qui fait intervenir des procédés photophysiques et photochimiques. Cette étape, appelée réaction de polymérisation photoinduite, est décrite par la Figure I.25.

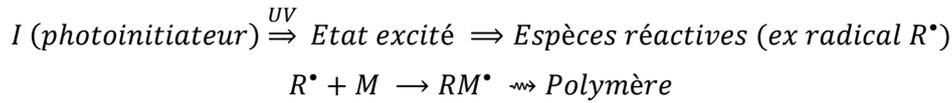


Figure I.25. Réaction de polymérisation photoinduite

Il existe deux types d'amorçage selon le photoinitiateur employé : l'amorçage radicalaire et l'amorçage cationique [79,80].

### I.3.i.a. Amorçage radicalaire

L'amorçage radicalaire est le plus utilisé et consiste à créer des radicaux dans le milieu selon un mécanisme de coupure ou d'arrachement d'hydrogène ou de transfert d'un électron puis d'un proton. Le mécanisme de la réaction de polymérisation est alors décrit par la Figure I.26.

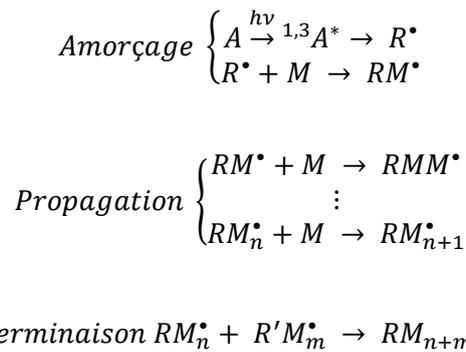
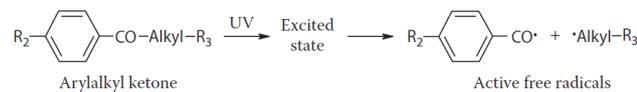


Figure I.26. Mécanisme de polymérisation avec amorçage radicalaire

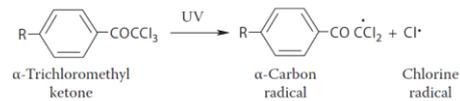
Il existe quatre voies photochimiques pour produire les radicaux, appelées photoprocédés :

1. La réaction de photoscission, aussi appelé clivage : clivage  $\alpha$  (procédé de photoscission Norrish I), ou clivage  $\beta$

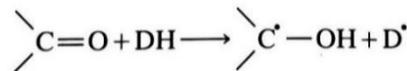
Clivage  $\alpha$  :



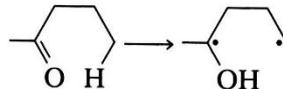
Clivage  $\beta$  :



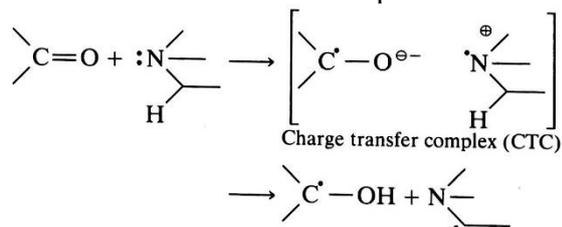
2. L'abstraction intermoléculaire d'hydrogène



3. L'abstraction intramoléculaire d'hydrogène  $\gamma$ , appelé procédé Norrish II



4. Le transfert d'un électron suivi du transfert d'un proton



L'efficacité du photoprocédé a une influence non négligeable sur la conversion du monomère et le poids moléculaire du polymère formé. Les photoamorceurs radicalaires peuvent être classés selon deux types : type I et type II. Ils se différencient alors selon leur mode de décomposition.

Les photoamorceurs de type I utilisent le photoprocédé de Norrish I (photoprocédé 1) avec la décomposition des cétones aromatiques excitées dans leur état triplet. Le radical benzoyle créé est très réactif avec les monomères acryliques. De plus, les fragments radicalaires peuvent participer à l'amorçage de la polymérisation. Il s'agit des photoamorceurs les plus efficaces.

Les photoamorceurs de type II sont des cétones qui fonctionnent avec un co-amorceur par arrachement d'un atome d'hydrogène à partir de leur état excité triplet. Cet arrachement peut se produire en une étape lorsque le donneur d'hydrogène est un éther ou un alcool (photoprocédés 2 et 3). La majeure partie du temps, l'arrachement a lieu en deux étapes lorsque le co-amorceur est une amine. Le mécanisme débute par le transfert d'un électron de l'amine à la cétone, qui est suivi d'un transfert de proton (photoprocédé 4). Le radical cétyle n'est pas à l'origine de l'amorçage, il disparaît par couplage avec un autre radical. La réaction est amorcée par les radicaux issus du co-amorceur.

Ces photoamorceurs (aussi appelés photoinitiateurs) sont efficaces pour des longueurs d'onde comprises entre 500 et 300 nm. Cependant, le dioxygène inhibe la réaction de photopolymérisation radicalaire car il désactive les états excités de l'amorceur et il forme des radicaux peroxydes  $RO_2^{\bullet}$  qui sont inactifs. Afin de contrer cette inhibition, il est possible d'utiliser des solutions visqueuses telles que des oligomères dans lesquels la diffusion du dioxygène est ralentie, ou de travailler sous atmosphère neutre (sans  $O_2$ ). Dufaud et Corbel ont mis en évidence l'influence néfaste de l'oxygène sur le taux de conversion d'une résine acrylate (Figure I.27) [81].

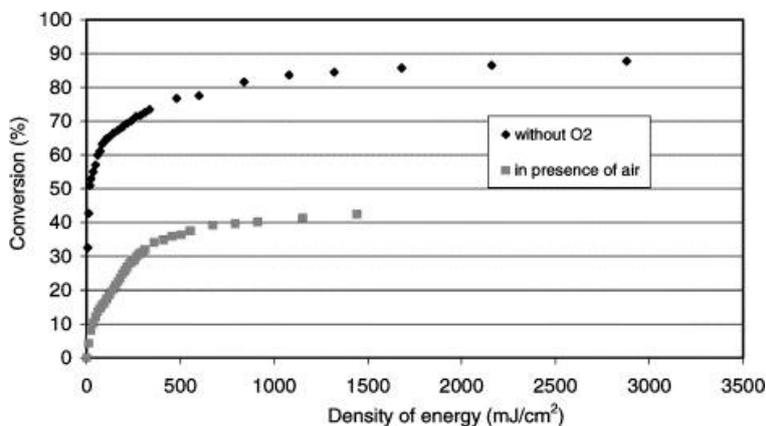


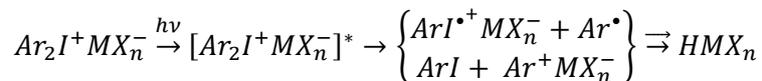
Figure I.27. Conversion d'une résine acrylate (TATMP pour triacrylate de triméthylolpropane) en fonction de la densité d'énergie en présence ou non d'oxygène  $O_2$  [81]

Les monomères utilisés avec l'amorçage radicalaire sont principalement des monomères comportant des insaturations vinyliques tels que les acrylates, les méthacrylates ou encore les polyesters insaturés.

Les photoinitiateurs qui absorbent au-dessus de 400 nm, tels que les oxydes de phosphine de type I, ont une teinte jaune. Leur scission produit deux radicaux qui n'absorbent pas au-dessus de 400 nm. Cela signifie que la couleur jaunâtre disparaît peu à peu avec la scission du photoinitiateur. Ce phénomène est appelé photoblanchiment (*photobleaching* en anglais) et a deux avantages. D'une part, tant que le rayonnement UV pénètre le film, celui-ci devient transparent, ce qui permet aux UV de pénétrer plus profondément et donc d'obtenir des films polymérisés de grande épaisseur. D'autre part, une exposition continue à la lumière visible ou proche des 400 nm permet au film polymérisé de blanchir et donc d'obtenir une pièce incolore. Ces photoinitiateurs sont donc intéressants pour l'obtention d'épaisseurs de polymérisation élevées [82].

### ***1.3.i.b. Amorçage cationique***

L'amorçage cationique est obtenu par la formation d'espèces actives de types acides forts, qui apparaissent par l'irradiation d'espèces de type sels d'onium. Ce type d'amorçage est moins utilisé car moins efficace. L'ajout de photosensibilisateurs, comme par exemple des thioxanones ou anthracènes permet d'améliorer l'efficacité des sels d'iodonium grâce à des réactions de transfert d'électrons. Le mécanisme de polymérisation cationique est similaire au mécanisme radicalaire. La phase d'amorçage permet la production des cations qui réagissent comme les radicaux. Le cation provient du sel et il s'agit de l'espèce qui absorbe le rayonnement. Sa structure contrôle donc l'absorption UV pour des longueurs d'onde généralement inférieures à 300 nm. Cependant, c'est la nature de l'anion produit qui détermine la force de l'acide formé durant l'étape de photolyse et donc l'efficacité d'amorçage. Plus l'anion est gros, plus la liaison avec le proton est faible et donc plus l'espèce cationique qui propage la polymérisation est active. Le mécanisme de décomposition est complexe, la Figure I.28 en présente une version simplifiée pour le sel de diaryliodonium.



*Figure I.28. Représentation simplifiée de la décomposition UV du sel de diaryliodonium*

Les différences, entre l'amorçage radicalaire et l'amorçage cationique, résident dans l'absence du mécanisme de terminaison car les cations ne réagissent pas entre eux et dans l'insensibilité de l'oxygène sur la polymérisation.

Dans le cas de l'amorçage cationique, les monomères concernés sont les époxydes, où l'amorceur se fixe à l'oxygène en ouvrant le cycle de l'époxyde, et les éthers vinyliques, où l'amorceur se fixe sur un carbone de la double liaison non lié à l'oxygène.

### **1.3.ii. Interaction lumière-particule**

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique entre en contact avec une particule solide, plusieurs phénomènes interviennent : réfraction, réflexion, diffraction, absorption et transmission. Les phénomènes de réfraction, réflexion, diffraction et absorption interviennent dans la diffusion de la lumière (Figure I.29). La longueur d'onde  $\lambda$  et le diamètre de la particule  $d$  définissent le phénomène régissant la diffusion grâce au paramètre adimensionnel  $\beta$  selon l'équation (I.7).

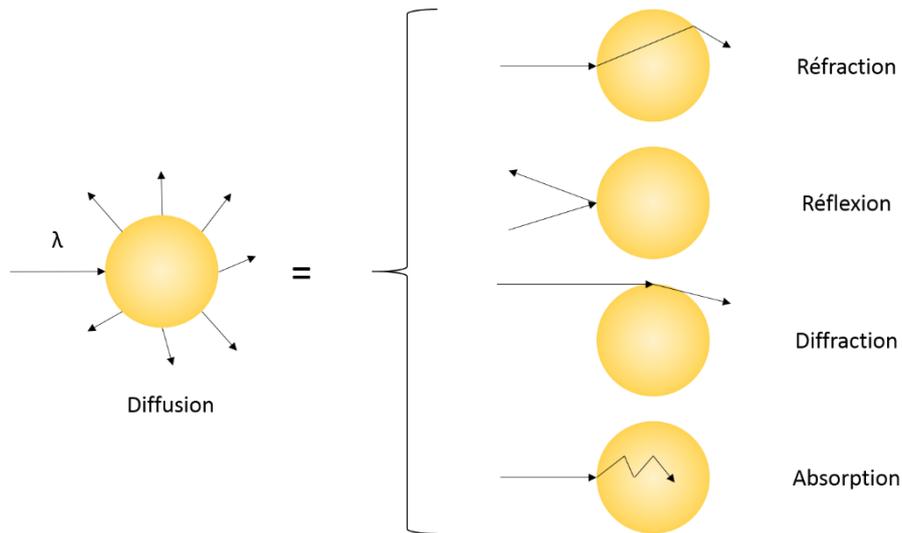


Figure I.29. Phénomènes de diffusion de la lumière lors de l'interaction avec une particule

$$\beta = \frac{\pi d}{\lambda}$$

$$\beta < 0,3 \Rightarrow \text{Diffusion de Rayleigh} \tag{I.7}$$

$$0,3 < \beta < 30 \Rightarrow \text{Réfraction et absorption}$$

$$\beta > 30 \Rightarrow \text{Diffraction de Fraunhofer}$$

Dans le procédé de stéréolithographie, les phénomènes de diffusion et d'absorption sont primordiaux. La Figure I.30 est une représentation schématique de ces deux phénomènes. Chaque particule possède ses propriétés optiques, en fonction de sa nature et de sa taille.

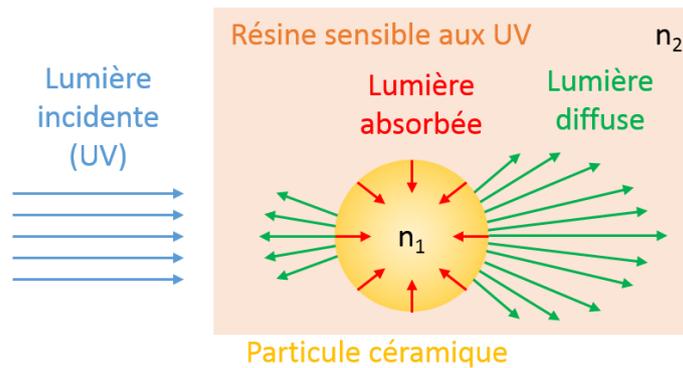


Figure I.30. Représentation schématique de la diffusion et de l'absorption de la lumière incidente UV par une particule de céramique dans une résine sensible aux UV, d'indice de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  respectivement

### I.3.ii.a. Absorption de la lumière

L'absorption est la capacité d'un matériau à transférer l'énergie des photons qui l'impactent à ses atomes et molécules. La quantité d'énergie transférée de la lumière incidente à la matière, par rapport à l'énergie totale incidente, est appelée absorption (A). L'absorption peut être calculée à partir de la réflexion (R) et de la transmission (T) selon l'équation (I.8).

$$A = 1 - R - T \tag{I.8}$$

L'absorbance (Abs) permet également de calculer la quantité d'énergie transférée par le rayon incident à l'objet illuminé. Lorsque l'absorbance est interprétée comme une atténuation de la

lumière incidente par l'objet, le terme employé est densité optique de l'objet. La relation entre l'absorbance et la transmission ou la réflexion est décrite par l'équation (I.9). Dans ce cas, la réflexion est considérée nulle pour des échantillons transparents, ou la transmission est considérée nulle pour des échantillons hautement réfléchissants.

$$Abs = -\log_{10}(T) \text{ ou } Abs = -\log_{10}(R) \quad (I.9)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est le taux pour lequel la lumière est absorbée lorsqu'elle traverse le matériau, et est défini selon l'équation (I.10).

$$\alpha = \frac{Abs}{l} = -\frac{\log_{10}(T)}{l} \quad (I.10)$$

avec :  $l$  la longueur du matériau que la lumière traverse.

Ce coefficient peut également être exprimé en fonction de la partie imaginaire  $k$  (ou coefficient d'extinction) de l'indice optique  $\bar{n}$ <sup>3</sup>, et de la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente selon l'équation (I.11).

$$\alpha = -\frac{4\pi k}{\lambda} \quad (I.11)$$

Ainsi, plus la partie imaginaire de l'indice optique du matériau sera élevée plus le coefficient d'absorption sera grand.

L'absorption de la lumière par la particule joue un rôle important dans le procédé de stéréolithographie. En effet, si la particule de céramique absorbe tout ou partie du rayonnement UV, le photoamorceur ne reçoit pas suffisamment de rayonnement et donc d'énergie nécessaire pour amorcer la polymérisation, pour un temps donné. Il faut alors augmenter le temps de polymérisation et/ou l'intensité du rayonnement et donc l'énergie afin de pouvoir amorcer efficacement la polymérisation.

Sun et Zhang ont étudié l'influence des paramètres de la poudre céramique (nature des particules, taille des particules, indice de réfraction ou encore coefficient d'absorption de la poudre) sur la profondeur et le rayon de polymérisation d'une résine chargée, dans le cas d'une machine équipée d'un laser, à l'aide d'un modèle numérique<sup>4</sup> [83]. Ces deux paramètres que sont profondeur et rayon de polymérisation (respectivement *curing depth* et *curing radius*) définissent la résolution spatiale du procédé (Figure I.31).

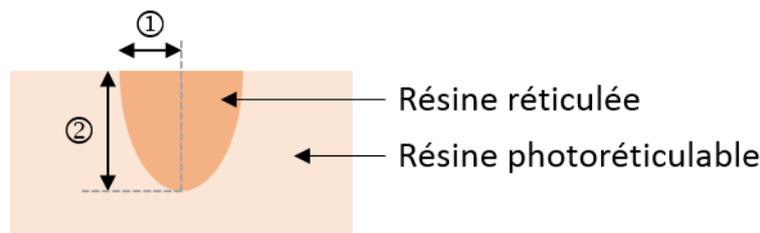


Figure I.31. Représentation schématique du rayon de polymérisation ou *curing radius* ① et de la profondeur de polymérisation ou *curing depth* ②, valable pour un équipement de stéréolithographie équipé d'un laser

<sup>3</sup>  $\bar{n} = n - ik$  avec  $n$  l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction

<sup>4</sup> Simulation Monte-Carlo pour la diffusion de la lumière et méthode des différences finies pour la photopolymérisation

Afin d'avoir une haute résolution spatiale, la profondeur et le rayon doivent être les plus faibles possibles, ce qui assure, dans un même temps, une cohésion des différentes couches dans l'ensemble de la pièce. L'augmentation du coefficient d'absorption linéique molaire (en  $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de la poudre va engendrer une diminution du rayon et de l'épaisseur de polymérisation comme l'indique la Figure I.32. Cette évolution est, normalement, bénéfique pour augmenter la résolution. Cependant, une diminution trop importante de l'épaisseur polymérisée devient néfaste pour le procédé.

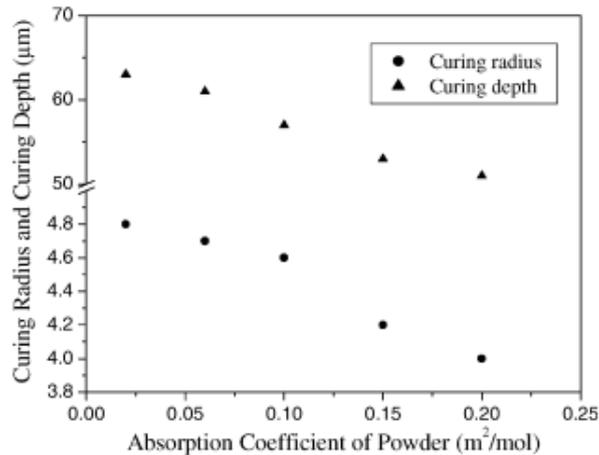


Figure I.32. Épaisseur de polymérisation (curing depth) et rayon de polymérisation (curing radius) en fonction du coefficient d'absorption de la poudre [83]

### I.3.ii.b. Diffusion de la lumière

Il existe deux types de diffusion de la lumière : la diffusion élastique et la diffusion inélastique. La diffusion de la lumière, intervenant dans le procédé de stéréolithographie, est liée à la taille et la forme des particules dans le système photoréticulable. Il s'agit donc de diffusion élastique.

La diffusion élastique, aussi appelée diffusion de Mie et Rayleigh est responsable de la couleur bleue du ciel. Lord Rayleigh fut le premier à établir une théorie quantitative quant à la diffusion élastique de la lumière par des particules solides et/ou liquides, lorsque le diamètre  $d$  de la particule est petit par rapport à la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident. Il a déterminé l'équation (I.12) de l'intensité de la lumière diffusée par le doublet induit par la lumière sur ces particules ayant un volume individuel  $v$ .

$$I = I_0 \frac{9\pi^2 v^2}{2R^2 \lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{I.12})$$

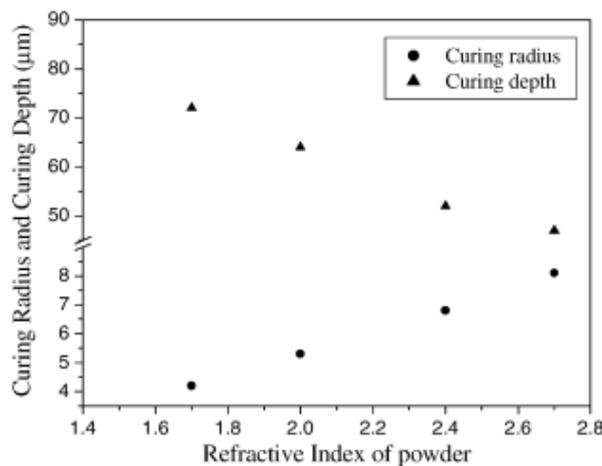
avec :  $\theta$  l'angle de diffusion,  $R$  la distance entre la particule diffusante et le point d'observation et  $m$  l'indice relatif de réfraction de la particule dans le milieu environnant.

Ce qui signifie que, plus la longueur d'onde est courte, plus la diffusion se manifeste de manière significative. À contrario, des particules de taille importante diffusent la lumière sans dépendance à la longueur d'onde. Rayleigh a étendu sa théorie aux particules de toutes tailles et formes, tant que l'indice de réfraction des particules est comparable à l'unité.

En 1908, G. Mie publie une théorie de diffusion de la lumière pour une sphère absorbante isotrope de taille arbitraire. Sa théorie est plus générale que celle de Rayleigh car il inclut les corps absorbants, alors que la théorie de Rayleigh est un cas particulier de la théorie de Mie. C'est pour cette raison que la diffusion de la lumière par des particules larges  $d \geq \lambda/3$  est

appelée diffusion de Mie, alors que pour des particules plus fines, elle est nommée diffusion de Rayleigh.

La diffusion de la lumière par les particules solides présentes dans la résine chargée est le deuxième phénomène optique important à prendre en compte dans le procédé de stéréolithographie. En effet, elle va gouverner la résolution spatiale du procédé. Plus la diffusion sera importante plus la résolution spatiale sera faible. Cette diffusion sera aussi d'autant plus grande que la différence d'indice de réfraction entre la charge céramique et la résine sensible aux UV, sera grande. Pour limiter ce phénomène, il est donc préférable d'adapter la charge lorsque cela est possible, ou alors d'adapter la résine à la charge, pour diminuer cette différence d'indice de réfraction. La Figure I.33 présente l'évolution de l'épaisseur et du rayon de polymérisation en fonction de l'indice de réfraction de poudres quelconques dispersées dans une résine dont l'indice de réfraction est égal à 1,4. Plus la différence entre les indices de réfraction augmente, plus le rayon de polymérisation augmente et la profondeur de polymérisation diminue.



*Figure I.33. Évolution de l'épaisseur et du rayon de polymérisation en fonction de l'indice de réfraction de poudres pour une résine d'indice de réfraction égal à 1,4 [83]*

La Figure I.34 présente, quant à elle, l'évolution de l'épaisseur et du rayon de polymérisation en fonction de l'indice de réfraction de la résine candidate pour une poudre dont l'indice de réfraction est égal à 2,4. Une augmentation de l'indice de réfraction de la résine est bénéfique au vu de l'augmentation de l'épaisseur polymérisée et de la diminution du rayon de polymérisation.

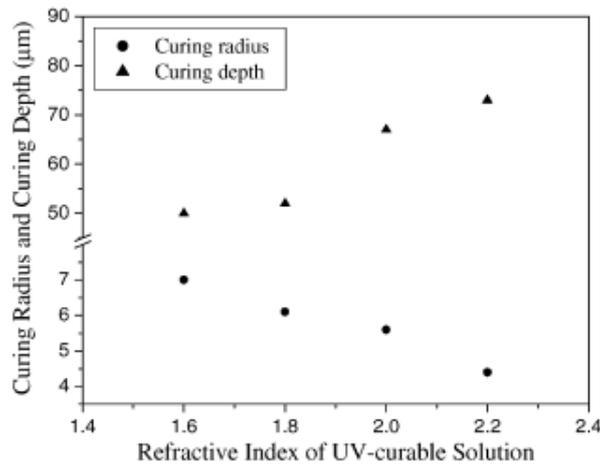


Figure 1.34. Évolution de l'épaisseur et du rayon de polymérisation en fonction de l'indice de réfraction de la résine candidate pour une poudre d'indice de réfraction égal à 2,4 [83]

### I.3.iii. Les résines photoréticulables chargées en particules céramique

#### I.3.iii.a. Formulations étudiées dans la littérature

Les céramiques étudiées en stéréolithographie sont utilisées dans différents domaines d'applications, telles que les technologies de l'information et de la communication, la santé ou encore l'industrie du luxe [84]. La formulation d'une résine photosensible chargée en céramique nécessite différents produits. Les pièces céramiques réalisées par stéréolithographie subissent après fabrication un cycle de déliantage afin d'éliminer le liant, autrement dit la résine, puis un frittage pour consolider/densifier la pièce. Pour conserver une bonne cohésion et donc une bonne tenue mécanique de l'objet céramique délianté et une densité post-frittage élevée, le taux de chargement en poudre de la formulation doit être préférablement supérieur ou égal à 45 % en volume.

Le matériau le plus étudié est l'alumine [85–96] car ses propriétés optiques permettent de mettre facilement en œuvre le procédé de stéréolithographie. Les travaux menés par l'équipe de Chartier [97,98] ont mis en évidence l'influence de l'indice de réfraction sur la conversion des résines chargées en particules céramiques. En effet, l'indice de réfraction à 365 nm de l'alumine ( $n = 1,787$ ), comme celui de la silice ( $n = 1,564$ ), étant faible, et donc proche de celui des résines acrylates généralement utilisées ( $n$  de l'ordre de 1,5), la conversion de la résine chargée avec ces deux espèces est plus importante que celle de la résine chargée en zirconium ( $n = 2,249$ ) ou en carbure de silicium ( $n = 2,553$  pour des longueurs d'onde comprises entre 467 et 691 nm), comme le montre la Figure I.35. Plus l'indice de réfraction de la céramique est proche de celui de la résine, plus la conversion sera importante sous insolation UV. La diminution du taux de conversion sera également d'autant plus importante que le taux de chargement sera élevé.

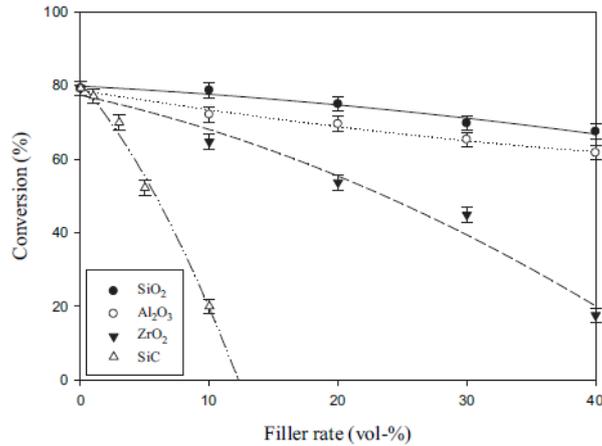


Figure I.35. Évolution de la conversion en fonction de la charge et du taux de charge pour une source Hg-Xe centrée autour de 365 nm et une intensité lumineuse de 5,3mW.cm<sup>2</sup> [98]

Tout comme l'alumine, la silice SiO<sub>2</sub> possède un indice de réfraction proche de celui des résines employées. Elle a été utilisée pour étudier l'influence de différentes formulations organiques sur les paramètres de fabrication et les pièces frittées obtenues au final. Wozniak *et al.* ont ainsi mis en évidence l'influence du monomère sélectionné sur la transparence dans le visible et du type de photoinitiateur sur la tenue mécanique des pièces [99]. La nature du photoinitiateur s'est également révélée importante pour l'obtention de pièces transparentes. Parmi les trois photoinitiateurs retenus, seul le Genocure LTM a mené à l'obtention de pièces transparentes avec une bonne tenue mécanique. Cette étude a également mis en évidence un critère important pour le chargement d'une poudre dans une résine. Une diminution de la différence d'indice de réfraction provoque une diminution des forces d'attraction entre les particules. En effet, les propriétés du milieu de dispersion, ici la résine photoréticulable, peuvent jouer un rôle significatif dans la réduction de l'attraction de Van der Waals entre les particules. L'attraction de Van der Waals pour deux sphères identiques de rayon  $r$  et séparées d'une distance  $h$ , peut être exprimée en fonction de la constante d'Hamaker effective  $A$ , selon l'équation (I.13).

$$V_{vdw} = \frac{-Ar}{6\pi h} \quad (h \ll r) \quad (I.13)$$

La constante d'Hamaker effective, quant à elle, s'exprime selon l'équation (I.14).

$$A = a \left( \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p}{\varepsilon_m + \varepsilon_p} \right)^2 + b \frac{(n_m^2 - n_p^2)^2}{(n_m^2 + n_p^2)^{3/2}} \quad (I.14)$$

avec :  $\varepsilon$  la constante diélectrique,  $n$  l'indice de réfraction et  $a$  et  $b$  des constantes. Les indices  $m$  et  $p$  se réfèrent respectivement au milieu (la résine) et à la poudre, respectivement.

Ainsi, un système contenant des monomères ayant des indices de réfraction proche de SiO<sub>2</sub> a permis un chargement de la phase solide jusqu'à 40 % en volume. Cependant, ce critère n'est pas suffisant pour s'assurer d'une bonne dispersion de la poudre dans la résine. Un second critère à considérer concerne alors les interactions hydrophobe/hydrophile entre la résine et la charge.

Les travaux menés par l'équipe de Chartier ont également mis en évidence l'influence de la taille des particules céramiques sur le taux de conversion, pour des charges allant jusqu'à 40 % en volume (Figure I.36). Ainsi plus les particules sont fines et le chargement élevé, plus la conversion est faible.

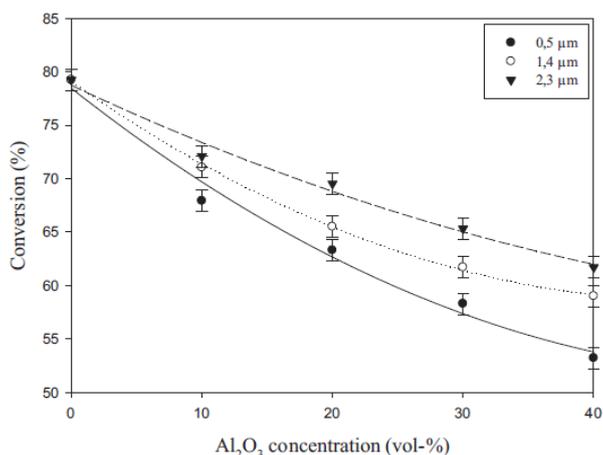


Figure 1.36. Évolution de la conversion en fonction de la taille des particules d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et du taux de charge pour une source Hg-Xe centrée autour de 365 nm et une intensité lumineuse de 5,3mW.cm<sup>-2</sup> [98]

En 2003, le C.T.T.C. (Centre de Transfert de Technologies Céramiques) a déposé un brevet concernant le procédé de stéréolithographie adapté à des formulations contenant de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de l'hydroxyapatite (HA, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)) ou encore de la zircone (ZrO<sub>2</sub>) [100]. Cette dernière est candidate pour la fabrication de pièces, pour le domaine dentaire, par le procédé de stéréolithographie, en vue de remplacer notamment l'armature métallique employée pour la réalisation des bridges. L'utilisation de la zircone permet alors de supprimer la coloration grise imputable au métal et donc d'obtenir un meilleur aspect esthétique. De plus, le procédé de stéréolithographie apporte également une meilleure résolution spatiale. Le Tableau I.6 répertorie les différents constituants des résines détaillées dans ce brevet.

Tableau I.6. Composition des résines chargées brevetée par le C.T.T.C. en % volumique par rapport au volume total

	Résine chargée A		Résine chargée B		Résine chargée C	
<b>Poudre céramique</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62 %	HA	59 %	ZrO <sub>2</sub>	49 %
<b>Résine</b>	Diacryl 101	29,6 %	CN503	28,4 %	CN503	30,6 %
<b>Photoinitiateurs</b>	Irgacure 651	0,1 %	Irgacure 651	1 %	Irgacure 369	0,07 %
					Irgacure 819	0,06 %
					Irgacure 907	0,06 %
<b>Dispersant</b>	Beycostat A259	4,7 %	Beycostat C213	4,5 %	Beycostat C213	5,5 %
<b>Plastifiant</b>	PEG 300	6,3 %	PEG 300	7,1 %	Dibutylphtalate	4,6 %
<b>Agents de rhéologie</b>	X				Rad 2100	2,8 %
					Rad 2500	2,9 %
					Glide 450	2,9 %
<b>Anti-mousse</b>					Foamex N	1,5 %

L'agent plastifiant utilisé dans les différentes formulations permet de réduire, voire supprimer, les contraintes mécaniques générées dans la pièce lors de la polymérisation, et donc la fissuration potentielle inhérente lors de l'étape de frittage. Les agents de rhéologie et l'anti-mousse, sont, quant à eux, utilisés afin d'optimiser l'étalement des couches par la racle lorsque les épaisseurs de couche sont fines, de l'ordre de 25µm. En effet, pour des épaisseurs de ce type, des phénomènes d'arrachements locaux ou de manques locaux de résine chargée peuvent être constatés. Ces phénomènes conduisent à la génération de défauts dans la pièce frittée.

### I.3.iii.b. Paramètres contrôlant le procédé de fabrication

Pour fabriquer des pièces par stéréolithographie avec des résines chargées de particules céramiques, chaque couche doit recevoir une dose d'énergie suffisante à l'activation des photoinitiateurs. Le temps d'insolation par couche nécessaire pour l'obtention d'une pièce est directement lié à la sensibilité de la résine aux UV, nommée  $D_p$  (pour *Depth penetration*) et à la dose critique d'énergie  $E_c$ . La sensibilité de la résine  $D_p$  dépend du matériau utilisé et de la longueur d'onde d'insolation. La loi de Beer-Lambert (équation (I.15)) décrit la diminution exponentielle de la densité d'énergie provoquée par les interactions entre les résines non chargées et le faisceau UV.

$$E = E_i * \exp(-\alpha z) \quad (I.15)$$

avec :  $E$  la densité d'énergie transmise lors de la traversée d'un milieu d'épaisseur  $z$  et de coefficient d'absorption  $\alpha$  et  $E_i$  la densité d'énergie du faisceau incident.

Dans le cas de la photopolymérisation, cette loi peut être modifiée pour exprimer l'épaisseur polymérisée  $C_d$  (pour *Curing depth*) en fonction de la densité d'énergie critique  $E_c$  nécessaire, selon l'équation (I.16).

$$C_d = \frac{1}{\alpha} * \ln\left(\frac{E_i}{E_c}\right) \quad (I.16)$$

En présence de particules non réactives en suspension dans la résine photoréticulable, le phénomène de diffusion du faisceau incident intervient. Ce phénomène, détaillé précédemment (paragraphe I.3.ii.b), affecte alors l'épaisseur polymérisée et la résolution. Son influence est prise en compte par le facteur appelé  $D_p$ , qui correspond à la profondeur de pénétration du faisceau incident. Ainsi, l'épaisseur de polymérisation  $C_d$  peut être reliée à la profondeur de pénétration et à la densité d'énergie critique  $E_c$  selon l'équation (I.17), connue sous le nom d'équation de Jacobs [101].

$$C_d = D_p * \ln\left(\frac{E_i}{E_c}\right) \quad (I.17)$$

### I.3.iv. Avantages et limites du procédé de stéréolithographie

Le procédé de stéréolithographie présente de nombreux avantages notamment lorsqu'il est équipé d'un système DLP permettant l'insolation d'une ou plusieurs image(s) sur une surface. Dans ce cas, il est possible d'envisager la construction de plusieurs pièces en parallèle, et donc de réduire les temps de fabrication en comparaison d'autres techniques de fabrication. En effet, pour un même temps d'insolation par couche, le système DLP permet la fabrication de différentes pièces aux géométries variées, alors que la fabrication soustractive ne peut usiner qu'une pièce à la fois.

De plus, ce procédé permet de mettre en forme différents matériaux tels que des céramiques (alumine, silice, zircone, hydroxyapatite,...) ou des métaux (titane, inconel, cuivre,...). Cependant, les équipements de stéréolithographie sont équipés, la majeure partie du temps, de laser ou LED UV ayant une longueur d'onde de 365nm. Hors, à cette longueur d'onde, les propriétés optiques de certaines céramiques peuvent limiter voire empêcher la polymérisation si l'absorption et/ou la diffusion du rayonnement incident sont trop importantes. Dès lors, l'obtention de pièces par le procédé de stéréolithographie peut nécessiter la mise en place de temps d'insolation longs (supérieurs à deux secondes) pour des épaisseurs très fines (inférieures à 30  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, l'utilisation d'une LED ou d'un laser UV avec une longueur d'onde de 365

nm peut être une limite considérable. Une solution éventuelle consisterait à utiliser une longueur d'onde plus adaptée au matériau. L'équipement Lithoz, notamment, permet de travailler à deux longueurs d'onde : 365 et 395 nm. Il faut cependant optimiser le photoinitiateur pour permettre la création des radicaux à la longueur d'onde souhaitée. Il est à noter, également, que l'utilisation de photoinitiateur, réagissant à la longueur d'onde de 365 nm par exemple, nécessite de travailler dans un environnement protégé de la lumière naturelle ou de la longueur d'onde de travail.

Une seconde limite intervient lors du traitement thermique des pièces pour obtenir le matériau souhaité, notamment du point de vue du déliantage, l'étape de frittage étant souvent déjà connue ou maîtrisée. Le déliantage des pièces peut conduire à des fissurations liées à un dégagement trop brutal des résines polymérisées, ou encore à une polymérisation trop importante induisant des contraintes internes qui se relâchent principalement lors du frittage. Ainsi, une formulation considérée optimale pour la réalisation de pièces (conversion et épaisseur des couches élevées, cohésion des couches, résolution spatiale élevée, ...) peut empêcher l'obtention de pièces denses après traitement thermique. Il est donc parfois nécessaire de modifier la formulation et de recommencer le processus au départ, car il est difficile, pour l'instant, d'anticiper le résultat.

À notre connaissance, peu d'études approfondies sur les formulations sont présentes dans la littérature, notamment pour la stéréolithographie munie d'un système DLP. La majorité des publications présentent les formulations et les pièces construites sans indiquer les paramètres précis recherchés pour la formulation et comportent peu de caractérisations.

Pour finir, un point non négligeable concerne le recyclage de la matière non insolée lors de la fabrication. En effet, à la fin du procédé, la résine chargée non insolée peut être récupérée et réutilisée dans le procédé, si et seulement si, les propriétés rhéologiques, principalement, le permettent. Ce recyclage permet de réduire considérablement la perte de matière en comparaison de la fabrication soustractive, par exemple.

# Chapitre II - Synthèse d'un matériau composite pour le dentaire

Ce chapitre a pour objectif de présenter la relation entre synthèse et propriétés microstructurales. Une première partie est consacrée à la présentation des synthèses étudiées, avec une description des étapes clés. La comparaison des deux voies retenues, en vue de sélectionner la plus prometteuse, est détaillée dans une seconde partie. Enfin, l'étude des propriétés microstructurales en lien avec les traitements thermiques (calcination et frittage), portant sur la méthode de synthèse sélectionnée, est présentée.

## Table des matières

II.1. Synthèse de la poudre composite.....	51
II.1.i. Méthode Pechini modifiée .....	51
II.1.ii. Méthode par ajout du précurseur isopropoxyde d'aluminium .....	53
II.2. Comparaison des voies de synthèse.....	55
II.2.i. Homogénéité des synthèses.....	55
II.2.i.a. Préparation des échantillons.....	56
II.2.i.b. Influence de la synthèse sur la microstructure du composite.....	56
II.2.i.c. Homogénéité des deux compositions retenues au final .....	58
II.2.i.d. Influence de l'alumine sur la taille des grains de zirconium .....	59
II.2.ii. Essais dilatométriques sur les composites issus des synthèses Pec V4 et Iso V2 .....	61
II.2.iii. Conclusions et choix de la synthèse .....	64
II.3. Étude des propriétés du composite à base d'isopropoxyde .....	65
II.3.i. Influence des paramètres de frittage sur la poudre composite calcinée à 800°C .....	66
II.3.i.a. Influence du cycle de frittage sur la densité relative.....	66
II.3.i.b. Influence du cycle de frittage sur la taille de grains des deux phases.....	67
II.3.i.c. Calcul de l'énergie d'activation de densification.....	72
II.3.ii. Influence de la calcination sur la cristallisation de l'alumine .....	76
II.3.ii.a. Diffraction des Rayons X.....	77
II.3.ii.b. Microscopie électronique en transmission .....	78
II.4. Conclusions .....	83



## II.1. SYNTHÈSE DE LA POUDRE COMPOSITE

Au regard des différentes compositions étudiées pour le composite Ce-TZP – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I.1.i.c), il a été choisi de travailler sur de la zircone commerciale (CEZ-12, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD), dopée à 12 % molaire (12 % mol) en cériine (CeO<sub>2</sub>), à laquelle sera ajoutée la phase d'alumine via l'utilisation d'un précurseur organique. Les précurseurs organiques de l'alumine sont nombreux : le nitrate d'aluminium, sulfate d'aluminium ou encore isopropoxyde d'aluminium. Les résultats préliminaires menés dans le cadre de cette thèse sur le sulfate d'aluminium n'étant pas concluants, ils ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

Les synthèses étudiées dans ce chapitre font donc intervenir le nitrate et l'isopropoxyde d'aluminium. L'utilisation du nitrate est connue dans la méthode Pechini qui permet la formation d'oxydes à basse température (entre 600°C et 800°C) [102]. L'isopropoxyde d'aluminium (IPA), quant à lui, a été étudié dans différentes publications en vue de produire de l'alumine [103–109].

L'utilisation de ces méthodes de synthèse par voie chimique a pour but l'obtention d'un mélange homogène entre le précurseur d'alumine et la poudre de zircone cériée, homogénéité maintenue après l'étape de calcination au niveau des phases alumine et zircone. Cette homogénéité est nécessaire pour que le composite une fois fritté présente des propriétés mécaniques optimales en lien avec une microstructure idéale. Il est à noter que le taux d'alumine incorporé doit être compris entre 0 et 50 % en volume pour garder une phase majoritaire de zircone. Dans notre étude, le taux d'alumine ajouté a été fixé à 30 % en volume (30 % vol). En effet, pour ce taux, Tsukuma *et al.* ont montré que les propriétés mécaniques étaient les plus prometteuses (paragraphe I.1.i.c et Figure I.8).

### II.1.i. Méthode Pechini modifiée

La méthode Pechini est une synthèse sol-gel permettant l'obtention d'oxyde à partir d'un précurseur organique. Cette méthode a été brevetée en 1967 par M. Pechini [110]. Sa mise en œuvre est simple et permet la synthèse de poudres nanocristallines, la fabrication de matériaux massifs ou encore l'obtention de couches minces [111].

La méthode repose sur la réaction de polyestérification. Les sels de métaux sont mis en solution en proportion stœchiométrique avec un acide carboxylique. L'acide le plus utilisé est l'acide citrique car il est stable en solution et la présence de citrate permet la chélation des cations métalliques pour former un complexe. Après formation des citrates métalliques, de l'éthylène glycol est ajouté. La solution est alors chauffée à reflux pour permettre l'amorçage de l'estérification et l'évaporation de l'eau permet le déplacement de l'équilibre réactionnel vers le polyester, avec formation de liaisons covalentes. Le gel obtenu après séchage contient donc les métaux complexés. Une étape de calcination ultérieure permet la conversion en oxyde. Dans la bibliographie, les conditions idéales opératoires d'une synthèse Pechini type ne sont pas proprement définies. Il est nécessaire de les adapter, au cas par cas, afin d'obtenir la poudre d'oxyde voulue avec les propriétés physicochimiques (taille des particules, surface spécifique, porosité résiduelle, phases...) souhaitées.

Dans notre cas, la poudre composite finale (70 % vol zircone cériée + 30 % vol alumine) est obtenue en mélangeant la solution contenant les ions métalliques d'aluminium et la poudre de zircone cériée sous agitation magnétique. La synthèse a été réalisée selon les étapes résumées Figure II.1. La solution contenant les ions métalliques est obtenue en dissolvant, dans l'eau déionisée, le nitrate d'aluminium (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, pureté ≥ 98%, Sigma-Aldrich) et l'acide citrique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, pureté ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich). La quantité de nitrate d'aluminium (M) à

dissoudre est calculée de façon à obtenir 30 % en volume d'alumine dans le composite après calcination. La quantité d'acide citrique (AC) est ajoutée afin d'avoir un rapport M : AC de 1 : 3. Après dissolution complète des deux espèces, l'éthylène glycol (EG, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, pureté ≥ 99,5%, Honeywell) est ajouté pour avoir un rapport M : EG de 1 : 12. Ces différents rapports sont définis afin de s'assurer de la complexation totale des citrates d'aluminium et de la polyesterification. Lors de l'ajout de l'éthylène glycol, le montage à reflux est chauffé à 135°C pendant 2h, permettant ainsi l'évaporation complète des nitrates. La poudre de zircon est alors incorporée, puis le mélange est placé dans un creuset en alumine. Le séchage de la solution menant à la formation du gel par évaporation de l'eau s'effectue dans une étuve à 80°C pendant une nuit. Le gel obtenu est alors calciné, sous air, avec une rampe de montée en température de 1°C/min puis un palier de 30 min à 250°C, suivi d'un palier de 2h à 600°C. Le premier palier permet l'évacuation d'une partie des produits organiques. Le second palier permet la formation de la phase alumine [102]. Après calcination, la poudre récupérée est désagglomérée au mortier et pilon. Cette synthèse a été nommée Pec V1.

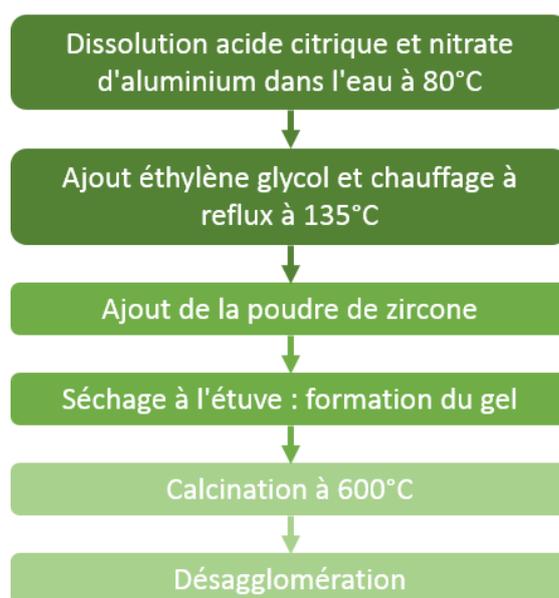
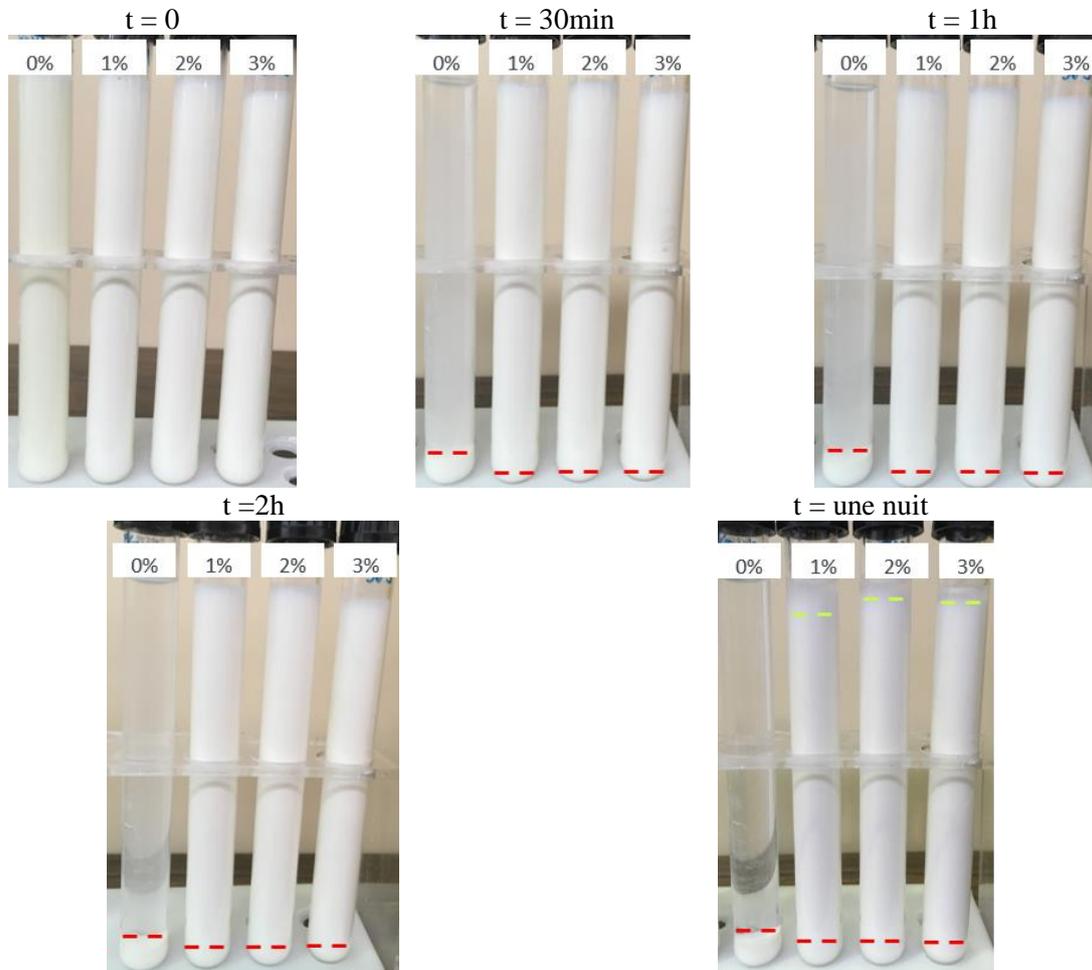


Figure II.1. Résumé des étapes de synthèse par la méthode Pechini modifiée

La poudre collectée a été utilisée pour mettre en forme des pastilles crues par pressage uniaxial. Ces pastilles sont par la suite frittées. La microstructure post-frittage (taille de grains et répartition des phases) est observée au microscope électronique à balayage (MEB). La description du protocole de préparation des pastilles pour les observations sera détaillée au paragraphe II.2.i. Des observations préliminaires, réalisées sur une pastille frittée (5°C/min, 1600°C, 1h, sous air), ont montré la présence de nombreux agglomérats résiduels de zircon. Suite à cela, il a été décidé d'optimiser la méthode d'incorporation de la poudre de zircon dans la solution d'ions métalliques, afin de réduire le nombre voire de supprimer ces agglomérats. Pour cela, la poudre a été préalablement dispersée dans de l'eau déionisée. Deux versions de synthèse (Pec V2 et Pec V3) ont donc été étudiées. Dans la synthèse Pec V2, la poudre de zircon a été dispersée par ultrasons puis incorporée dans la solution d'ions métalliques, le tout étant ensuite maintenu sous agitation magnétique. Dans le cas de Pec V3, la poudre a été dispersée sans ultrason, avec adjonction d'un dispersant compatible avec l'eau, le Synthron B03 (polyacrylate d'ammonium, solution prête à l'emploi contenant 40 % en poids, 40 % pds, de molécules actives, Synthron). Afin de déterminer le taux optimal de dispersant ajouté, la sédimentation de solutions contenant la poudre de zircon et trois taux différents de dispersant a été étudiée comme le montre la Figure II.2. Dès 30 minutes, sans utilisation de dispersant, la

poudre a quasi complètement sédimenté, ce qui est susceptible d'engendrer une inhomogénéité de composition dans la poudre composite une fois séchée. Par contre, des concentrations de 1 à 3% pds en Synthron B03 permettent de mieux disperser la poudre dans l'eau. Cependant les particules les plus grosses sédimentent quand même après 30 minutes. Après une nuit (temps de séchage en étuve), les suspensions présentent toutes une sédimentation identique des particules les plus grosses (trait pointillé rouge sur la Figure II.2). Pour les particules plus fines restées en suspension (entre le trait pointillé vert et le trait pointillé rouge sur la Figure II.2), le taux optimal en Synthron B03 ajouté semble être de 3 % pds (L'expérience réelle est plus représentative que les photos présentées ci-dessous).



*Figure II.2. Évolution de la sédimentation de la poudre Ce-TZP dans l'eau selon le pourcentage massique (% pds) de Synthron B03 ajouté, de  $t = 0$  à  $t = 1$  nuit*

Une dernière optimisation a été réalisée pour une synthèse dénommée Pec V4. Les trois synthèses précédentes intégraient une étape de séchage en étuve à 80°C pendant une nuit. Hors ce séchage est long et la poudre de zircon sédimente quand même au cours du temps, au moins pour les particules les plus grosses (Figure II.2). Afin de réduire le temps de formation du gel, le séchage a donc été réalisé sur une plaque chauffante à 80°C. Le temps de séchage varie selon la quantité de gel à former entre 30 minutes et 2h. Une agitation manuelle continue est effectuée pendant cette étape, afin d'éviter la sédimentation des particules les plus grosses.

#### **II.1.ii. Méthode par ajout du précurseur isopropoxyde d'aluminium**

La méthode de synthèse basée sur l'ajout d'isopropoxyde d'aluminium comme précurseur organique de l'alumine a été étudiée dans de nombreuses publications [103–109]. Elle permet

de synthétiser, après calcination, de l'alumine  $\alpha$  ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, réseau cristallin trigonale, groupe d'espace 167, R-3C, paramètres de maille  $a = 4.758877 \text{ \AA}$  et  $c = 12.992877 \text{ \AA}$  [112]) avec des tailles de grains variant de quelques dizaines de nanomètres à la centaine de nanomètres.

La méthode repose sur la dissolution de l'isopropoxyde d'aluminium dans un solvant tel que de l'huile minérale ou du toluène, de l'éthanol absolu ou encore de l'acide chlorhydrique. Cette dissolution s'effectue généralement sous une forte agitation [107,109]. Après cette étape, les solutions séchées en étuve, sont calcinées à différentes températures avec des temps de palier allant jusqu'à 5h, en vue de former in fine de l'alumine  $\alpha$ . Selon la méthode employée, différentes phases intermédiaires d'alumine peuvent être détectées au cours de la synthèse, avant la conversion totale en phase  $\alpha$ , comme le montre la Figure II.3 ci-dessous. Le chemin préférentiel de conversion en phase  $\alpha$  dépend de la nature de l'hydroxyde d'aluminium de départ.

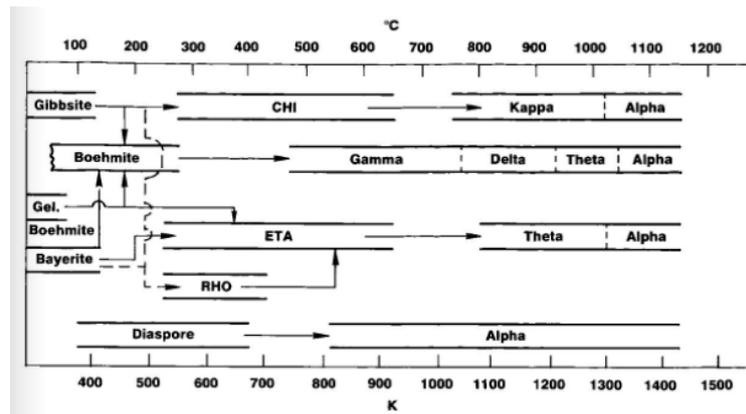


Figure II.3. Transformation de phase de l'alumine selon l'hydroxyde d'aluminium de départ lors de traitements thermiques sous air à différentes températures [113]

La méthode de synthèse utilisée au cours de cette thèse est résumée sur la Figure II.4. L'isopropoxyde d'aluminium (IPA, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub>, pureté  $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich) est dissout dans de l'acétone sous agitation magnétique. En parallèle, la poudre Ce-TZP est dispersée en bol de broyage planétaire (Pulverisette 6, Fritsch) à 250 tr/min pendant 1,5 h (utilisation de billes et d'un bol de broyage en zircone TZ3Y, billes de diamètre 20 mm, volume de jarre de 500 ml, rapport pondéral billes/poudre égal à 2,3). La dispersion est réalisée là aussi dans de l'acétone afin de pouvoir mélanger facilement les solutions d'isopropoxyde d'aluminium et de zircone. Le dispersant choisi est le Disperbyk 111 (polyester d'acide phosphorique, produit prêt à l'emploi constitué de 100 % pds de molécules actives, Byk) car compatible avec le solvant acétone, et sa concentration a été fixée à 3 % pds (ce taux a été défini de manière analogue au Synthron B03 dans l'eau, paragraphe II.1.i). Les deux solutions sont ensuite mélangées sous agitation magnétique. Le séchage s'effectue ensuite à l'air, sous sorbonne, pendant une nuit. Après séchage, la poudre obtenue se présente sous la forme d'un cake. Il est donc nécessaire de le désagglomérer avant de le calciner pour permettre une bonne évacuation des produits organiques. Cette étape de désagglomération est réalisée, à sec, en bol de broyage planétaire à 250 tr/min pendant 1 min. La poudre désagglomérée récoltée est ensuite calcinée (creusets en alumine) à 800°C pendant 1h, sous air, en utilisant une vitesse de chauffe de 5°C/min. Lors de la calcination, une réagglomération se forme de nouveau. Il est donc nécessaire d'effectuer un broyage léger au mortier et pilon pour obtenir la poudre finale. Cette synthèse a été dénommée Iso V1.

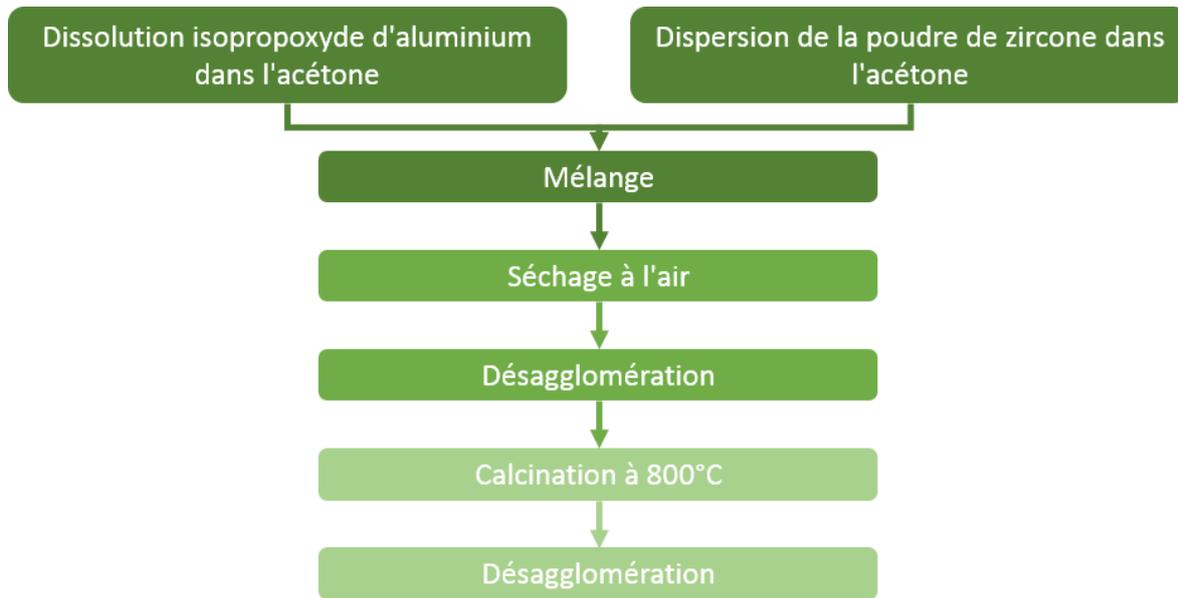


Figure II.4. Résumé des étapes de synthèse par la méthode Isopropoxyde

Comme dans le cas de la synthèse Pec V1 présentée au paragraphe II.1.i, la poudre a été utilisée pour mettre en forme des pastilles par pressage uniaxial qui sont ensuite frittées (5°C/min, 1600°C, 1h, sous air). Les premières observations au MEB ont montré une inhomogénéité de répartition des phases alumine et zircone dans le matériau fritté qui se manifeste par la présence d'agglomérats de chacune des phases. Ces résultats ont conduit à la modification de la méthode de synthèse, afin de s'assurer d'une répartition optimale des deux phases. Pour cela, l'isopropoxyde a été dissous dans l'acétone, en bol de broyage planétaire cette fois-ci, à 250 tr/min pendant 1h. Ce traitement doit permettre une dispersion plus fine de l'isopropoxyde et donc de limiter autant que possible la concentration en agglomérats résiduels d'alumine dans le composite fritté. Après cette étape, la poudre de zircone et le dispersant Disperbyk 111 sont ajoutés dans le bol de broyage, contenant l'isopropoxyde dispersé dans l'acétone, et l'ensemble est mélangé pendant 1,5h à 250 tr/min. Dans le cas de la synthèse dénommée Iso V2, les étapes de désagglomération et de calcination restent inchangées par rapport à Iso V1. Une synthèse supplémentaire dénommée Iso V3 s'arrête à la désagglomération après séchage. Cette synthèse doit permettre d'évaluer la faisabilité d'une calcination et d'un frittage enchaînés lors d'un même cycle thermique et de voir si l'étape d'évacuation des organiques peut poser problème au niveau du développement de la microstructure du composite.

## II.2. COMPARAISON DES VOIES DE SYNTHÈSE

Afin de déterminer la méthode de synthèse la plus appropriée, entre la voie Pechini modifiée et la voie Isopropoxyde, pour l'obtention d'un matériau composite le plus homogène possible, différentes analyses comparatives ont été réalisées. Une étude préliminaire a tout d'abord porté sur la comparaison des microstructures post-frittage (5°C/min, 1600°C, 1h, sous air), dans le but d'identifier la version la plus prometteuse pour chaque méthode de synthèse. Une fois celles-ci déterminées, des essais complémentaires par dilatométrie haute température ont permis de comparer l'aptitude à la densification des deux versions retenues.

### II.2.i. Homogénéité des synthèses

Le matériau final doit être idéalement dense mais aussi et surtout présenter une microstructure où la répartition des phases zircone et alumine est aussi homogène que possible. Afin d'adresser cet aspect homogénéité, des observations par microscopie électronique à balayage ont été

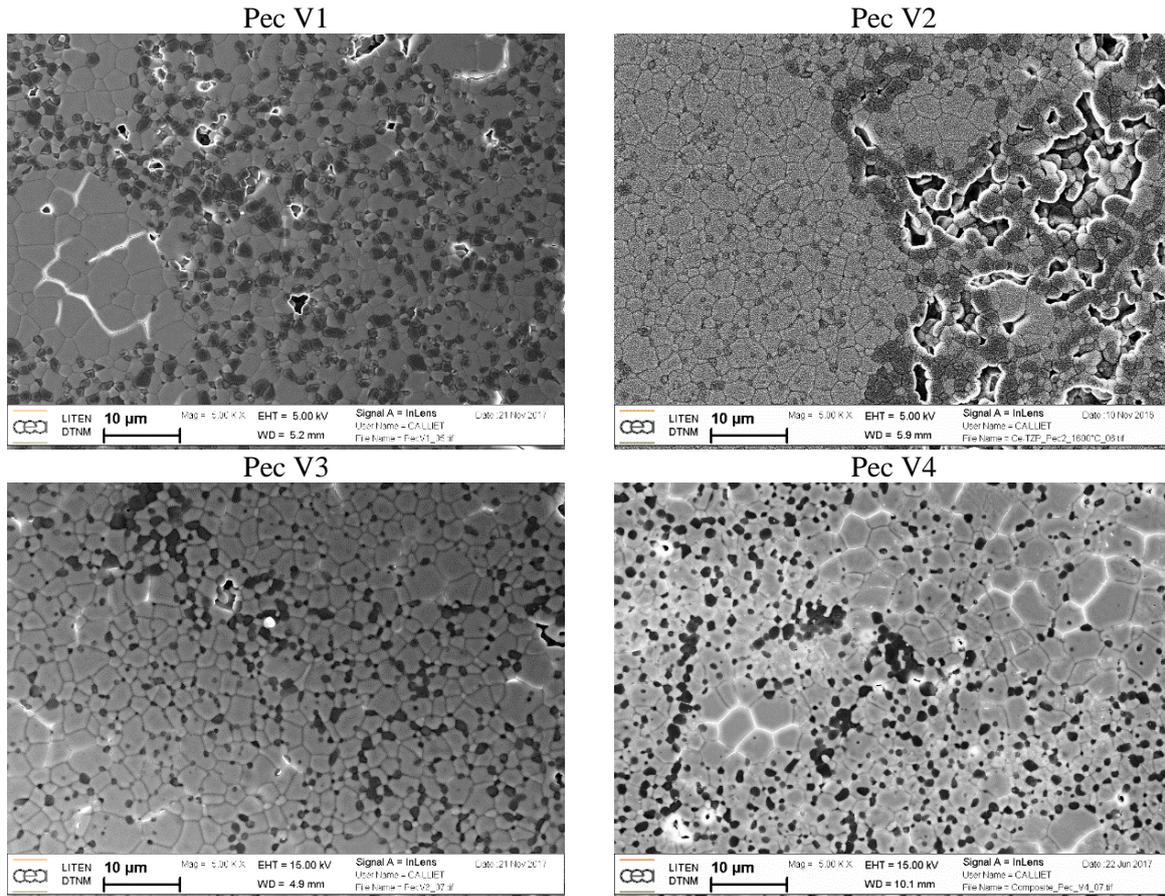
réalisées en première intention sur des pastilles frittées sous air, en four batch traditionnel, avec une rampe de montée en température fixée à 5°C/min et un palier de 1h à 1600°C, pour chaque version des deux voies de synthèse. La température de 1600°C a été retenue car les poudres d'alumine et de zircon conduisent à des échantillons totalement denses lorsqu'elles sont frittées à des températures inférieures à 1600°C. L'équipement utilisé pour ces observations est un MEB Leo 1530 de chez Zeiss, équipé d'un système de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). L'analyse EDS permet de déterminer les éléments chimiques présents dans l'échantillon ainsi que de quantifier la teneur en chaque élément.

#### ***II.2.i.a. Préparation des échantillons***

Afin de révéler les grains élémentaires constituant le polycristal, les pastilles frittées subissent un polissage miroir, puis une attaque thermique réalisée à une température inférieure à la température de frittage sur un temps court (vitesse de chauffe de 15°C/min jusqu'à 1500°C avec un palier de 30 min, le tout réalisé sous air). Le matériau n'étant pas conducteur, il doit être métallisé avant observations au MEB. La métallisation utilisée est réalisée à partir d'une tresse de carbone et d'un équipement Denton Desk 4 (Denton Vacuum). Le dépôt de carbone est de l'ordre de 40 nm, et est effectué à trois reprises (120 nm) pour ne plus observer de phénomène de charges lors des observations sous faisceau électronique.

#### ***II.2.i.b. Influence de la synthèse sur la microstructure du composite***

La Figure II.5 présente les microstructures observées en électrons secondaires pour les différentes versions étudiées de la méthode de synthèse Pechini modifiée. Ces microstructures mettent toutes en évidence la présence d'agglomérats de zircon (phase claire), allant de la dizaine à quelques dizaines de microns. Ces agglomérats résiduels peuvent résulter de la synthèse qui fait intervenir une poudre de zircon commerciale (choix stratégique sur lequel se base l'étude) et non un précurseur organique de zircon. De plus, l'absence de possibilité d'épinglage des joints de grains, résultant de l'absence de grains d'alumine aux joints de grains de la zircon dans certaines zones, provoque un grossissement anormal des grains de cette dernière phase dans les zones concernées. D'un point de vue purement qualitatif (verdict de l'œil pour différents grossissements s'étalant de 100 à 10000) la version Pec V4 présente la meilleure homogénéité des phases zircon et alumine. Ceci est possiblement lié à la méthode de séchage qui fait intervenir une agitation continue jusqu'à la formation du gel, ce qui permettrait de mieux répartir la zircon (voir paragraphe II.1.i). C'est donc cette synthèse qui a été retenue pour la suite de l'étude et pour la comparaison avec celle qui sera identifiée dans le cadre de la voie Isopropoxyde.



*Figure II.5. Micrographies MEB obtenues pour les différentes versions de synthèse par la voie Pechini modifiée*

En ce qui concerne les micrographies MEB obtenues pour les composites synthétisés par la méthode Isopropoxyde (Figure II.6), des agglomérats de zircone (phase claire) et d'alumine sont également observés mais leur taille est considérablement plus faible, inférieure à 10 μm. De plus, comme pour la voie Pechini, la porosité résiduelle semble localisée préférentiellement dans les agglomérats d'alumine. La version Iso V2 présente une répartition plus homogène que les deux autres versions (aspect qualitatif à l'œil quel que soit le grossissement utilisé pour les observations). Dans la version Iso V1, la mauvaise répartition de l'alumine peut s'expliquer par la dissolution incomplète de l'isopropoxyde d'aluminium dans l'acétone. La version Iso V3, quant à elle, présente une porosité plus importante que la version Iso V2, du fait de la non-calcination de la poudre avant la mise en forme des crus. L'isopropoxyde se décompose lors du frittage et celle-ci pourrait induire de la porosité qui ne pourrait pas être éliminée de manière aussi efficace du fait d'une vitesse de chauffe fixée à 5°C/min. Au final, la synthèse Iso V2 est donc retenue pour comparaison avec la synthèse Pec V4.

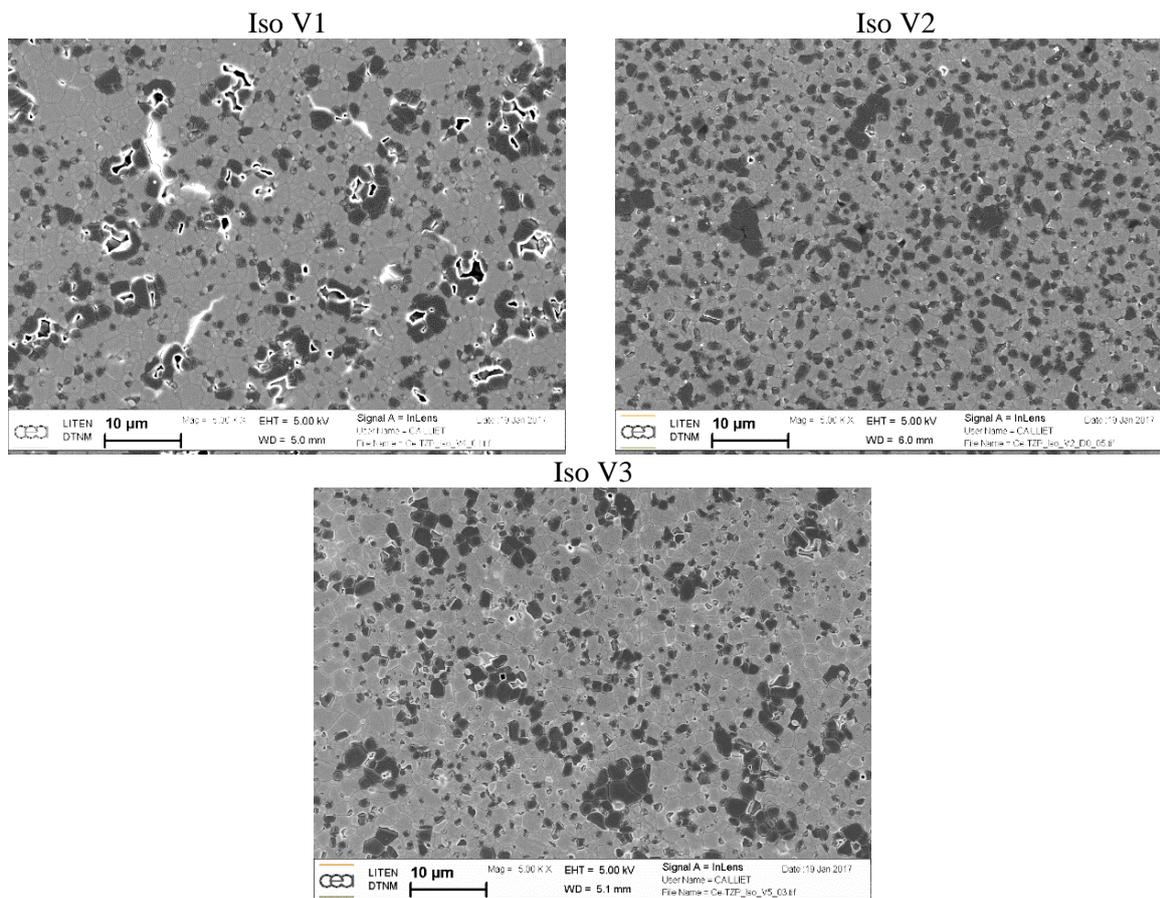


Figure II.6. Micrographies MEB obtenues pour les différentes versions de synthèse par la voie Isopropoxyde

### II.2.i.c. Homogénéité des deux compositions retenues au final

Les synthèses sélectionnées, Iso V2 et Pec V4, ont été caractérisées par EDS afin de s'assurer de l'homogénéité de répartition des phases zircone et alumine au moyen de quantifications chimiques (tension d'accélération fixée à 15 kV, distance de travail fixée à 10 mm, diaphragme condenseur fixé à 60 µm, méthode PhiRhoZ avec témoins internes du logiciel de microanalyse Esprit de chez Bruker, déconvolution gaussienne des pics). Ces analyses ont été réalisées à des grossissements fixés à 500, 1000, 2000, 5000 et 10000. Dans ces conditions d'analyse, les résultats des quantifications ne doivent pas dépendre du grossissement si le matériau est homogène.

La Figure II.7 présente les rapports pondéraux des éléments chimiques principaux du composite qui sont l'oxygène (O), l'aluminium (Al) et le zirconium (Zr). Ces rapports sont calculés en prenant en compte les pourcentages massiques de chaque élément aux différents grossissements. La valeur théorique pour chaque rapport pondéral du composite idéal contenant 30 % vol d'alumine et 70 % vol de Ce-TZP a été calculée à titre comparatif.

Cette figure met en évidence un rapport Zr/O élevé pour la voie Pechini modifiée par rapport à la valeur théorique, qui résulte des agglomérats de zircone présents dans l'échantillon (paragraphe II.2.i.b). À l'inverse, pour la voie Isopropoxyde, c'est le rapport Al/O qui est le plus élevé par rapport à la valeur théorique. Ce résultat s'explique par la présence des agglomérats d'alumine dans le composite (paragraphe II.2.i.b).

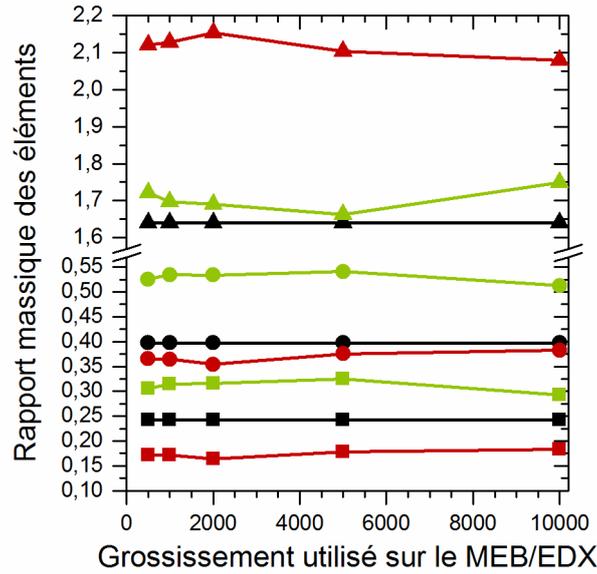
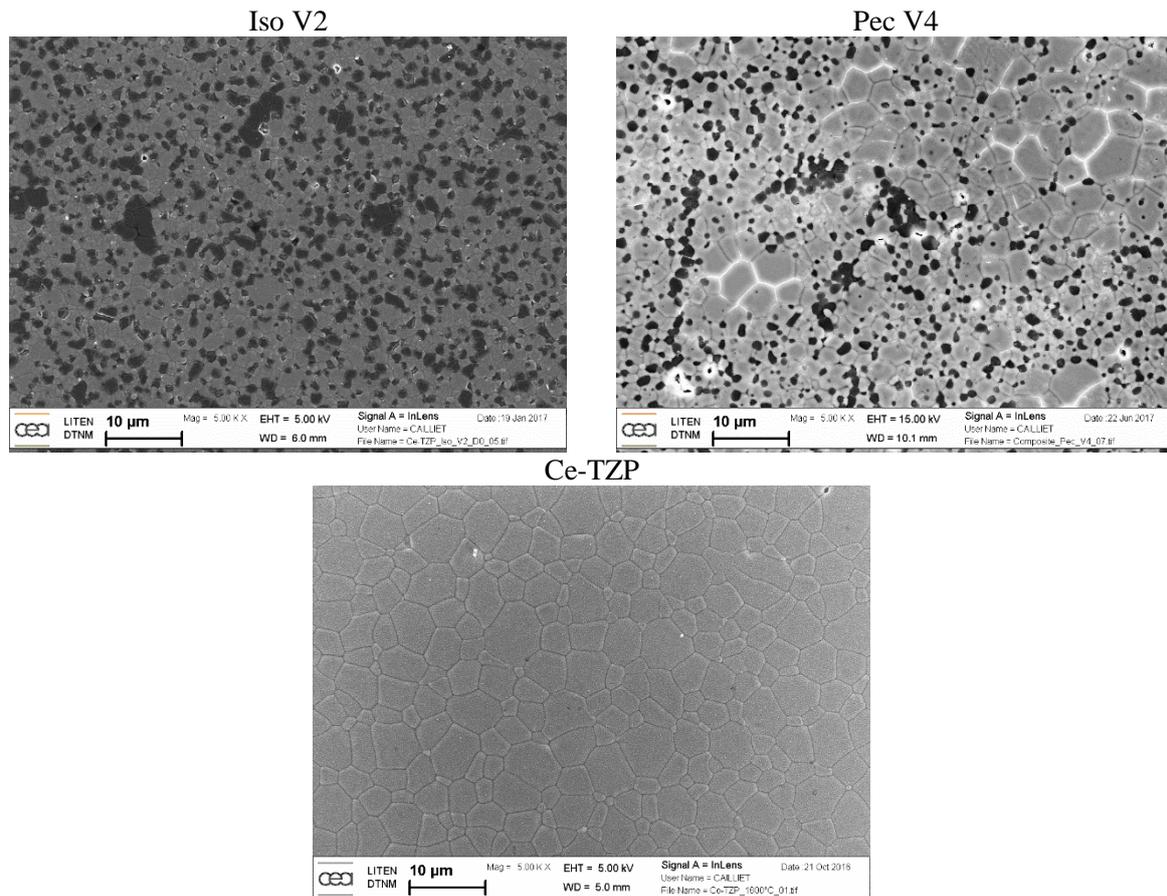


Figure II.7. Évolution des rapports Al/Zr (■), Al/O (●) et Zr/O (▲) pour la synthèse Pec V4 (rouge), la synthèse Iso V2 (vert) et la composition théorique (noir)

#### II.2.i.d. Influence de l'alumine sur la taille des grains de zircon

Les micrographies des composites frittés Iso V2 et Pec V4 ont été utilisées pour mesurer les tailles de grains de la phase zircon à l'aide du logiciel Image J (logiciel libre, développé par le National Institute of Health, Bethesda, MD, nombre de grains considérés de l'ordre de 150). À titre comparatif, une pastille pressée à partir de la poudre Ce-TZP (150 MPa, densité en cru de l'ordre de 45%) a également été observée après un frittage équivalent à celui appliqué aux versions Iso V2 et Pec V4 (5°C/min, 1600°C, 1h, sous air) pour évaluer l'influence de la présence d'alumine sur la taille des grains de zircon dans le composite. La Figure II.8 présente les micrographies utilisées pour ces mesures. Visuellement, elles mettent en évidence une diminution de la taille des grains de zircon (phase claire) dans le composite.



*Figure II.8. Micrographies des composites (Iso V2 et Pec V4) et de Ce-TZP utilisées pour la mesure des tailles de grains*

Du point de vue quantitatif, les distributions des tailles de grains de zircon dans les trois matériaux considérés sont présentées sur la Figure II.9. Ce graphique confirme les observations effectuées sur les micrographies (Figure II.8) avec une distribution de taille de grains plus large de la zircon dans Ce-TZP par rapport aux composites (Iso V2 et Pec V4). Les grains ont une taille maximale de l'ordre de 9 µm dans Ce-TZP, alors que ce maximum est inférieur ou égal à 6 µm pour les deux composites. La taille moyenne étant de l'ordre de 2 µm pour les composites et de l'ordre de 4 µm pour Ce-TZP seul. La présence de la phase alumineuse dans le composite permet donc de réduire de manière significative la taille des grains de la zircon, tout en permettant une bonne densification du matériau. Ce comportement est conforme à la littérature [29].

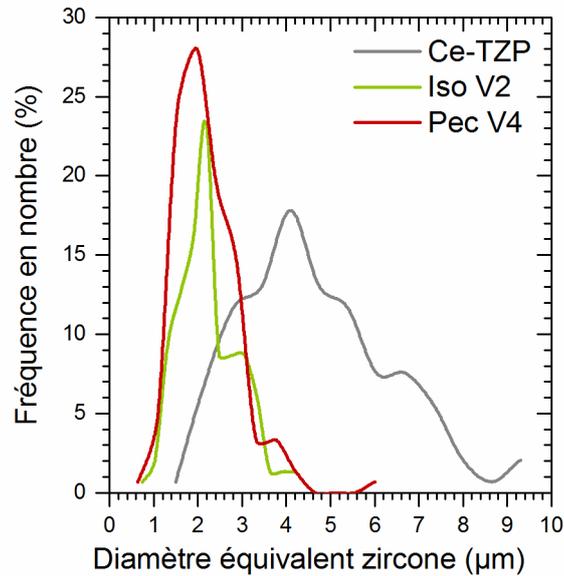


Figure II.9. Distribution des tailles de grains de zirconium dans la poudre Ce-TZP et dans les deux voies de synthèse composite Iso V2 et Pec V4

### II.2.ii. Essais dilatométriques sur les composites issus des synthèses Pec V4 et Iso V2

La comparaison de l'aptitude au frittage des matières pulvérulentes issues des synthèses Pec V4 et Iso V2, a été étudiée au moyen d'essais dilatométriques à haute température. Au cours de ce type de test, les variations de longueur des échantillons sont mesurées en fonction de la température.

Les essais dilatométriques ont été réalisés avec un équipement en configuration verticale (Setsys Evolution TMA, SETARAM) équipé d'une canne en alumine. Les échantillons de 8 mm de diamètre et d'une hauteur d'environ 5 mm (obtenus par pressage uniaxial sous une pression de 150 MPa, densité en cru de l'ordre de 45-46%) sont placés entre deux cales d'alumine dense. La contribution de ces cales est soustraite par la réalisation d'un essai appelé « blanc », effectué sur les cales seules et dans les mêmes conditions thermiques que pour les échantillons. La variation de longueur de l'échantillon est mesurée par le déplacement d'un palpeur en alumine appliquant une charge d'environ 5 cN sur la pastille. Un flux d'air de 40 mL/min est maintenu durant la totalité du cycle thermique. La vitesse de chauffe appliquée est de 5°C/min jusqu'à une température de 1600°C qui est maintenue pendant 1h. La vitesse de refroidissement est elle aussi fixée à 5°C/min. Les courbes obtenues représentent l'évolution du retrait en fonction de la température ou du temps. La dérivée première de cette courbe permet l'obtention de la courbe de vitesse de retrait. La densité théorique du composite est calculée selon une loi des mélanges à partir des densités théoriques des mailles élémentaires de Ce-TZP et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les densités théoriques respectives de Ce-TZP et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont 6,230 et 3,976 g.cm<sup>-3</sup>, ce qui donne une densité théorique pour le composite de 5,554 g.cm<sup>-3</sup>.

La Figure II.10 est une représentation schématique de l'évolution d'un échantillon au cours du temps et donc du cycle thermique lors d'un essai de dilatométrie. Il est supposé que l'échantillon ne subit pas de variation de masse (ce qui est le cas lors de tous les essais réalisés où la perte de masse est négligeable, car comprise dans une fourchette de 1-2 % pds). Cette supposition permet de calculer la densité instantanée de l'échantillon selon l'équation (II.1).

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{\xi^2 \left[ 1 + \frac{\Delta L(T)}{L_0} \right]^3} \quad (II.1)$$

avec :  $\xi$  l'anisotropie de retrait,  $\rho_0$  la masse volumique de la pastille crue (en  $\text{g/cm}^3$ ),  $L_0$  la hauteur de la pastille crue,  $\Delta L(T) = L(T) - L_0$  la variation instantanée en hauteur et en température de l'échantillon et  $L(T)$  la hauteur instantanée en température de l'échantillon.

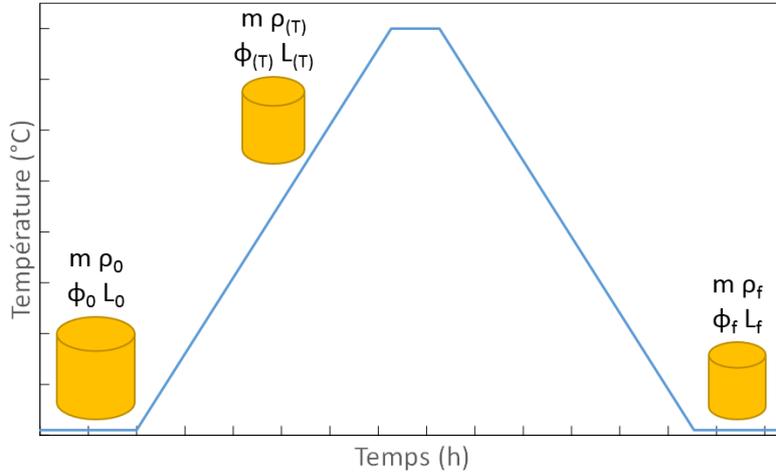


Figure II.10. Schéma représentant l'évolution d'un échantillon lors d'un cycle de dilatométrie avec  $m$  la masse,  $\rho$  la densité,  $\Phi$  le diamètre et  $H$  la hauteur

Le coefficient de dilatation  $\alpha$  de l'échantillon en cours de frittage est calculé au cours du refroidissement selon l'équation (II.2).

$$\ln \left[ \frac{L(T)}{L_0} \right] = \alpha(T - T_0) \quad (II.2)$$

avec :  $T$  la température instantanée et  $T_0$  la température ambiante.

Le calcul de la densité relative à la température  $T$  fait intervenir les équations (II.1) et (II.2) afin d'obtenir l'équation (II.3).

$$D(T) = 100 \frac{\rho_0}{\rho_0^{th}} \frac{e^{3\alpha(T-T_0)}}{\xi^2 \left[ 1 + \frac{\Delta L(T)}{L_0} \right]^3} \quad (II.3)$$

avec :  $\rho_0^{th}$  la masse volumique théorique de l'échantillon à température ambiante.

La Figure II.11 présente les courbes de densification des deux pastilles crues élaborées à partir des synthèses Pec V4 et Iso V2. Les densités relatives finales sont respectivement de 99,7 et 95,1% pour les échantillons frittés Iso V2 et Pec V4. La densification s'amorce dans les deux cas aux alentours de 1100°C mais les chemins de densification sont sensiblement différents. L'échantillon Iso V2 densifie de manière efficace à plus basse température. Ces résultats sont néanmoins prometteurs pour l'obtention d'une céramique dense, notamment dans le cas d'une synthèse de type Iso V2. Une étude du cycle de frittage plus fine se doit toutefois d'être réalisée. Ceci de façon à cerner les conditions de frittage optimales permettant l'obtention d'un matériau à porosité fermée, avec des tailles de grains d'alumine et de zirconium les plus faibles possibles, afin de tendre vers des résistances mécaniques élevées à température ambiante. Cela passe, en particulier, par l'établissement des cartes de frittage pour ces deux constituants (évolutions des

tailles de grains de l'alumine et de la zircone en fonction de la densité relative du composite fritté pour différentes conditions de cuisson).

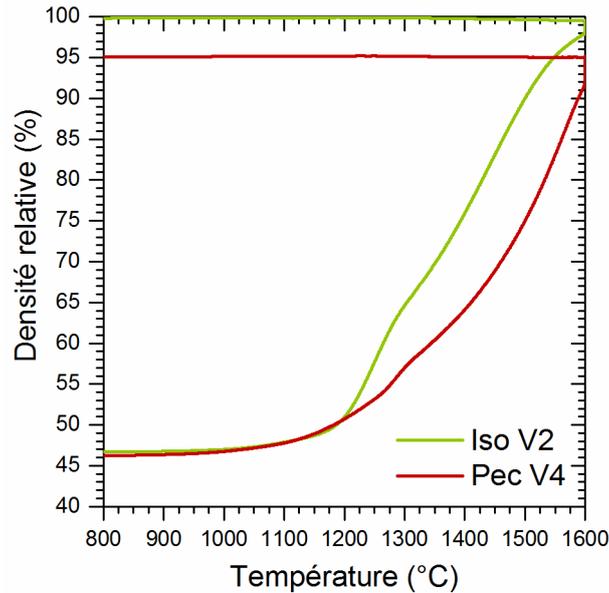


Figure II.11. Évolution de la densité relative en fonction de la température pour les poudres Pec V4 et Iso V2

La Figure II.12 présente l'évolution de la vitesse de retrait en fonction de la température pour les deux voies de synthèses retenues. La poudre Ce-TZP seule et les poudres d'alumine, synthétisées selon les voies de synthèse Pec V4 et Iso V2 sans ajout de la zircone, sont données à titre comparatif. D'une manière générale, la vitesse de retrait présente un maximum pour une température qui est fonction de la poudre analysée. Cette température, pour laquelle la vitesse de retrait est maximale, permet de cerner les conditions de frittage optimales pour la poudre en question. Les courbes des composites mettent en évidence deux pics de vitesse de retrait. Dans le cas de la synthèse Pechini modifiée (Pec V4), ces pics sont déplacés vers des températures supérieures à celles mesurées pour la voie Isopropoxyde (Iso V2). Le premier pic pour les deux méthodes de synthèse est compris dans la gamme de température du pic de Ce-TZP. Le second pic de la voie Pechini modifiée est le plus intense et est proche de la température de 1600°C. Ce décalage vers des températures plus élevées ainsi que l'inversion du pic le plus intense peut expliquer la différence de densification observable en Figure II.11.

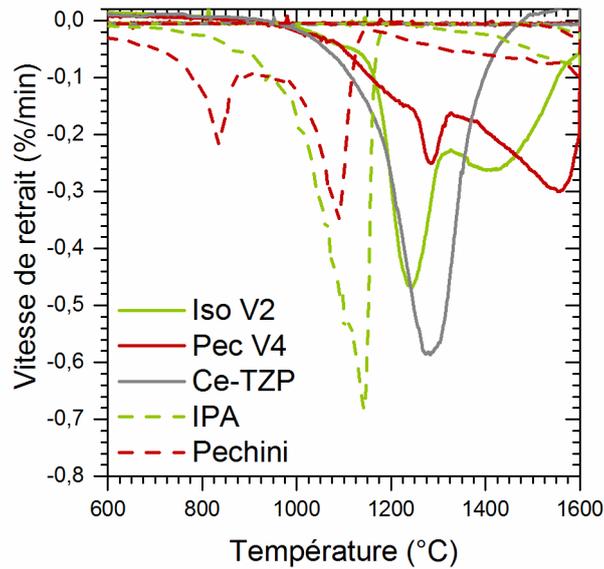


Figure II.12. Évolution de la vitesse de retrait en fonction de la température pour les synthèses Iso V2 et Pec V4 et pour les poudres de Ce-TZP et d'alumine synthétisées selon les méthodes Iso et Pec

### II.2.iii. Conclusions et choix de la synthèse

Les résultats obtenus sur les deux voies de synthèses ont conduit à la sélection de la voie Isopropoxyde. En effet, cette méthode permet d'une part l'obtention d'un matériau dense, et, d'autre part, l'obtention d'une répartition des phases zircone/alumine plus homogène, avec des agglomérats résiduels ponctuels moins nombreux et de taille moins importante.

Deux aspects non négligeables, lors du choix d'une méthode de synthèse parmi plusieurs possibles, sont les aspects financiers et le temps imparti à cette synthèse. Le Tableau II.1 résume les quantités de chaque produit nécessaires, ainsi que leur prix, et les temps inhérents à chaque étape du procédé pour produire 700 ml de poudre composite.

Il ressort de cette étude des coûts réalisée à l'échelle laboratoire que la méthode Isopropoxyde permet de synthétiser la même quantité de matière avec un coût moindre et en un temps sensiblement plus court. Cette méthode est donc également favorable pour la production de quantités importantes de poudre composite, nécessaires pour une mise en forme par le procédé de stéréolithographie.

*Tableau II.1. Quantités et coûts des matières premières pour chaque type de synthèses hors poudre de zircon source (constante). Étapes et temps nécessaires pour la fabrication de 700 ml de poudre composite à l'échelle du laboratoire*

Synthèse	Isopropoxyde		Pechini modifié	
Quantités et coûts des produits	Ce-TZP	3087 g	Ce-TZP	3087 g
	Disperbyk 111	93 g = 3 €	Synthron B03	93 g = 1 €
	Isopropoxyde d'aluminium	3323 g = 135 €	Nitrate d'aluminium	3466 g = 250 €
			Acide citrique	9380 g = 485 €
			Éthylène glycol	10L = 465 €
	<b>Total</b>	<b>138 €</b>	<b>Total</b>	<b>1200 €</b>
Étapes et temps de préparation	Dissolution	1j	Dissolution	18h
	Mélange	2j	Évaporation	2j et 22h
	Séchage	1 nuit	Dispersion	3h
	Désagglomération	30 min	Mélange	18h
	Calcination	9j	Séchage	18h
	Désagglomération	4h	Calcination	1 mois
	<b>Total</b>	<b>12j 12h 30 min</b>	<b>Total</b>	<b>1mois 5j 7h</b>

L'objectif principal de la thèse n'étant pas l'étude en profondeur de la méthode de synthèse de la poudre composite, certains aspects n'ont pas été étudiés. Par exemple, l'optimisation d'autres paramètres que ceux utilisés dans cette étude auraient peut-être permis l'obtention d'une microstructure composite encore plus homogène, avec des tailles de grains de zircon et d'alumine suffisamment petites pour permettre l'élaboration de pastilles encore plus denses et avec des grains clairement submicroniques après frittage. En effet, il serait intéressant d'évaluer l'influence des paramètres suivant sur la microstructure finale du composite :

- (i) Utiliser des précurseurs organiques de zircon, de cérine et d'alumine pour ajuster potentiellement la concentration en stabilisant CeO<sub>2</sub> dans la matrice zircon, pour tendre vers un matériau final optimal,
- (ii) Étudier l'influence des rapports M : AC : EG pour la méthode Pechini et s'assurer de la complexation totale des espèces,
- (iii) Étudier l'influence de la vitesse et du temps de broyage pour la méthode Isopropoxyde.

### II.3. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU COMPOSITE À BASE D'ISOPROPOXYDE

Après avoir déterminé la méthode de synthèse la plus appropriée pour l'obtention d'un matériau composite homogène, il est maintenant nécessaire de déterminer les paramètres de frittage (vitesse de montée en température, température et temps de palier) permettant l'obtention d'une densité maximale et d'une microstructure optimale. Dans un premier temps l'étude s'est concentrée sur le frittage de la poudre composite calcinée à 800°C. Dans un second temps, l'influence de la température de calcination sur la conversion de l'isopropoxyde en alumine a été étudiée.

### II.3.i. Influence des paramètres de frittage sur la poudre composite calcinée à 800°C

#### II.3.i.a. Influence du cycle de frittage sur la densité relative

L'étude de l'influence des paramètres de frittage doit permettre de définir un traitement thermique optimal pour l'obtention d'une céramique dense, sans grossissement anormal des grains et avec une taille de grains la plus fine possible pour les deux phases présentes. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer des essais dilatométriques à haute température en faisant varier différents paramètres. Le Tableau II.2 résume la matrice expérimentale étudiée. Pour tous ces cycles de frittage la vitesse de refroidissement a été fixée à 5°C/min.

Tableau II.2. Paramètres des cycles de frittage étudiés en dilatométrie

Échantillon	Vitesse de chauffe (°C/min)	Température de palier (°C)	Temps de palier (h)
Iso V2_d0	5	1600	1
Iso V2_d1	1,7	1600	1
Iso V2_d2	10	1600	1
Iso V2_d3	5	1500	1
Iso V2_d4	5	1500	4
Iso V2_d5	5	1300	2
Iso V2_d6	5	1400	3
Iso V2_d7	10	1400	1

La Figure II.13 présente les courbes de densification pour chaque cycle de frittage, calculées à partir de l'équation (II.3) comme indiqué dans le paragraphe II.2.ii. Ce graphique met en évidence l'influence de la température de frittage ainsi que du temps de palier sur la densité finale obtenue. Jusqu'à 1400°C, la densité relative finale est au maximum de 91%, ce qui semble un peu juste pour l'obtention de propriétés mécaniques de bon niveau. À partir de 1500°C, les densités relatives obtenues dépassent les 97%, quel que soit le cycle de frittage. Un palier d'une durée de 4 heures à 1500°C permet d'atteindre une densité relative égale à 99,4%. Pour les échantillons frittés à 1600°C, les densités relatives sont toutes supérieures à 99%, quelle que soit la vitesse de montée en température. Ces résultats sont prometteurs pour l'obtention d'un matériau dense mais doivent être couplés aux mesures des tailles de grains des deux phases en présence. En effet, si les grains sont trop gros, les propriétés mécaniques se dégradent.

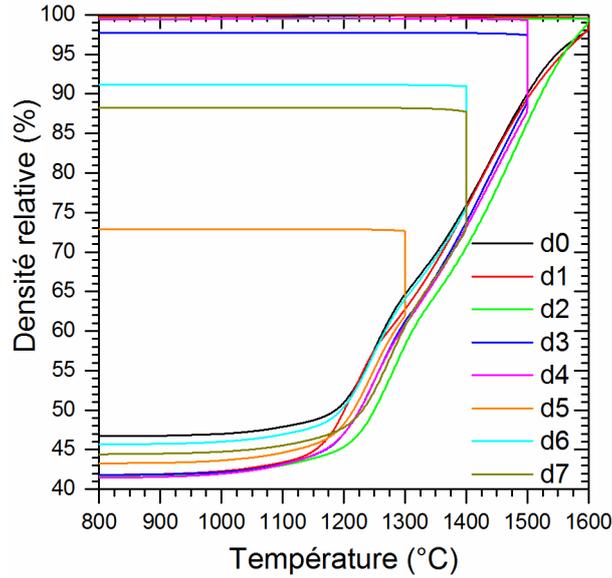


Figure II.13. Évolution de la densité relative en fonction de la température pour les différents cycles de frittage

### II.3.i.b. Influence du cycle de frittage sur la taille de grains des deux phases

En vue de déterminer l'influence du traitement thermique sur la microstructure, les différents échantillons frittés ont été observés au MEB, afin de mesurer les tailles de grains de chaque phase (alumine et zircon). La préparation des échantillons est identique à celle présentée au paragraphe II.2.i.a. Les microstructures observées en électrons secondaires sont présentées sur la Figure II.14.

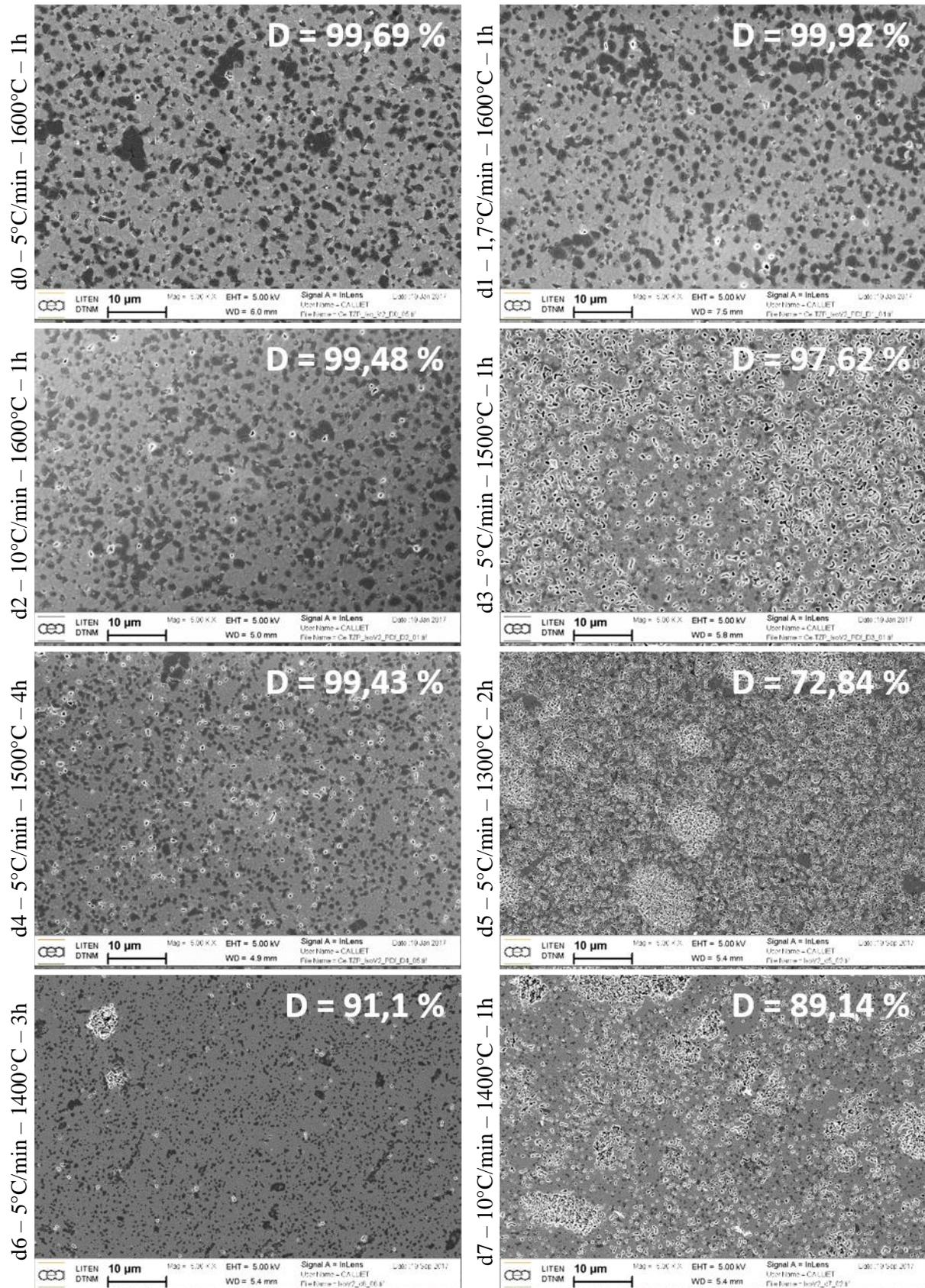


Figure II.14. Micrographies MEB obtenues pour la synthèse Isopropoxyde en fonction du cycle de frittage appliqué

Ces microstructures mettent en évidence la présence d'une porosité résiduelle plus ou moins importante selon le cycle de frittage, en adéquation avec les mesures de densité post-frittage.

Les mesures de taille de grains, couplées aux valeurs de densités relatives, ont permis de tracer les graphiques montrant l'évolution de la taille moyenne de grain pour chacune des phases (Figure II.15) et du diamètre moyen des pores résiduels (Figure II.16) en fonction de la densité relative de l'échantillon. Quelle que soit la phase, les points expérimentaux s'alignent sur une seule trajectoire, comme cela a déjà été observé lors du frittage de matériaux céramiques monolithiques [114–116] et, également, lors du frittage d'un composite alumine-zircone [117]. Pour les deux phases, la croissance granulaire est plutôt lente jusqu'à une densité relative de l'ordre de 98% et elle accélère brutalement ensuite. À ce stade, il est important de noter qu'il est possible d'identifier des conditions de frittage permettant l'obtention d'un matériau composite dense à 98% et avec des tailles de grains pour l'alumine et la zircone de l'ordre du micromètre. Dans le même temps, le diamètre moyen des pores résiduels tend à décroître jusqu'à l'obtention d'une densité relative égale à environ 95%. Au-delà de cette valeur de densité relative, le diamètre moyen des pores résiduels croît considérablement.

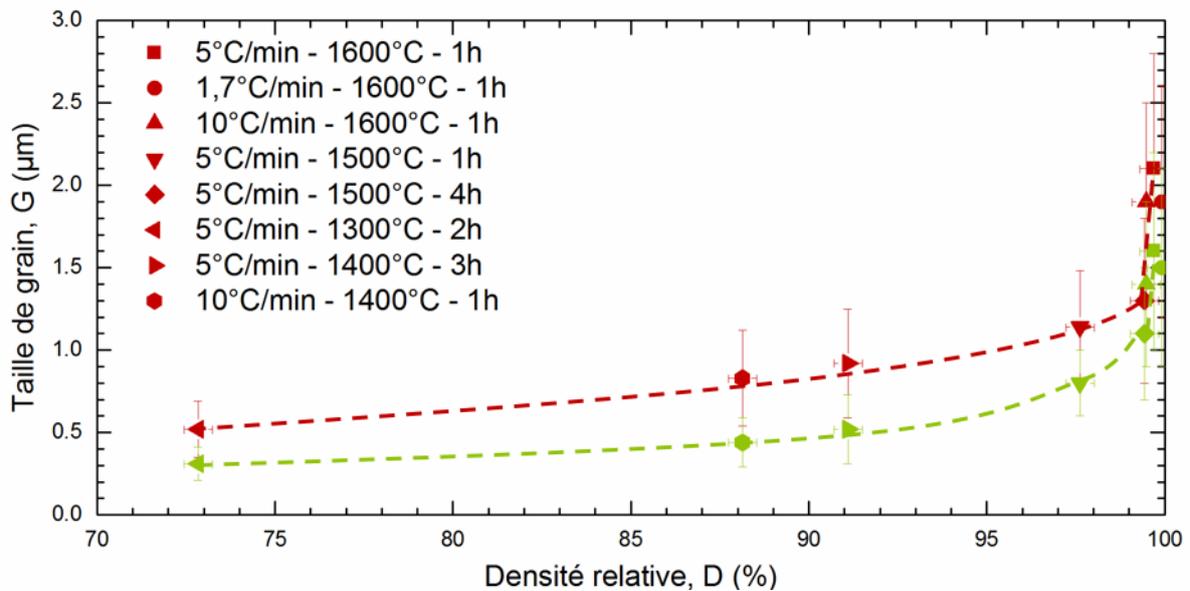


Figure II.15. Évolution des tailles de grains de l'alumine (en vert) et de la zircone (en rouge) en fonction de la densité relative du composite selon le traitement thermique de frittage appliqué

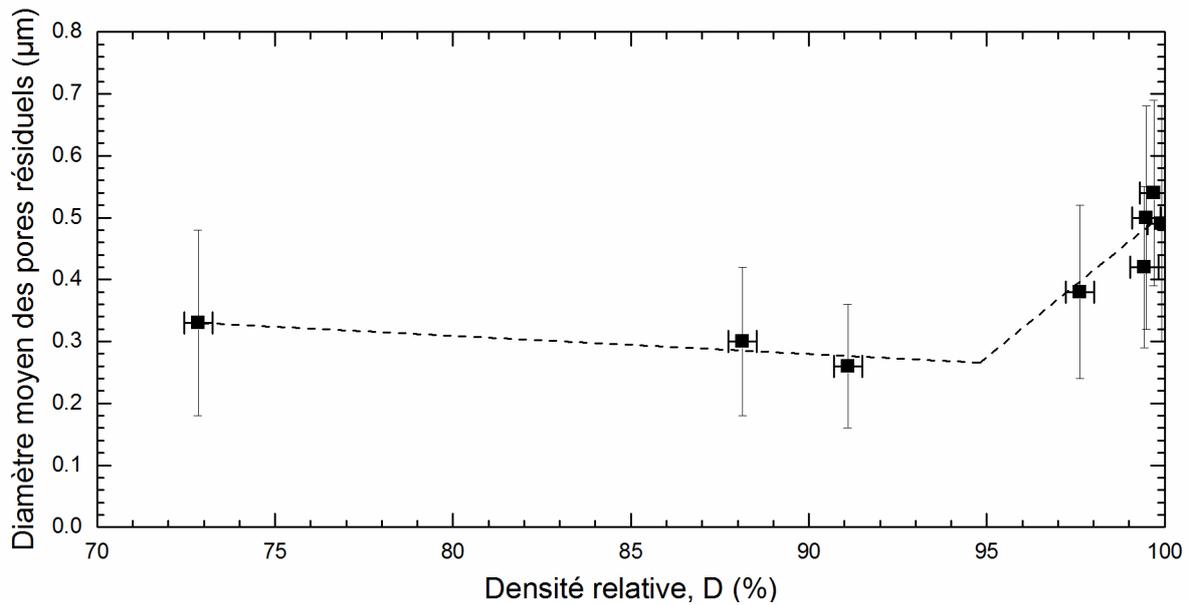


Figure II.16. Évolution du diamètre moyen des pores résiduels en fonction de la densité relative du composite selon le traitement thermique de frittage appliqué

Ces comportements sont classiques pour des céramiques polycristallines de type oxyde. En effet, lors du frittage en phase solide, trois étapes peuvent être considérées [118]:

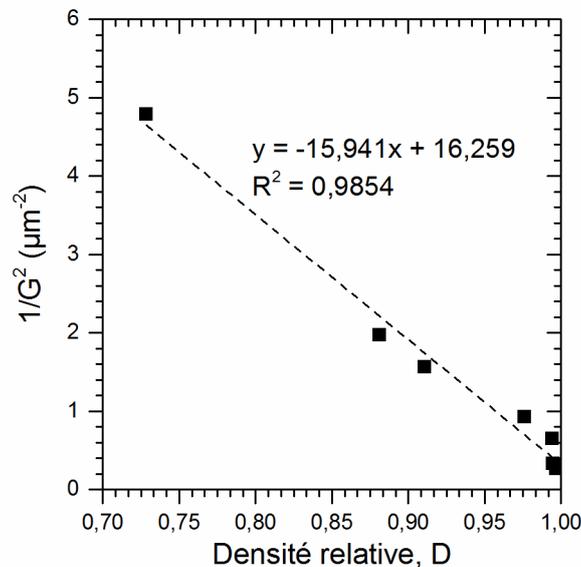
- (i) la première étape est le réarrangement des grains qui se rapprochent les uns des autres et forment des ponts. Cette étape de construction des joints de grains se termine pour des densités relatives avoisinant les 65%,
- (ii) la deuxième étape consiste en l'élimination de la porosité ouverte, et donc à la décroissance des diamètres des pores. Elle se déroule jusqu'à atteindre une densité relative de l'ordre de 92-95%, mais peut s'étendre au-delà dans le cas d'un matériau à taille de grains favorable.
- (iii) au-delà de cette densité relative de transition, la troisième étape intervient. Il s'agit de l'élimination de la porosité fermée. Cette étape est la plus complexe car elle nécessite l'évacuation de gaz éventuellement piégés par diffusion à travers le solide (diffusion en volume ou aux joints de grains). Lors de cette étape, il est souvent observé un grossissement des grains ainsi qu'une augmentation du diamètre des pores, due à leur coalescence.

La Figure II.15 met en avant ce qu'on appelle la « trajectoire de frittage » de chacune des phases. Une étude récente a établi de nouvelles relations entre la taille des grains et la densité relative lors du frittage en phase solide dans les matériaux céramiques [119]. Il est possible de déterminer les mécanismes de densification et de grossissement granulaire en analysant la corrélation entre la taille de grain  $G$  et la densité relative  $D$ , au moyen d'expressions théoriques calculées en prenant en compte différents mécanismes pouvant contrôler la densification et la croissance granulaire (Tableau II.3).

**Tableau II.3. Expressions théoriques liant la taille de grain (G) et la densité relative (D) pour les différents mécanismes de grossissement des grains et de densification lors d'un frittage en phase solide**

Grossissement des grains contrôlé par	Densification contrôlée par	
	Diffusion aux joints de grains	Diffusion en volume
Joint de grain	$\frac{1}{G^2} = -K_1 D + K_2$ $R^2 = 0,9854$	$\frac{1}{G} = K_3(1 - D)^{2/3} + K_4$ $R^2 = 0,974$
Diffusion des pores en surface	$G^2 = K_5(1 - D)^{-1/3} + K_6$ $R^2 = 0.7301$	$G^3 = K_7(1 - D)^{2/3} + K_8$ $R^2 = 0,5324$
Diffusion des pores en volume	$G = K_9 \ln(1 - D) + K_{10}$ $R^2 = 0.878$	$G^2 = K_{11}(1 - D)^{-1/3} + K_{12}$ $R^2 = 0.7301$
Diffusion des pores en phase gazeuse, l'évaporation/condensation est l'étape limitante	$\ln G = -K_{13}(1 - D)^{1/3} + K_{14}$ $R^2 = 0.9447$	$G = -K_{15} \ln(1 - D) + K_{16}$ $R^2 = 0.878$
Diffusion des pores en phase gazeuse, la diffusion est l'étape limitante	$G = -K_{17} \ln(1 - D) + K_{18}$ $R^2 = 0.878$	$G^2 = -K_{19}(1 - D)^{-1/3} + K_{20}$ $R^2 = 0.7301$

Dans le cas du composite étudié, avant de se livrer à ce type d'analyse, il faut d'abord calculer la taille moyenne de grains en appliquant une loi des mélanges à partir des tailles intrinsèques des grains de chaque phase et en fonction de la fraction volumique de chacune de ces phases. Cette taille moyenne permet alors de calculer chaque coefficient de détermination  $R^2$  lié aux expressions présentées dans le Tableau II.3. Les mécanismes de densification et de croissance granulaire les plus probables sont ceux pour lesquels le coefficient de détermination  $R^2$  de la relation liant  $G$  à  $D$  est le plus élevé. À partir du Tableau II.3 et de la Figure II.17, qui présente l'évolution de  $1/G^2$  en fonction de  $D$ , il apparaît que la densification du composite est probablement contrôlée par la diffusion aux joints de grains (même si une diffusion en volume n'est pas complètement à exclure) et que la croissance granulaire est contrôlé par les joints de grains.



**Figure II.17. Courbe de détermination de l'expression la plus probable liant la taille de grain G et la densité relative D, définie par les mécanismes de croissance granulaire et de densification**

### II.3.i.c. Calcul de l'énergie d'activation de densification

Les échantillons Iso V2\_d0, Iso V2\_d1 et Iso V2\_d2 ont été frittés à la même température (1600°C) et avec la même durée de palier (1 h), mais en utilisant une vitesse de chauffe différente (5 ; 1,7 et 10°C/min, respectivement). La partie anisotherme (phase de montée en température) de leur courbe de densification a donc été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant la densification à l'aide de la méthode CRH (pour *Constant Rate of Heating*) [120].

La Figure II.18 présente les courbes de densification en fonction de la température pour ces trois échantillons. La densité relative maximale pour cette étude est fixée à 90% car au-delà de cette valeur, il n'est pas possible de distinguer clairement une différence entre les courbes de densification pour les vitesses de montée en température de 5 et 10°C/min. Quelle que soit la vitesse de montée en température, la densification commence aux alentours de 900°C. Au-delà de cette température, plus la vitesse est faible, plus la densité relative est grande pour une température donnée. Ce comportement est conforme à la littérature [114–116,121,122]. Cette tendance peut être expliquée par l'hypothèse suivante : pour une faible vitesse de chauffe, l'échantillon est exposé plus longtemps en température et donc le retrait de frittage est plus important jusqu'à atteindre une température cible [122]. De plus, quelle que soit la vitesse de montée en température, il est à noter que les courbes de densification présentent une forme ondulée.

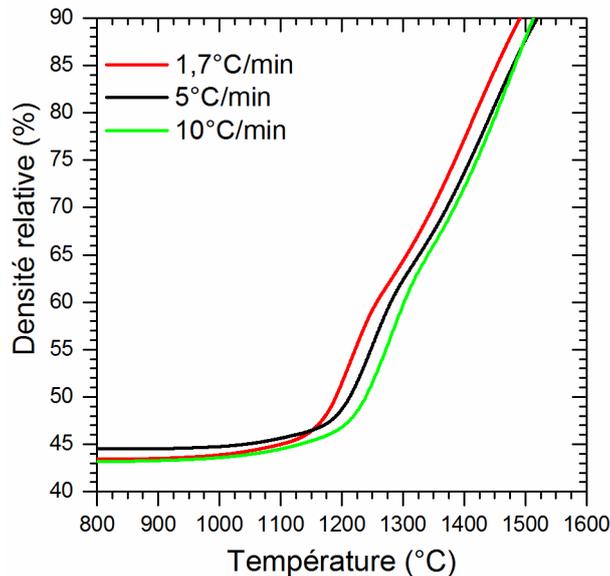


Figure II.18. Densité relative des échantillons d0 (5°C/min), d1 (1,7°C/min) et d2 (10°C/min) en fonction de la température

La méthode CRH fait intervenir la vitesse de densification instantanée à une température  $T$  donnée, calculée point par point, au moyen de l'équation (II.4).

$$\frac{dD(T)}{dt} = \frac{D_{T+\delta T}^{t+\delta t} - D_{T-\delta T}^{t-\delta t}}{2\delta t} \quad (II.4)$$

avec :  $\delta t$  la différence de temps entre deux points d'acquisition et  $\delta T$  la différence de température entre ces deux mêmes points.

La Figure II.19 présente l'évolution de la vitesse de densification absolue en fonction de la température, pour les trois vitesses de chauffe sélectionnées. Plus la vitesse de chauffe est élevée

plus la vitesse de densification absolue est forte, pour une température donnée. Il est à noter que ce comportement a déjà été observé dans la littérature pour des échantillons constitués d'alumine pure [116,123] ou de zircone yttrée [114].

Quelle que soit la vitesse de chauffe, deux pics de vitesse de densification absolue sont observés ; ils sont liés à la forme ondulée des courbes de densification. De plus, l'augmentation de la vitesse de chauffe induit un décalage vers les températures plus élevées pour les maxima de ces deux pics. Par rapport à l'existence de deux pics de vitesse de densification absolue, une explication possible est formulée ci-après. Le premier pic correspondrait à la cristallisation du précurseur organique de l'alumine puis aux transitions de phase de l'alumine jusqu'à stabilisation de la variante  $\alpha$ . Le second pic, qui se manifeste à plus haute température, témoignerait quant à lui de la densification du matériau composite après cristallisation de l'alumine. Une étude de la calcination de la poudre composite, avant mise en forme, sera présentée au paragraphe II.3.ii. Les résultats obtenus permettront de valider ou d'invalider l'hypothèse formulée ci-dessus.

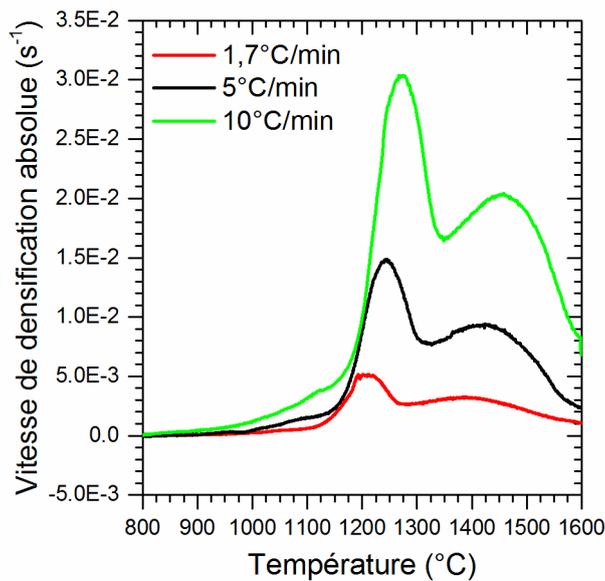


Figure II.19. Évolution de la vitesse de densification absolue en fonction de la température pour les échantillons d0 (5°C/min), d1 (1,7°C/min) et d2 (10°C/min)

La Figure II.20, représentant l'évolution du terme  $1/D_{(T)} \cdot dD_{(T)}/dT$  en fonction de la densité relative, fait apparaître deux intervalles de densité correspondant à deux régimes de densification. Le premier se manifeste pour des densités relatives comprises entre 43 et 65% (cristallisation/conversion de l'alumine ?) et le second entre 65 et 90% (densification du composite zircone-alumine ?). Pour calculer les énergies d'activation de densification inhérentes à chacun de ces domaines, il a été choisi de se focaliser sur les intervalles de densité relative comprise entre 47 et 60% (traits pointillés noir) et entre 66 et 85% (traits pointillés gris), respectivement.

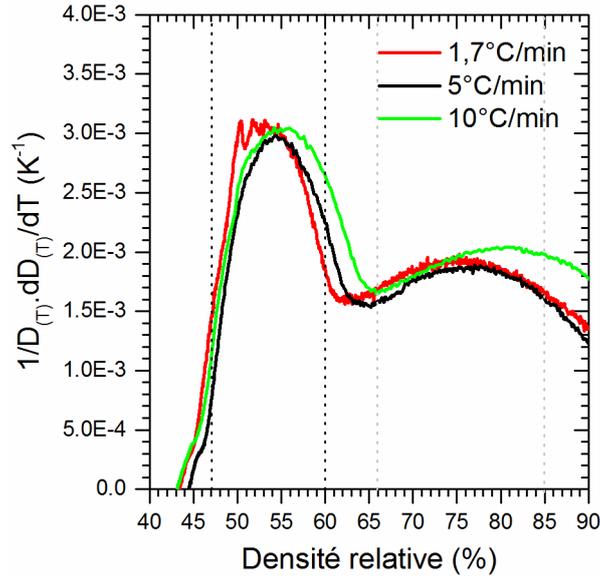


Figure II.20. Évolution du terme  $1/D(T) \cdot dD(T)/dT$  en fonction de la densité relative pour les échantillons d0 (5°C/min), d1 (1,7°C/min) et d2 (10°C/min)

Dans la plupart des cas, l'expression de la vitesse de densification peut être séparée en trois termes dépendant de la température, de la taille de grain et de la densité relative. Elle s'écrit alors selon l'équation (II.5).

$$\frac{dD(T)}{dt} = A \frac{F[D(T)] e^{-Q_d/RT}}{G^n T} \quad (II.5)$$

avec :  $A$  une constante,  $F[D(T)]$  une fonction de la densité relative uniquement,  $Q_d$  l'énergie d'activation apparente pour le mécanisme contrôlant la densification,  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température absolue,  $G$  la taille de grain et  $n$  l'exposant de la taille de grain qui dépend du mécanisme de densification ( $n = 3$  lorsque la densification est contrôlée par la diffusion en volume et  $n = 4$  lorsque la densification est contrôlée par la diffusion aux joints de grains).

La vitesse de densification instantanée peut également s'écrire selon l'équation (II.6).

$$\frac{dD(T)}{dt} = \frac{dD(T)}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (II.6)$$

avec :  $\frac{dT}{dt}$  la vitesse de montée en température, maintenue constante durant les essais dilatométriques anisothermes à haute température.

En combinant les équations (II.5) et (II.6), on obtient l'équation (II.7) :

$$\ln \left[ T \frac{dD(T)}{dT} \frac{dT}{dt} \right] = -\frac{Q_d}{RT} + \ln\{F[D(T)]\} + \ln\{A\} - n \ln\{G\} \quad (II.7)$$

Le graphique représentant le terme de gauche de l'équation (II.7) en fonction de  $1/T$  (Figure II.21) permet de déterminer le terme  $Q_d$ , pour une densité relative et une taille de grains données, qui correspond à la pente des droites de régression linéaire tracées. Il est à noter que la taille moyenne de grains du composite (loi de mélange, comme expliqué au paragraphe II.3.i.b) a été supposée constante, même si ce n'est pas scrupuleusement vrai dans l'intervalle de densité relative 53-80% d'intérêt (cf. Figure II.16).

Pour les densités relatives comprises entre 53 et 60% les droites ne sont pas parallèles, à l'inverse de ce qui est observé pour les densités relatives comprises entre 65 et 80%.

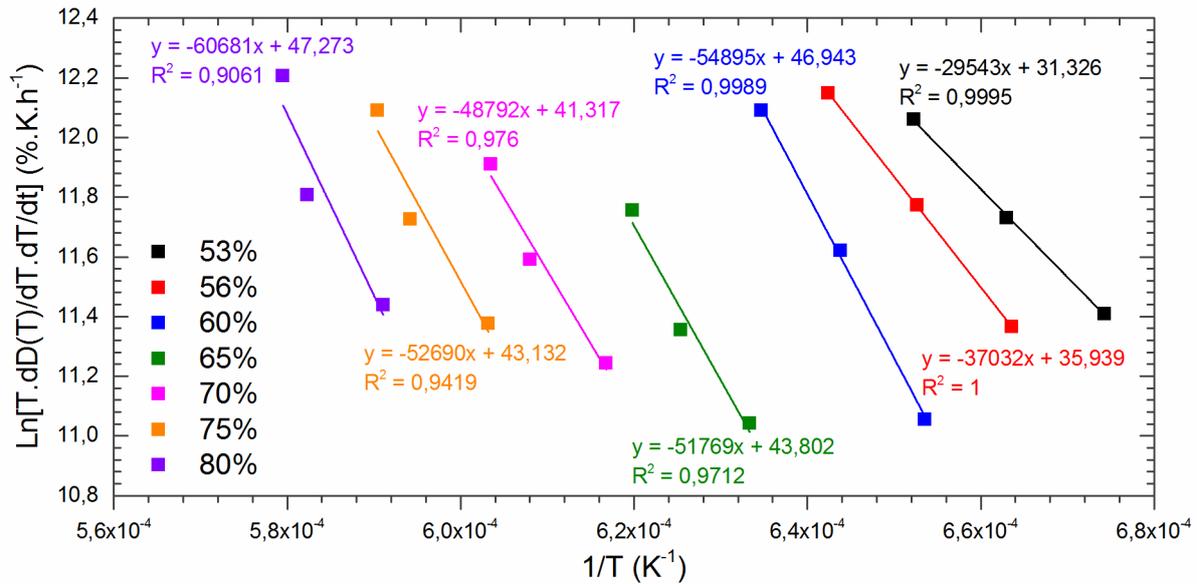


Figure II.21. Détermination des énergies d'activation pour la densification par la méthode CRH

La Figure II.22 montre l'évolution de l'énergie d'activation de densification en fonction de la densité relative de l'échantillon. Deux régimes sont bien observés. Lorsque la densité relative est comprise entre 53 et 60% l'énergie d'activation de densification croît de manière linéaire avec l'augmentation de la densité. À contrario, la valeur de l'énergie d'activation de densification peut être considérée comme constante et de l'ordre de 460 kJ.mol<sup>-1</sup> lorsque la densité relative est comprise entre 60 et 80%.

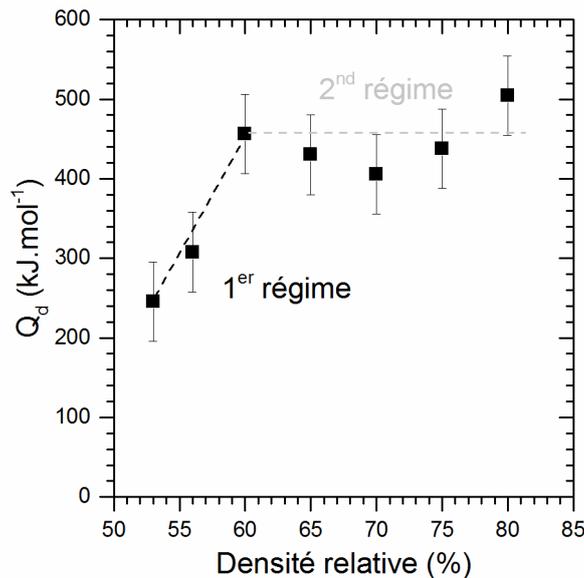


Figure II.22. Évolution de l'énergie d'activation en fonction de la densité relative du composite

La Figure II.23 représente l'évolution des coefficients de diffusion aux joints de grains et en volume, tirés de la littérature [124–127], pour le zirconium (Zr), l'oxygène (O) et le cérium (Ce) dans différents types de zircons polycristallins (phases quadratique et cubique, stabilisées à l'yttrium ou au calcium), pour des températures allant de 1200 à 1600°C. D'une

manière générale, la densification est contrôlée par l'espèce migrant le plus lentement en empruntant le chemin le plus court. Quel que soit l'élément chimique, le coefficient de diffusion aux joints de grain est beaucoup plus élevé que le coefficient de diffusion en volume. Dans la gamme de température définie (1200-1600°C), le coefficient de diffusion aux joints de grain du cérium est le plus faible. L'énergie d'activation pour la diffusion aux joints de grain du cérium dans la zirconite est de l'ordre de  $500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui est proche de la valeur d'énergie d'activation déterminée pour la densification du composite Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  étudié, qui est de l'ordre de  $460 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Par conséquent, il est supposé que la densification du composite s'effectue par diffusion aux joints de grain et est contrôlée par la diffusion des cations de cérium.

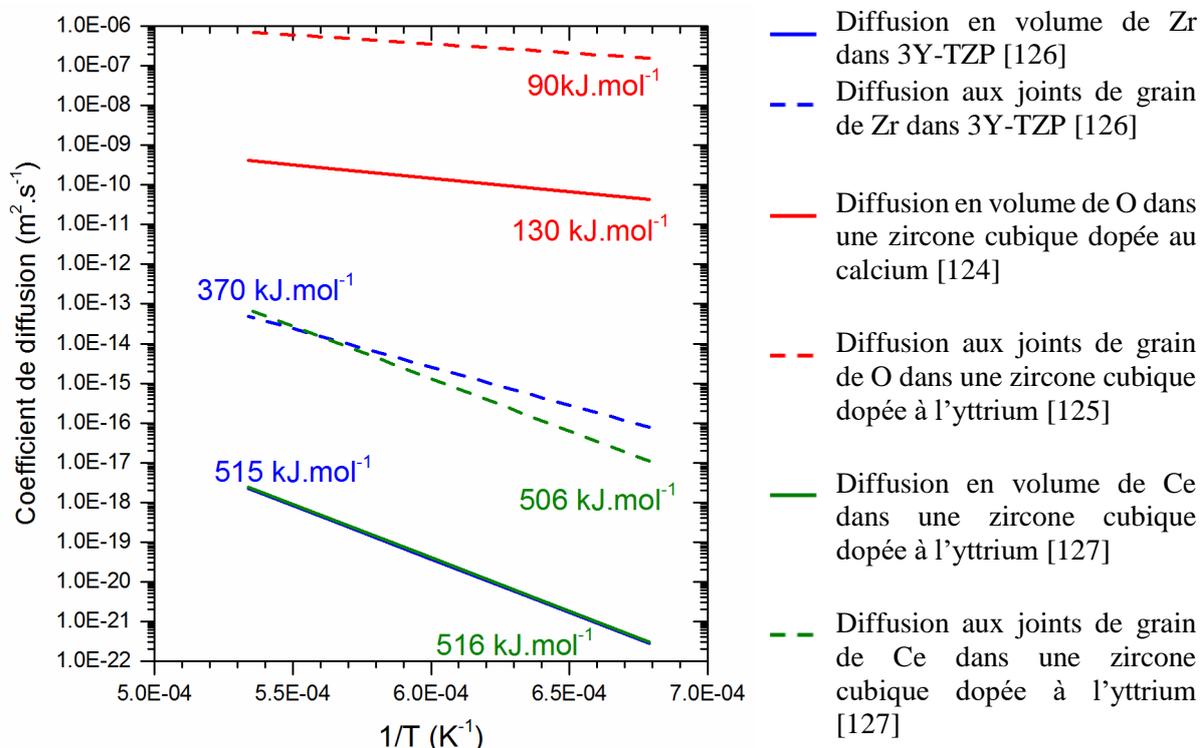


Figure II.23. Coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains de Zr, O et Ce dans la zirconite

### II.3.ii. Influence de la calcination sur la cristallisation de l'alumine

Dans le but de vérifier l'hypothèse émise précédemment (paragraphe II.3.i.c), concernant la possible contribution de la cristallisation et des transitions de phase de l'alumine lors du frittage du composite étudié (premier pic de vitesse de densification absolue et augmentation continue de l'énergie d'activation de densification avec la densité relative), de nouvelles températures de calcination ont été appliquées à la poudre composite. Celles-ci ont été choisies égales à 900, 1000, 1200 et 1300°C. Dans tous les cas, la vitesse de montée en température et le temps de palier du traitement thermique ont été fixés à 5°C/min et 1h, respectivement. La température de calcination de 1300°C a été étudiée en supplément, afin de s'assurer de la conversion totale du précurseur organique en alumine  $\alpha$ . En effet, selon la Figure II.3 présentée dans le paragraphe II.1.ii, à 1200°C l'alumine se présente sous forme  $\alpha$ , quel que soit l'hydroxyde souche.

La cristallisation et les transformations de phase de l'alumine en fonction de la température de calcination ont été investiguées par Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Électronique en Transmission (MET).

### II.3.ii.a. Diffraction des Rayons X

Les analyses DRX, sur le précurseur organique seul, ont été réalisées à l'aide d'un équipement Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur LynxEye (anticathode de cuivre, longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  égale à 1,5450 Å), avec une tension de 40 kV, une intensité de 30 mA et un balayage angulaire en  $2\theta$  allant de 10 à 80°. Les phases présentes sont identifiées grâce au logiciel EVA et à la base de données JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Les fiches JCPDS utilisées dans cette étude sont répertoriées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4. Résumé des fiches JCPDS utilisées pour identifier les phases cristallines lors de cette étude

Phase	N° fiche JCPDS
$C_9H_{21}AlO_3$ (Isopropoxyde d'aluminium)	00-030-1508 (I)
$Al_2O_3$ $\delta$	00-046-1215 (I)
$Al_2O_3$ $\gamma$	01-084-9871 (I)
$Al_2O_3$ $\theta$	00-035-0121 (I)
$Al_2O_3$ $\alpha$	00-046-1212 (*)
Ce-TZP (tétragonale)	04-006-7961 (I)

La Figure II.24 présente les diffractogrammes de la poudre d'isopropoxyde d'aluminium avant calcination et après calcination à 1200°C. Dans le cas de la poudre non calcinée, les pics observables sont caractéristiques de l'isopropoxyde d'aluminium. La poudre calcinée à 1200°C ne présente, quant à elle, que les pics inhérents à la phase  $\alpha$  de l'alumine.

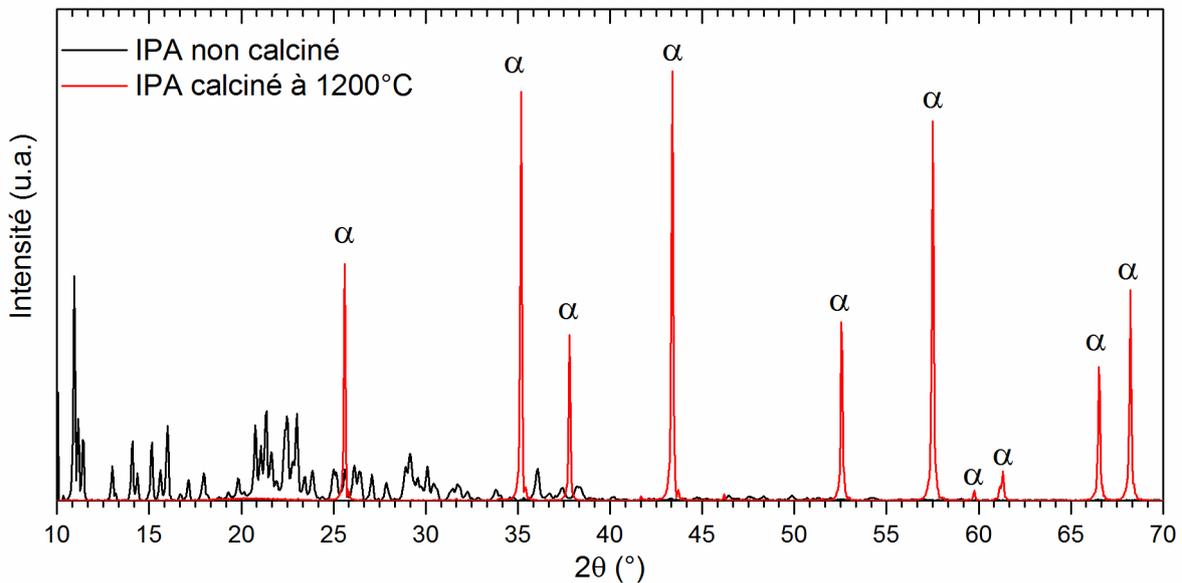


Figure II.24. Diffractogramme de l'isopropoxyde d'aluminium (IPA) avant calcination et après calcination à 1200°C

La Figure II.25 présente les diffractogrammes des poudres obtenues après la calcination de l'isopropoxyde d'aluminium à des températures comprises entre 800 et 1000°C. Ces diffractogrammes mettent en évidence le polymorphisme de l'alumine. Dès 800°C, l'alumine est présente sous deux formes cristallines : la phase  $\delta$  et la phase  $\gamma$ . À 900°C, la phase  $\theta$  commence à apparaître et la contribution de la phase  $\gamma$  diminue légèrement. L'augmentation de la température jusqu'à 1000°C fait apparaître la phase  $\alpha$  de l'alumine, tandis que la contribution de la phase  $\gamma$  devient quasiment nulle. À ce stade, le diffractogramme de la poudre calcinée à 1200°C (Figure II.24) ne faisant apparaître que la phase  $\alpha$ , la transformation peut être considérée totale dès cette température. Ces résultats sont conformes à la littérature [104,106].

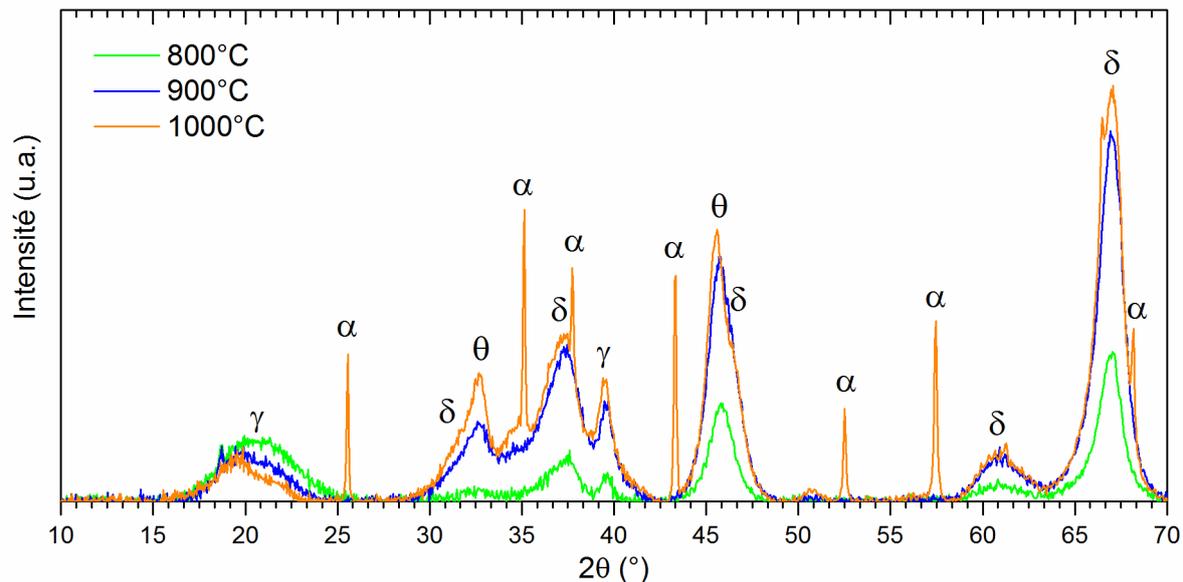


Figure II.25. Diffractogrammes des différentes poudres après calcination de l'isopropoxyde d'aluminium à 800, 900 et 1000°C

Une ultime caractérisation en DRX, effectuée sur le composite fritté (5°C/min, 1600°C, 1h, sous air) est montrée sur la Figure II.26. Les pics présents sont caractéristiques de la phase tétragonale Ce-TZP et de l'alumine  $\alpha$ . Il est à noter qu'aucune trace de zirconium cubique ou monoclinique n'est détectée.

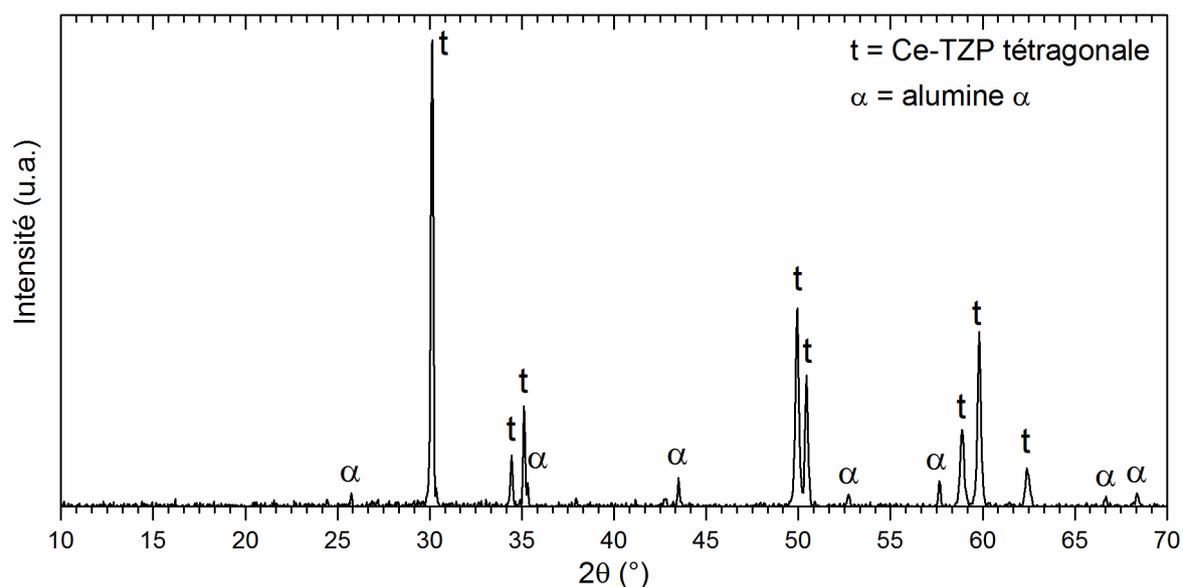


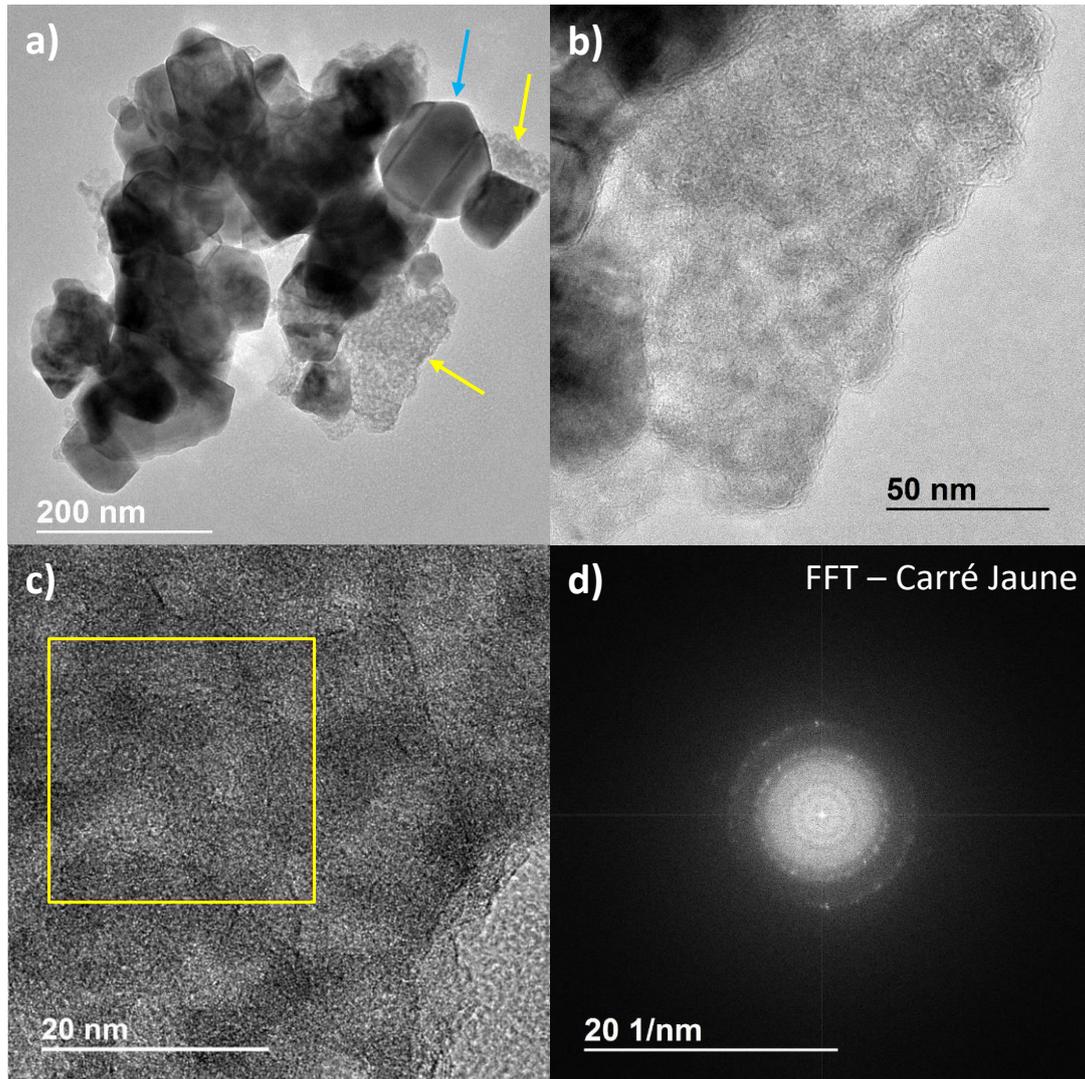
Figure II.26. Diffractogramme du composite fritté (5°C/min, 1600°C, 1h, sous air)

### II.3.ii.b. Microscopie électronique en transmission

Les observations par microscopie électronique en transmission (MET, Tecnai Osiris, FEI, tension d'accélération de 200kV, résolution point par point de 2,5Å) et par microscopie électronique à balayage par transmission (MEBT ou STEM pour *scanning transmission electron microscopy*, détecteur HAADF pour *High Angle Annular Dark Field*), couplées à des analyses EDS (Esprit, Bruker Nano GmbH, quatre détecteurs SDD à quadrants), ont été

réalisées sur la poudre composite synthétisée par la voie Iso V2, avant et après calcination, à 800, 900, 1000, 1200 et 1300°C. Pour cela, les échantillons pulvérulents sont dispersés dans de l'éthanol pur et déposés sur une grille de carbone amorphe. Quels que soient les échantillons, des analyses complémentaires ont été réalisées par microscopie électronique en transmission en haute résolution (METHR). De plus, des analyses EDS quantitatives ont été effectuées en mode ponctuel lorsque cela s'est avéré nécessaire (méthode Cliff-Lorimer, k-facteurs théoriques calculés via le logiciel Esprit pour une tension d'accélération de 200kV). Il est à noter qu'aucun échantillon n'a été métallisé préalablement aux observations.

La Figure II.27 a) présente la microstructure de la poudre composite Iso V2 non calcinée, observée au MET, en champ clair. Des grains cristallins individuels avec une forme polygonale et un diamètre compris entre 40 et 300 nm sont observés. Certains grains (flèche bleue) présentent des macles, mais ce phénomène est limité. Ces différents grains sont entourés d'une seconde phase à l'aspect cotonneux (flèches jaunes). À un grossissement plus élevé (Figure II.27 b), cette seconde phase ne présente aucun ordre apparent. Cette observation est confirmée en mode METHR (Figure II.27 c). L'analyse par transformée de Fourier rapide (FFT pour *Fast Fourier Transformation*, Figure II.27 d) de la zone située dans le carré jaune de la Figure II.27 c), témoigne d'une structure principalement amorphe, du fait de la présence d'anneaux, avec quelques spots pouvant être liés à une éventuelle présence d'entités cristallines de très petites tailles.



*Figure II.27. Micrographies MET sur la poudre composite avant calcination (flèche bleue indiquant la zircone maclée, flèche jaune le précurseur d'alumine) ; a) vue d'ensemble de la poudre composite ; b) zoom sur le précurseur d'alumine ; c) imagerie METHR du précurseur ; d) transformée de Fourier effectuée sur à partir de l'image METHR du précurseur*

Une cartographie en mode STEM-HAADF-EDS a été réalisée sur ce même échantillon afin d'avoir une vision plus chimique des choses. La Figure II.28 met en évidence la distribution des éléments chimiques suivants : Zirconium (Zr), Aluminium (Al), Cérium (Ce) et Oxygène (O). Ce type d'analyse permet la détermination de la composition chimique des grains cristallins observés précédemment (Figure II.27), constitués principalement de zirconium et d'oxygène qui ont une composition très proche de la composition nominale  $ZrO_2$ . La plupart de ces grains contiennent également du cérium (le stabilisant de la phase tétragonale). La quantification des éléments chimiques indique un pourcentage atomique de cérium de l'ordre de 3,9 % atomique (proche de la valeur théorique de 4% atomique pour une zircone dopée avec 12 % molaire en cérium,  $CeO_2$ ). En ce qui concerne le grain maclé (flèche bleue sur la figure), l'analyse EDS révèle une teneur en cérium plus faible comparativement aux autres grains l'entourant. Pour finir, la phase cotonneuse observée précédemment est constituée d'aluminium et d'oxygène. La quantification EDS donne une composition très proche de l'alumine ( $Al_2O_3$ ).

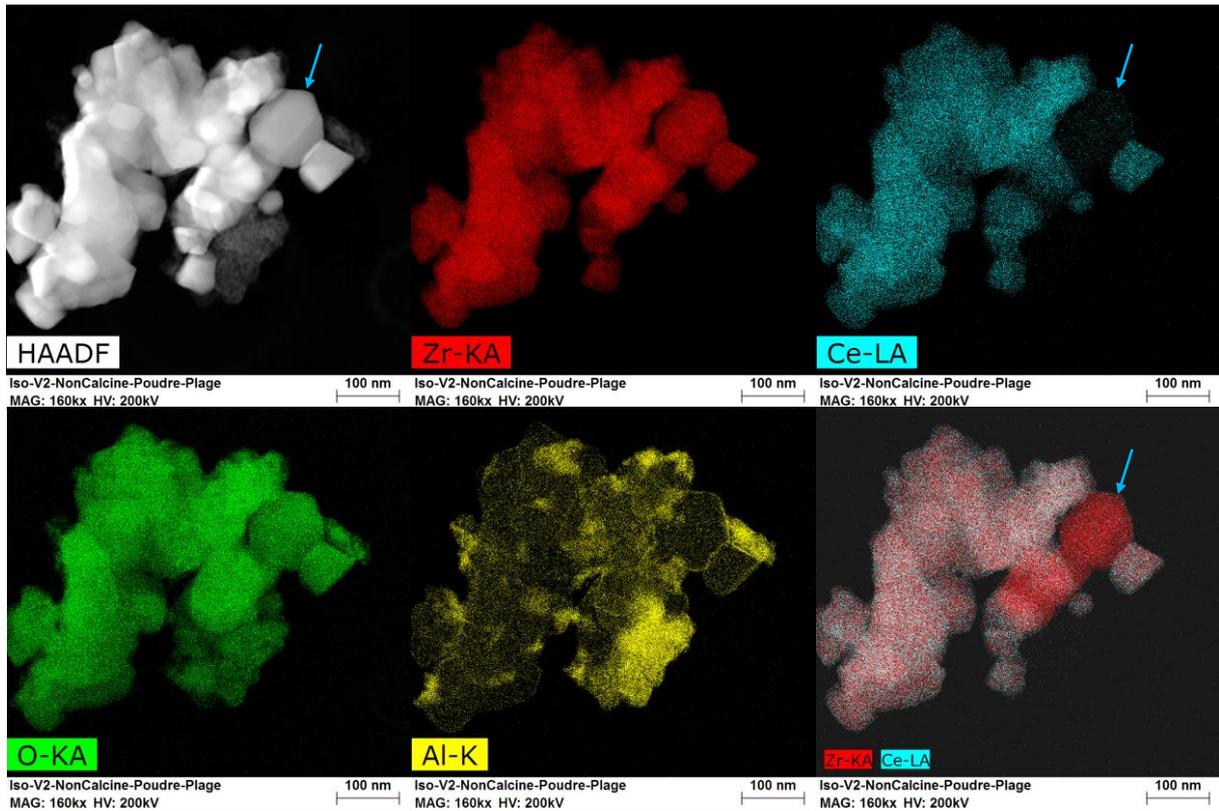


Figure II.28. Cartographie STEM-HAADF-EDS sur la poudre composite non calcinée

La Figure II.29 présente l'ensemble des microstructures des poudres composites Iso V2 avant et après calcination à 800, 900, 1000, 1200 et 1300°C, en se focalisant sur la phase alumineuse. Jusqu'à 800°C, l'alumine apparaît globalement amorphe, alors que dès 900°C, des zones polycristallines commencent à apparaître. L'augmentation de la température conduit, quant à elle, peu à peu à des zones alumineuses monocristallines.

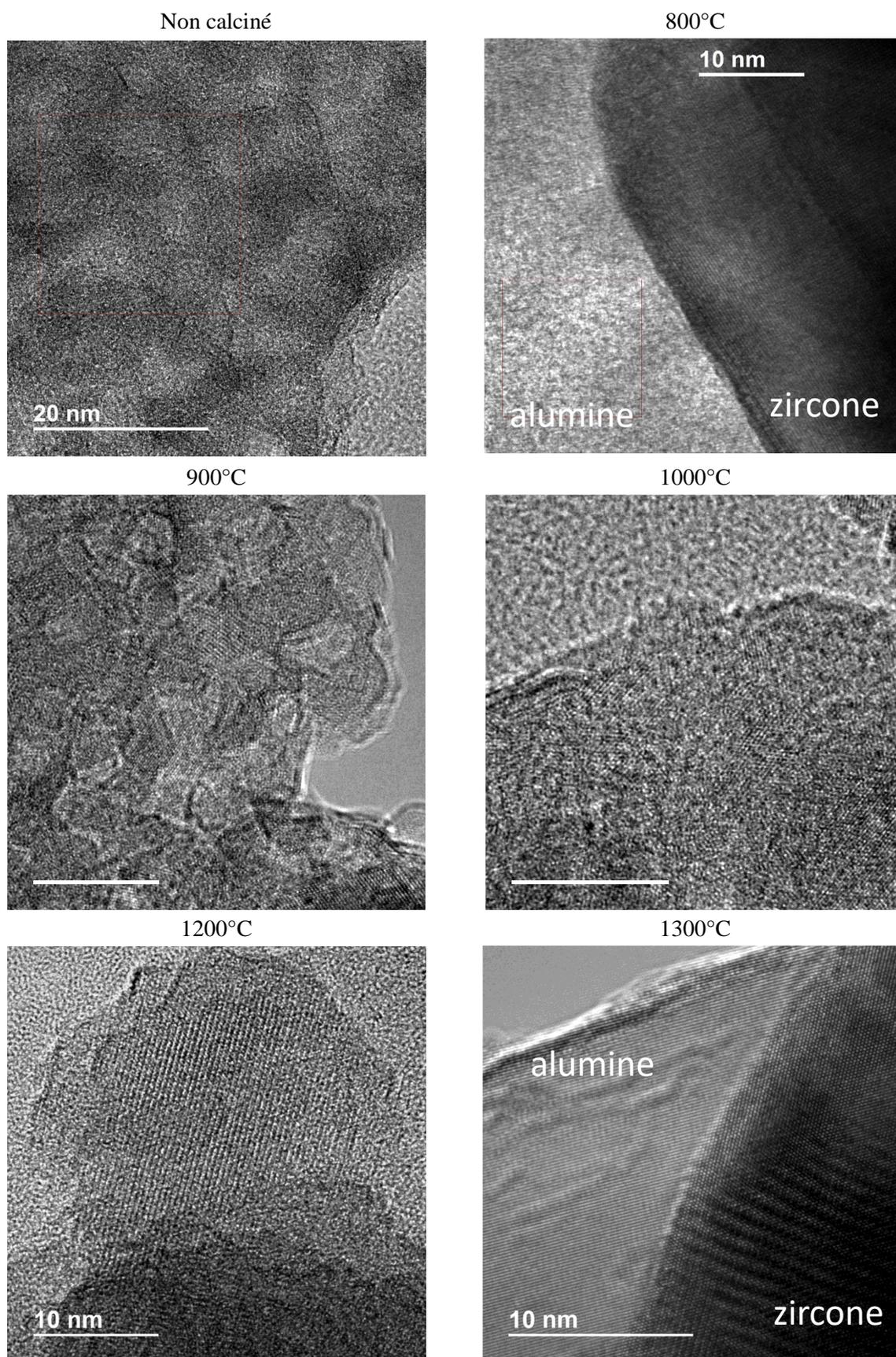


Figure II.29. Micrographies MET haute résolution sur les poudres avant et après calcination, centrées sur la phase alumineuse

À partir des micrographies en mode haute résolution, il est possible d'identifier les plans cristallographiques imagés à partir des transformées de Fourier rapides de chaque zone d'intérêt. Ce type d'analyses, effectuées sur les poudres calcinées jusqu'à 1200°C compris, indiquent, comme déjà observé par DRX, la présence possible de plusieurs phases pour l'alumine ( $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\theta$ ). Seule l'analyse effectuée sur la poudre calcinée à 1300°C (carré rose, Figure II.30) met en évidence la présence des plans [211] et  $[\bar{2}11]$  de l'alumine  $\alpha$  seulement. La zone présente dans le carré bleu témoin, quant à elle, de la présence des plans [112], [103] et  $[\bar{2}11]$  de la zirconite tétragonale.

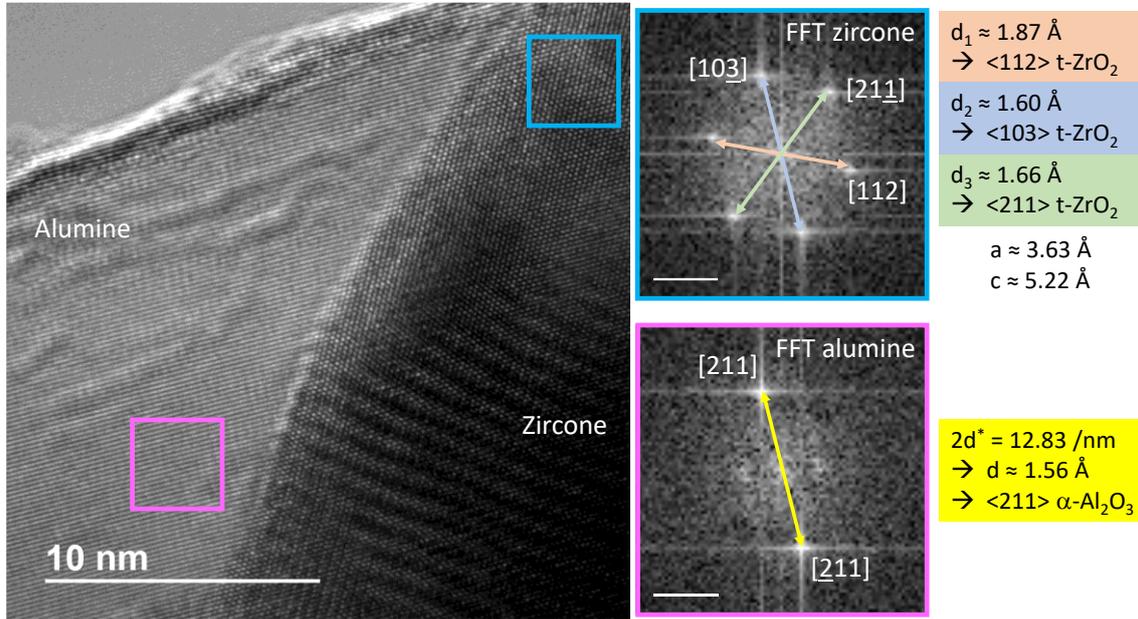


Figure II.30. Micrographies METHR (à gauche) et transformées de Fourier rapide (à droite) sur la poudre calcinée à 1300°C, avec identification des plans cristallographiques de la zirconite tétragonale et de l'alumine  $\alpha$ .

Ces résultats mettent aussi en évidence un décalage de température de l'ordre de +100°C entre la température pour laquelle l'alumine n'est présente que sous sa forme cristallographique  $\alpha$  dans le composite par rapport au précurseur d'alumine calciné seul.

Le couplage de l'étude du frittage avec les observations MET et les analyses DRX permet donc de confirmer l'hypothèse émise au paragraphe II.3.i.c. Le premier régime de densification correspond donc à la conversion du précurseur organique en alumine  $\alpha$ . Le second régime est, quant à lui, tout simplement lié à la densification du composite une fois le précurseur converti en alumine  $\alpha$ .

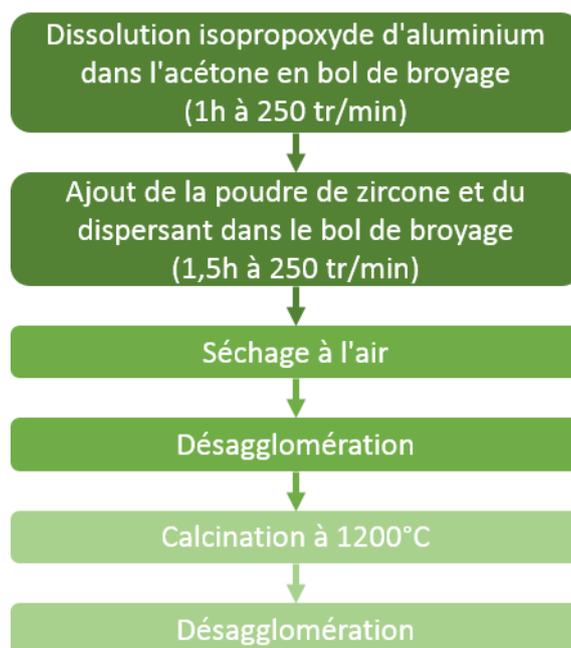
## II.4. CONCLUSIONS

Ce chapitre présente l'étude de la synthèse du composite Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon deux voies de synthèse, mettant en jeu des précurseurs organiques de l'alumine : la voie Pechini modifiée et la voie Isopropoxyde. Ces deux synthèses ont été optimisées dans le but d'obtenir un matériau dont la répartition des phases alumine et zirconite est homogène après frittage. Cette étude préalable a permis de sélectionner la synthèse qui semble être la meilleure : la voie Isopropoxyde V2.

La poudre ainsi synthétisée a ensuite été étudiée afin de définir les paramètres de traitements thermiques (calcination et frittage) permettant l'obtention d'un matériau dense avec des tailles de grains pour l'alumine et la zirconite les plus faibles possibles. Il est ainsi possible d'identifier

des conditions de frittage conduisant à une densité relative de l'ordre de 98% tout en ayant une taille de grains de l'ordre du micromètre pour les deux phases. Cette seconde partie de l'étude a mis également en évidence un comportement au frittage du composite présentant deux régimes lorsque la poudre est calcinée à 800°C. Le premier régime semble être lié à la cristallisation de l'alumine  $\alpha$  à partir du précurseur organique. La seconde étape est tout simplement liée à la densification du composite. Celle-ci semble procéder par diffusion aux joints de grains en étant contrôlée par la diffusion de cations cérium.

Au final, la Figure II.31 présente le protocole de synthèse idéal de la poudre après optimisation des paramètres d'homogénéisation et de calcination. Une température de 1200°C a été retenue pour l'étape de calcination. Les lots de poudres obtenus suivant ce protocole seront utilisés par la suite pour la mise en forme par stéréolithographie.



*Figure II.31. Résumé des étapes de synthèse par la méthode Isopropoxyde après étude des différents paramètres*

Le Chapitre III - se focalisera sur l'étude des formulations organiques chargées avec la poudre synthétisée par la voie Isopropoxyde. Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour des formulations organiques de même nature contenant un matériau céramique de référence : Y-TZP.

# Chapitre III - Formulation de résines chargées photoréticulables

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'étude portant sur la formulation de résines photoréticulables chargées avec un matériau de référence, Y-TZP, et le matériau composite Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisé. Y-TZP est un matériau de choix pour le domaine dentaire. Il a été étudié dans de nombreux procédés de mise en forme. Il est donc possible de comparer son comportement, dans le procédé de stéréolithographie, par rapport aux autres procédés connus. Dans un premier temps, le taux de charge des formulations a été optimisé pour atteindre un taux de 45 % vol. Une deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés optiques de chaque constituant entrant dans la composition des résines chargées, ainsi qu'à l'étude de la réactivité sous insolation UV des formulations. Pour finir, une troisième partie s'intéresse au comportement rhéologique sous contrainte des formulations, afin de déterminer l'optimum de dispersion et de vérifier l'adéquation du comportement rhéologique avec le procédé de mise en forme.

## Table des matières

III.1. Protocole de préparation des formulations de résines chargées photoréticulables .....	87
III.2. Études des taux de charge des poudres composite et Y-TZP .....	87
III.2.i. Surface spécifique, porosité et granulométrie des poudres .....	87
III.2.i.a. Résultats préliminaires des mesures de surface spécifique et de granulométrie.	88
III.2.i.b. Pistes explorées pour l'amélioration du chargement de la poudre composite ....	89
III.2.ii. Influence de la température de calcination du composite .....	90
III.3. Comportement optique des résines et des résines chargées .....	91
III.3.i. Propriétés optiques des constituants de la résine .....	92
III.3.i.a. Les poudres .....	93
III.3.i.b. Les photoinitiateurs.....	95
III.3.i.c. Les dispersants .....	96
III.3.ii. Réactivité des formulations.....	98
III.3.ii.a. Protocoles de caractérisations .....	98
(1) Réactivité et épaisseur polymérisée sous insolation UV .....	98
(2) Réactivité et taux de conversion par spectroscopie IRTF-TR .....	99
III.3.ii.b. Influence du photoinitiateur et du taux de photoinitiateur .....	100
III.3.ii.c. Influence du taux et de la nature de la charge .....	106
(1) Taux de charge .....	106
(2) Nature de la charge .....	108

(3) Conclusion .....	113
III.3.ii.d. Influence de la modification de la poudre composite Comp 1200 .....	113
III.4. Comportement rhéologique des résines chargées .....	117
III.4.i. Optimisation du taux de dispersant .....	119
III.4.ii. Évolution de la rhéologie .....	120
III.5. Conclusions .....	122

### III.1. PROTOCOLE DE PRÉPARATION DES FORMULATIONS DE RÉSINES CHARGÉES PHOTORÉTICULABLES

Avant de présenter les études menées sur les résines photoréticulables, il est nécessaire de préciser leur composition ainsi que les méthodes d'introduction des différents constituants.

Les formulations de stéréolithographie comprennent une résine photosensible et une charge dispersée. La préparation de la formulation s'effectue en trois parties (Figure III.1).

La résine est constituée d'un mélange de monomères et d'oligomères de type acrylate et d'un système photoinitiateur dissous dans la résine. Ce système va permettre d'initier la réaction de photopolymérisation lors de l'exposition de la résine sous lumière UV.

La charge est, quant à elle, préalablement dispersée pour éliminer ou réduire les agglomérats. Pour cela, le dispersant est dissous dans le solvant approprié. Puis la poudre et le dispersant sont mélangés en bol de broyage (broyeur planétaire à 250tr/min pendant 30 minutes, utilisation de billes et d'un bol de broyage en zircone TZ3Y, billes de diamètre 20 mm, volume de jarre de 500 ml, rapport pondéral billes/poudre égal à 2,3). La solution est ensuite séchée pour éliminer le solvant présent et désagglomérée.

Pour finir, la poudre est incorporée dans la résine pour obtenir 10 mL de formulation. Le mélange est réalisé à la main, puis la formulation est passée au tricylindre (Three roll mills T65B de chez Torrey Hills Technologies).

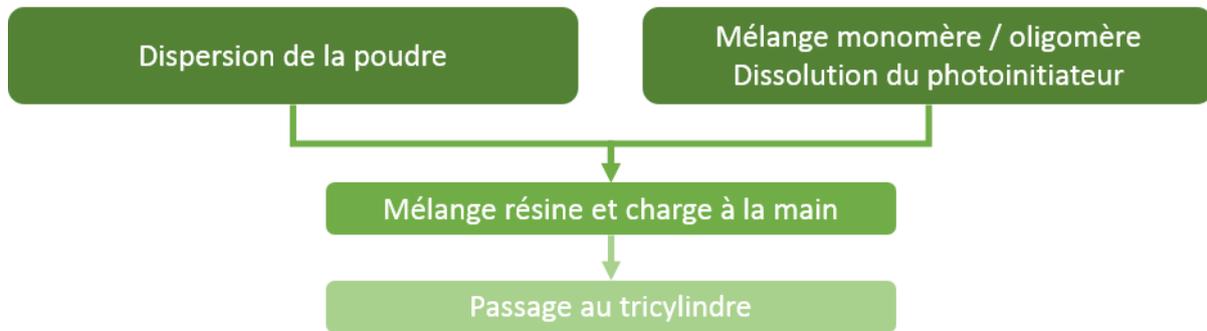


Figure III.1. Résumé des étapes de préparation de la résine chargée

Ces protocoles ont été suivis lors de l'étude des différents constituants.

### III.2. ÉTUDES DES TAUX DE CHARGE DES POUDRES COMPOSITE ET Y-TZP

Afin de comprendre les comportements variables des formulations selon la charge (Y-TZP, Ce-TZP ou composite) employée, une première étape de caractérisations des poudres a été réalisée. Cette étude a tout d'abord porté sur la comparaison des surfaces spécifiques et des granulométries des différents matériaux pulvérulents, dans le but de comprendre les variations de comportement lors du chargement dans la résine. Puis une analyse plus détaillée de la surface spécifique couplée à la mesure de porosité de la poudre composite a permis d'identifier les paramètres ayant une importance sur son chargement dans la résine.

#### III.2.i. Surface spécifique, porosité et granulométrie des poudres

La résine chargée doit contenir à minima 45 % vol de poudre pour permettre l'obtention de pièces avec une bonne tenue mécanique et denses après frittage (cf paragraphe I.3.iii.a). La capacité de chargement de la poudre dépend notamment de la surface spécifique des particules, de la granulométrie et de la présence éventuelle de porosité. La mesure de surface spécifique a

été effectuée sur l'ensemble des poudres étudiées. La porosité, quant à elle, a été caractérisée sur la poudre composite ayant été calcinée aux différentes températures.

### *III.2.i.a. Résultats préliminaires des mesures de surface spécifique et de granulométrie*

La surface spécifique des poudres commerciales de zircone stabilisée, avec 3 % molaire d'yttrine (Y-TZP, nom commercial TZ-3YS-E, Tosoh Corporation) et avec 12 % molaire de cériine (Ce-TZP), a été mesurée à l'aide d'un équipement Beckman Coulter SA 3100 Surface Area Analyzer. Les échantillons de poudre sont pesés à l'aide d'une balance de précision (précision de mesure égale à  $10^{-4}$  g). Les isothermes d'adsorption d'azote sont réalisées à 77 K sur les poudres ayant subi un dégazage préalable à 300°C pendant 240 min. Ces isothermes relient la quantité d'azote adsorbée à la pression relative d'équilibre. La valeur spécifique des poudres est déduite de ces isothermes. Les résultats obtenus sont de 7 et 13  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivement, pour Y-TZP et Ce-TZP. Ces résultats sont en adéquation avec les données fournisseurs présentées dans le Tableau III.1.

*Tableau III.1. Données fournisseurs pour les surfaces spécifiques des poudres commerciales utilisées*

Poudre	Surface spécifique fournisseur ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
<b>Y-TZP</b>	7 ± 2
<b>Ce-TZP</b>	10 - 15

La mesure de la surface spécifique de la poudre composite calcinée à 800°C a abouti à une valeur de 52  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette surface spécifique élevée implique une étape de dispersion plus complexe lors de l'étape de formulation de la résine chargée. Les premiers chargements avec cette poudre composite ont montré l'impossibilité d'atteindre un taux volumique suffisant en phase avec le procédé de stéréolithographie. En effet, pour obtenir une pièce avec des propriétés mécaniques acceptables, le taux de chargement volumique de la poudre doit être supérieur ou égal à 45 % vol. Hors la poudre calcinée à 800°C n'a pu être chargée qu'entre 25 et 30 % vol. À titre de comparaison, en ce qui concerne les poudres Ce-TZP et Y-TZP, un chargement de 45 % vol est atteint sans difficulté, après optimisation du taux de dispersant ajouté comme présenté au paragraphe III.4.i.

La granulométrie des poudres est déterminée par granulométrie laser à l'aide d'un équipement Malvern mastersizer 2000. Les mesures sont réalisées en voie liquide dans l'éthanol et la poudre est dispersée pendant deux minutes grâce à l'adjonction d'ultrasons avant les cycles de mesures. La Figure III.2 présente les répartitions granulométriques des poudres Y-TZP, Ce-TZP et composite (Ce-TZP/30 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calciné à 800°C (Comp 800). Les poudres Y-TZP et Ce-TZP présentent une répartition en volume monomodale centrée sur 1  $\mu\text{m}$  alors que la poudre Comp 800 témoigne d'une répartition en volume bimodale, de part et d'autre de 1  $\mu\text{m}$ . Une première population submicronique est centrée sur 0,2  $\mu\text{m}$  et une seconde clairement micronique est centrée sur environ 5  $\mu\text{m}$ . La contribution volumique des deux populations est similaire. Le deuxième pic micronique est possiblement lié à des agglomérats dus à la méthode de synthèse et/ou à l'étape de calcination favorisant un pré-frittage des particules élémentaires et/ou à une réagglomération de la poudre sous l'effet des ultrasons lors de la mesure en milieu liquide. Les répartitions en nombre sont monomodales pour toutes les poudres avec une répartition similaire centrées sur 0,2  $\mu\text{m}$  pour les poudres Y-TZP et Ce-TZP. La poudre Comp 800 présente, quant à elle, une répartition centrée sur 0,4  $\mu\text{m}$ .

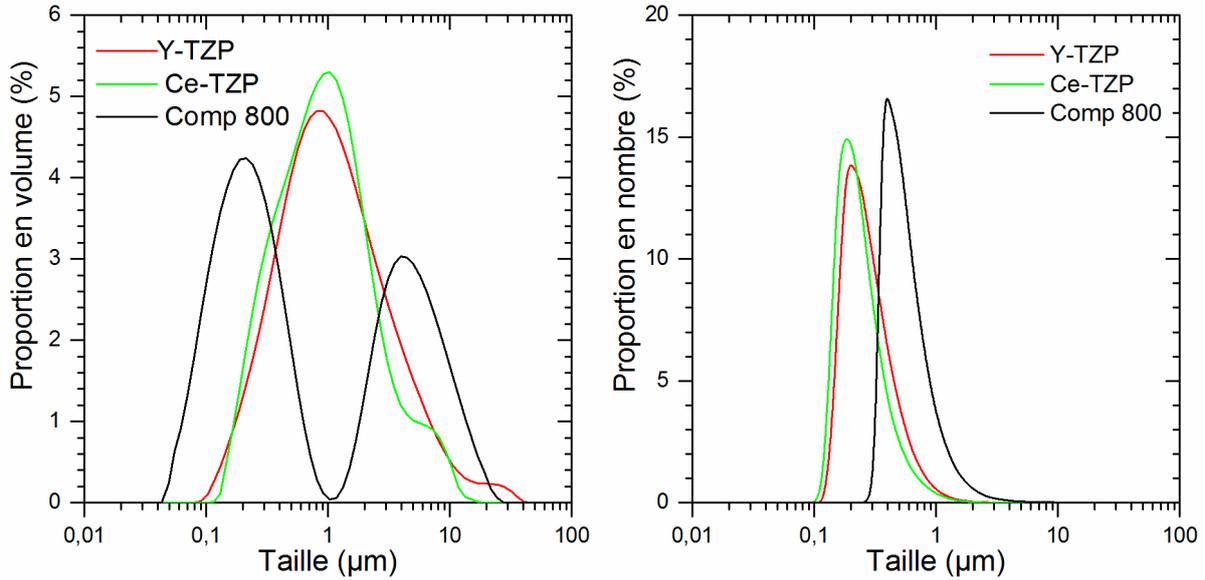


Figure III.2. Répartition granulométrique en volume (à gauche) et en nombre (à droite) des poudres Y-TZP, Ce-TZP et composite Ce-TZP/30 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinée à  $800^\circ\text{C}$  (Comp 800)

Les poudres Y-TZP et Comp 800 ont été déposées sur un scotch carbone, métallisées au carbone et observées au MEB en électrons secondaires (Figure III.3). À cette échelle d'observation, il ne ressort pas de différence significative entre les deux poudres. En particulier, aucun agglomérat représentatif de la population micronique n'est observé pour la poudre Comp 800. Cela peut s'expliquer par le fait que le nombre de ce type d'agglomérats reste très faible et que sa détection est sensible à la taille de l'échantillonnage utilisé pour la préparation MEB. Il est également à noter que la calcination à  $800^\circ\text{C}$  permet de conserver une taille de particule élémentaire de l'ordre de 100-300 nm, similaire à celle observée pour la poudre Y-TZP.

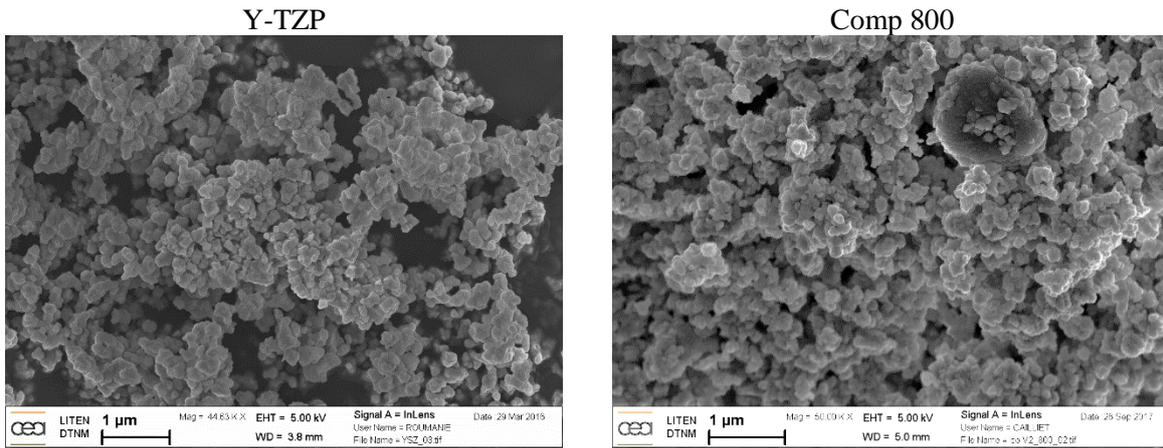


Figure III.3. Micrographies des poudres Y-TZP et composite Ce-TZP/30 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calciné à  $800^\circ\text{C}$  (Comp 800)

### III.2.i.b. Pistes explorées pour l'amélioration du chargement de la poudre composite

Afin de palier à cette difficulté de chargement, trois pistes ont été explorées. Dans un premier temps, il a été décidé de ne pas modifier la température de calcination afin de rester à une température inférieure à celle à laquelle le frittage débute. Cette température de  $800^\circ\text{C}$  permet, en effet, de garder des tailles de particules petites, de l'ordre de quelques centaines de

nanomètres (cf. paragraphe III.2.i.a). Cela peut se révéler bénéfique pour les propriétés mécaniques post-frittage, si le traitement thermique n'engendre pas un grossissement de grains trop important, et si les deux phases sont réparties de manière homogène dans le composite.

La première piste étudiée s'est focalisée sur le changement de l'agent dispersant qui était à l'origine le Disperbyk 111, précédemment utilisé pour la synthèse de poudre par la voie Isopropoxyde. Une recherche bibliographique sur la dispersion de poudre ayant une surface spécifique importante a conduit à l'utilisation du TODS (pour *Trioxydecanoic acid* ou Acide 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-acétique ;  $C_7H_{14}O_5$ , produit prêt à l'emploi constitué de 70 % pds de molécules actives, Sigma-Aldrich) [128,129]. Cependant, ce dispersant n'a pas permis l'amélioration du taux de chargement. Deux autres dispersants ont été étudiés : l'acide oléique ( $C_{18}H_{34}O_2$ , produit prêt à l'emploi constitué de 94 % pds de molécules actives, Sigma-Aldrich) et le Rhodafac RS-610-E (Polyoxyéthylène tridécyl éther phosphate, produit prêt à l'emploi constitué de 100 % pds de molécules actives, Solvay). Ces deux dispersants ne permettent pas la dispersion de la poudre Comp 800 à un taux suffisant. Une étude, basée sur l'angle de mouillage entre la poudre dispersée (séchée puis mise en forme par pressage uniaxial) et la résine [95], a été mise en place pour permettre une discrimination entre ces différents dispersants. Cependant, elle n'a pas mis en évidence une distinction probante concernant l'efficacité des différents dispersants et ne sera donc pas développée dans ce manuscrit.

Une seconde piste, consistant en l'ajout d'un agent mouillant (Glide 410, Rad 2100, Rad 2500, Wet 250 ou Wet 270 de chez TEGO) pour modifier l'interaction entre la poudre et la résine a été étudiée mais elle s'est également révélée non concluante, et ne sera pas détaillée dans ce manuscrit.

Pour finir, l'augmentation de la température de calcination a été investiguée. Dans un premier temps, la valeur maximale a été fixée à 1000°C afin d'éviter le frittage même partiel de la poudre. Cette température n'ayant pas apporté d'amélioration significative et au vu des résultats préliminaires exposés au Chapitre II, il a été décidé de calciner la poudre à 1200°C (pour s'assurer ainsi que l'alumine présente dans la poudre composite est intégralement sous la forme  $\alpha$ ). Les résultats concernant l'influence de la calcination sont présentés dans le paragraphe suivant.

### III.2.ii. Influence de la température de calcination du composite

La poudre composite calcinée à différentes températures (800, 900, 1000 et 1200°C) et analysées par DRX et au MET (paragraphe II.3.ii) a également été analysée d'un point de vue de sa surface spécifique et de sa porosité par la méthode BET (théorie de Brunauer, Emmett et Teller) à l'aide d'un appareil BELSORP-max de chez MicrotracBEL, permettant de mesurer ces deux paramètres. Le gaz utilisé est l'azote avec une température d'adsorption de 77 K. Le type de porosité est déterminé à partir de la classification IUPAC [130] et des hystérésis d'adsorption/désorption obtenues pour chaque poudre (présentés en Annexe A). Le Tableau III.2 résume les surfaces spécifiques ainsi que les types de porosité obtenus pour chacune des températures de calcination.

Les porosités peuvent être distinguées selon leur taille. En effet, si le diamètre n'excède pas 2 nm, il s'agit de microporosité, entre 2 et 50 nm, le terme employé est mésoporosité, et au-delà de 50 nm, la porosité est considérée macro. Pour des températures de calcination comprises entre 800 et 1000°C, le diamètre moyen des pores est compris entre 4 et 8 nm et la porosité est du type mésoporeux. L'augmentation du diamètre moyen des pores à partir de 1000°C peut provenir de la coalescence des porosités avant leur disparition complète à plus haute température. À partir de 1200°C, la poudre ne présente plus de porosité résiduelle et la surface

spécifique est de l'ordre de  $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Une poudre ayant ces caractéristiques semble compatible en termes de chargement dans une résine, au vu des résultats obtenus pour Y-TZP et Ce-TZP (paragraphe III.2.i.a). Il est à noter que la chute de valeur de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de calcination est vraisemblablement pilotée par la conversion du précurseur alumine en alumine  $\alpha$ .

*Tableau III.2. Valeurs de surface spécifique et types de porosité en fonction des températures de calcination du composite*

Température de calcination (°C)	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Diamètre moyen des pores (nm)	Type d'hystérésis / de porosité
<b>800</b>	52	4	Type H3 Mésoporeux
<b>900</b>	42	4	Type H3 Mésoporeux
<b>1000</b>	27	8	Type H3 Mésoporeux
<b>1200</b>	5	X	Non poreux

Les paramètres  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  (populations en nombre) des poudres composites calcinées à 800 et 1200°C sont présentées dans le Tableau III.3 qui met en évidence une augmentation des tailles de particules par l'augmentation des paramètres  $D_{50}$  et  $D_{90}$  notamment. En effet, le  $D_{50}$  passe de 0,5 à 0,7  $\mu\text{m}$  et le  $D_{90}$  passe de 0,9 à 1,5  $\mu\text{m}$  avec l'augmentation de la température de calcination, de 800 à 1200°C, respectivement.

*Tableau III.3. Paramètres  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  des poudres composites calcinées à 800 et 1200°C*

Température de calcination (°C)	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
<b>800</b>	0,3	0,5	0,9
<b>1200</b>	0,4	0,7	1,5

Les poudres, ainsi calcinées, ont été dispersées avec 3 % pds de Disperbyk 111 (taux optimal basé sur l'étude réalisée sur la poudre Ce-TZP seule, paragraphe III.4.i) et incorporées dans la résine photosensible d'intérêt. Seule la poudre calcinée à 1200°C a pu être chargée à un taux de 45 % vol par rapport à la résine.

### III.3. COMPORTEMENT OPTIQUE DES RÉSINES ET DES RÉSINES CHARGÉES

Les résines et résines chargées formulées pour la stéréolithographie doivent répondre à plusieurs critères d'un point de vue des propriétés optiques. En effet, les constituants de la résine doivent absorber ou non la lumière à la longueur d'onde d'intérêt (365 nm), selon leur rôle dans la résine. De plus, la résine chargée doit être réactive lorsqu'elle est soumise à un rayonnement UV, autrement dit la réaction de photopolymérisation doit conduire à un taux de conversion suffisant pour obtenir une couche rigide et une épaisseur de polymérisation supérieure ou égale à 50 $\mu\text{m}$  pour la réalisation de pièces par stéréolithographie.

Les constituants (poudre, photoinitiateur et dispersant) des formulations ont été caractérisés en termes d'absorption à 365 nm par spectroscopie UV. La réactivité, quant à elle, a été suivie selon deux aspects : la conversion des acrylates par spectroscopie IRTF-TR (pour InfraRouge

à Transformée de Fourier en Temps Réel) et les épaisseurs polymérisées en fonction du temps d'insolation UV dans la machine de stéréolithographie.

Les formulations étudiées dans ce chapitre font intervenir plusieurs constituants nécessaires à l'obtention d'une résine chargée ayant des propriétés adaptées au procédé de stéréolithographie. Tout d'abord, la charge céramique permettant l'obtention d'un matériau céramique dense après déliantage et frittage, ensuite le photoinitiateur pour assurer la réactivité sous insolation UV et enfin le dispersant pour permettre le chargement des formulations et faire varier la rhéologie (viscosité et comportement sous cisaillement) de la formulation.

### III.3.i. Propriétés optiques des constituants de la résine

Les propriétés de ces constituants sont caractérisées par spectroscopie UV. Deux équipements ont été utilisés : le premier pour la caractérisation des poudres et le second pour la caractérisation des photoinitiateurs et des dispersants. La différence réside dans le module employé pour la mesure. Dans le cas des poudres, les mesures sont réalisées à l'aide d'une sphère d'intégration (Figure III.4), alors que pour les constituants organiques, ces mesures sont effectuées sur des solutions contenant la résine entrant dans la composition des formulations et le constituant d'intérêt (Figure III.5).

Les propriétés optiques des poudres ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis (pour UltraViolet/Visible), équipé d'une sphère d'intégration 150 mm InGaAs Int. Le montage (Figure III.4) permet de mesurer les pourcentages de transmission et de réflexion des poudres en plaçant l'échantillon en amont et en aval, respectivement, de la sphère d'intégration.

Les mesures ont été effectuées sur la gamme de longueur d'onde allant de 250 à 850 nm. Les poudres sont disposées dans une cuve en quartz de 10 mm d'épaisseur, et une mesure, appelée blanc, est réalisée à partir d'une cuve vide afin de soustraire la contribution de la cuve sur les propriétés optiques des poudres.

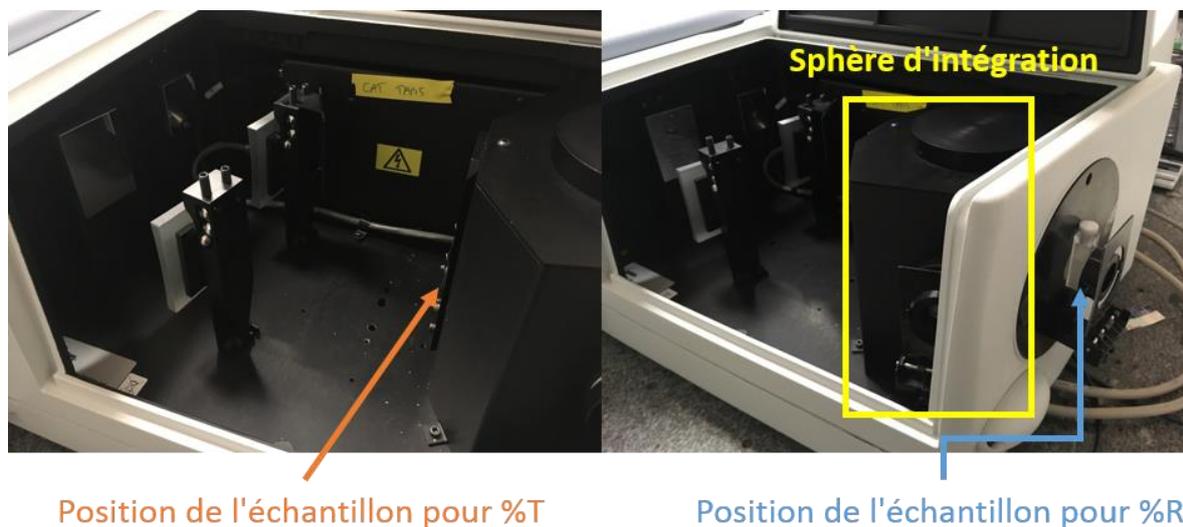
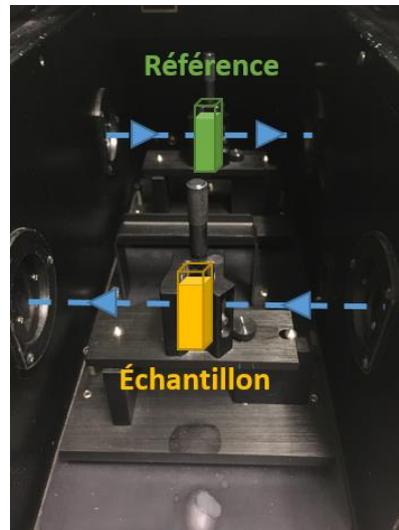


Figure III.4. Montage de la sphère d'intégration pour la caractérisation des poudres par spectroscopie UV Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis

Le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation des photoinitiateurs et des dispersants est un Cary Varian 5000 de chez Agilent, fonctionnant pour des longueurs d'onde allant de l'UltraViolet au proche InfraRouge (UV/Vis/NIR).

Les différents constituants (photoinitiateurs et dispersants) sont mélangés à la résine puis la solution est placée en rotation sur des rouleaux pour dissolution des photoinitiateurs ou dispersants et homogénéisation de la formulation. Pour les dispersants, plusieurs taux ont été étudiés afin de connaître l'influence du taux sur l'absorption de la lumière à la longueur d'onde de 365 nm. La solution est versée dans une cuve en PMMA (*Poly(Méthyl MéthAcrylate)*,  $(C_5H_8O_2)_n$ ). Ce matériau est transparent pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 900 nm, gamme permettant de mesurer aisément l'absorbance de la solution à 365 nm.

La cuve est placée dans le support échantillon. Une cuve référence est, quant à elle, placée dans le support dédié. Cette cuve référence est utilisée pour soustraire la contribution éventuelle de la cuve en PMMA contenant l'échantillon à analyser. Il est également possible de soustraire la contribution de la résine seule. Cependant, cette soustraction peut mener à des valeurs négatives pour l'absorption si le constituant ajouté réduit l'absorption, autrement dit si la transmission est plus importante dans la gamme d'intérêt, ou décale l'absorption vers des longueurs d'onde plus ou moins grande, s'il y a une modification chimique du système ou une interaction entre le dispersant et la résine par exemple. Afin de connaître l'absorbance du système {résine + constituant}, il a été choisi de prendre comme référence une cuve en PMMA vide. Puis la soustraction de la contribution de la résine est effectuée par la suite, lors du traitement des données.



*Figure III.5. Montage utilisé pour la caractérisation de produits liquides par spectroscopie UV, avec indication de l'emplacement des cuves référence et échantillon et du trajet optique Spectrophotomètre Cary Varian 5000 de chez Agilent*

### **III.3.i.a. Les poudres**

Les poudres Y-TZP, Ce-TZP, composite calcinée à 1200°C (Comp 1200), Comp 1200 broyée (la justification de réaliser un broyage et les paramètres utilisés seront précisés paragraphe III.3.ii.d) et poudre Comp 1200 à laquelle a été ajoutée 5 % pds d'un additif optique (AO, l'ajout de cet AO et la nécessité de l'incorporer sera détaillé dans la suite au paragraphe III.3.ii.d) ont été caractérisées.

La Figure III.6 présente les spectres de réflexion des poudres. La poudre Y-TZP témoigne d'une réflectivité nettement plus élevée, de l'ordre de 88% à 365 nm, longueur d'onde d'intérêt, en comparaison avec les autres poudres ayant une réflectivité de l'ordre de 35 à 40%.

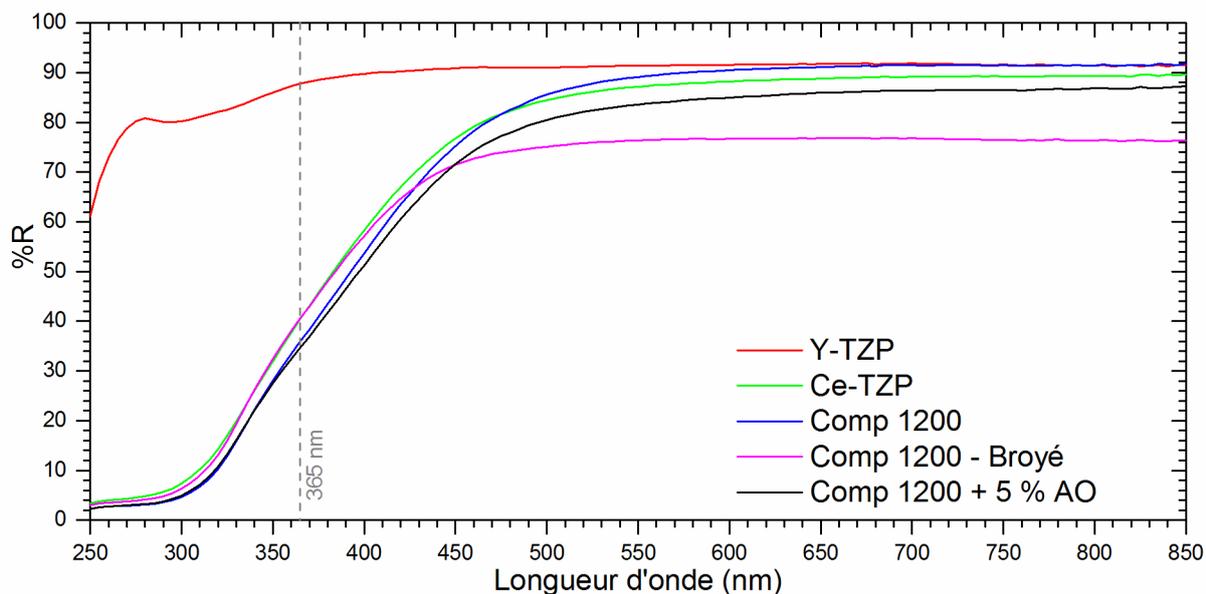


Figure III.6. Spectres de réflexion des poudres utilisées pour le chargement des résines photosensibles, en fonction de la longueur d'onde

La longueur d'onde de 365 nm est imposée par la machine de stéréolithographie. Cependant, les poudres Ce-TZP et composite Comp 1200 présentent une diminution de la réflectivité à partir de 450 nm. Il pourrait donc être intéressant de travailler à une longueur d'onde proche ou supérieure à 450 nm.

Il est à noter que les intensités incidente  $I_0$ , réfléchie  $I_R$ , transmise  $I_T$  et absorbée  $I_{Abs}$  vérifient la relation de conservation (équation (III.1)).

$$I_0 = I_R + I_T + I_{Abs} \quad (III.1)$$

soit  $100 = \%T + \%R + \%A$

Dans le cas des mesures par spectroscopie UV des poudres, l'intensité transmise est supposée nulle en considérant l'épaisseur du matériau étudié (10 mm). Cette supposition a été vérifiée et validée par des mesures sur le spectrophotomètre. Il a donc été possible de calculer le pourcentage d'intensité absorbée selon l'équation (III.2). Ce pourcentage peut être lié à l'absorption du rayonnement par la poudre, mais également à la diffusion du rayonnement dans la poudre. Ainsi  $\%A$  représente à la fois l'absorption et la diffusion.

$$\%A = 100 - \%R \quad (III.2)$$

La Figure III.7 présente les pourcentages de réflexion et d'absorption/diffusion des poudres étudiées dans ce chapitre. Comme vu précédemment la poudre Y-TZP présente une réflectivité supérieure aux autres poudres et par conséquent une absorption/diffusion plus faible. Les contributions de l'alumine et de l'AO ne peuvent pas être décorrélées à ce jour. À ce stade des investigations, la poudre composite étant constituée en majorité de poudre Ce-TZP, il est supposé que son impact est prépondérant sur les résultats obtenus. Pour aller plus loin, au niveau des poudres élaborées, il serait nécessaire de faire une étude complète des pourcentages de transmission, réflexion et absorption, avec détermination de la contribution de la diffusion, comme cela est présenté dans la thèse de Raphaëlle Jarrige [131].

Ce graphique permet tout de même de constater que la poudre Ce-TZP absorbe fortement le rayonnement UV, à 365 nm notamment. Il sera donc plus difficile de réaliser des formulations photosensibles efficaces à cette longueur d'onde. Ce comportement semble pouvoir être

expliqué par l'absorption intrinsèque significative de la cérine pour une longueur d'onde de 365 nm [132–135].

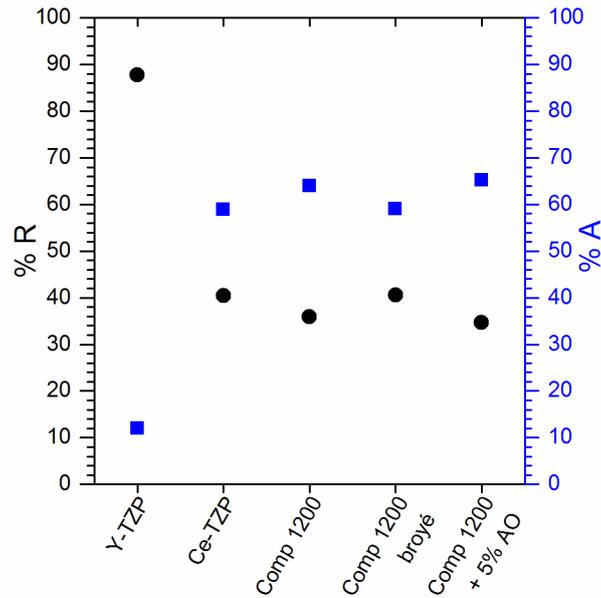


Figure III.7. Pourcentages de réflexion (● noir) et d'absorption/diffusion (■ bleu) des poudres étudiées

### III.3.i.b. Les photoinitiateurs

Quatre photoinitiateurs commerciaux, issus de la littérature sur la stéréolithographie appliquée aux céramiques [100], ont été étudiés lors de ces travaux (leur formule semi-développée, ainsi que leur spectre d'absorption sont présentés, à titre indicatif, en Annexe B).

Plus précisément, le photoinitiateur 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone ( $C_{16}H_{16}O_3$ , pureté 99%, Sigma-Aldrich, **nommé A\_1**<sup>5</sup>) de type benzophénone a été choisi car il est peu coûteux et largement utilisé dans diverses industries comme les encres et les vernis

Le second photoinitiateur est le 2-Benzyl-2-(diméthylamino)-4'-morpholinobutyrophenone ( $C_{23}H_{30}N_2O_2$ , pureté 97%, Sigma-Aldrich, **nommé A\_2**). Ce photoinitiateur est le plus réactif des alkylaminoacetophénones (AAAP). Il est cependant moins soluble dans les formulations que d'autres AAAP, comme le photoinitiateur A\_4.

Le troisième photoinitiateur est le Phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide ( $C_{26}H_{27}O_3P$ , pureté 97%, Sigma-Aldrich, **nommé A\_3**). Ce photoinitiateur est un oxyde de phosphine présentant un effet de photoblanchiment ce qui permet aux UV de pénétrer en profondeur dans la couche [82]. Il possède aussi la propriété d'absorber à des longueurs d'onde pouvant aller jusqu'à 400 nm ce qui peut permettre de travailler à des longueurs d'onde pour lesquelles les particules n'absorbent pas.

Pour finir, le 2-Méthyl-4'-(méthylthio)-2-morpholinopropiophenone ( $C_{15}H_{21}NO_2S$ , pureté 98%, Sigma-Aldrich, **nommé A\_4**), AAAP comme le A\_2, est connu pour sa grande réactivité en tant que photoinitiateur grâce à la présence d'un atome d'azote N qui conduit à une densité électronique importante sur l'atome de carbone en position alpha, rendant le procédé de scission très efficace.

<sup>5</sup> A pour photoamorceur ou photoinitiateur (paragraphe I.3.i.)

L'absorbance de ces photoinitiateurs a été mesurée pour vérifier leur action à la longueur d'onde de 365 nm, longueur d'onde utilisée sur la machine V6000 Prodways. Un taux de 0,7 % pds par rapport au poids de la résine R08, dont la composition sera détaillée au paragraphe III.3.ii, a été ajouté pour chaque photoinitiateur. Ce taux est élevé et conduit à une saturation du signal lors de la mesure, mais il est cependant possible de vérifier la gamme d'absorbance de chacun. La Figure III.8 présente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les quatre photoinitiateurs.

D'une manière générale, les photoinitiateurs apparaissent efficaces pour la longueur d'onde de 365 nm, avec un pic plus ou moins centré sur cette valeur. Les résultats d'absorbance de ces photoinitiateurs dans la résine développée sont donc en adéquation avec la littérature [82].

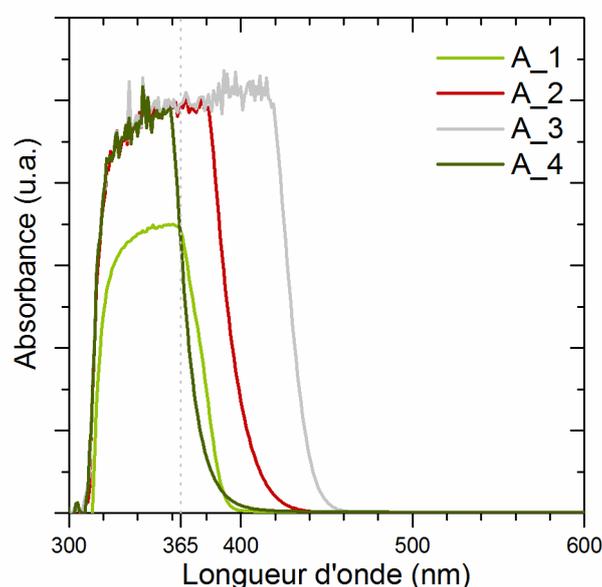


Figure III.8. Spectres d'absorbance des photoinitiateurs étudiés en fonction de la longueur d'onde

Le Tableau III.4 résume les concentrations correspondantes à un taux de 0,7 % pds pour chaque photoinitiateur ainsi que leur pourcentage molaire. Dans la littérature portant sur les formulations céramiques pour la stéréolithographie, le taux de photoinitiateur ajouté est, la plupart du temps, indiqué en pourcentage massique par rapport à la résine. Hors, les photoinitiateurs n'ayant pas la même masse molaire, il est plus judicieux de comparer un pourcentage molaire équivalent pour connaître leur influence sur le système.

Tableau III.4. Résumé des masses molaires, pourcentages molaires et concentrations pour les photoinitiateurs caractérisés par spectroscopie UV et un pourcentage massique de 0,7%

Photoinitiateur	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Pourcentage molaire (%)	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )
A_1	256,30	1,07	2,94.10 <sup>-2</sup>
A_2	366,50	0,75	2,06.10 <sup>-2</sup>
A_3	418,46	0,66	1,80.10 <sup>-2</sup>
A_4	279,40	0,99	2,70.10 <sup>-2</sup>

### III.3.i.c. Les dispersants

L'absorbance des dispersants testés lors de la formulation des résines chargées a également été caractérisée par spectroscopie UV. Pour ces mesures, les dispersants ont été mélangés dans la

résine d'intérêt avec une quantité équivalente à la quantité de dispersant utilisée pour la dispersion de la poudre à un taux de chargement de 45 % vol. Les dispersants étudiés sont :

- le Disperbyk 111 (Byk), **nommé D\_1**. Ce dispersant à action stérique est un polyester d'acide phosphorique, produit prêt à l'emploi constitué de 100 % pds de molécules actives,
- le Darvan C-N (Vanderbilt Minerals, LLC), **nommé D\_2**. Ce polyméthacrylate d'ammonium a une action à la fois électrostatique et stérique. Ce produit est constitué de 25 % pds de molécules actives,
- le Synthron B03 (Synthron), **nommé D\_3**. Ce polyacrylate d'ammonium a une action électrostatique. Cette solution contient 40 % pds de molécules actives,
- le Rhodafac-RS-610-E (Solvay), **nommée D\_4**. Comme le Disperbyk111, ce dispersant, ester de polyoxyethylene tridecyl phosphate, est à action stérique. Ce produit est constitué de 100 % pds de molécules actives.

Ces dispersants ont été choisis car ils sont compatibles avec le milieu d'étude.

Pour ces caractérisations, l'ensemble du spectre 200-800 nm a été évalué mais seule la valeur d'absorbance obtenue à 365 nm a été comparée pour chaque dispersant et chaque taux (Figure III.9). Cette caractérisation a pour but de discriminer les dispersants entre eux. Cependant cette méthode peut avoir une limite. En effet, les dispersants peuvent agir différemment lorsqu'ils sont greffés à la surface de la poudre à traiter, laissant ainsi une partie de la chaîne dans le milieu de dispersion. Cette partie libre peut alors avoir une interaction différente avec le rayonnement UV.

Ces résultats font ressortir deux dispersants ayant une absorbance faible, il s'agit du Disperbyk 111 et du Rhodafac-RS-610-E. Le Darvan C-N et le Synthron B03, quant à eux, présentent des absorbances élevées, supérieure à 2 u.a, pour la longueur d'onde d'intérêt. Cette absorbance importante peut être néfaste pour le procédé de stéréolithographie. En effet, la polymérisation est amorcée par l'absorption de la lumière par le photoinitiateur, hors, si le dispersant absorbe tout ou partie de cette lumière, le photoinitiateur ne reçoit pas assez de lumière pour amorcer la réaction de photopolymérisation. C'est pourquoi il a été décidé de conserver uniquement le Disperbyk 111 pour les travaux de formulation, avec un taux optimal déterminé par rhéologie (paragraphe III.4.i).

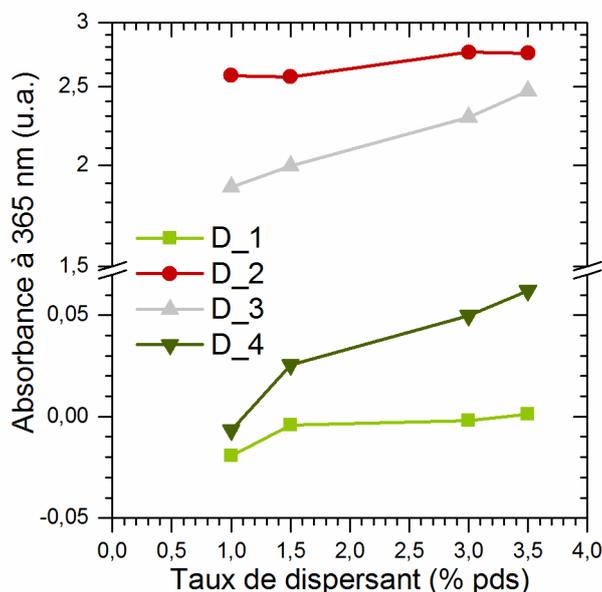


Figure III.9. Absorbance des dispersants caractérisés dans cette étude en fonction de leur taux massique par rapport à la quantité de poudre équivalente à 45 % vol de chargement

### III.3.ii. Réactivité des formulations

La réactivité des formulations a été initialement utilisée pour déterminer un mélange de monomère et oligomère permettant l'obtention de couches suffisamment épaisses lorsque la charge Y-TZP est ajoutée à hauteur de 45 % vol. Une vingtaine de mélanges ont été formulés puis caractérisés en mesurant les épaisseurs polymérisées pour un temps donné. Les résultats ainsi obtenus ont permis de sélectionner dans un premier temps un mélange nommé R08. Hors ce mélange contenait un oligomère dont la commercialisation a été suspendue durant les travaux de thèse, et a donc été remplacé par un mélange de résine nommé R12 qui contient :

- 80 % vol de CN509, oligomère constitué de triméthylolpropane triacrylate éthyloxyé et de son produit de réaction avec le diéthylamine, Sartomer Arkema group,
- 20 % vol de SR238, monomère constitué de 1,6 Hexanediol Diacrylate, également connu sous le nom HDDA, Sartomer Arkema group.

#### III.3.ii.a. Protocoles de caractérisations

##### (1) Réactivité et épaisseur polymérisée sous insolation UV

Une première caractérisation de la réactivité concerne les épaisseurs polymérisées ( $e_p$ ) pour un temps d'exposition aux UV donné. Ces insolutions sont réalisées dans la machine de stéréolithographie. Le système étudié est placé dans la machine, sur le plateau de fabrication, qui est descendu pour que le haut de la formulation soit situé dans le plan focal de l'équipement. La tête, contenant le système optique, est alors placée au-dessus, puis la formulation est insolée sous forme de carrés de 15 mm par 15 mm. Les carrés obtenus sont alors récupérés pour être nettoyés puis mesurés du point de vue de leur épaisseur.

Lorsque le système étudié est liquide comme la résine non chargée, il est placé dans un récipient d'une profondeur de 2 cm environ. Lorsque les résines sont chargées, et donc plus visqueuses, il est nécessaire d'étaler une couche d'une épaisseur suffisante (environ 200 $\mu$ m) sur une lame de verre, à l'aide d'un applicateur Casting Knife Elcometer 3580.

Les durées d'insolations étudiées sont : 0,2 / 0,5 / 1 / 1,5 / 2 / 5 secondes, ce qui correspond à des énergies d'insolation de 22, 55, 110, 165, 220 et 550  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivement. Le temps de 5 secondes a été choisi comme temps limite, à titre indicatif. En effet, le procédé de stéréolithographie présente un intérêt lorsque les temps d'insolations par couche sont inférieurs ou égaux à 2 secondes, de manière à assurer des temps de fabrication globaux relativement courts

La mesure des épaisseurs s'effectue par l'intermédiaire d'un micromètre digital. Elle est effectuée aux quatre coins du film ainsi qu'au centre. Les résultats sont ensuite moyennés pour avoir accès à l'épaisseur du film polymérisé.

## (2) Réactivité et taux de conversion par spectroscopie IRTF-TR

La conversion de la partie acrylate des résines et des résines chargées a, quant à elle, été suivie par spectroscopie IRTF-TR [136]. L'équipement utilisé est un spectrophotomètre Vertex 70 de Bruker Optics en mode transmission, fonctionnant en mode balayage rapide et équipé d'un détecteur MCT (mercure – cadmium – tellure) avec une résolution temporelle de 0,126 s. Les mesures sont réalisées à température ambiante, sous air et avec une résolution spatiale de  $4\text{ cm}^{-1}$ , pour une plage de nombres d'onde comprise entre 4000 et  $400\text{ cm}^{-1}$ . La résine ou résine chargée est déposée sur une pastille de fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$  recouverte d'un film de polypropylène (PP) de  $30\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, permettant de protéger la pastille de  $\text{CaF}_2$  sans interférer dans la mesure. Le dépôt du film s'effectue à l'aide d'un « bar coater » calibré. L'exposition à l'irradiation UV et au faisceau IR se fait en simultané pour la caractérisation IRTF-TR. L'irradiation est assurée par une LED UV UWave (Innovative LED UV systems, longueur d'onde 365 nm). La puissance appliquée est de 70% de la puissance totale de la source lumineuse, ce qui correspond à une densité surfacique de puissance (DSP) mesurée de  $110\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à la surface de l'échantillon. Cette DSP a été choisie car représentative de la DSP de la LED UV présente dans la machine de stéréolithographie.

La spectroscopie IRTF-TR permet d'étudier la conversion de l'acrylate en suivant la double bande d'étirement de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  de l'acrylate centrée à 1620 et  $1636\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la bande de vibration de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  centrée à  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Une bande de référence est également suivie afin de normaliser les résultats obtenus. La bande choisie pour cela est celle correspondant à l'étirement de la double liaison  $\text{C}=\text{O}$  centrée à  $1725\text{ cm}^{-1}$ . L'acquisition des spectres est réalisée par le logiciel OPUS 6.5 (Bruker Optics) en mode « étude cinétique » correspondant à la méthode « V70-RapidScan ». Ce mode de mesure fait intervenir un éditeur qui permet de définir la méthode d'acquisition (temps, intervalle et nombre de mesure) et de contrôler l'allumage et l'extinction de la source lumineuse. Une mesure référence est effectuée sur la pastille de  $\text{CaF}_2$  recouverte par le film de PP. L'échantillon est ensuite appliqué sur le support précédent et une mesure initiale est réalisée sur l'échantillon avant le lancement de l'acquisition. Ce protocole permet, d'une part, de s'assurer de la stabilité du dépôt, car le film peut se rétracter après application de l'échantillon, et d'autre part, de vérifier que tous les échantillons présentent une absorbance initiale (avant insolation UV) similaire pour la double bande centrée à 1620 et  $1636\text{ cm}^{-1}$ .

La conversion de l'acrylate à l'instant  $t$  est calculée à partir de l'équation (III.3).

$$\%Conv(t) = 100 * \left( 1 - \left( \frac{A_t^{1410}}{A_0^{1410}} * \frac{A_0^{1725}}{A_t^{1725}} \right) \right) \quad (III.3)$$

avec :  $t$  le temps d'irradiation,  $A_0^{1410}$  et  $A_0^{1725}$  les aires sous la courbe des bandes à 1410 et 1725  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, avant irradiation, et  $A_t^{1410}$  et  $A_t^{1725}$  les aires sous la courbe des bandes à 1410 et 1725  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, à l'instant  $t$ .

La même équation peut être écrite pour la double bande 1620-1636  $\text{cm}^{-1}$  en lieu et place de la bande à 1410  $\text{cm}^{-1}$ .

Les vitesses de polymérisation ( $R_p$ ) sont calculées à partir de la dérivée premières des courbes de conversion en fonction du temps, selon l'équation (III.4).

$$R_p = \frac{\%Conv(t+1) - \%Conv(t-1)}{(t+1) - (t-1)} \quad (III.4)$$

Une première caractérisation a porté sur les systèmes contenant le mélange de résine et le photoinitiateur, afin de déterminer l'influence de ce dernier sur les épaisseurs de polymérisation. Puis les formulations de résines chargées ont été étudiées, ce qui permet d'identifier l'influence de la nature de la charge, ainsi que du taux de charge sur les épaisseurs obtenues après insolation. Pour finir, les formulations de résines chargées contenant la poudre composite, broyée ou modifiée avec l'additif optique, ont été caractérisées afin de connaître l'effet du broyage ou de l'ajout d'AO sur la polymérisation des films.

### ***III.3.ii.b. Influence du photoinitiateur et du taux de photoinitiateur***

Les formulations contenant la résine R12 et 0,7 % pds de photoinitiateur ont été utilisées pour caractériser les épaisseurs polymérisées en fonction du temps d'exposition sous rayonnement UV et de la nature du photoinitiateur (Figure III.10). Les formulations contenant les photoinitiateurs A\_1 et A\_4, décrits précédemment (paragraphe III.3.i.b), présentent une évolution importante de l'épaisseur polymérisée jusqu'à 5 secondes. Dès 0,2 seconde, le photoinitiateur A\_1 conduit à une épaisseur polymérisée de l'ordre de 2 mm, alors que les trois autres permettent d'atteindre une épaisseur de l'ordre de 1 mm. Les épaisseurs polymérisées à partir des formulations intégrant les photoinitiateurs A\_2 et A\_3 évoluent peu avec l'augmentation du temps d'insolation. En effet, l'épaisseur polymérisée passe de 1 mm pour 0,2 seconde d'insolation à seulement un peu plus de 2 mm pour une insolation de 5 secondes.

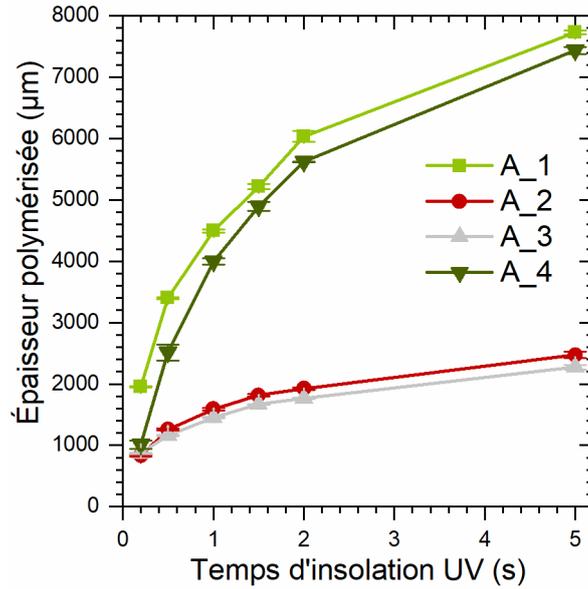


Figure III.10. Évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'insolation et du photoinitiateur employé dans la formulation de la résine R12, pour un taux de 0,7 % pds, DSP de la LED :  $112 \text{ mW.cm}^{-2}$

De plus, un phénomène de diffusion de la polymérisation a pu être constaté avec la présence d'un film polymérisé autour du carré initialement insolé (Figure III.11). Ce phénomène est limité par la taille du récipient contenant la résine insolée (cercle pointillé rouge sur la Figure III.11). Cependant, les carrés obtenus avec les photoinitiateurs A\_2 et A\_3 sont plus rigides et transparents. Ce comportement peut être lié à une conversion de l'acrylate plus importante même si l'épaisseur de polymérisation est plus faible.

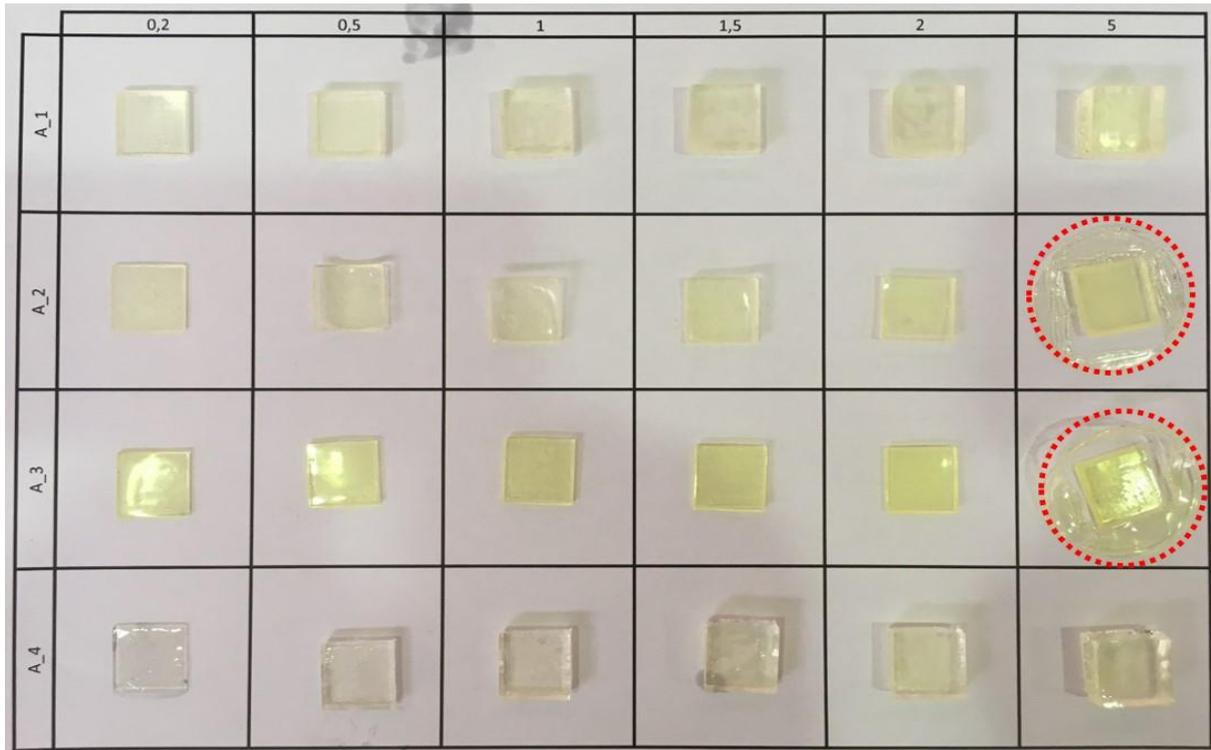


Figure III.11. Photographie des carrés insolés en fonction du photoinitiateur et du temps d'insolation (0,2 à 5 secondes)

Ces résultats permettent de classer les photoinitiateurs selon leurs comportements :

- les photoinitiateurs A\_1 et A\_4 qui conduisent à des épaisseurs importantes (typiquement 8 mm) tout en ayant des films souples,
- les photoinitiateurs A\_2 et A\_3 conduisent à des films rigides mais avec des épaisseurs de polymérisation plus faibles (de l'ordre de 2mm).

Les résultats obtenus pour les photoinitiateurs A\_1, A\_2 et A\_4 sont en adéquation avec la littérature [82]. Plus précisément, l'absorption du photoinitiateur A\_1 entre 230-260nm dans les UV courts lui confère la propriété d'être un photoinitiateur de surface. Cependant une absorption à la longueur d'onde de 330nm, correspondant aux UV longs, permet d'avoir accès à une réticulation en profondeur. D'autre part, il est noté que le photoinitiateur A\_2 jaunit de façon plus importante que le photoinitiateur A\_4, en particulier pour des couches épaisses et des temps d'insolation grands.

Concernant le photoinitiateur A\_3, son action de photoblanchiment aurait laissé présager l'obtention d'épaisseurs plus importantes et des carrés transparents. Cependant la résine sans charge est fluide, avec une viscosité de l'ordre de 70 mPa.s. Cette viscosité faible a un impact important sur le taux de transfert de l'oxygène. Le photoinitiateur A\_3 étant sensible à l'oxygène qui inhibe son action, il est vraisemblable que ce facteur ait conduit à l'obtention de carrés de faibles épaisseurs de teinte jaunâtre (Figure III.11).

Les épaisseurs polymérisées vont diminuer avec l'augmentation de la charge [97,137]. En effet, les résines chargées en poudre céramique présentent une turbidité voire une opacité liée aux propriétés optiques de la poudre employée. Cette turbidité ou opacité peut limiter drastiquement la profondeur de pénétration du rayonnement UV dans la formulation. L'hypothèse émise à ce stade est donc la suivante : il est important d'avoir des couches épaisses sans charge pour obtenir des épaisseurs de couches suffisantes après chargement de la poudre céramique. C'est pourquoi le taux de 0,7 % pds en A\_1 a été conservé pour la suite de l'étude. En parallèle, il a été décidé de coupler les effets des photoinitiateur A\_3 et A\_4 afin de bénéficier des propriétés de chacun d'entre eux. De plus, ce couplage a déjà été utilisé au sein du laboratoire pour une formulation contenant des particules absorbant le rayonnement UV à la longueur d'onde de 365nm.

Les résultats préliminaires concernant les résines chargées, ont conduit à éliminer le photoinitiateur A\_2, car les épaisseurs polymérisées de la résine chargée avec Y-TZP étaient inférieures (de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  pour un temps d'insolation de 2 secondes), en comparaison des trois autres photoinitiateurs (allant de 140 à 160  $\mu\text{m}$  après 2 secondes d'insolation).

Dans cette partie de l'étude, les taux en photoinitiateur ont été augmentés jusqu'à 5 % pds pour améliorer les réactivités des formulations chargées, résultats qui seront présentés au paragraphe suivant (paragraphe III.3.ii.c). Les compositions des formulations étudiées sont détaillées dans le Tableau III.5.

Tableau III.5. Composition des formulations caractérisées pour déterminer l'influence du photoinitiateur et de son taux

Formulation	Photoinitiateur(s)	Taux de photoinitiateur (% pds)	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )
R12_a	A_1	0,7	2,94.10 <sup>-2</sup>
R12_b	A_1	5	21,0.10 <sup>-2</sup>
R12_c	A_3	2,5	6,44.10 <sup>-2</sup>
	A_4	2,5	9,64.10 <sup>-2</sup>

La Figure III.12 met en évidence les épaisseurs polymérisées en fonction de la nature et du taux de photoinitiateur(s). L'augmentation de photoinitiateur A\_1 de 0,7 à 5 % pds induit une diminution significative des épaisseurs polymérisées. De manière analogue, la formulation R12\_c, contenant 2,5 % pds de chaque photoinitiateur A\_3 et A\_4, conduit à des épaisseurs faibles. Cette réduction des épaisseurs polymérisées avec l'augmentation du taux de photoinitiateur est bien connue de la littérature [138]. En effet, une augmentation de la concentration en photoinitiateur permet l'augmentation de la vitesse de polymérisation comme cela est montré sur la Figure III.15. Lorsque la concentration est trop élevée, l'énergie est absorbée à proximité de la surface. Ce phénomène conduit à un durcissement rapide en surface ce qui contraint la surface et empêche le rayonnement UV de pénétrer dans l'épaisseur de la couche [82].

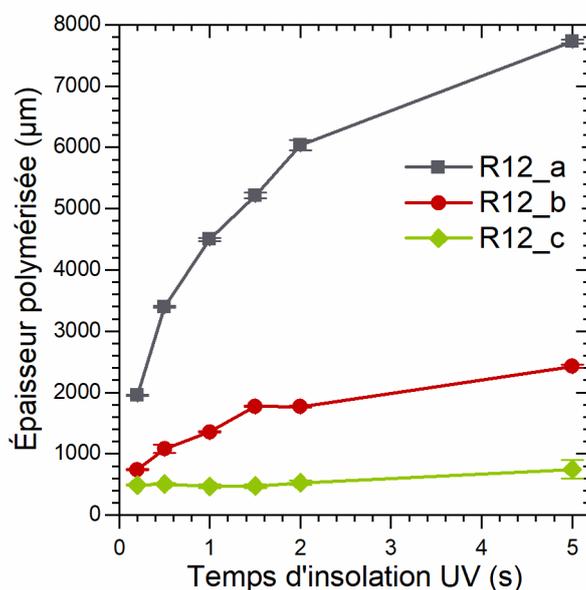


Figure III.12. Évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'insolation pour les formulations étudiées par spectroscopie IRTF-TR, DSP de la LED : 112 mW.cm<sup>-2</sup>

La Figure III.13 est une photographie des carrés obtenus après insolation pour les trois formulations (R12\_a, R12\_b et R12\_c, de haut en bas). De manière analogue aux résines contenant les photoinitiateurs A\_2 et A\_3 à un taux de 0,7 % pds, les formulations R12\_b et R12\_c présentent des halos de polymérisation autour du carrés insolés (cercle pointillé rouge sur la Figure III.13), ainsi qu'une déformation du carré, due aux contraintes de polymérisation, notamment pour la formulation R12\_c.

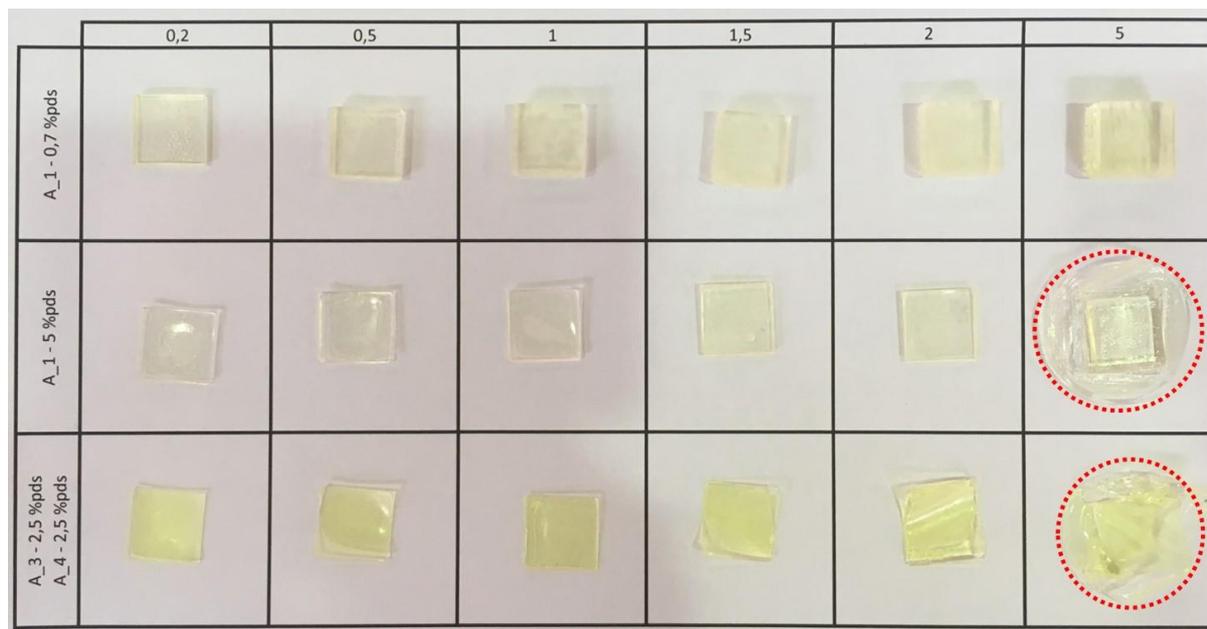


Figure III.13. Photographie des carrés insolés en fonction du système de photoinitiateurs utilisé et du temps d'insolation (0,2 à 5 secondes)

Le pourcentage de conversion des bandes à  $1410\text{ cm}^{-1}$  (bande de vibration de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ ) et  $1636\text{ cm}^{-1}$  (double bande d'étirement de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ ) a été calculé pour ces trois formulations, pour un temps d'insolation allant jusqu'à 35 secondes (Figure III.14, il est à noter que les résultats obtenus sont indépendants de la bande observée). Ce graphique met en évidence l'influence du taux de photoinitiateur sur la conversion de l'acrylate (R12\_a et R12\_b). En effet, l'augmentation du taux de photoinitiateur, passant de 0,7 à 5 % pds, a conduit à une augmentation significative du taux de conversion qui grimpe de 28 à 71%, pour un temps d'exposition de 5 secondes. La formulation R12\_a contenant 0,7 % pds montre une inhibition de la conversion pendant 0,15 seconde et le taux de conversion ne dépasse pas les 30%, même en augmentant très significativement le temps de conversion au-delà de 5 secondes. La formulation R12\_b, quant à elle, présente une conversion maximale de l'ordre de 90% après 35 secondes d'irradiation, mais cette conversion n'est que de l'ordre de 70% après 5 secondes. En comparaison la formulation R12\_c, qui contient deux photoinitiateurs avec un taux de 5 % pds au total, témoigne d'une conversion de l'ordre de 90% après 35 secondes également (pour la bande centrée à  $1410\text{ cm}^{-1}$ ) et de l'ordre de 80% après 5 secondes d'irradiation. Ce dernier système semble donc atteindre sa conversion maximale plus rapidement.

Ces observations sont en adéquation avec les aspects visuels des carrés obtenus. En effet, les taux de conversion élevés des formulations R12\_b et R12\_c se traduisent par des carrés rigides et transparents, contrairement à la formulation R12\_a pour laquelle les carrés obtenus sont souples avec un aspect trouble. Cette différence d'aspect s'explique par la présence de chaînes polymères courtes liées à un taux de conversion faible pour la formulation R12\_a, contrairement aux formulations R12\_b et R12\_c.

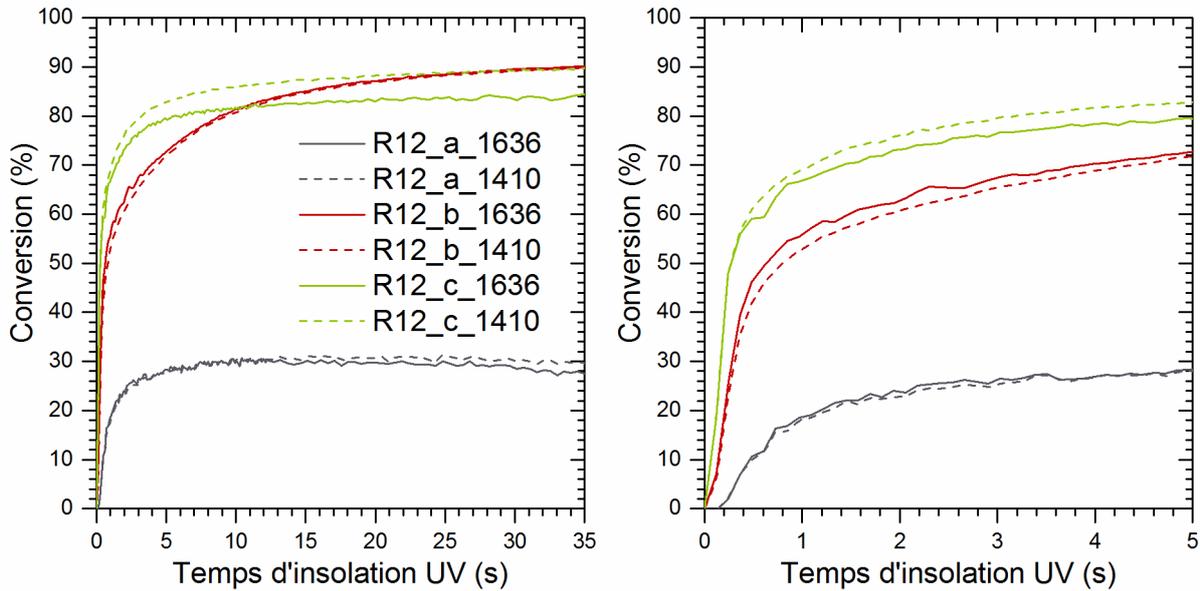


Figure III.14. Évolution de la conversion de l'acrylate en fonction du temps d'insolation UV pour une épaisseur de couche de  $6 \mu\text{m}$  et une DSP de  $110 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pour la gamme 0-35 s à gauche et un zoom sur la gamme 0-5 s à droite, pour les bandes centrées à  $1410 \text{ cm}^{-1}$  et  $1636 \text{ cm}^{-1}$

Ces résultats sont confirmés par la Figure III.15, représentant la vitesse de polymérisation  $R_p$ , exprimée en  $\% \cdot \text{s}^{-1}$ , en fonction du temps d'insolation. En effet, la vitesse de polymérisation de la formulation R12\_c est plus élevée que celle de la formulation R12\_b qui est bien plus grande que celle de la formulation R12\_a.

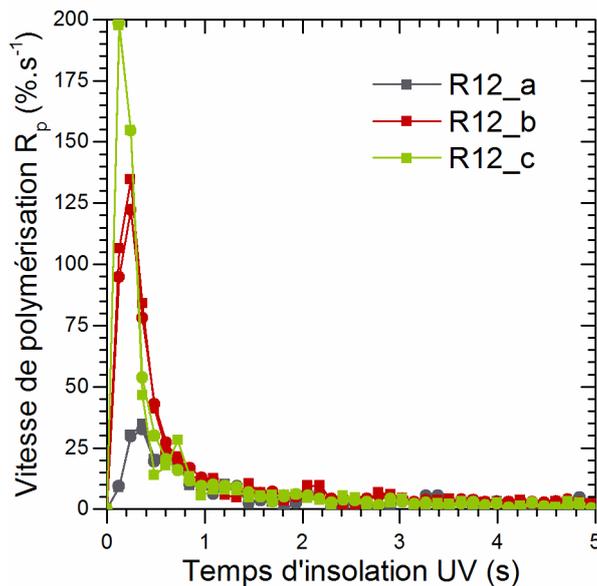


Figure III.15. Vitesse de polymérisation des résines en fonction du temps d'insolation UV pour une épaisseur de couche de  $6 \mu\text{m}$  et une DSP de  $110 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pour la gamme 0-5 s, pour les bandes centrées à  $1410 \text{ cm}^{-1}$  (●) et  $1636 \text{ cm}^{-1}$  (■)

D'autre part, le Tableau III.6 résume les résultats concernant ces formulations en mettant en parallèle les conversions finales ( $\text{Conv}_{\text{finale}}$ ) obtenues après 35 secondes d'insolation, la vitesse de polymérisation maximale ainsi que le temps et la conversion équivalents. Une valeur de l'épaisseur polymérisée pour la vitesse  $R_{p,\text{max}}$  a été estimée, à partir des courbes de régression

logarithmique, appliquées aux variations des épaisseurs de polymérisation en fonction du temps d'insolation représentées sur la Figure III.12.

Ce tableau met notamment en évidence la grande réactivité des systèmes acrylates R12\_b et R12\_c, qui atteignent 90% de conversion après seulement 35 secondes d'insolation. À titre comparatif, pour des systèmes photosensibles à base d'époxy, il serait nécessaire d'attendre jusqu'à trois jours pour atteindre ce taux de conversion [136].

*Tableau III.6. Résumé des résultats obtenus par spectroscopie IRTF-TR pour les résines étudiées et pour la bande située à 1410 cm<sup>-1</sup>*

Résine	R12_a	R12_b	R12_c
Conv <sub>finale</sub> (%)	29,6	90,0	89,9
R <sub>p,max</sub> (%.s <sup>-1</sup> )	32,3	122,2	198,4
Temps R <sub>p,max</sub> (s)	0,364	0,243	0,121
Conversion R <sub>p,max</sub> (%)	6,8	23,0	19,0
Épaisseur polymérisée estimée au R <sub>p,max</sub> (µm)	2866	748	305

L'ensemble de ces résultats indique que l'augmentation de la concentration en photoinitiateur A\_1 de 0,7 à 5 % pds conduit à une augmentation de la conversion et de la vitesse de polymérisation tout en réduisant l'épaisseur polymérisée. Les carrés obtenus sont plus rigides et mieux définis au niveau des faces supérieure et inférieure, lorsque la concentration est de 5 % pds, l'épaisseur polymérisée étant cependant nettement réduite. L'utilisation d'un système à deux photoinitiateurs en proportions massiques égales (R12\_c), permet l'obtention d'une vitesse de polymérisation maximale plus élevée et d'atteindre plus rapidement une conversion maximale, mais cela conduit à une limitation des épaisseurs polymérisées. Il existe donc une compétition entre ces deux paramètres qu'il est important de prendre en compte.

### *III.3.ii.c. Influence du taux et de la nature de la charge*

L'influence du taux de charge et de la nature de la charge sur les épaisseurs polymérisées et sur les taux de conversion a également été suivie. Les charges étudiées sont les poudres Y-TZP, Ce-TZP et Comp 1200.

#### (1) Taux de charge

Comme expliqué au paragraphe III.3.ii.b, l'ajout de la charge dans la résine va conduire à une diminution drastique de l'épaisseur polymérisée comme le montre la Figure III.16. En effet, pour un temps d'insolation de 0,5 seconde, par exemple, l'épaisseur polymérisée passe d'environ 3400 µm pour la résine seule à une valeur de l'ordre de 70-80 µm pour la résine chargée avec la poudre Y-TZP.

En ce qui concerne le taux de charge, les épaisseurs polymérisées ont été étudiées pour la formulation R12\_a, chargée en poudre Y-TZP à des taux allant de 40 à 50 % vol (Figure III.16). Quel que soit le taux de chargement, l'épaisseur polymérisée ne varie pas de manière significative et passe d'une épaisseur d'environ 60 µm, pour un temps d'insolation de 0,2 seconde, à une épaisseur de l'ordre de 100 µm après 2 secondes d'insolation.

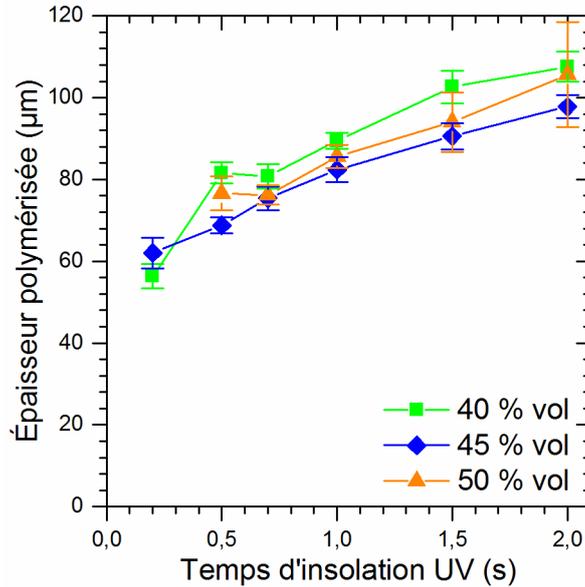


Figure III.16. Évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'insolation et du taux de charge de poudre Y-TZP dans la formulation R12\_a, DSP de la LED :  $112 \text{ mW.cm}^{-2}$

L'influence du taux de charge sur la conversion de l'acrylate dans la formulation R12\_a a été étudiée au travers de résines chargées avec les différentes poudres, pour un taux de charge allant de 35 à 50 % vol pour Y-TZP et de 35 à 45 % vol pour Ce-TZP et Comp 1200.

Le taux de charge en poudre Y-TZP ne semble pas avoir d'influence significative sur les épaisseurs polymérisées, contrairement aux taux de conversion qui augmentent sensiblement avec l'augmentation du taux de chargement (Figure III.17). Ces courbes mettent en évidence une augmentation du taux de conversion avec l'augmentation du taux de charge. L'augmentation de viscosité par le taux de charge conduit à une diminution du taux d'oxygène dans la formulation et une limitation de sa diffusion dans la couche<sup>6</sup>. Par conséquent, la réaction de photoréticulation est prépondérante. La variation de viscosité va donc jouer un rôle primordial dans le mécanisme de photopolymérisation.

Dans le cas des formulations R12\_a chargées en poudre Y-TZP, la variation de viscosité étant faible (Tableau III.7), son influence sur la conversion est amoindrie. Il est à noter que ce comportement est nettement plus marqué pour les formulations R12\_a chargées avec les poudres Ce-TZP et Comp 1200 (Annexe C).

<sup>6</sup> Inhibiteur de la réaction de polymérisation, paragraphe I.3.i.a

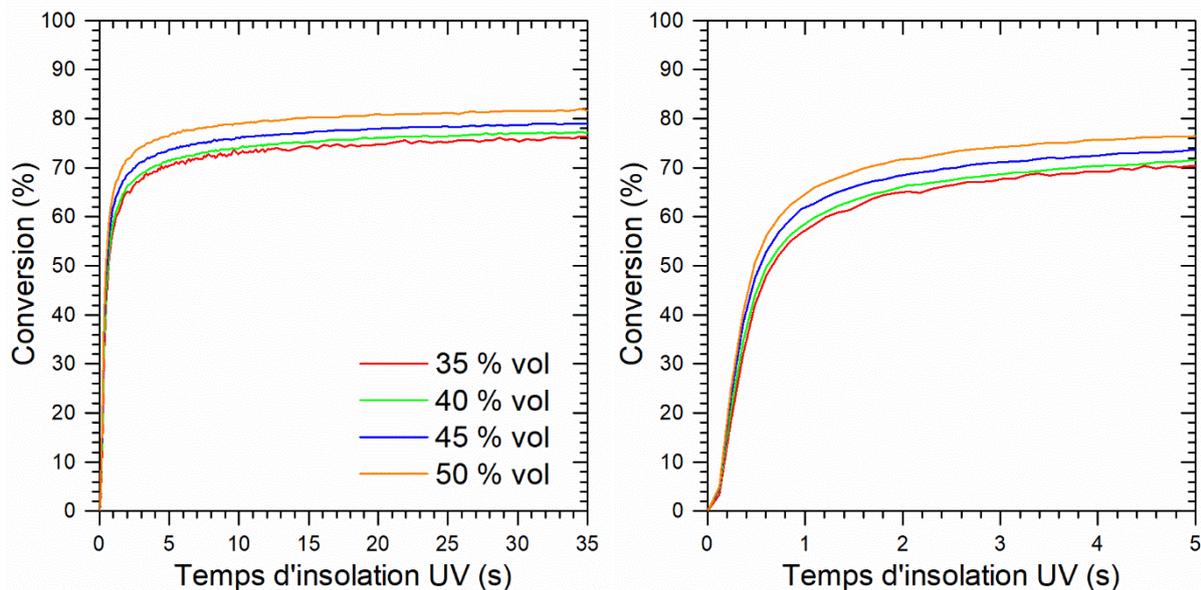


Figure III.17. Évolution de la conversion de l'acrylate en fonction du temps d'insolation UV et du taux de charge de poudre Y-TZP pour une épaisseur de couche de  $6 \mu\text{m}$  et une DSP de  $110 \text{ mW.cm}^{-2}$ , pour la gamme 0-35 s à gauche et un zoom sur la gamme 0-5 s à droite, pour la bande centrée à  $1410 \text{ cm}^{-1}$

Le calcul de la vitesse de polymérisation en fonction du temps d'insolation et du taux de charge (Figure III.18) confirme les observations précédentes, avec une légère augmentation de  $R_{p,\text{max}}$  lorsque le taux de charge augmente. Cette vitesse de polymérisation  $R_{p,\text{max}}$  se présente pour un même temps d'insolation d'environ 0,24 seconde, quel que soit le taux de charge en poudre Y-TZP.

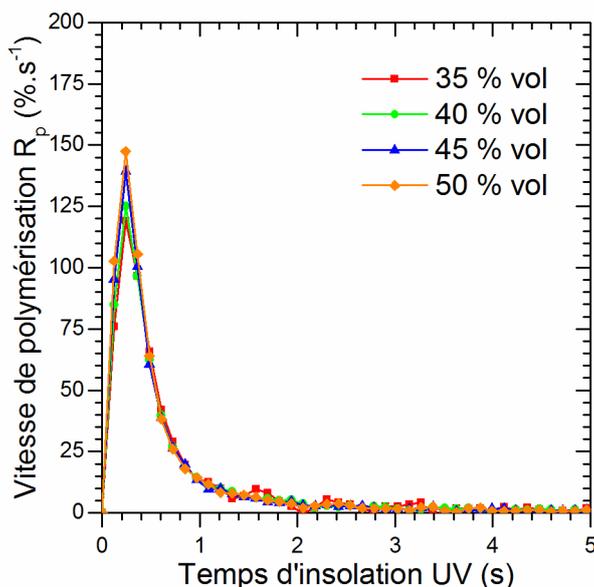


Figure III.18. Vitesse de polymérisation des résines R12\_a chargées en fonction du temps d'insolation UV et du taux de charge en poudre Y-TZP pour une épaisseur de couche de  $6 \mu\text{m}$  et une DSP de  $110 \text{ mW.cm}^{-2}$ , pour la gamme 0-5 s, pour la bande centrée à  $1410 \text{ cm}^{-1}$

## (2) Nature de la charge

L'influence de la nature de charge sur la polymérisation a été étudiée pour des formulations contenant les poudres Y-TZP, Ce-TZP et composite calcinée à  $1200^\circ\text{C}$  (Comp 1200) à des taux

de 45 % vol. En effet, le taux minimal de chargement conseillé étant de 45 % vol, il a été décidé de travailler à cette valeur quelle que soit la nature de la poudre. Au-delà, les résines chargées ont soit une viscosité trop élevée ne permettant pas une utilisation en machine en particulier pour la poudre Comp 1200 ou des épaisseurs polymérisées trop faibles limitant aussi la construction de pièces.

Des mesures d'épaisseurs ont été réalisées sur les résines chargées R12\_a contenant des particules de Y-TZP, Ce-TZP et Comp 1200. Cette étude a permis de montrer que la formulation contenant des particules d'Y-TZP réticule avec des épaisseurs de l'ordre de 80 $\mu$ m dès quelques secondes d'exposition UV (Figure III.16), et présente une rigidité importante.

Pour Ce-TZP ou Comp 1200, les insolations à 365nm ont conduit à des épaisseurs polymérisées trop faibles ne pouvant pas être mesurées. En effet, les carrés étaient bel et bien polymérisés mais trop fins et trop fragiles, ce qui n'a pas permis leur récupération et donc leur mesure.

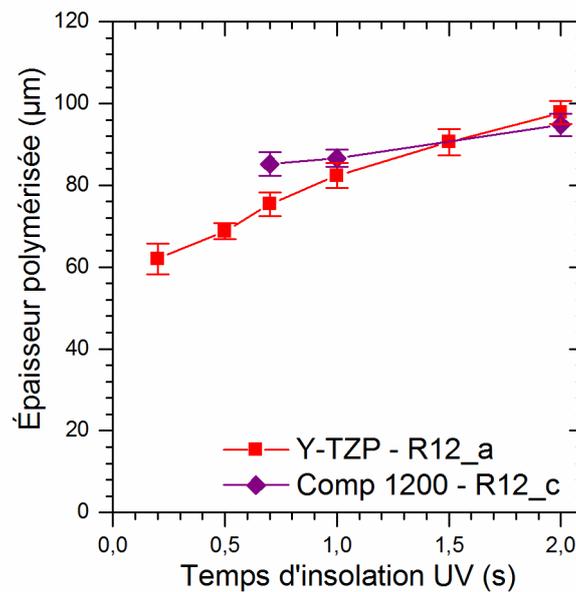


Figure III.19. Évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'insolation et de la charge, DSP de la LED : 112 mW.cm<sup>-2</sup>

Pour ces mêmes formulations, les deux bandes (1410 et 1636 cm<sup>-1</sup>) ont été suivies, mais seule la bande à 1410 cm<sup>-1</sup> est utilisée pour le calcul des taux de conversion. La Figure III.20 présente l'évolution de la conversion en fonction du temps d'insolation pour toute la gamme d'étude (0-35 secondes) ainsi qu'un zoom de la gamme 0-5 secondes. Ces graphiques mettent en évidence l'influence de la nature de la charge sur le pourcentage de conversion. Les formulations à base de résine R12\_a ont un comportement très différent selon la charge incorporée. La charge Y-TZP conduit à une conversion de l'ordre de 70% dès 5 secondes confirmant l'aspect rigide des carrés obtenus après exposition à la lumière UV de la machine. Les charges Ce-TZP et Comp 1200 présentent, quant à elles, des taux de conversion inférieurs, de l'ordre de 40 et 30%, respectivement. Ces taux de conversion faibles confirment le caractère fragile relevé lors des mesures d'épaisseur. De plus, le zoom sur la gamme 0-5 secondes montre que la conversion de l'acrylate pour la résine chargée avec la poudre Ce-TZP est inhibée pendant environ 0,4 seconde.

Les différences de comportement entre toutes les poudres caractérisées peuvent s'expliquer par une différence des propriétés optiques. En effet, les poudres Ce-TZP et Comp 1200, qui absorbent/diffusent le rayonnement UV à 365nm (Figure III.7), limitent l'action du photoinitiateur. D'un autre côté, les particules Y-TZP qui absorbent/diffusent nettement moins

le rayonnement UV (Figure III.7), permettent au photoinitiateur de capter une plus grande partie de l'énergie reçue et donc d'agir plus rapidement.

Ces résultats permettent aussi de constater que le photoinitiateur A\_1 à un taux de 0,7 % pds est adapté à des particules absorbant peu le rayonnement UV à 365nm et manque d'efficacité avec les poudres Ce-TZP et Comp 1200.

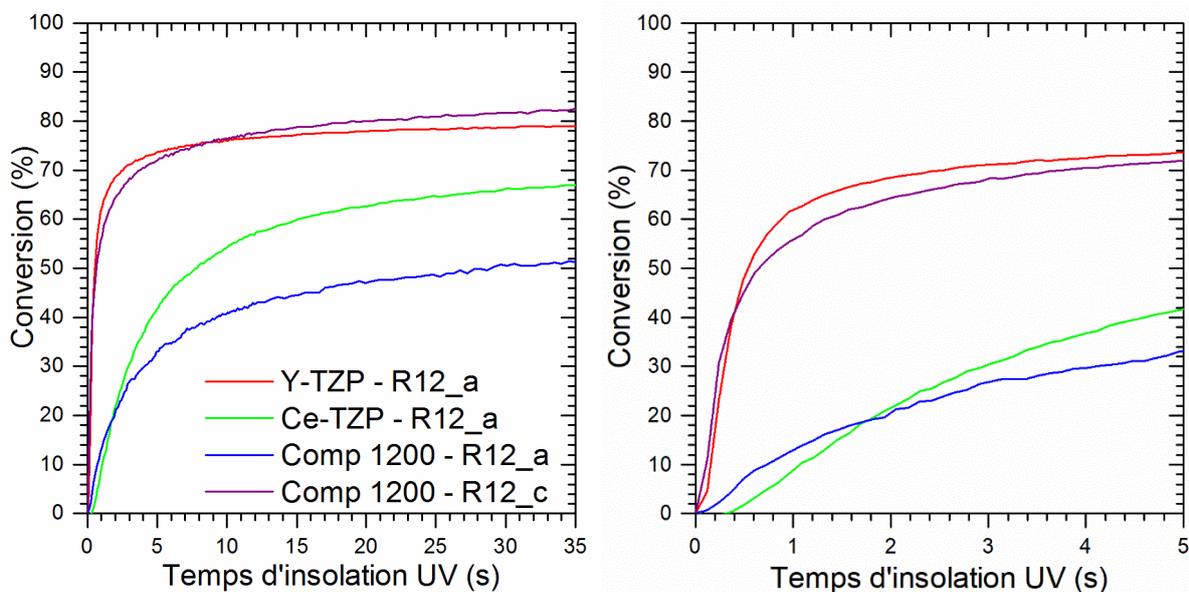


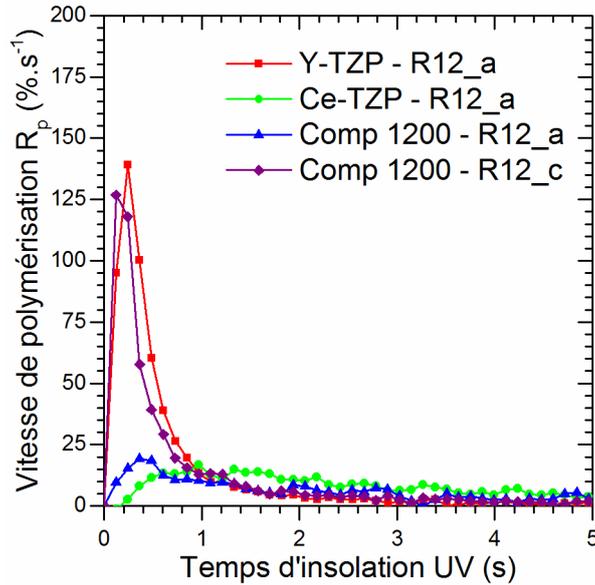
Figure III.20. Évolution de la conversion de l'acrylate en fonction du temps d'insolation UV et de la nature de la charge pour une épaisseur de couche de 6  $\mu\text{m}$  et une DSP de 110  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pour la gamme 0-35 s à gauche et un zoom sur la gamme 0-5 s à droite, pour la bande centrée à 1410  $\text{cm}^{-1}$

Une modification du système de photoinitiateurs, remplacement de A\_1 par un mélange de A\_2 et A\_3 (formulation nommée R12\_c), a conduit à l'augmentation des épaisseurs polymérisées jusqu'à 80 $\mu\text{m}$  (Figure III.19) et l'obtention de taux de conversion de 70% à 80% (Figure III.20). L'ajout de charge a augmenté la viscosité du système R12\_c et donc eu un impact bénéfique sur la diminution du taux d'oxygène. Cette propriété peut vraisemblablement avoir amélioré l'efficacité de l'action de photoblanchiment du photoinitiateur A\_3 en comparaison à la résine seule et permis l'action de réticulation en profondeur du photoinitiateur A\_2.

Ces résultats en termes d'épaisseur et de taux de conversion sont similaires aux données obtenues pour la formulation R12\_a chargée en poudre Y-TZP.

Cependant les carrés insolés avec un temps inférieur à 0,7 seconde, n'ont pas pu être mesurés pour la formulation Comp 1200 – R12\_c, car ils étaient trop fragiles et cassants. La fragilité de ces films peut être liée à la taille des particules de la poudre Comp 1200 plus élevée que celle de la poudre Y-TZP (aspect de la formulation Comp 1200 nettement plus granuleux, aux yeux de l'expérimentateur).

La Figure III.21 permet de confirmer les observations précédentes concernant les poudres Ce-TZP et Comp1200 mélangées dans la formulation R12\_a en montrant des vitesses de polymérisation bien plus faibles que pour Y-TZP dans la même formulation ou que Comp 1200 avec la formulation R12\_c.



*Figure III.21. Vitesse de polymérisation des résines chargées en fonction du temps d'insolation UV et de la nature de la charge pour une épaisseur de couche de 6  $\mu\text{m}$  et une DSP de 110  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pour la gamme 0-5 s, pour la bande centrée à 1410  $\text{cm}^{-1}$*

L'ensemble de cette étude a porté sur les formulations R12\_a chargée avec les différentes poudres et R12\_c chargée avec la poudre Comp 1200. Les différents résultats de conversion et de vitesse de polymérisation en fonction du taux de charge et de la nature de la charge sont résumés dans le Tableau III.7. Ce tableau permet de compléter l'étude et met en évidence une stabilité du taux de conversion de l'ordre de 80% pour la formulation contenant le couplage des photoinitiateurs A\_3 et A\_4 (Comp 1200 – R12\_c). En revanche les formulations R12\_a contenant le photoinitiateur A\_1 présentent une augmentation du taux de conversion avec l'augmentation du taux de chargement, quelle que soit la poudre utilisée (Y-TZP, Ce-TZP et Comp 1200). Ce photoinitiateur semble donc plus sensible au taux de chargement, autrement dit à la viscosité, notamment avec les charges Ce-TZP et Comp 1200 (Annexe C) présentant une absorption plus importante. Le caractère réfléchissant de la poudre Y-TZP semble permettre la compensation de la sensibilité plus faible au rayonnement UV du photoinitiateur A\_1.

Tableau III.7. Résumé des résultats obtenus par spectroscopie IRTF-TR pour les résines chargées à différents taux et pour la bande située à 1410 cm<sup>-1</sup>

		Taux de charge	35 % vol	40 % vol	45 % vol	50 % vol
Y-TZP R12_a	Conv <sub>finale</sub> (%)		76,1	77,3	79,0	81,9
	R <sub>p,max</sub> (%.s <sup>-1</sup> )		119,1	125,0	139,2	147,4
	Temps R <sub>p,max</sub> (s)		0,242	0,242	0,242	0,242
	Conversion R <sub>p,max</sub> (%)		18,4	20,6	23,1	24,9
	Épaisseur polymérisée estimée au R <sub>p,max</sub> (µm)		-	61,16	61,2	57,1
	Viscosité à 150s <sup>-1</sup> (Pa.s)		-	8	10	-
Ce-TZP R12_a	Conv <sub>finale</sub> (%)		49,4	61,1	67,2	-
	R <sub>p,max</sub> (%.s <sup>-1</sup> )		14,8 – 14,6	17,6	16,9	-
	Temps R <sub>p,max</sub> (s)		0,606 – 1,453	0,849	0,969	-
	Conversion R <sub>p,max</sub> (%)		4,1 – 15,0	8,2	8,3	-
Comp 1200 R12_a	Conv <sub>finale</sub> (%)		28,0	41,5	51,3	-
	R <sub>p,max</sub> (%.s <sup>-1</sup> )		17,7	16,4	19,4	-
	Temps R <sub>p,max</sub> (s)		0,363	0,485	0,363	-
	Conversion R <sub>p,max</sub> (%)		3,2	4,3	4,3	-
Comp 1200 R12_c	Conv <sub>finale</sub> (%)		82,5	83,8	82,4	-
	R <sub>p,max</sub> (%.s <sup>-1</sup> )		179,4	108,0	126,8	-
	Temps R <sub>p,max</sub> (s)		0,121	0,121	0,121	-
	Conversion R <sub>p,max</sub> (%)		18,0	9,4	11,0	-

### (3) Conclusion

Le couplage des résultats obtenus par mesure des épaisseurs polymérisées en fonction du temps d'insolation et par spectroscopie IRTF-TR permet d'expliquer les épaisseurs de polymérisation faibles sous insolation UV et la fragilité des couches observée pour les formulations Ce-TZP et Comp 1200 – R12\_a. Ces deux méthodes de caractérisation sont indissociables car elles permettent d'allier les objectifs de construction par stéréolithographie avec les mesures d'épaisseur et de compréhension avec la spectroscopie.

Ces résultats mettent également en évidence que les propriétés optiques de la poudre (partie inorganique de la formulation) gouvernent les épaisseurs polymérisées et les taux de conversion de l'acrylate. Ainsi la connaissance, en avance de phase, des propriétés optiques des poudres, candidates à être mises en forme par stéréolithographie, est une première indication capitale quant à la nécessité d'adapter la composition d'une formulation.

Ils font également ressortir qu'il n'est pas possible de prédire le comportement d'une résine chargée à partir des résultats obtenus pour une résine non chargée.

Cette étude a permis l'obtention de la formulation R12\_a chargée en Y-TZP qui apparait compatible avec les spécificités requises pour avoir la capacité de fabriquer des pièces. La réactivité, tant au niveau des épaisseurs polymérisées qu'au niveau du taux de conversion de l'acrylate, pour la formulation R12\_a chargée avec la poudre Comp1200 ne semble pas, quant à elle, suffisante pour la réalisation de pièces par stéréolithographie.

La modification du système de photoinitiateurs a permis le développement d'une formulation R12\_c chargée en Comp1200 qui apparait, cette fois, compatible avec la fabrication de pièces par stéréolithographie.

#### ***III.3.ii.d. Influence de la modification de la poudre composite Comp 1200***

Cette étude a été réalisée dans le but d'étudier, d'une part, l'impact de la granulométrie sur la réactivité en améliorant l'aspect granuleux précédemment observé sur la formulation R12\_c avec la poudre Comp 1200 et d'autre part, l'influence de l'ajout d'un additif optique pouvant permettre l'obtention de couches polymérisées avec une bonne tenue mécanique pour des temps d'insolation inférieurs à 0,7 seconde.

Afin de connaître l'influence de la taille des particules sur les épaisseurs polymérisées et les taux de conversion, la poudre a été broyée. Le broyage a été effectué avec un broyeur planétaire (Pulverisette 6, Fritsch), à 450 tr/min pendant 10 minutes (utilisation de billes et d'un bol de broyage en zircone TZ3Y, billes de diamètre 20 mm, volume de jarre de 500 ml, rapport pondéral billes/poudre égal à 2,3) dans l'éthanol, puis la poudre est séchée à température ambiante sous sorbonne pendant une nuit.

En ce qui concerne l'obtention de couches pour des temps d'insolation inférieurs à 0,7 seconde, un additif optique (AO) a été ajouté à la poudre Comp 1200 brute de synthèse. Cet AO est un matériau polymère de type cire qui a pour but de diffuser le rayonnement UV dans la profondeur de couche. Il a pour avantage de se décomposer en température, contrairement à la silice (SiO<sub>2</sub>) pouvant également être utilisée pour la diffusion du rayonnement dans les formulations pour la stéréolithographie. L'ajout de l'AO se fait par dissolution dans le xylène à 120°C, dans un montage à reflux, puis la poudre Comp 1200 est ajoutée. Le mélange est agité pendant environ une heure, puis refroidi et filtré sous vide, afin d'extraire le xylène de la poudre Comp 1200 modifiée. L'AO est ajouté à hauteur de 5 % pds par rapport à la masse de poudre Comp 1200.

La poudre modifiée, ainsi obtenue après séchage en étuve est diluée par mélange en phase solide avec de la poudre non modifiée pour atteindre des taux en AO de 0,5 et 1 % pds.

Afin de vérifier la présence de l'additif optique (AO) dans la poudre Comp 1200, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée. La caractérisation a été effectuée avec un équipement Netzsch STA 449 *F1 Jupiter*. La poudre est déposée dans un creuset en alumine et pesée à l'aide d'une balance de précision (précision de  $10^{-4}$  g). Les analyses sont effectuées sous air, afin de reproduire l'atmosphère utilisée pour le déliantage. En effet, lors de cette étape du traitement thermique, l'additif optique va se décomposer. La vitesse de montée en température a été fixée à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à une température de  $600^{\circ}\text{C}$ , maintenue pendant 10 minutes. La perte de masse ainsi mesurée correspond à la quantité d'AO présent dans la poudre Comp 1200.

La Figure III.22 présente l'évolution de la perte de masse de la poudre Comp 1200 modifiée avec l'AO et de l'AO seul. Les courbes indiquent des pertes de masse de l'ordre de 100 et 5%, pour l'AO seul et la poudre Comp 1200 modifiée, respectivement.

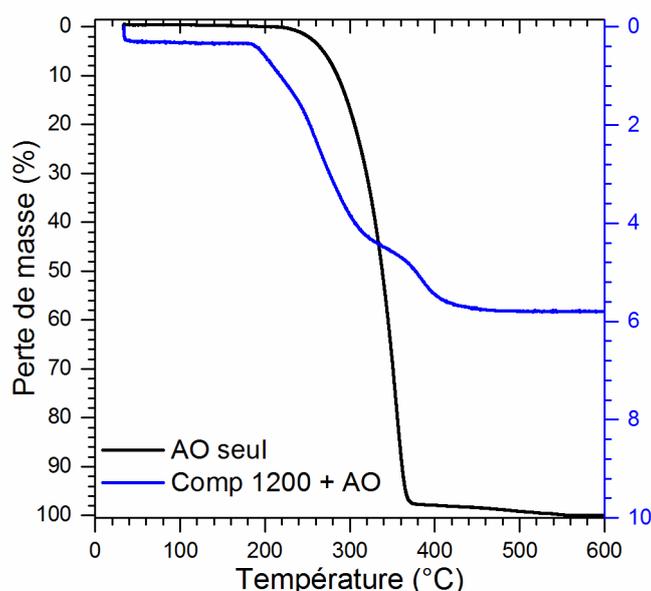


Figure III.22. Analyses ATG de l'additif optique et de la poudre Comp 1200 modifiée avec l'additif optique

Les trois formulations contenant les poudres modifiées (broyée ou 0,5 % pds d'AO ou 1 % pds d'AO) ont été élaborées avec la base R12\_c, présentant des résultats déjà intéressants pour la poudre Comp 1200 brute de synthèse.

Le broyage de la poudre Comp 1200 conduit à des épaisseurs polymérisées plus faibles avec une saturation à environ  $50\ \mu\text{m}$  dès 0,5 seconde d'insolation. En revanche, l'ajout de l'AO permet d'augmenter l'épaisseur polymérisée de façon considérable dès 0,7 seconde d'insolation, notamment pour un ajout de 1 % pds (Figure III.23).

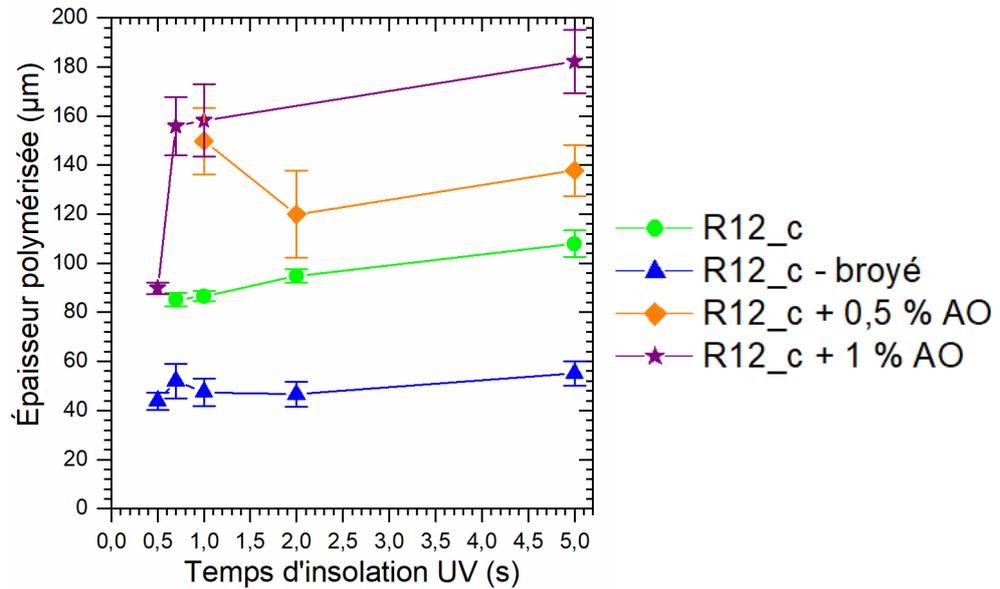


Figure III.23. Évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'insolation pour la poudre Comp 1200 modifiée ou non, DSP de la LED :  $112 \text{ mW.cm}^{-2}$

Les formulations contenant les poudres Comp 1200 modifiées ont également été suivies pour évaluer l'influence de ces modifications sur la conversion de l'acrylate sous insolation. L'ensemble des résultats obtenus sont résumés sur la Figure III.24.

La conversion de l'acrylate pour la résine chargée avec la poudre Comp 1200 modifiée avec l'additif optique est très proche de celle pour la résine contenant la poudre Comp 1200 brute de synthèse dans la gamme de temps allant de 0 à 5 secondes. Cependant, au-delà de 5 secondes, la poudre contenant 1 % pds d'additif optique présente une conversion sensiblement plus faible en comparaison de celles mesurées pour les formulations intégrant 0 et 0,5 % pds d'AO. En parallèle, la poudre broyée conduit à un accroissement du taux de conversion de l'ordre de 10%. Le broyage semble donc avoir un effet positif sur la conversion de l'acrylate.

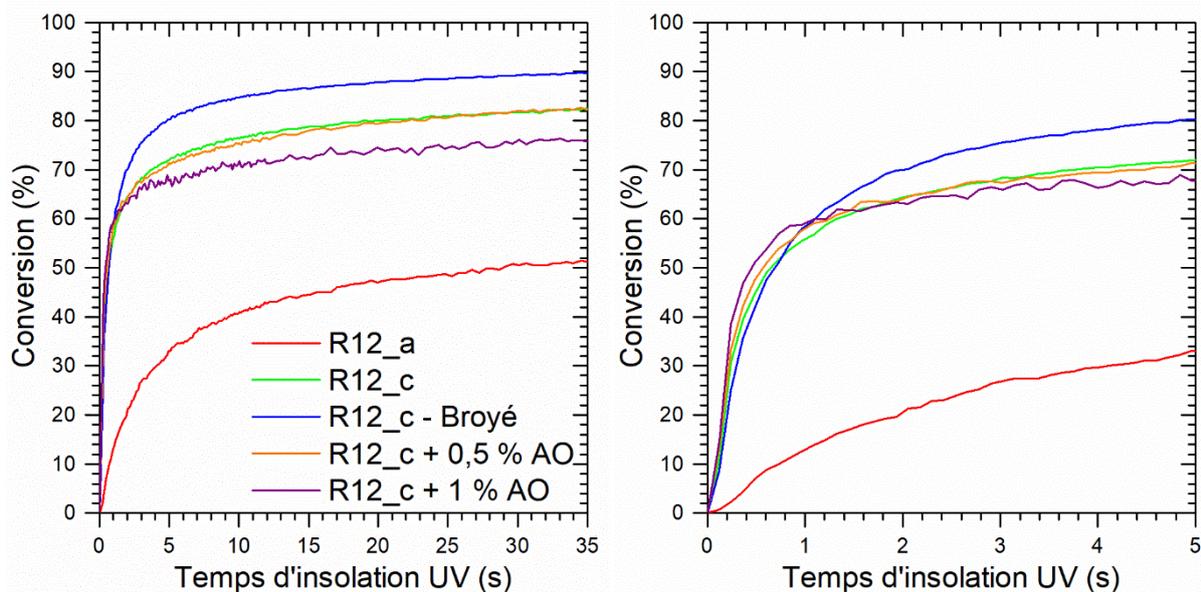


Figure III.24. Évolution de la conversion de l'acrylate en fonction du temps d'insolation UV et des formulations contenant la poudre Comp 1200 pour une épaisseur de couche de  $6 \mu\text{m}$  et une DSP de  $110 \text{ mW.cm}^{-2}$ , pour la gamme 0-35 s à gauche et un zoom sur la gamme 0-5 s à droite, pour la bande centrée à  $1410 \text{ cm}^{-1}$

L'évolution des vitesses de polymérisation de ces formulations, présentées Figure III.25, indique un très faible décalage du  $R_{p,\text{max}}$  pour la poudre broyée (0,24 seconde au lieu de 0,12 seconde). En ce qui concerne la poudre contenant l'additif optique, la vitesse maximale de polymérisation augmente avec l'augmentation du taux d'AO.

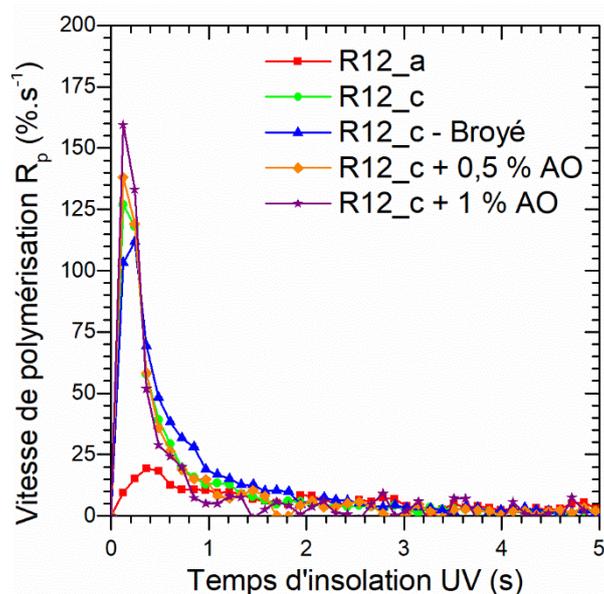


Figure III.25. Vitesse de polymérisation des résines chargées en poudre composite modifiée ou non en fonction du temps d'insolation UV pour une épaisseur de couche de  $6 \mu\text{m}$  et une DSP de  $110 \text{ mW.cm}^{-2}$ , pour la gamme 0-5 s, pour la bande centrée à  $1410 \text{ cm}^{-1}$

Le Tableau III.8 résume les résultats concernant les résines chargées en poudre composite modifiée ou non, en mettant en parallèle les conversions maximales de chaque formulation, ainsi que les vitesses de polymérisations maximales avec la conversion et le temps associés.

**Tableau III.8. Résumé des résultats obtenus par spectroscopie IRTF-TR pour les résines chargées avec la poudre composite modifiée ou non et pour la bande située à 1410 cm<sup>-1</sup>**

Composite	Brut de synthèse		Broyé	0,5 % pds AO	1 % pds AO
<b>Formulation</b>	R12_a	R12_c			
<b>Conv<sub>finale</sub> (%)</b>	51,3	82,4	89,8	82,7	76,3
<b>R<sub>p,max</sub> (%.s<sup>-1</sup>)</b>	19,4	126,8	111,9	138,0	159,4
<b>Temps R<sub>p,max</sub> (s)</b>	0,364	0,121	0,243	0,121	0,121
<b>Conversion R<sub>p,max</sub> (%)</b>	4,3	11,0	25,1	13,5	14,6

Ces résultats obtenus peuvent être comparés à ceux obtenus pour les formulations non chargées. En effet, la formulation présentant les épaisseurs polymérisées les plus grandes est également celle présentant le taux de conversion le plus faible.

Il semblerait que l'ajout de 0,5 % pds d'additif optique permette l'obtention d'épaisseur plus grande que sans AO, tout en gardant un taux de conversion similaire.

Le broyage de la poudre ne semble pas être adéquat pour l'amélioration des propriétés de la formulation car il conduit à des épaisseurs faibles et à un taux de conversion élevé. Il est à noter qu'un taux de conversion trop élevé peut nuire à la cohésion inter-couches lors de la fabrication par stéréolithographie (savoir-faire du laboratoire).

La formulation R12\_c (mélange des photoinitiateurs A\_3 et A\_4), chargée avec le composite brut de synthèse, semble donc être le meilleur choix pour la suite de l'étude et pour la réalisation de pièces par le procédé de stéréolithographie. En effet, les épaisseurs polymérisées et le taux de conversion sont similaires à ceux obtenus pour la formulation R12\_a chargée avec la poudre Y-TZP, ayant conduit à des résultats probants, qui seront présentés dans le Chapitre IV - , lors de la mise en forme.

### III.4. COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES RÉSINES CHARGÉES

Le comportement rhéologique des résines chargées est un paramètre important à maîtriser lors de la formulation. En effet, la viscosité permet de déterminer le taux optimal de dispersant nécessaire pour une poudre mise en suspension dans une résine. De plus, la viscosité et le comportement rhéologique sous contrainte de la formulation doivent être adaptés à l'équipement de stéréolithographie utilisé (machine Prodways V6000) dans le cadre de la thèse. Les recommandations concernant les aspects rhéologiques, pour cette machine, sont les suivantes :

- La résine chargée doit avoir une viscosité de l'ordre de 5 à 10 Pa.s pour la vitesse de cisaillement, aussi appelée taux de cisaillement, appliqué  $\dot{\gamma}$ . La valeur de  $\dot{\gamma}$  dépend de l'épaisseur de couche ( $e_c$ ) et de la vitesse de raclage ( $v_r$ ) et s'écrit selon l'équation (III.5).

$$\dot{\gamma} = \frac{v_r}{e_c} \quad (III.5)$$

Dans le cadre de l'étude, le taux de cisaillement maximal a été fixé à 150 s<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une épaisseur de couche de 100  $\mu$ m et une vitesse de raclage de 15 mm.s<sup>-1</sup>.

- La résine chargée doit avoir un comportement à minima rhéofluidifiant<sup>7</sup> (ou pseudo-plastique) et idéalement thixotrope<sup>8</sup>. Cette caractéristique est nécessaire afin d'éviter l'écoulement de la résine chargée lors du procédé. En effet, lorsqu'elle est soumise à un cisaillement, la résine chargée présente une viscosité plus faible, ce qui permet son étalement optimal. Par contre, lorsque la résine est laissée au repos après étalement, sa viscosité revient à sa valeur initiale ou proche de sa valeur initiale. Ainsi, la résine chargée non insolée reste sur le plateau de fabrication et peut servir de support aux pièces fabriquées.

Les caractérisations ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre MCR 300 de chez Anton Paar avec une géométrie Plan-Plan, équipée d'un plan fixe (appelé Peltier) et d'un plan mobile de 50 mm de diamètre. L'écart entre les deux plans, nommé entrefer, est fixé à 100  $\mu\text{m}$ . La température est maintenue à 25°C durant toute la durée des mesures, à l'aide d'une circulation d'eau au sein d'un bain thermostaté. Les deux paramètres mesurés sont la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la viscosité  $\eta$ . Les valeurs obtenues sont reportées en fonction du taux de cisaillement appliqué afin d'établir les rhéogrammes et les courbes d'écoulement.

La procédure utilisée est composée de quatre étapes, comme l'indique la Figure III.26. Pour commencer, un premier palier à 2  $\text{s}^{-1}$  est effectué durant 3 minutes afin de stabiliser le mouvement, puis la première rampe linéaire de montée en taux de cisaillement d'une durée d'environ 30 minutes est effectuée pour atteindre un taux de cisaillement de 150  $\text{s}^{-1}$ . Ce taux est maintenu constant pendant 3 minutes avec une série de 30 acquisitions. Ce palier permet de calculer des valeurs moyennes pour la viscosité et la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement moyen. Pour finir, une dernière rampe linéaire est réalisée, cette fois-ci en descente, pour revenir à un taux de cisaillement de 2  $\text{s}^{-1}$ , et donc caractériser le comportement rhéologique de type rhéofluidifiant ou thixotrope.

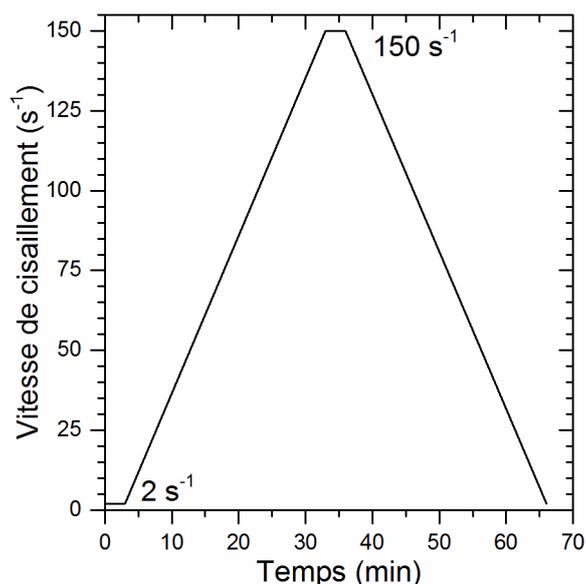


Figure III.26. Cycle appliqué aux mesures rhéologiques effectuées sur les formulations

<sup>7</sup> La viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente

<sup>8</sup> Comportement rhéofluidifiant avec retour à l'état initial après relâchement du cisaillement

### III.4.i. Optimisation du taux de dispersant

La viscosité la plus faible correspond au taux de dispersant optimal [95,139,140]. L'optimum de dispersion a été étudié par rhéologie sur des résines chargées contenant 45 % vol de poudre Y-TZP et Ce-TZP. Les deux poudres ont été dispersées avec le Disperbyk 111 à différents taux, puis la viscosité a été comparée pour un taux de cisaillement de  $150 \text{ s}^{-1}$ .

À titre informatif, en accord avec les propriétés optiques des dispersants, l'optimum de dispersion de la poudre Ce-TZP avec le Rhodafac RS-610-E a également été étudié. En effet, ce dispersant n'absorbe pas ou peu le rayonnement UV à 365 nm (Figure III.9). Cette étude a conduit à un optimum de dispersion de l'ordre de 1,5 % pds de Rhodafac RS-610-E, cependant le système ne présentait pas de réactivité sous insolation UV. D'autre part, le Darvan C-N n'a pas permis, quant à lui, une dispersion efficace de la charge dans la résine, tout comme le Synthron B03. Ces deux dispersants présentaient une absorbance importante du rayonnement UV. De plus, il s'agit de dispersants ayant un mode d'action électrostatique qui est principalement efficace dans des formulations aqueuses. Pour ces raisons, seule l'étude sur le Disperbyk 111 a été approfondie.

La Figure III.27 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de Disperbyk 111 ajouté et selon la poudre utilisée en tant que charge. Pour la poudre Y-TZP, cet optimum est de 1 % pds alors que pour Ce-TZP, l'optimum passe à 3 % pds. Cette différence s'explique par des valeurs de surface spécifique variables pour chacune des poudres. En effet, pour rappel, la surface spécifique d'Y-TZP est de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  alors qu'elle est de  $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour Ce-TZP. Ces taux optimaux de dispersant ont été conservés pour la suite des travaux.

Dans la littérature les taux de dispersant ajoutés sont généralement exprimés en pourcentage massique, mais lorsque des matériaux pulvérulents sont comparés il est préférable de parler de masse de dispersant par rapport à la surface développée par la poudre. L'expression du taux de dispersant ramené à la surface spécifique de la poudre donne des valeurs de 1,4 et 2,4  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$  pour Y-TZP et Ce-TZP, respectivement. Cette différence peut éventuellement s'expliquer d'une part par un vieillissement du dispersant au cours du temps. En effet, il a été constatée une évolution dans le temps (6 mois) après ouverture de la bouteille contenant le dispersant, engendrant une perte d'efficacité et d'autre part, par la différence de composition des poudres qui implique une différence des interactions entre le dispersant et la poudre.

Un ajout de la poudre Ce-TZP et du dispersant directement dans la résine, sans passage en bol de broyage, a conduit à un taux optimal de Disperbyk 111 plus faible, de l'ordre de 2 % pds, ce qui correspond à  $1,6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ . La différence d'optimum variant de 2 à 3 % pds, pour la poudre Ce-TZP, selon le mode d'incorporation peut être liée à l'étape de séchage qui peut induire une altération de l'efficacité du dispersant. De plus, il est connu que la re-dispersion d'une poudre séchée est plus difficile et qu'elle nécessite un apport énergétique conséquent.

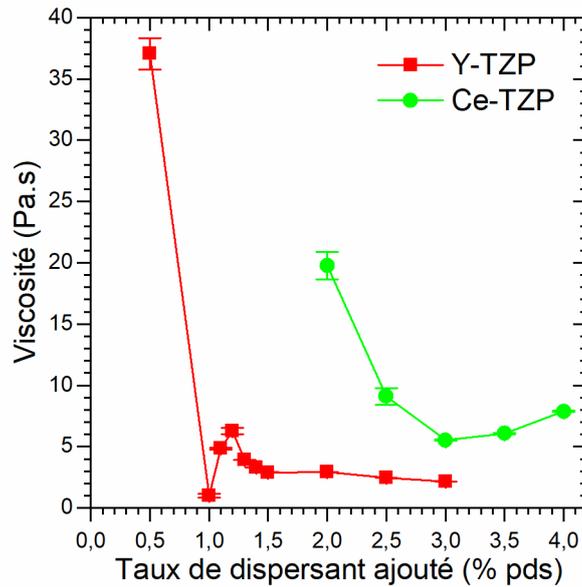


Figure III.27. Évolution de la viscosité en fonction du taux de dispersant (Disperbyk 111) ajouté pour les résines chargées en poudre Y-TZP ou Ce-TZP

#### III.4.ii. Évolution de la rhéologie

Le comportement rhéologique des formulations décrites précédemment a été caractérisé pour un taux de charge fixé à 45 % vol de poudre.

Une première partie de l'étude a été consacrée à vérifier la première recommandation machine en lien avec la valeur spécifique de viscosité (entre 5 et 10 Pa.s) mesurée sous un taux de cisaillement de  $150 \text{ s}^{-1}$ . La Figure III.28 montre le comportement rhéologique des formulations soumises à un taux de cisaillement croissant. Les comportements observés sont caractéristiques de formulations rhéofluidifiantes. Les trois résines chargées ont des valeurs de viscosité comprises dans la gamme 5-10 Pa.s pour un taux de cisaillement de  $150 \text{ s}^{-1}$ , ce qui est en adéquation avec la première spécification machine. Les résines chargées avec la poudre Ce-TZP et la poudre composite présentent des viscosités dans la gamme d'intérêt pour des taux de cisaillement plus faibles (environ 30 et  $45 \text{ s}^{-1}$  respectivement). Cela indique qu'il est envisageable de travailler avec des épaisseurs de couches plus fines et/ou de vitesses de raclage plus lentes pour ces deux formulations.

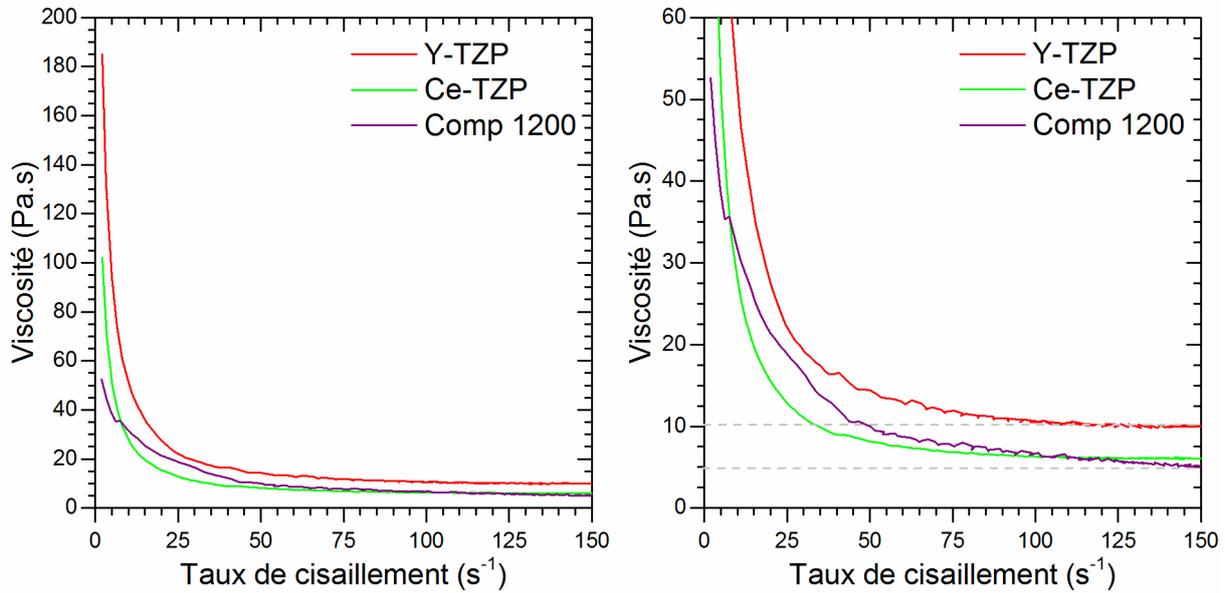


Figure III.28. Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement sur toute la gamme de viscosité (à gauche) et zoomée sur les faibles viscosités (à droite)

La Figure III.29 présente, quant à elle, à titre d'exemple, le comportement de la formulation R12\_a chargée en poudre Y-TZP sur l'ensemble du cycle de cisaillement (augmentation puis diminution du taux de cisaillement). Ce type d'essai permet de déterminer le comportement rhéofluidifiant ou thixotrope de la résine chargée. Un zoom effectué sur la gamme des faibles taux de cisaillement met en évidence un décalage des points entre les phases de montée et de descente et donc un comportement rhéofluidifiant de la résine chargée.

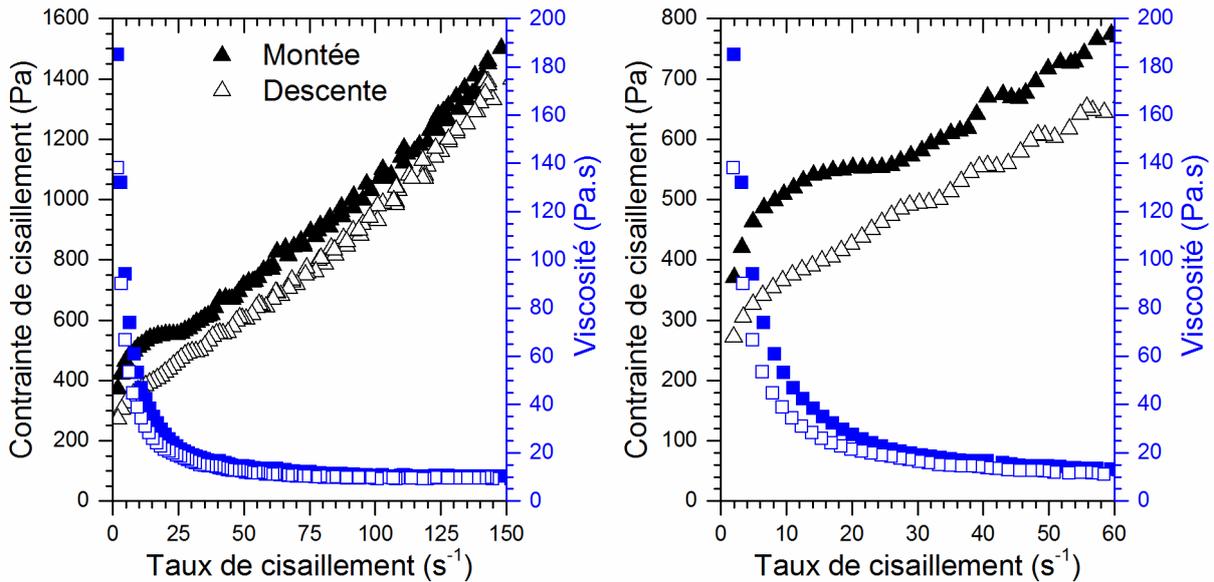


Figure III.29. Évolution de la contrainte de cisaillement (▲) et de la viscosité (■) en fonction du taux de cisaillement pour la formulation R12\_a chargée en poudre Y-TZP ayant subi un cycle de montée et de descente, sur toute la gamme (à gauche), zoomé sur les faibles taux de cisaillement (à droite)

Afin d'être plus réaliste concernant l'influence du taux de cisaillement appliquée lors du raclage dans la machine, le cycle de mesure a été modifié en effectuant une première rampe, avec augmentation du taux de cisaillement de 2 à 150 s<sup>-1</sup>, suivie d'un arrêt complet du cisaillement,

puis une seconde rampe identique est réalisée. Cette mesure est censée représenter un aller-retour du système de racle présent dans la machine.

La Figure III.30 montre les résultats obtenus. Là encore, le zoom réalisé sur les faibles taux de cisaillement fait apparaître un faible décalage entre les points de la première rampe et ceux de la seconde. La résine chargée ne peut donc pas être considérée comme étant scrupuleusement thixotrope car les points ne se superposent pas. Toutefois son comportement en est très proche, ce qui permet son utilisation dans la machine. En effet, le risque d'écoulement en dehors du plateau de fabrication, lors de la construction des pièces, est limité voire inexistant.

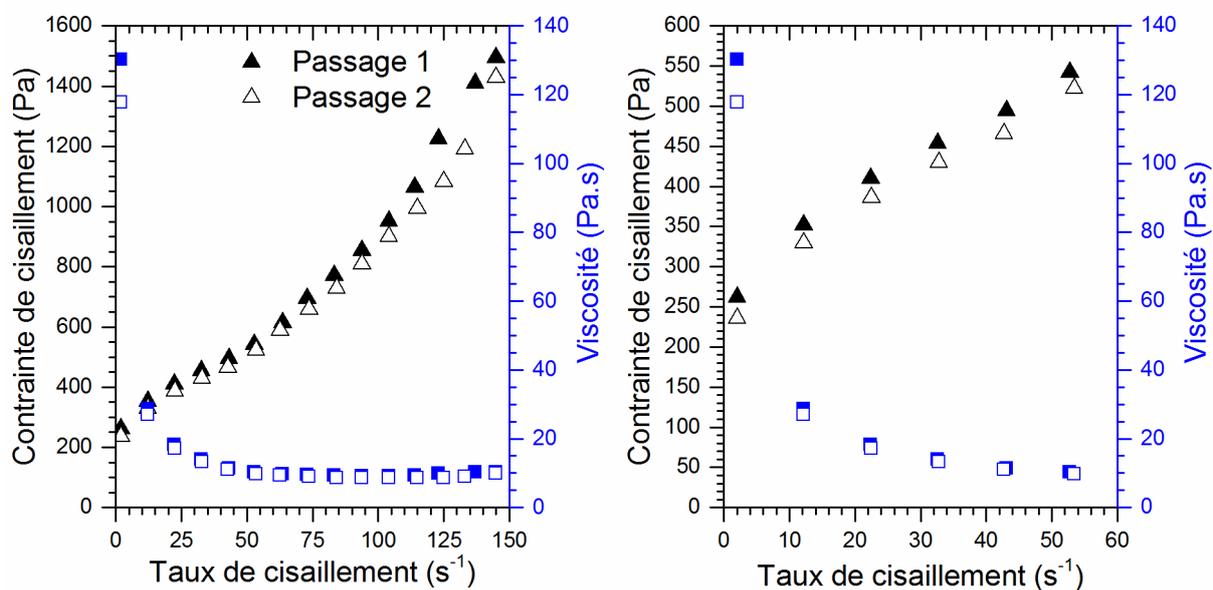


Figure III.30. Évolution de la contrainte de cisaillement (▲) et de la viscosité (■) en fonction du taux de cisaillement, pour la formulation R12\_a chargée en poudre Y-TZP ayant subi deux rampes de montée, sur toute la gamme (à gauche), zoomé sur les faibles taux de cisaillement (à droite)

### III.5. CONCLUSIONS

Ce chapitre présente l'étude des propriétés de la poudre composite Ce-TZP/alumine (surface spécifique, granulométrie et porosité) influençant son chargement dans une résine photosensible utilisée pour le procédé de stéréolithographie. L'augmentation de la température de calcination de la poudre composite a permis l'obtention d'une surface spécifique et d'une porosité comparable à ce qui est mesuré sur une poudre Y-TZP de référence. Il a donc été possible d'augmenter son taux de chargement jusqu'à 45 % vol.

La réactivité sous insolation UV a, ensuite, été caractérisée en étudiant la conversion de l'acrylate et les épaisseurs polymérisées obtenues en fonction du temps d'insolation. Ces mesures ont mis en évidence l'influence de la nature du photoinitiateur et de sa concentration dans le cas de la résine non chargée. Cependant, la connaissance de la réactivité des résines non chargées ne permet pas forcément de prédire la réactivité des résines chargées. En effet, dans un premier temps, les propriétés optiques de la poudre vont gouverner la réactivité, ce qui va nécessiter une adaptation du système. De plus, les différents ajouts, tels que les dispersants par exemple, vont induire une modification de la réactivité du système qu'il faudra aussi prendre en compte dans les formulations.

Pour finir, les formulations développées ont été étudiées d'un point de vue rhéologique afin d'optimiser la dispersion des poudres dans la résine et de vérifier l'adéquation du comportement

sous cisaillement avec les recommandations propres à la machine (viscosité comprise dans la gamme 5 – 10 Pa.s). Les résines chargées présentent au final un comportement quasi thixotrope. À ce stade, il est également à noter que le dispersant peut être ajouté directement dans la formulation.

Le Chapitre IV qui suit présente le procédé de stéréolithographie développé au laboratoire ainsi que quelques résultats préliminaires relatifs à la réalisation de pièces à partir des formulations {R12\_a + poudre Y-TZP} et {R12\_c + poudre Comp 1200} apparaissant comme étant les meilleures candidates pour la mise en forme.



# Chapitre IV - Procédé de stéréolithographie et pièces céramiques

Ce dernier chapitre vise à présenter le procédé de stéréolithographie et le traitement thermique (déliantage/frittage) permettant l'obtention de pièces céramiques à partir de résines chargées photoréticulables dont les formulations optimisées ont été détaillées au Chapitre III. Dans un premier temps, les différentes étapes de préparation nécessaires avant la fabrication des pièces sont présentées. Une deuxième partie se focalise sur la fabrication des pièces en mettant en évidence les paramètres inhérents au procédé qui doivent être optimisés en fonction de la formulation utilisée. Enfin, une dernière partie est consacrée à une caractérisation mécanique succincte des pièces obtenues après les étapes de stéréolithographie, déliantage et frittage.

## Table des matières

IV.1. Résines chargées et traitement thermique .....	127
IV.1.i. Mise à l'échelle des résines chargées .....	127
IV.1.ii. Réactivité des lots de résines chargées en terme d'épaisseur .....	128
IV.1.iii. Traitement thermique des pièces .....	129
IV.2. Mise au point du procédé de stéréolithographie .....	131
IV.2.i. Caractéristiques de la machine V6000 .....	131
IV.2.ii. Fichier STL en lien avec la machine .....	132
IV.2.iii. Réglage préalable à la fabrication .....	133
IV.2.iv. Paramètres de fabrication .....	135
IV.2.v. Influence de la position sur la plateforme .....	136
IV.3. Propriétés des pièces céramiques .....	138
IV.3.i. Aspect dimensionnel .....	138
IV.3.ii. Microstructure des pièces frittées et homogénéité .....	139
IV.3.ii.a. Microstructure des pièces frittées .....	139
IV.3.ii.b. Homogénéité de répartition de phases dans le composite .....	141
IV.3.iii. Propriétés mécaniques des pièces fabriquées par stéréolithographie .....	142
IV.3.iii.a. Protocoles de préparation et de caractérisations des échantillons .....	143
IV.3.iii.b. Corrélation défauts/propriétés mécaniques .....	144
IV.3.iii.c. Comparaison avec l'état de l'art .....	144
IV.4. Conclusions .....	144



## IV.1. RÉSINES CHARGÉES ET TRAITEMENT THERMIQUE

### IV.1.i. Mise à l'échelle des résines chargées

La réalisation de 1 L de résine chargée passe par plusieurs étapes, résumées Figure IV.1. Cette quantité est le strict minimum nécessaire pour la réalisation de pièces dans la machine.

La poudre est dispersée à l'aide du Disperbyk 111 à 1 et 3 % pds, respectivement pour Y-TZP et le composite Comp 1200 préalablement synthétisé. Cette étape est réalisée en bol de broyage planétaire (Pulverisette 6, Fritsch) à 250 tr/min pendant 30 minutes (utilisation de billes et d'un bol de broyage en zircon TZ3Y, billes de diamètre 20 mm, volume de jarre de 500 ml, rapport pondéral billes/poudre égal à 2.3). Il est à noter que la dispersion de la poudre s'effectue par lot de 250 grammes. Puis toutes les solutions sont versées dans un cristalliseur, placé sous sorbonne pendant une nuit. Après séchage, la poudre obtenue se présente sous la forme d'un cake. Il est donc nécessaire de le désagglomérer pour permettre ensuite son incorporation dans la résine.

En parallèle, la résine est préparée en mélangeant l'oligomère CN 509 et le monomère SR 238, et en ajoutant le photoinitiateur A\_1 pour les formulations qui seront chargées en poudre Y-TZP et A\_3 et A\_4 pour les formulations chargées en Ce-TZP/30 % vol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinée à 1200°C (Comp 1200). Le mélange est placé sous agitation douce sur rouleaux pour dissoudre le(s) photoinitiateur(s) dans la résine.

Une fois ces deux étapes accomplies, il est possible d'incorporer la poudre dans la résine en réalisant des lots de 100 mL. La résine chargée ainsi obtenue est passée à trois reprises au tricylindre puis conservée jusqu'à l'obtention du dernier lot. Enfin un ultime passage au tricylindre est réalisé pour homogénéiser l'ensemble de la préparation.

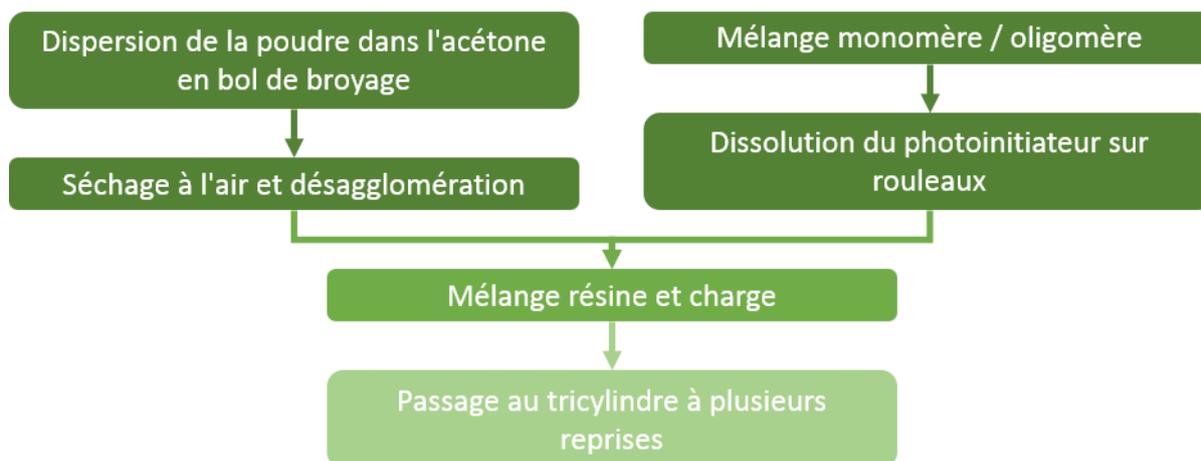


Figure IV.1. Résumé des étapes de préparation de la résine chargée

Le Tableau IV.1 résume les quantités massiques pour 1 L de formulation ainsi que les proportions volumiques de chaque constituant en fonction de la charge ajoutée dans la résine.

**Tableau IV.1. Composition des résines chargées développées au cours de la thèse, en masse et en % volumique par rapport au volume total**

	Résine R12_a chargée Y-TZP			Résine R12_c chargée Comp 1200		
	Nom	Quantité massique (g)	Proportion volumique (%)	Nom	Quantité massique (g)	Proportion volumique (%)
Poudre céramique	Y-TZP	2700	45	Composite	2520	45
Résine	CN 509	484	44	CN 509	484	44
	SR 238	112	11	SR 238	112	11
Photoinitiateurs	A_1	4,2	0,3	A_3	14,9	1,3
				A_4	14,9	1,3
Dispersant	Disperbyk 111	27	2,2	Disperbyk 111	75,6	6,5

Le Tableau IV.2 regroupe, quant à lui, les durées inhérentes à chaque étape de formulation. La dissolution du photoinitiateur est nettement plus rapide dans le cas de la formulation Y-TZP en comparaison de la formulation Comp 1200. Cette différence de temps est liée à la nature et au taux de photoinitiateur, qui varient entre ces deux formulations.

**Tableau IV.2. Étapes et durées nécessaires pour la fabrication des formulations contenant les poudres Y-TZP et Comp 1200 à l'échelle du laboratoire**

	Résine R12_a chargée Y-TZP	Résine R12_c chargée Comp 1200
Synthèse de la poudre		1 mois
Dispersion en bol de broyage	1 jour	1 jour
Séchage	1 nuit	1 nuit
Mélange monomère et oligomère + Dissolution du photoinitiateur	1h	4h
Mélange poudre et résine + tricylindre	1 jour	1 jour

#### IV.1.ii. Réactivité des lots de résines chargées en terme d'épaisseur

Dans un premier temps, la formulation R12\_a chargée avec Y-TZP a été caractérisée en termes d'épaisseurs polymérisées en fonction du temps sous exposition UV. Cette caractérisation permet de vérifier les résultats précédemment obtenus (paragraphe III.3.ii.c) sur des lots de petit volume (10 mL).

L'épaisseur de polymérisation est mesurée en fonction du temps d'insolation comme décrit précédemment dans le paragraphe III.3.ii.a. La mesure est réalisée sur le premier lot de 100 mL et sur le lot final de 1000 mL et comparée à celle réalisée sur la formulation produite en petite quantité (10 mL), quantité utilisée pour les caractérisations dans le Chapitre III. En ce qui concerne le lot de 100 mL et le lot de 1000 mL (regroupant les dix lots de 100 mL), la Figure IV.2 montre qu'il n'y a pas d'écart notable au niveau des épaisseurs polymérisées. À contrario, les différences d'épaisseurs polymérisées entre la formulation produite en petite quantité (10 mL) et les plus grands lots (100 et 1000 mL) sont importantes, notamment pour les temps d'insolation longs. Deux hypothèses ont été émises pour expliquer ces différences. D'une part le lot de 10 mL n'est passé qu'une seule fois au tricylindre, contrairement aux lots de 100 et 1000 mL qui ont subis à plusieurs reprises (3 à 5 fois) ce traitement. Les passages répétés au tricylindre induisent un échauffement notable de la formulation, ce qui peut activer le

photoinitiateur. D'autre part, le lot de 10 mL est probablement plus exposé à l'oxygène que les lots de 100 et 1000 mL, ce qui entraîne une inhibition de la réaction de photopolymérisation.

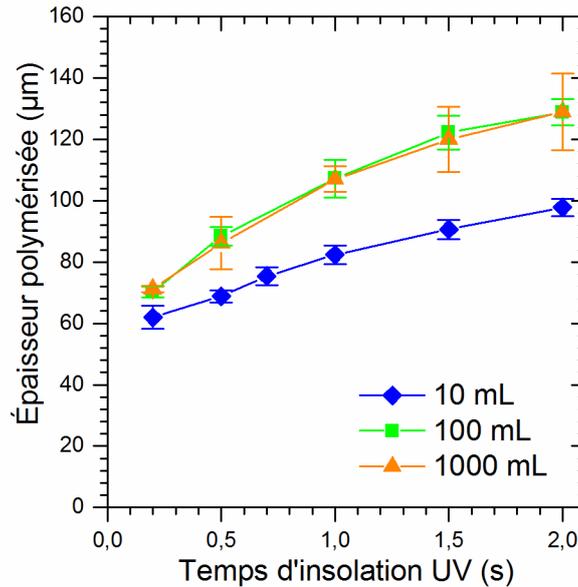


Figure IV.2. Évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'insolation et en fonction de la quantité préparée de résine R12\_a chargée en Y-TZP, DSP de la LED : 112 mW.cm<sup>-2</sup>

#### IV.1.iii. Traitement thermique des pièces

Pour obtenir des pièces céramiques après fabrication par stéréolithographie, il est nécessaire de nettoyer la pièce obtenue afin d'éliminer la résine non insolée puis de fritter la pièce. L'élimination des résines par traitement thermique peut générer de fortes contraintes dans la pièce car la décomposition des résines produit des gaz. Si les dégagements sont trop rapides les pièces cassent ou fissurent, il est donc nécessaire de réaliser une étude du déliantage pour déterminer les cycles thermiques qui pourront limiter les contraintes dans la pièce, préalablement au frittage.

La décomposition thermique des résines chargées réticulées (après 1 s d'insolation) a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG, équipement Netzsch STA 449 F1 Jupiter). Un premier cycle continu a été réalisé sous air, allant de la température ambiante jusqu'à 1000°C, avec une vitesse de montée en température fixée à 1°C/min. Pour la résine réticulée seule, ce premier cycle fait apparaître trois domaines de décomposition qui sont mis en évidence par le calcul des dérivées de la perte de masse en fonction du temps (Figure IV.3). Un premier pic apparaît aux alentours de 300°C, suivi par un pic plus important se démarquant vers 360°C. Enfin un dernier pic se manifeste à partir d'une température de l'ordre de 460°C. C'est pourquoi, un second cycle en palier a été défini, avec des paliers d'une heure à 360, 460 et 600°C, pour une vitesse de montée en température toujours fixée à 1°C/min jusqu'à 1000°C. Ce cycle a pour but d'étaler la plage de déliantage des résines afin de limiter les fissures.

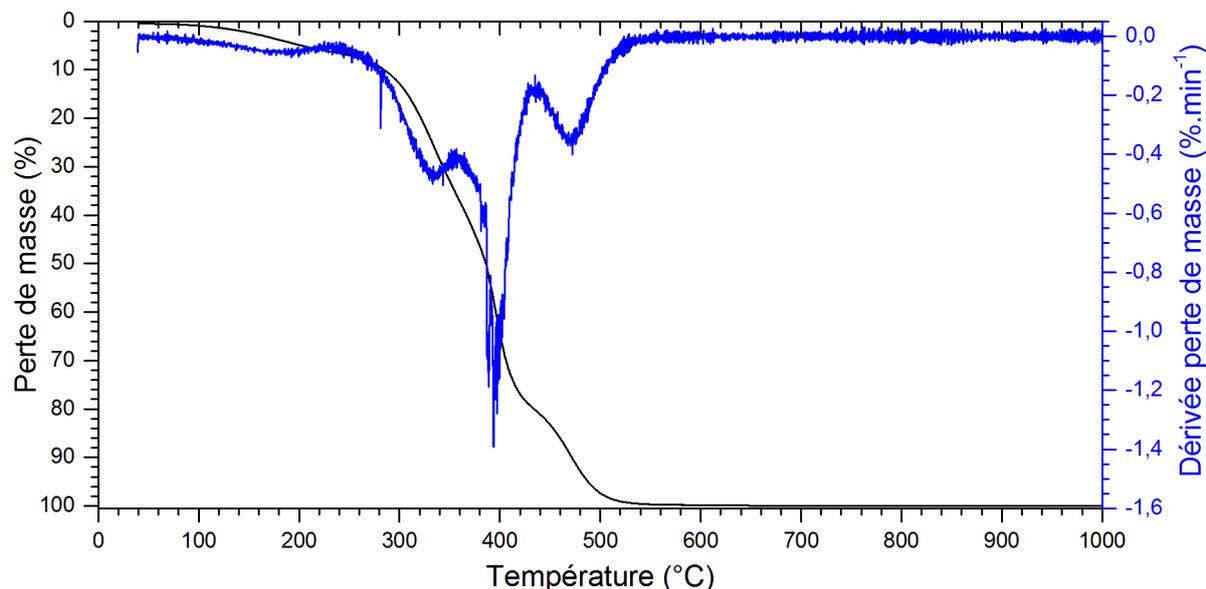


Figure IV.3. Analyse ATG sous air de la résine réticulée présentant la perte de masse (courbe noire) et la dérivée de la perte de masse (courbe bleue) en fonction de la température

En ce qui concerne la résine chargée et réticulée, la charge en poudre composite étant fixée à 45 % vol, le pourcentage massique d'éléments organiques (résine, photoinitiateur et dispersant) est de l'ordre de 25,3%. La Figure IV.4 met en évidence une perte de masse similaire de l'ordre de 25,3% pour les deux cycles de déliantage, avec un décalage de 20°C en température. En effet pour le cycle continu la décomposition organique est totale pour une température de 440°C, contre 460°C pour le cycle en palier.

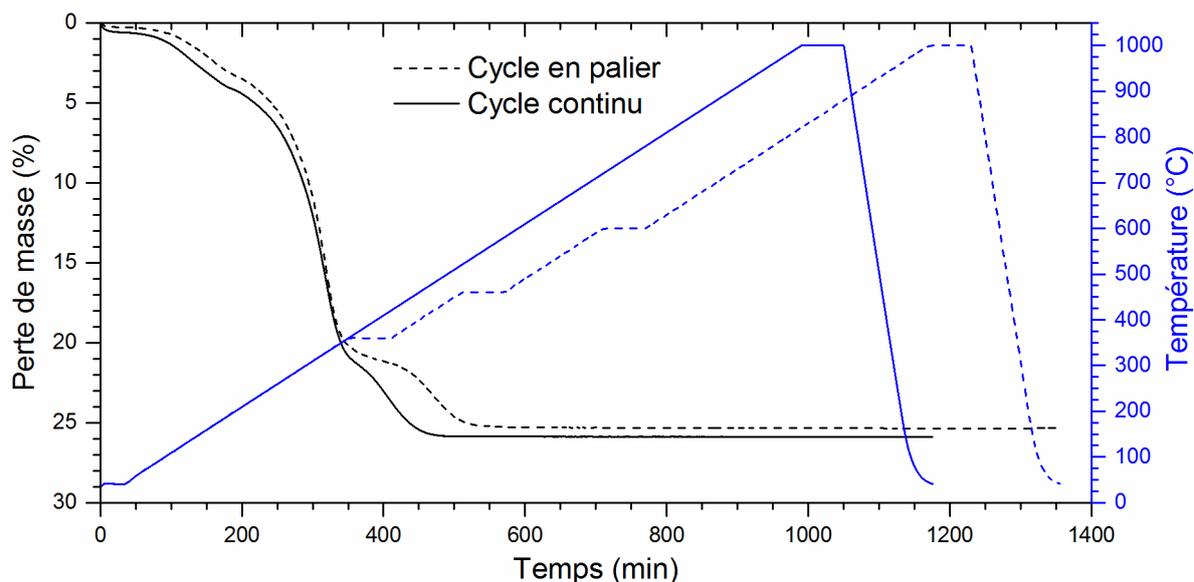


Figure IV.4. Analyse ATG sous air de la résine chargée à 45 % vol en poudre composite et réticulée (courbes noires) selon le cycle de déliantage appliqué (courbes bleues)

Cette étude permet donc de vérifier la décomposition totale de la résine, qu'elle soit chargée ou non en particules céramiques. L'utilisation d'un cycle en palier conduit à un déliantage plus lent avec un décalage vers les hautes températures de l'ordre de 20°C.

Il est à noter qu'un palier supplémentaire à plus basse température (entre 150 et 200°C), ainsi qu'une rampe de montée en température plus faible (de l'ordre de 0,5°C/min) pourrait permettre

un déliantage plus lent et donc limiter d'autant plus l'apparition éventuelle de fissures dans les pièces frittées.

Au final, et conformément aux résultats du Chapitre II, les pièces Y-TZP et Comp 1200 construites par stéréolithographie ont été frittées sous air, à 1500°C pendant 2h et 1h, respectivement, avec une rampe de montée en température fixée à 5°C/min.

## IV.2. MISE AU POINT DU PROCÉDÉ DE STÉRÉOLITHOGRAPHIE

Après préparation de la résine chargée et vérification de sa capacité à réticuler avec des épaisseurs suffisantes pour pouvoir construire, il est possible de passer au procédé de mise en forme par stéréolithographie.

### IV.2.i. Caractéristiques de la machine V6000

Les formulations {Y-TZP + R12\_a} et {Comp 1200 + R12\_c} développées et caractérisées au chapitre précédent ont été utilisées pour la réalisation de pièces à l'aide de l'un des équipements présents au sein du laboratoire sur la plateforme Poudrinov 2.0 du LITEN depuis le début de l'année 2015. La Figure IV.5 présente une vue extérieure de la machine V6000 de Prodways qui a été utilisée pour la première fois, avec des formulations céramiques, lors de ces travaux de thèse.



Figure IV.5. Vue extérieure de la machine V6000 de Prodways

Une vue détaillée de la machine V6000 de Prodways (Figure IV.6) montre qu'elle est équipée d'un piston (cylindre jaune) qui permet de distribuer la quantité de résine chargée nécessaire pour la réalisation de deux couches. Celles-ci sont déposées avec une épaisseur définie par l'intermédiaire d'un système de racle de type « doctor blade » (encadré vert). La tête (encadré bleu) contenant la LED UV et le système DLP (pour *Digital Light Processing*) se déplace au-dessus du plateau de fabrication (encadré rouge). Celle-ci utilise un projecteur qui envoie une lumière dans la longueur d'onde caractéristique des UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) sur un miroir global. Ce miroir global est composé de petits miroirs individuels correspondant à un pixel qui peuvent s'incliner. Lorsque l'un d'eux s'incline, la lumière qu'il reçoit du projecteur est renvoyée vers la couche de résine photoréticulable qui durcit sous l'impact du rayonnement électromagnétique. Une insolation correspondante à la géométrie de la pièce à fabriquer est effectuée après chaque aller et chaque retour du système de racle. Le plateau de fabrication est descendu de l'épaisseur de couche souhaitée entre chaque insolation. Ce système, notamment le piston d'alimentation, implique l'utilisation d'une quantité minimale d'un litre (1000 mL) de produit formulé à mettre en forme.

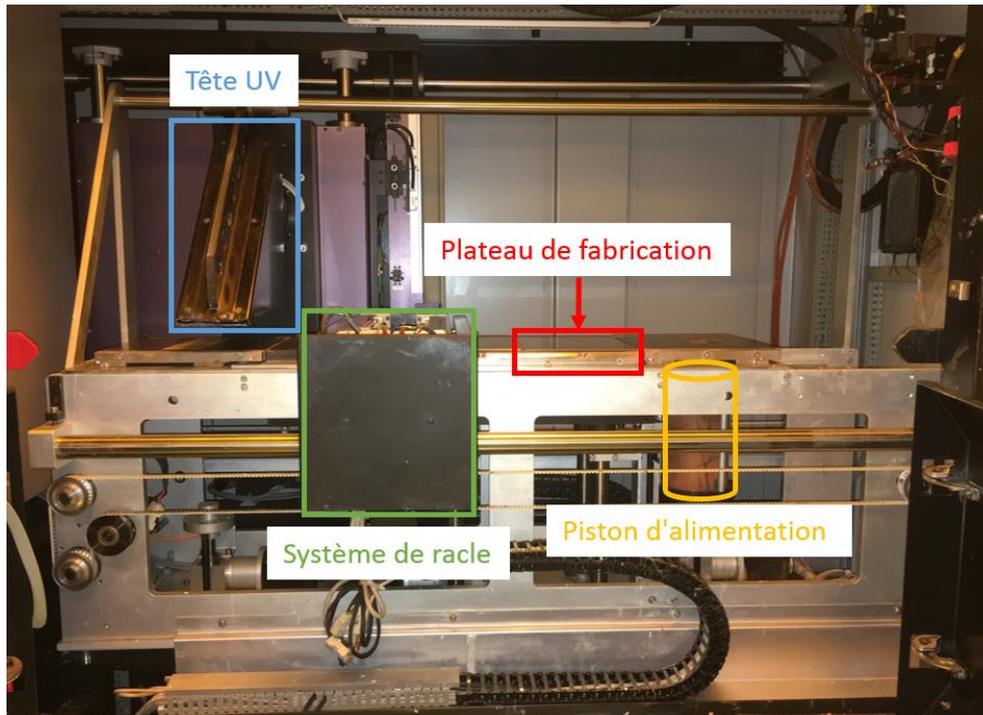


Figure IV.6. Photographie de la machine de stéréolithographie V6000 de chez Prodways avec la représentation des parties principale

La création de supports n'est pas utile avec cette technologie sauf dans le cas de pièces avec des zones en porte-à-faux.

Cet équipement peut imprimer une couche complète en orientant plusieurs petits miroirs. La résolution native de l'imprimante est de  $32\ \mu\text{m}$ , avec des temps de mise en forme plus rapides (inférieur à la seconde pour chaque couche) qu'avec l'utilisation d'un laser. Cette imprimante, dans la configuration présente au CEA, permet la fabrication de pièces d'une dimension maximale de  $120 \times 150\ \text{mm}$  sur  $10\ \text{mm}$  d'épaisseur. Même s'il est noté dans les caractéristiques de Prodways que des pièces peuvent être construites avec des épaisseurs pouvant aller jusqu'à  $150\ \text{mm}$  d'épaisseur, la machine dans sa configuration actuelle n'est pas conçue pour, d'où la limitation à  $10\ \text{mm}$  d'épaisseur. À titre informatif, il existe aussi des plateaux permettant des fabrications sur une longueur de  $500\ \text{mm}$ .

#### IV.2.ii. Fichier STL en lien avec la machine

Le logiciel Magics 18.02 est utilisé pour créer les fichiers STL nécessaires à la fabrication par couche sur la machine d'impression 3D. Sur la Figure IV.7, une pièce de couleur grise (barrettes de flexion) à réaliser par impression 3D est placée sur un quadrillage rouge. Celui-ci matérialise la plateforme de construction de la machine divisée en 8 zones appelées tuiles de dimension  $30\ \text{mm}$  par  $60\ \text{mm}$ . Il est à noter que les pièces à fabriquer peuvent être placées sur une tuile ou sur plusieurs tuiles selon leur forme et leur taille.

À titre informatif, dans le cas de pièces fabriquées sur une tuile, la source UV projette l'image des objets pour un temps d'exposition donné. Dans le cas de pièces fabriquées sur plusieurs tuiles, la tête contenant la source UV doit se déplacer d'une tuile à l'autre. En conséquence, le temps d'exposition pour les pièces sur plusieurs tuiles est égal au temps d'exposition nécessaire pour insoler une tuile multipliée par le nombre de tuiles utilisées.

Une fois, la pièce au format STL conçue, elle est transférée au logiciel machine qui va diviser l'objet en couche en fonction de l'épaisseur de couches souhaitée.

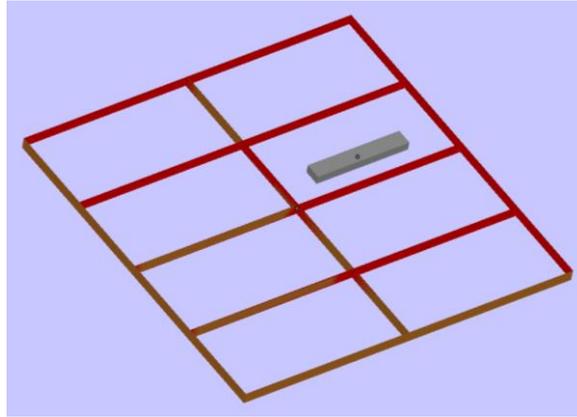


Figure IV.7. Vue schématique de la pièce "barrette de flexion" dans la grille représentant les huit tuiles de la plateforme de fabrication (en rouge)

#### IV.2.iii. Réglage préalable à la fabrication

Avant de commencer une fabrication, il est nécessaire de régler différents points sur la machine. Tout d'abord, il faut vérifier la planéité de la plateforme de fabrication, afin de s'assurer du parallélisme entre celle-ci et les racles. Sans ce réglage, l'épaisseur de couche raclée peut varier sur la largeur de la plateforme et donc conduire à une insolation trop ou pas assez importante pour la polymérisation.

Après cela, il est possible d'ajuster manuellement la hauteur des racles par rapport à la plateforme, en fonction de l'épaisseur de couche souhaitée pour la fabrication. Cet ajustement se fait en deux étapes : i) la première s'effectue par l'intermédiaire de réglets d'épaisseur connue, ii) une seconde étape d'affinement est réalisée en appliquant la résine chargée, avec le système de racle, sur la plateforme. Cet ultime ajustement visuel permet de s'assurer de l'homogénéité de raclage sur l'ensemble du plateau de construction et donc éviter/limiter les différences d'épaisseurs de couche et par conséquent des sur ou sous-polymérisation sur les premières couches.

La mise en forme par stéréolithographie fait intervenir plusieurs paramètres inhérents aux propriétés de la résine chargée :

- Le temps d'exposition sous insolation UV par couche. Ce temps est calculé à partir des paramètres à indiquer dans la machine qui sont la densité d'énergie critique  $E_c$  et la profondeur de pénétration  $D_p$ , reliées à l'épaisseur polymérisée caractérisées au chapitre précédent selon l'équation (I.17),
- L'épaisseur de couche  $e_c$ ,
- Le paramètre de diffusion  $L_s$  qui gouverne la résolution spatiale des pièces fabriquées par stéréolithographie,
- L'overcure  $O_c$  qui permet d'appliquer un temps d'insolation légèrement supérieur au temps nécessaire pour une couche afin de lier les couches entre elles
- L'extra overcure pouvant notamment être appliqué en début de fabrication, permettant ainsi une accroche spécifique de la pièce sur le plateau de fabrication.

Tous ces paramètres sont interdépendants et ils déterminent le temps d'insolation optimal par couche. Pour rappel, lorsque la pièce présente une surface plane, il n'est pas nécessaire d'utiliser des supports. Cependant, il est important de s'assurer d'une accroche suffisante des premières

couches et de la pièce au niveau du plateau de fabrication, sans que cette accroche soit trop importante pour pouvoir récupérer la pièce après construction sans l'endommager. Ainsi, il peut être nécessaire d'appliquer un temps d'insolation différent sur les premières couches. Dans le cas de la formulation Y-TZP, le temps appliqué aux trois premières couches est de 0,4 seconde, contre 0,61 seconde dans le cas de la formulation Comp 1200.

La mise au point des paramètres de fabrication propres à la formulation se fait par incrémentation en suivant le comportement de la pièce lors du procédé. En effet, un temps d'insolation trop faible peut limiter voire empêcher l'accroche de la pièce au plateau et/ou induire des délaminations entre les couches et donc entraîner tout ou partie de la pièce lors du raclage (Figure IV.8.a.). Un temps d'insolation trop long peut également conduire au décrochage des pièces, car la pièce va se courber au fur et mesure de la fabrication et dépasser de la résine raclée. Parfois, un phénomène de courbure est visible sur les pièces sur la face inférieure de chaque côté de l'objet (Figure IV.8.b.). Il est lié à une insolation trop importante des couches, sans pour autant avoir décrochée la pièce du plateau. Lorsque ce phénomène n'est accentué que d'un seul côté (Figure IV.8 c.), il peut être lié à un défaut de planéité du plateau de fabrication. Il est à noter que ces courbures ne sont visibles qu'après nettoyage des pièces et sont de plus en plus marquées avec l'augmentation de l'épaisseur de la pièce.

Enfin, la vitesse de raclage  $v_r$  et la quantité de résine chargée, approvisionnée par l'intermédiaire du piston, doivent également être optimisées. En effet, la vitesse de raclage peut avoir une influence sur la cohésion entre les couches et sur un arrachement éventuel de matière. De plus, elle doit être adaptée au comportement rhéologique de la formulation, afin de se trouver dans la gamme de viscosité optimale pour le procédé (5-10 Pa.s). En parallèle, une quantité approvisionnée trop faible peut créer des manques de matière dans l'objet fabriqué, alors qu'une quantité trop grande peut engendrer une force importante sur la pièce et par conséquent favoriser son arrachement.

La mise au point de la planéité et des paramètres de fabrication se fait par incrémentation des résultats obtenus afin de réaliser la pièce souhaitée sans défaut visuel (Figure IV.8 d.). Pour rappel, chaque formulation nécessite une optimisation des paramètres par incrémentation.

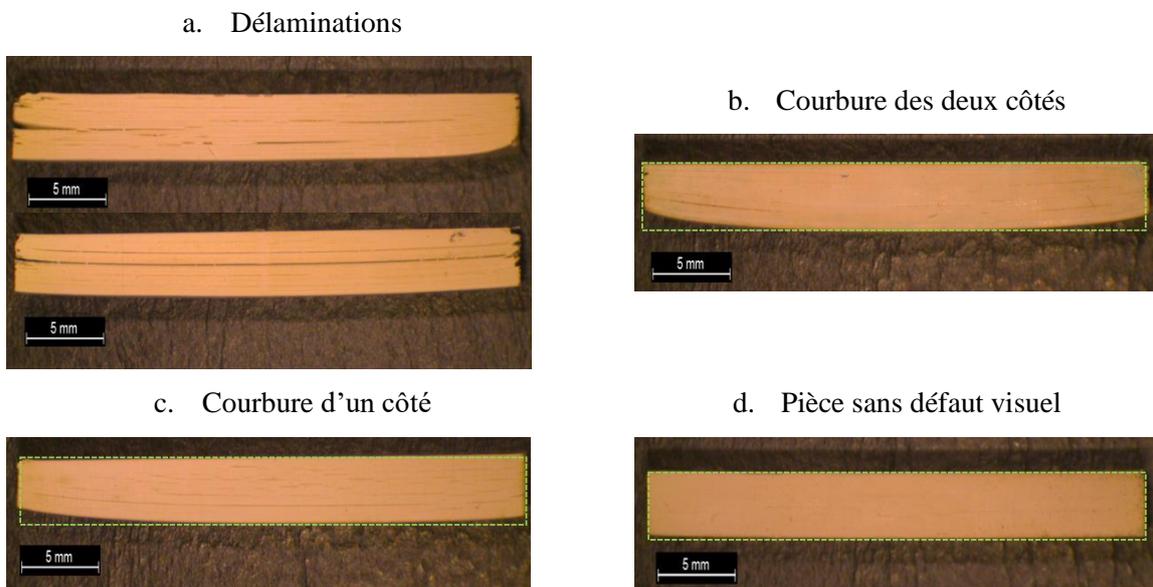


Figure IV.8. Aspects des pièces après mise en forme selon les réglages et paramètres utilisées pour la fabrication

#### IV.2.iv. Paramètres de fabrication

De ces investigations préalables résultent les paramètres de construction appliqués aux formulations R12\_a chargée en poudre Y-TZP et R12\_c chargée en poudre Comp 1200. Ces paramètres, en particulier les temps d'exposition de la couche aux UV, sont spécifiques à la géométrie de la pièce à réaliser. Dans le contexte de la thèse, des barrettes de flexion de dimension 33,5 mm x 5,5 mm x 3 mm ont été fabriquées pour étudier les variations dimensionnelles ainsi que les propriétés mécaniques à température ambiante (flexion 3-points dans le cas idéal d'une réalisation de pièce sans défauts rédhibitoires, dureté et ténacité). Pour le composite Comp1200, l'évaluation de son homogénéité de composition, suite à une mise en forme par stéréolithographie sera également évaluée, conformément à l'étude réalisée à petite échelle et présentée dans le Chapitre II - .

Dans le cas de la formulation R12\_a chargée en poudre Y-TZP, les pièces ont été fabriquées avec une épaisseur de couche de 50  $\mu\text{m}$  et un temps d'insolation de 0,3 seconde par couche. Ce temps d'insolation correspond à une épaisseur de polymérisation de 60  $\mu\text{m}$  et un taux de conversion de l'ordre de 40% selon les résultats obtenus au paragraphe III.3.ii.c. Les paramètres sont donc en adéquation avec les résultats obtenus et le temps d'insolation de 0,3 s permet donc l'insolation de la couche et permet de faire la liaison avec la couche précédente.

En revanche, les paramètres de fabrications optimisés pour la formulation Comp 1200 sont plus éloignés en termes d'épaisseur polymérisée. En effet, pour un temps d'insolation de 0,82 seconde, l'épaisseur polymérisée est de l'ordre de 80  $\mu\text{m}$  selon les résultats du Chapitre III (paragraphe III.3.ii.c) avec un taux de conversion de l'ordre de 60%. Cependant, la construction a été effectuée avec des épaisseurs de couches de 35  $\mu\text{m}$ . Or, il a été constaté une polymérisation spontanée, aussi appelée « dark polymérisation », dans le pot lors du stockage de la formulation Comp 1200 réalisée en grand lot. Il semble donc que cette formulation ne soit pas stable à grande échelle, ce qui pourrait expliquer les différences de résultats entre petits et grands lots. Il est à noter qu'un suivi de la « dark polymérisation » a été effectué par DSC (équipement Netzsch STA 449 *F1 Jupiter*) mais n'a pas permis de constater le phénomène de polymérisation. Ceci peut être dû à la quantité de matière utilisée pour la caractérisation qui est nettement plus faible que la quantité de 1 L. Une hypothèse a été émise, à ce stade, concernant ce phénomène de « dark polymérisation » : la poudre Comp 1200 contient du cérium qui peut être un catalyseur de la réaction. En effet, il a été constaté ce même type d'évolution dans le cas de résines chargées avec de la poudre Ce-TZP.

En prenant en compte le temps de raclage des couches, il faut environ 26 minutes pour l'obtention de barrettes avec la formulation Y-TZP, contre 80 minutes pour le composite Comp 1200.

Les paramètres de fabrication ont conduit à des barrettes rigides dans le cas de la formulation Y-TZP, contrairement aux barrettes obtenues avec la formulation Comp 1200, pour laquelle les barrettes sont souples, comme le témoigne la Figure IV.9. Ce phénomène peut également s'expliquer par le manque de cohésion et par un taux de conversion moins élevé dans le cas de la formulation Comp 1200.

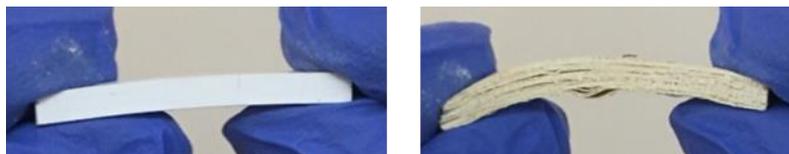


Figure IV.9. Photographie des pièces Y-TZP (à gauche) et Comp 1200 (à droite) en sortie de fabrication 3D et soumises à une torsion manuelle

#### IV.2.v. Influence de la position sur la plateforme

La position de la pièce sur le plateau de fabrication peut avoir une importance capitale. Il a donc été décidé de regarder l'influence de la position de la pièce sur la présence ou non de défauts liés au changement d'orientation et de zone. La Figure IV.10 présente les différentes positions étudiées pour la fabrication des barrettes. Une fabrication en diagonale avec un angle de l'ordre de  $16^\circ$  (recommandation Prodways) permet une meilleure résolution des pièces grâce au recouvrement optimal des pixels.



Figure IV.10. Représentation schématique des positions de fabrication des barrettes étudiées

La résine chargée avec la poudre Y-TZP a été utilisée pour la fabrication des barrettes de flexion selon ces quatre positions.

Une analyse de la structure des pièces avant et après frittage a été effectuée pour chaque position de fabrication, par tomographie à Rayons X. L'équipement utilisé est un Nanotom Phoenix 180 de chez GE Measurement, équipé d'un tube nanofocus haute puissance avec une cible en Tungstène ou Molybdène. Les analyses ont été réalisées avec une tension de 100 kV, une intensité de  $100 \mu\text{A}$  et une résolution de l'ordre de  $12 \mu\text{m}$ . Les données en volume peuvent être affichées de différentes manières. En effet, la pièce peut être sectionnée, tranchée et tournée dans toutes les directions. Les différences de numéro atomique des phases, de densité ou encore de porosité dans l'échantillon provoquent un contraste d'absorption pouvant être visualisé.

La Figure IV.11 présente les tomographies obtenues pour les pièces Y-TZP avant et après frittage selon leur position de fabrication (Figure IV.10). Les tomographies sur les pièces avant frittage ne présentent aucune différence significative en fonction de la position, contrairement aux pièces frittées. En effet, toutes les positions font apparaître des fissures après frittage (flèches jaunes sur la Figure IV.11). Dans le cas de la pièce fabriquée en position ③ et frittée, une fissure majeure apparaît au milieu de la pièce (encadré pointillé rouge sur la Figure IV.11). Cette fissure se situe à l'emplacement de la juxtaposition des tuiles et n'est visible qu'après l'étape de frittage. Cette même pièce présente une délamination de quelques couches (accolade et flèche verte sur la Figure IV.11). Ces résultats indiquent qu'il semble plus judicieux de construire sur une seule tuile lorsque la dimension de la pièce le permet. Si une superposition sur plusieurs tuiles est nécessaire, l'utilisation d'un angle de  $16^\circ$  semble permettre la réduction des défauts au niveau de la superposition. Ainsi, il semble préférable de construire sur une seule tuile avec un angle de  $16^\circ$ , autrement dit, selon la position ② de la Figure IV.10. C'est pourquoi,

les pièces fabriquées à partir de la formulation composite ont été mises en œuvre seulement sur cette position.

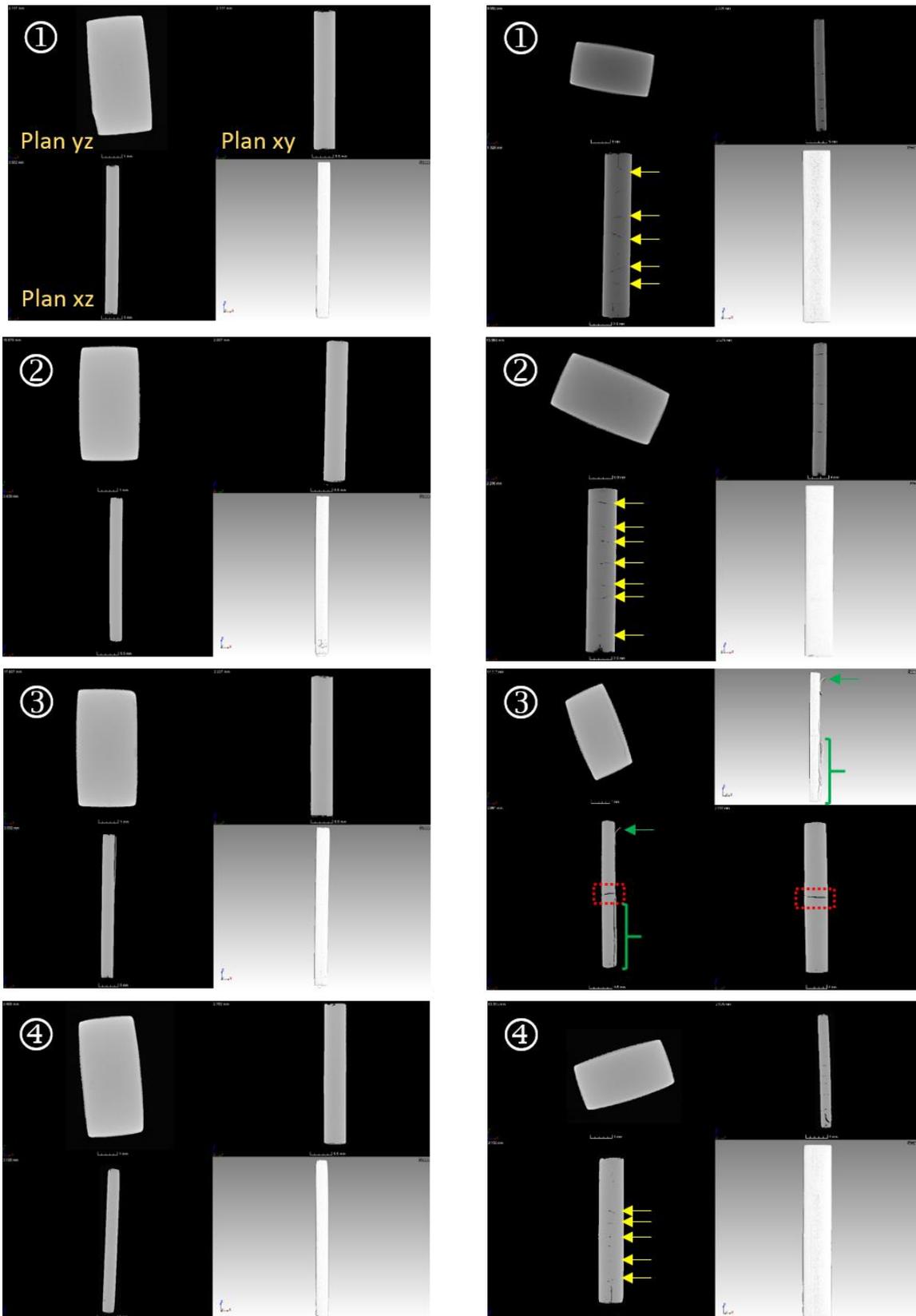


Figure IV.11. Tomographies des pièces Y-TZP avant frittage sous air selon leur position de fabrication

### IV.3. PROPRIÉTÉS DES PIÈCES CÉRAMIQUES

#### IV.3.i. Aspect dimensionnel

Pour obtenir une pièce aux côtes déterminées, il faut prendre en compte deux paramètres qui ont un impact sur les dimensions finales après fabrication :

- Le paramètre de diffusion de la lumière ( $L_g$ ) dans la résine, qui gouverne la résolution spatiale des pièces fabriquées par stéréolithographie,
- Le retrait lié au traitement thermique de frittage permettant l'obtention d'une pièce céramique dense.

Pour déterminer les valeurs de variations dimensionnelles, des pièces dénommées témoins doivent être réalisées puis mesurer afin de déterminer et d'appliquer les coefficients correctifs, soit directement dans le logiciel machine pour le paramètre de diffusion, soit dans le logiciel Magics en ce qui concerne le retrait lié au cycle thermique. Dans le cas où les côtes des pièces doivent être précises, il est généralement conseillé d'itérer les fabrications de pièces témoins jusqu'à l'obtention des côtes cibles.

Ces variations doivent bien sûr être évaluées pour chaque formulation de résines chargées photopolymérisables, car elles dépendent, entre autre, de la granulométrie de la poudre, du taux de charge et de l'interaction de la lumière UV avec la résine.

Comme dit précédemment, les pièces fabriquées sont des barrettes de 33,5 mm x 5,5 mm x 3 mm. Elles ont été mesurées après le procédé de mise en forme par stéréolithographie ainsi qu'après le frittage. Le Tableau IV.3 présente les valeurs moyennes mesurées sur 15 pièces en Y-TZP crues (après mise en forme par stéréolithographie) et frittées.

Les dimensions après mise en forme sont légèrement supérieures à celles définies par le fichier STL. Le frittage conduit à un retrait anisotrope notamment dans la hauteur, ce qui correspond au sens de fabrication. Il est à noter que le retrait pour une pastille mise en forme par pressage uniaxial est de l'ordre de 20% selon l'axe de pressage et de 23% selon l'axe perpendiculaire au pressage.

À titre d'information, le retrait des pièces témoins en Y-TZP fabriquées et frittées, comme décrit au paragraphe IV.1.iii, a été calculé à partir des dimensions initiales en crues et finales. Il est de l'ordre de  $- 23,5 \pm 0,5$  % selon les axes x (longueur) et y (largeur) et de  $- 21,7 \pm 1$  % selon l'axe z (hauteur). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les pastilles mises en forme par pressage uniaxial. Celles-ci présentées une densité à crue de l'ordre de 45% qui correspond à la densité des pièces crues après déliantage de la résine.

Dans le cas de cette thèse, les retraits ont été pris en compte dans la conception de la pièce sur le logiciel Magics afin d'obtenir les dimensions souhaitées après frittage.

Tableau IV.3. Dimensions et retrait des pièces Y-TZP après mise en forme et après frittage

	Fichier STL	Pièces crues		Pièces frittées	
	Dimensions (mm)	Dimensions (mm)	Retrait (%)	Dimensions (mm)	Retrait (%)
Longueur x	33,5	33,7	+ 0,7	25,9	- 22,6 ± 0,2
Largeur y	5,50	5,51	+ 0,1	4,13	- 24,9 ± 0,7
Hauteur z	3,00	3,04	+ 1,3	2,23	- 25,7 ± 1,8

### IV.3.ii. Microstructure des pièces frittées et homogénéité

Les pièces fabriquées à partir des deux formulations ont été analysées au MEB afin d'observer la microstructure obtenue après frittage sous air et de déterminer l'homogénéité de répartition des phases alumine et zircone dans le cas du composite Comp 1200. Cette quantification de l'homogénéité a été réalisée à partir des observations de quatre plans différents, comme indiqué sur la Figure IV.12.

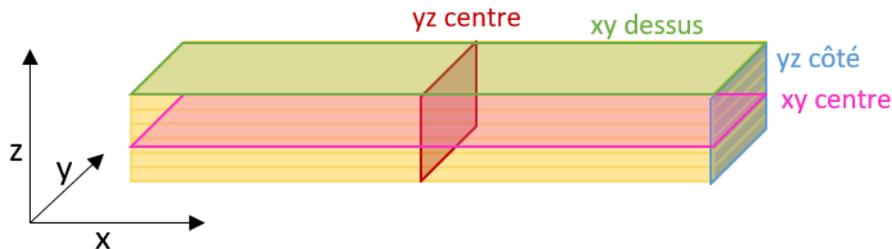


Figure IV.12. Représentation schématique des plans observés par MEB pour la détermination de l'homogénéité

#### IV.3.ii.a. Microstructure des pièces frittées

La Figure IV.13 présente la microstructure typique d'une pièce Y-TZP réalisée par stéréolithographie. La face supérieure (xy dessus) témoigne d'une bonne densification avec une faible porosité résiduelle. La vue de côté (yz côté) met en évidence, quant à elle, des fissures caractéristiques des couches (flèches vertes sur la Figure IV.13). Ces fissures semblent apparaître tous les 200  $\mu\text{m}$  environ, ce qui correspond à une hauteur de quatre couches. Une fissure perpendiculaire aux couches est également visible (flèche rouge sur la Figure IV.13)

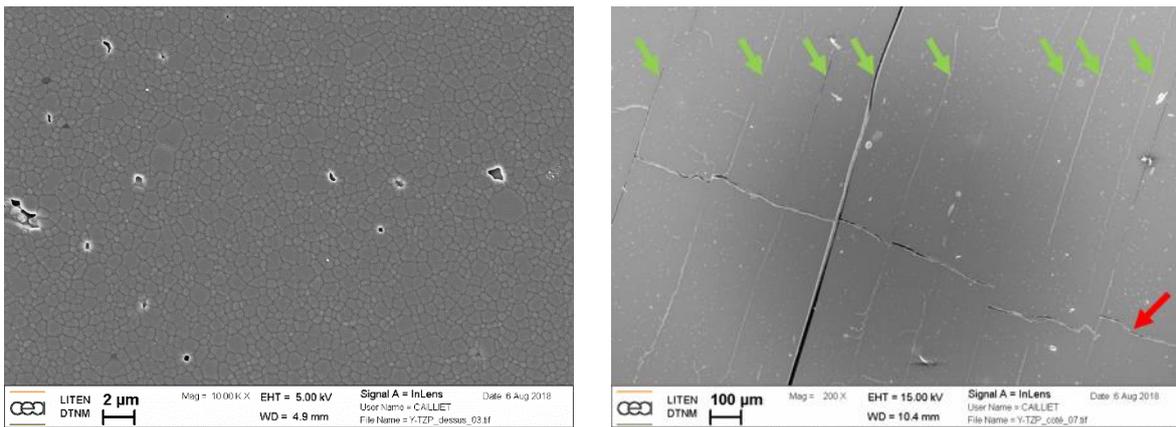
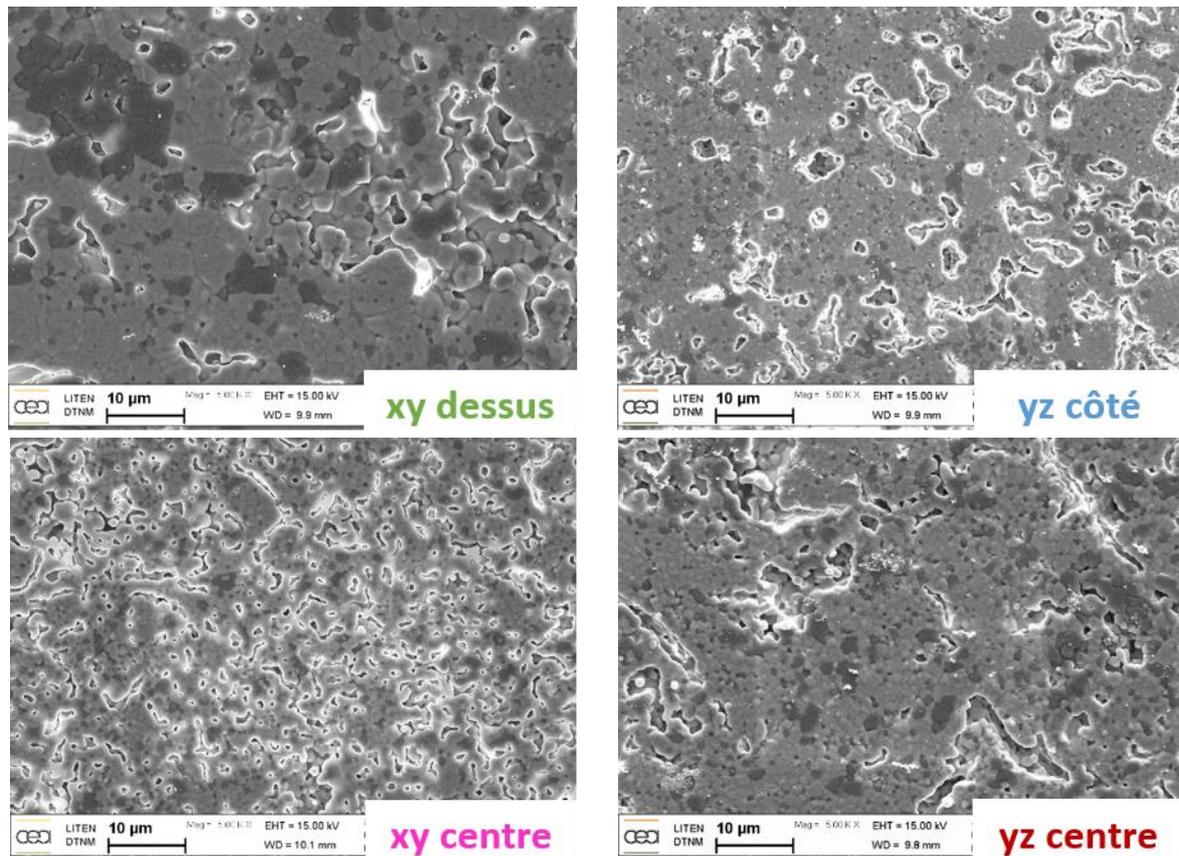


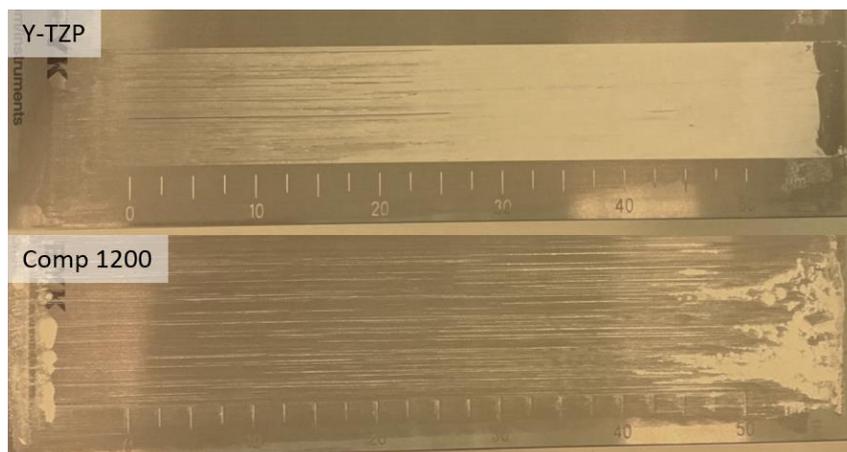
Figure IV.13. Micrographies MEB obtenues sur la face supérieure (à gauche) et sur le côté (à droite) pour les pièces en Y-TZP frittées sous air à 1500°C-2h

La Figure IV.14 présente les microstructures typiques observées en électrons secondaires selon les différents plans pour une pièce composite Comp 1200 mise en forme par stéréolithographie et frittée. Ces microstructures mettent toutes en évidence la présence de pores résiduels en grande quantité, contrairement aux pièces Y-TZP.



*Figure IV.14. Micrographies MEB obtenues selon les différents axes d'observation pour les pièces en composite Comp 1200 frittées sous air à 1500°C-1h*

Cette porosité résiduelle peut être liée à un manque voire un arrachement de grains lors du procédé de fabrication ou encore à un traitement thermique non optimal. L'arrachement de grain peut s'expliquer par l'aspect granuleux de la formulation Comp 1200, qui conduit, par conséquent à des manques de matière mais également par un mouillage non optimal entre les particules et la résine. Un test d'étalement a été réalisé sur les deux formulations (R12\_a + Y-TZP et R12\_c + Comp 1200) afin de comparer visuellement les comportements (Figure IV.15). L'étalement semble de meilleure qualité et plus uniforme pour la formulation à base Y-TZP. Ces résultats ont conduit à l'application de temps de raclage différents, de l'ordre de 20 et 8  $\text{mm.s}^{-1}$  pour les formulations Y-TZP et Comp 1200, respectivement.



*Figure IV.15. Photographie des tests d'étalement réalisés sur les deux formulations {R12\_a + Y-TZP} et {R12\_c + Comp 1200}*

La Figure IV.16 présente une vue du côté de la pièce Comp 1200 après fabrication. Elle met en évidence un manque important de matière et de cohésion entre les couches, pouvant conduire à la porosité observée précédemment (Figure IV.14). En complément, il serait tout de même utile d'augmenter légèrement la température de frittage (1550°C) des pièces composite Comp 1200 pour voir l'influence que cela a sur la porosité post-cuisson.



*Figure IV.16. Microscopie d'une pièce en Comp 1200 vue de côté*

#### **IV.3.ii.b. Homogénéité de répartition de phases dans le composite**

L'homogénéité de répartition de phases a été caractérisée comme décrit précédemment au paragraphe II.2.i.c. La Figure IV.17 présente les rapports pondéraux des éléments chimiques principaux du composite qui sont l'oxygène (O), l'aluminium (Al), le zirconium (Zr) et le cérium (Ce). La valeur théorique pour chaque rapport pondéral du composite idéal ainsi que la valeur obtenue pour le composite mis en forme par pressage uniaxial ont été indiqués à titre comparatif.

Il ressort globalement que l'homogénéité de distribution des phases alumine et Ce-TZP au sein du composite fritté est très nettement moins bonne que celle obtenue à l'échelle du laboratoire après mise en forme des échantillons par pressage uniaxial (Chapitre II). Il sera donc impératif à l'avenir de pouvoir développer un procédé de synthèse en grand volume pour la formulation composite qui permette, in-fine, après mise en forme par stéréolithographie et frittage, une dispersion nettement plus intime de la phase alumine au sein de la matrice Ce-TZP.

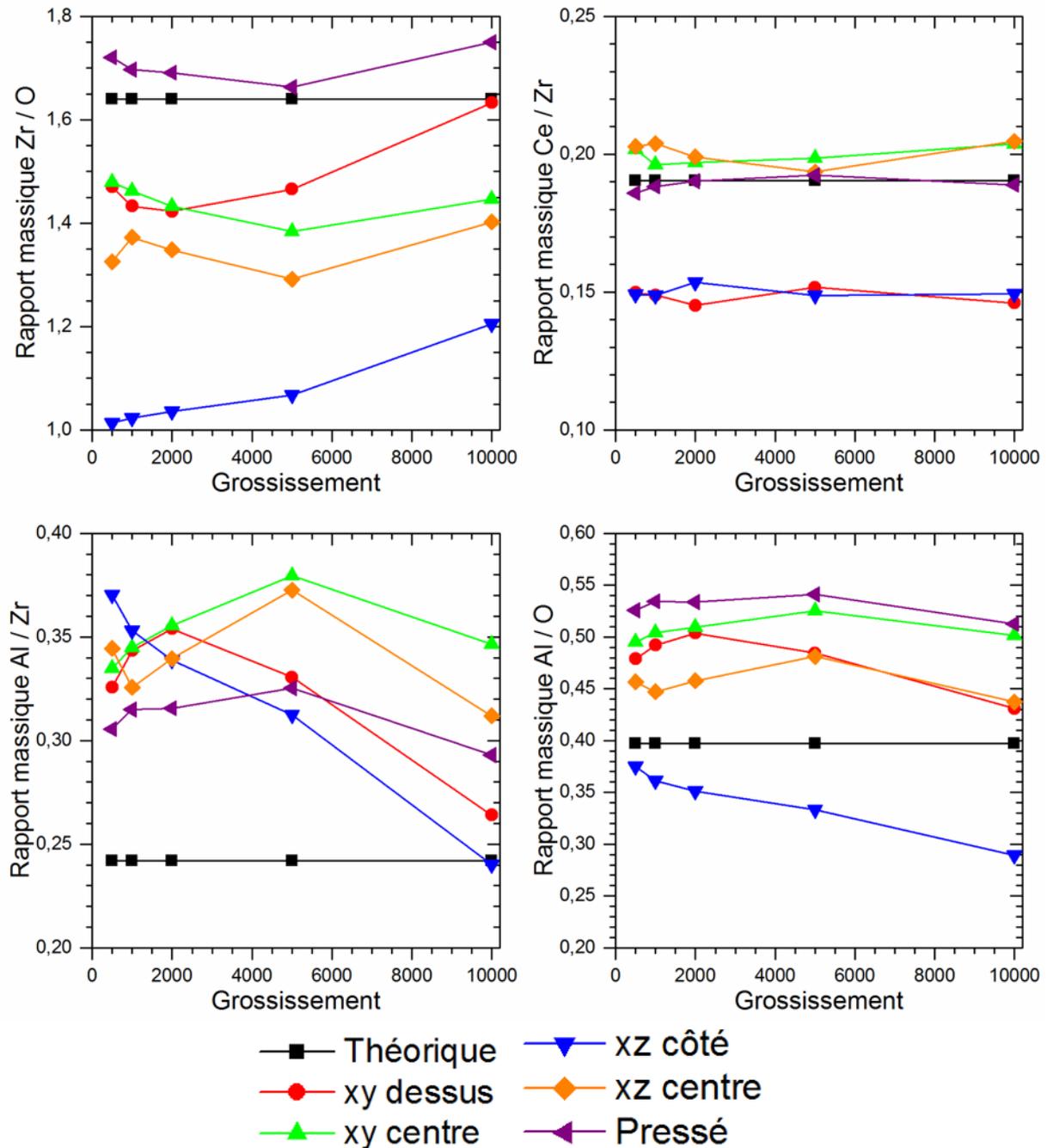


Figure IV.17. Évolution des rapports massiques Zr/O, Ce/Zr, Al/Zr et Al/O selon les deux plans d'étude (xy et xz) au bord et au centre de la pièce fabriquée par stéréolithographie, de la pièce mise en forme par pressage uniaxial et de la composition théorique cible

#### IV.3.iii. Propriétés mécaniques des pièces fabriquées par stéréolithographie

Les pièces fabriquées par stéréolithographie ont été conçues, initialement, pour la réalisation de caractérisations par la méthode de flexion 3 points à température ambiante. Cependant, la présence de fissures rédhibitoires, dans les pièces frittées en Y-TZP et composite Comp 1200, a conduit uniquement à la mesure de la dureté et de la ténacité par indentation Vickers. Ces caractérisations ont permis de comparer les deux matériaux (Y-TZP et composite), lorsqu'ils sont mis en forme par stéréolithographie, à l'état de l'art.

Les mesures de dureté et ténacité sont réalisées, à température ambiante, à l'aide d'un banc digital de micro dureté MMT-X7 (Matsuzawa Co., LTD., Japon) avec une pointe pyramidale d'indentation Vickers. Cet équipement est doté d'un système permettant de mesurer la longueur des diagonales de l'empreinte ainsi que la longueur des fissures qui en émanent.

**IV.3.iii.a. Protocoles de préparation et de caractérisations des échantillons**

Afin de réaliser les mesures de dureté et ténacité, les échantillons frittés subissent un polissage miroir. La pièce est découpée en deux morceaux pour réaliser les mesures sur la face supérieure et sur le côté de l'échantillon afin d'étudier l'influence de la direction de mesure. En effet, les essais sont effectués sur la face supérieure, indentation perpendiculaire au sens de fabrication dans le plan xy, et sur le côté, indentation parallèle au sens de fabrication dans le plan xz (Figure IV.18).



Figure IV.18. Représentation schématique de l'emplacement de l'indentation dans les plans xy et xz, le sens de fabrication 3D étant selon l'axe z

La dureté ( $H$ ) et la ténacité ( $K_{Ic}$ ) ont été déterminées à partir d'empreintes obtenues après indentation Vickers, dont la Figure IV.19 est une représentation schématique.

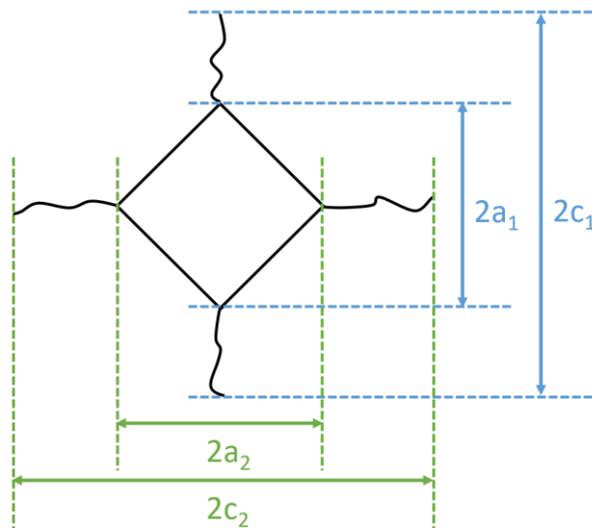


Figure IV.19. Représentation schématique de l'indentation Vickers avec représentation des fissures

La valeur de dureté  $H$  est calculée selon l'équation (IV.1).

$$H = 0,4636 * \frac{P}{a^2} \text{ (MPa)} \tag{IV.1}$$

Avec :  $P$  la charge d'indentation en N et  $a$  la demi-diagonale de l'indentation en mm

La ténacité  $K_{Ic}$  ( $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ ) a été calculée, quant à elle, à partir des équations décrites par Niihara *et al.* [141] et de la valeur du rapport  $c/a$ , selon les équations (IV.2) et (IV.3).

$$K_{Ic} = 0,018 * H^{0,6} * E^{0,4} * a * l^{-0,5} \text{ lorsque } \frac{c}{a} < 2,5 \quad (IV.2)$$

$$K_{Ic} = 0,067 * H^{0,6} * E^{0,4} * a^2 * c^{-1,5} \text{ lorsque } \frac{c}{a} \geq 2,5 \quad (IV.3)$$

avec :  $E$  le module d'Young (en MPa),  $a$  la demi-diagonale de l'indentation Vickers (en m),  $l(= c - a)$  la demi-longueur de fissure (en m) et  $c$  le rayon de la fissure en surface (en m).

#### IV.3.iii.b. Corrélation défauts/propriétés mécaniques

Même si des essais complémentaires de frittage sont encore à faire, il semble que le matériau composite post-cuisson présente une porosité importante à cœur (Figure IV.14) liée possiblement à l'aspect granuleux de la formulation entraînant un manque de cohésion et de matière entre les couches. À ce jour, cette porosité résiduelle importante n'a donc pas permis de caractériser les propriétés mécaniques du composite, du fait de sa sous-densification globale.

En revanche en ce qui concerne les pièces fabriquées à partir de la formulation Y-TZP, la dureté et la ténacité ont été caractérisées comme expliqué dans le paragraphe précédent (paragraphe IV.3.iii.b). Les essais sont effectués à cinq reprises sur chaque face. Le Tableau IV.4 résume les résultats obtenus selon l'axe de mesure pour une charge de 19,6 N soit 2 kgf. Le module d'Young a été fixé à 210 GPa pour Y-TZP [1].

Tableau IV.4. Valeurs de dureté et de ténacité obtenues pour les pièces en Y-TZP fabriquées par stéréolithographie en fonction du plan d'indentation

	Face supérieure (plan xy)	Côté (plan xz)
Dureté HV(2) (GPa)	12,7 ± 0,3	12,2 ± 0,2
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	5,3 ± 0,3	6,4 ± 0,7

#### IV.3.iii.c. Comparaison avec l'état de l'art

Les résultats obtenus pour les pièces en Y-TZP fabriquées par stéréolithographie sont en adéquation avec la littérature portant sur des procédés de mise en forme différents. En effet, la société VITA Zahnfabrik commercialise des cubes en zircone yttrée pour la réalisation d'infrastructures dentaires par le procédé CAD/CAM et présentant une dureté de 11,8 GPa et une ténacité de 5,9 MPa.m<sup>1/2</sup>. Une optimisation de la formulation de la résine avec l'ajout d'un plastifiant [100] pourrait permettre éventuellement de limiter l'apparition des fissures et ainsi conduire à des propriétés mécaniques post-frittage accrues.

En ce qui concerne le composite Comp 1200, un travail plus approfondi sur la poudre (granulométrie), la résine (mouillage) et les paramètres de fabrication est nécessaire afin de réduire la porosité résiduelle et aussi d'homogénéiser la répartition des phases alumine et zircone. À ce stade, une comparaison avec l'état de l'art est difficile du fait du peu de publications traitant de l'impression 3D et des caractérisations mécaniques obtenues pour des formulations similaires. En effet, jusqu'à présent, la plupart des publications s'articulent autour de l'étape de photoréticulation sans aller jusqu'à la caractérisation mécanique de pièces construites.

## IV.4. CONCLUSIONS

Ce dernier chapitre s'est focalisé sur le procédé de stéréolithographie permettant la réalisation de pièces en céramiques à partir de formulations chargées photoréticulables. Le développement de ces formulations, détaillé au chapitre III, a conduit à la préparation de quantités suffisantes

pour leur mise en œuvre dans le procédé. L'augmentation en quantité ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés de réactivité de la formulation dans le cas de la formulation Y-TZP. En revanche, la formulation Comp 1200 témoigne d'une polymérisation « spontanée », aussi appelée « dark polymérisation », lors du stockage qui semble engendrer une diminution de sa réactivité pour un temps donné. De plus, il semble que la répartition des phases alumine et Ce-TZP ne soit pas optimale et qu'elle soit également fonction de la position dans les objets construits et frittés.

Les formulations ainsi préparées ont ensuite été utilisées pour la réalisation de pièces en forme de barrette. La fabrication fait intervenir de nombreux paramètres inhérents à la formulation. Ces paramètres ont été optimisés pour limiter les déformations et délaminations dans la pièce après fabrication.

L'étape de déliantage/frittage sous air a été étudiée pour s'assurer d'une décomposition totale de la partie organique. L'utilisation d'un cycle en palier permet un déliantage plus long, ce qui laisse présager d'une possible diminution de la densité de fissures post-cuisson notamment. Cependant, les observations par tomographie mettent quand même en évidence des fissures notables dans les pièces en Y-TZP. Il semble donc nécessaire d'optimiser encore ce traitement thermique. Dans le cas où la modification du traitement thermique ne permettrait pas d'empêcher la fissuration des pièces, il serait utile de revenir au procédé de stéréolithographie et à l'optimisation des paramètres de fabrication. Une dernière piste envisageable serait la modification de la formulation avec, par exemple, l'ajout d'un agent plastifiant.

Les résultats obtenus pour les propriétés mécaniques des pièces en Y-TZP sont prometteurs et comparables à l'état de l'art avec d'autres procédés mis en forme. En ce qui concerne le composite, l'ensemble des études réalisées lors de ces travaux de thèse ont permis la construction de pièces par le procédé de stéréolithographie. Par contre, un travail d'optimisation doit encore être effectué de manière analogue à celui réalisé pour la formulation Y-TZP, afin de produire des pièces à peu près seines pouvant être caractérisées d'un point de vue mécanique.



## Conclusions et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de développer des composants en zircone stabilisée, mis en forme par stéréolithographie et frittés sous air, en vue d'une application dentaire. Pour cela, deux matériaux ont été étudiés et comparés : Y-TZP et un composite Ce-TZP/30 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Y-TZP a été choisi comme matériau de référence car il est bien connu de la littérature et il a été étudié en mettant en jeu de nombreux procédés de mise en forme. Il est donc possible de comparer les propriétés mécaniques obtenues après le procédé de stéréolithographie et le frittage, à la littérature. Le composite Ce-TZP/30 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été, quant à lui, synthétisé au cours de cette thèse et développé en tant que nouveau matériau potentiel pour le domaine dentaire. En effet, lorsque la phase tétragonale est stabilisée par dopage au cérium, la zircone est alors très résistante à la transformation vers la phase monoclinique en atmosphère humide et sous sollicitation mécanique. De plus, l'adjonction d'une seconde phase alumine, dispersée de manière optimale dans la microstructure du composite fritté, est censée augmenter significativement la ténacité si la taille de grains moyenne de chacune des phases du composite est bien contrôlée.

Ce travail a donc permis d'apporter une vision globale, en allant de la synthèse d'une poudre jusqu'à la caractérisation préliminaire des propriétés mécaniques post-frittage, en passant par la mise en forme de pièces par le procédé de stéréolithographie suite au développement d'une résine chargée de formulation adéquate.

Le travail de cette thèse a commencé par se focaliser sur la synthèse du matériau composite, avec comme objectif l'obtention d'un matériau fritté dense, avec des grains submicroniques et une répartition des phases alumine et zircone homogène. Cette première partie de l'étude a été réalisée sur des échantillons frittés de manière optimale ayant été mis en forme par pressage uniaxial à partir d'une poudre synthétisée selon deux méthodes : la voie Pechini modifiée et la voie Isopropoxyde. La sélection de la voie Isopropoxyde au dépend de la voie Pechini modifiée s'est justifiée suite aux résultats obtenus au niveau de l'homogénéité phasique du matériau composite fritté. Une évaluation approfondie des densités et tailles de grains après frittage a permis également de définir un traitement thermique de frittage optimal : vitesse de chauffe égale à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , température de frittage égale à  $1500^\circ\text{C}$ , durée de palier à la température de frittage égale à 1h, vitesse de refroidissement fixée à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , cycle de frittage intégralement réalisé sous air. Avant le cycle de frittage, la poudre composite a été calcinée sous air, à  $800^\circ\text{C}$  pendant 1h. Le composite fritté obtenu présente alors une densité relative de l'ordre de 98% et des grains submicroniques pour la phase zircone et la phase alumine. Dans le cadre de cette étude, le mécanisme de frittage de la formulation composite a également été investigué. Il ressort que la densification procède par diffusion aux joints de grains et est contrôlée par le déplacement des cations cérium. La croissance granulaire est, quant à elle, contrôlée par les joints de grains.

Le matériau ainsi étudié a été introduit dans des résines photopolymérisables. En dépit des résultats obtenus précédemment, sa surface spécifique élevée de  $52 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et le caractère mésoporeux de la poudre ont rendu son chargement dans la résine difficile avec un taux maximal limité à 30 % vol, insuffisant pour obtenir des pièces denses après frittage. Une étude sur les températures de calcination des poudres a permis d'éliminer la porosité résiduelle éventuellement présente dans la poudre et de diminuer la surface spécifique à  $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , surface spécifique semblable à la poudre commerciale Y-TZP ( $7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

Ce développement a conduit à un taux de chargement de 45 % vol avec une poudre composite calcinée à 1200°C (Comp 1200, calcination sous air pendant 1h), cette valeur seuil étant nécessaire pour l'obtention de pièces mécaniquement robustes après mise forme par stéréolithographie et frittage. Il est à noter que ce taux obtenu pour la formulation composite est similaire à celui de la formulation développée dans cette thèse à partir d'une poudre Y-TZP commerciale.

Ces chargements ont donc permis de caractériser la réactivité des formulations en termes d'épaisseur et de taux de conversion en acrylate. Cette seconde partie de l'étude a mis en évidence l'influence considérable des propriétés optiques de la poudre sur la réactivité. En effet, les deux matériaux possèdent des propriétés optiques nettement différentes et ont conduit à des réactivités sous insolation UV dissemblables pour un même système {résine + photoinitiateur}. Ces résultats ont mis en évidence la nécessité d'adapter le système au matériau. Ils mettent également en évidence l'efficacité du photoinitiateur A\_1, de type benzophénone, dans le cas de particules plutôt réfléchissantes telles que les particules Y-TZP. Dans le cas de particules absorbantes/diffusantes comme Ce-TZP et le composite Comp 1200, son efficacité se voit amoindrie et la formulation a dû être ajustée en modifiant le système de photoinitiateur et en couplant les photoinitiateurs A\_3, de type oxyde de phosphine, et A\_4, de type alkylaminoacetophénone. Au passage, il est aussi à noter que l'étude des résines non chargées ne permet pas de prédire le comportement de la résine chargée.

Cette étude, couplée à des résultats de rhéologie, a conduit à retenir les formulations {R12\_a + Y-TZP} et {R12\_c + composite Comp 1200}. Les formulations R12 sont constituées de 80 % vol d'oligomère et 20 % vol de monomère avec 0,7 % pds de photoinitiateur A\_1 pour R12\_a et {2,5 % pds de A\_3 + 2,5 % pds de A\_4} dans le cas de R12\_c. Ces formulations ont été utilisées pour une mise en forme par le procédé de stéréolithographie. En effet, les deux formulations ont un comportement quasi-thixotrope avec une viscosité comprise dans la gamme 5-10 Pa.s, gamme recommandée par l'équipementier pour la machine Prodways V6000. Des barrettes de flexion ont pu être construites à partir de ces deux formulations, après une mise au point des paramètres machines effectuée par incrémentation. Les pièces obtenues à partir de la formulation Y-TZP sont rigides et ne présentent pas de défaut visuel. En ce qui concerne la formulation Comp 1200, un phénomène de « dark polymérisation » a été observé pour le lot de 1 L. Ce phénomène n'est visible que pour des volumes importants, il peut donc s'agir d'un effet de masse et/ou être liée à l'homogénéisation par tricylindre plus longue entraînant un échauffement de la résine chargée. Quoiqu'il en soit, ce résultat a permis de mettre en évidence l'instabilité de la formulation Comp 1200.

D'autre part l'étalement des couches étant moins optimal dans le cas de la formulation avec le composite par rapport à ce qui a été obtenu avec la formulation Y-TZP, les pièces crues construites ont toutes présenté des délaminations et/ou manques de matière entre les couches et une souplesse importante liée au manque de matière et à un manque de conversion du système acrylate, en comparaison de la formulation Y-TZP.

Les caractéristiques des pièces obtenues indiquent qu'il est nécessaire de prendre en compte non seulement le taux de chargement, la réactivité en épaisseur et en conversion en acrylate des formulations, la viscosité et le traitement thermique mais aussi la capacité de la formulation à être étalée ainsi que la stabilité de la formulation lors du stockage notamment.

Après l'étape de traitement thermique, les pièces Y-TZP et Comp 1200 présentaient des fissurations et de la porosité résiduelle, respectivement. Les fissurations peuvent être liées à des contraintes trop importantes résultantes d'un taux de conversion trop élevé ou encore à un traitement thermique non optimisé. La porosité résiduelle, quant à elle, peut s'expliquer par le

manque de cohésion entre les couches, l'arrachement possible de grains lors du raclage et/ou encore à un traitement thermique non adapté.

L'étude de ce procédé a montré que les paramètres suivants, interdépendants, devaient être pris en compte pour l'obtention de pièces céramiques

- Les propriétés optiques de la phase minérale (poudre ou mélange de poudres) qui jouent un rôle primordial sur la réactivité du système organique inhérent à la formulation lorsqu'il est soumis à une insolation UV,
- La granulométrie et la porosité de la poudre (ou des poudres dans le cas d'un mélange) qui gouvernent principalement le taux de chargement dans la résine,
- La rhéologie des formulations chargées et l'étalement des couches qui impactent la mise en forme des pièces par stéréolithographie,
- La stabilité de la formulation lors de la fabrication et lors du stockage,
- Les traitements thermiques de déliantage et frittage qui doivent être optimisés pour permettre l'obtention des pièces céramiques denses.

Cette première thèse, portant sur le procédé de stéréolithographie au sein du laboratoire, a mis en évidence les possibilités et les verrous technologiques du procédé à travers les deux matériaux étudiés. Les perspectives à l'issue de ces travaux sont encore nombreuses, notamment en ce qui concerne l'obtention de pièces construites par stéréolithographie et frittées exemptes de défaut structuraux rédhibitoires.

Afin d'améliorer l'étalement et donc la cohésion entre les couches dans la formulation avec le matériau composite, l'utilisation d'un agent mouillant, pour la formulation composite, pourrait être envisagée. Une meilleure cohésion permettrait probablement de réduire voire d'éliminer la porosité inter-couches après frittage.

Pour limiter le phénomène de « dark polymérisation », comme vu dans le cas de la formulation Comp 1200 réalisée en grande quantité, il pourrait être envisagé d'ajouter un agent inhibiteur.

L'ajout de tous ces éléments ont un impact sur la réactivité des formulations et la gestion des fissures. Il faut donc prendre en considération que ces modifications ne sont pas anodines et nécessitent des études complètes.

Pour diminuer les fissures, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- Une étude plus approfondie des paramètres de fabrication permettrait peut-être de connaître leur influence éventuelle sur la fissuration des pièces après le traitement thermique de frittage. Cette étude est cependant limitée par les propriétés de réactivité de la formulation.
- L'incorporation d'un agent plastifiant pourrait conduire à une diminution des contraintes dans la pièce fabriquée par stéréolithographie et par conséquent réduire voire éviter l'apparition des fissurations liées aux contraintes lors du frittage [1].
- Une modification du traitement thermique de déliantage par l'ajout de paliers et/ou l'application d'une vitesse de montée en température plus faible pourrait se révéler bénéfique sur les propriétés mécaniques des pièces, en réduisant la porosité résiduelle. Cependant, il serait judicieux de réaliser une étude dilatométrique sur les pièces fabriquées par stéréolithographie afin de connaître les mécanismes de densification de

telles pièces. Il est à noter que l'environnement du traitement thermique peut également avoir un impact sur le résultat, ainsi un dernier point concerne la mise en place d'un traitement thermique sur lit de poudre, par exemple.

Pour finir, le développement d'un équipement de stéréolithographie versatile, pouvant s'adapter aux propriétés optiques de la poudre à traiter, par modification du système d'insolation et notamment de la longueur d'onde pourrait permettre la mise en forme de composants à partir de poudres variées.

## Références bibliographiques

- [1] S. Ban, Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations, *Jpn. Dent. Sci. Rev.* 44 (2008) 3–21. doi:10.1016/j.jdsr.2008.04.001.
- [2] O. Ruff, F. Ebert, Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. I. Die Formen des Zirkondioxyds, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 180 (1929) 19–41. doi:10.1002/zaac.19291800104.
- [3] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, Ceramic Steel?, in: *Sinter. Key Pap.*, Springer, 1975: pp. 253–257.
- [4] L. Gremillard, *Biocéramiques : des monolithes aux composites*, INSA de Lyon ; Université Claude Bernard-Lyon I, 2009.
- [5] A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Sanz, Cation miscibility in CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> oxides with fluorite structure. A combined TEM, SAED and XRD Rietveld analysis, *J Mater Chem.* 16 (2006) 4249–4256. doi:10.1039/B607778A.
- [6] P.M. Kelly, L.R.F. Rose, The martensitic transformation in ceramics - its role in transformation toughening, *Prog. Mater. Sci.* 47 (2002) 463–557.
- [7] R.M. McMeeking, A.G. Evans, Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 242–246. doi:10.1111/j.1151-2916.1982.tb10426.x.
- [8] F.F. Lange, Transformation toughening: Part 1 Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 225–234. doi:10.1007/BF00809057.
- [9] D.J. Green, R.H.J. Hannink, M.V. Swain, *Transformation toughening of ceramics*, Elsevier, 1989. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781483284408500375> (accessed May 3, 2018).
- [10] S. Deville, Etude des mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zirconie : du macroscopique au nanoscopique : contribution de la microscopie à force atomique, 2004. <http://www.theses.fr/2004ISAL0041/document>.
- [11] J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005. [https://books.google.fr/books?id=di-nv\\_UE5OEC](https://books.google.fr/books?id=di-nv_UE5OEC).
- [12] P. Li, I.-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 118–128. doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb06964.x.
- [13] T. Sato, M. Shimada, Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 3988–3992. doi:10.1007/BF00552389.
- [14] T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, M. Shimada, Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C–320–C–322. doi:10.1111/j.1151-2916.1985.tb10133.x.
- [15] M. Yoshimura, Phase stability of Zirconia, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67 (1988) 1950–1955.
- [16] J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville, Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants, *Annu. Rev. Mater. Res.* 37 (2007) 1–32. doi:10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250.

- [17] J. Kelly, I. Denry, Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dent. Mater.* 24 (2008) 289–298. doi:10.1016/j.dental.2007.05.005.
- [18] I. Denry, J.R. Kelly, State of the art of zirconia for dental applications, *Dent. Mater.* 24 (2008) 299–307. doi:10.1016/j.dental.2007.05.007.
- [19] J. Chevalier, L. Gremillard, Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1245–1255. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.025.
- [20] J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin, Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 2150–2154. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02055.x.
- [21] H. El Attaoui, Influence du renforcement sur le comportement en fatigue statique et cyclique de céramiques monolithiques de type alumine et zircone, Th : Science des Matériaux, INSA, Lyon, 2003.
- [22] K. Tsukuma, M. Shimada, Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO<sub>2</sub>-stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals (Ce-TZP), *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1178–1184. doi:10.1007/BF01026311.
- [23] N. Courtois, Développement de nouveaux matériaux céramiques à base de zircone pour application dentaire, Th : Science des Matériaux, INSA, Lyon, 2011.
- [24] P. Palmero, V. Naglieri, J. Chevalier, G. Fantozzi, L. Montanaro, Alumina-based nanocomposites obtained by doping with inorganic salt solutions: Application to immiscible and reactive systems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 59–66. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.047.
- [25] V. Naglieri, L. Joly-Pottuz, J. Chevalier, M. Lombardi, L. Montanaro, Follow-up of zirconia crystallization on a surface modified alumina powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3377–3387. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.029.
- [26] K. Niihara, New design concept of structural ceramics - ceramic nanocomposites, *Centen. Meml. Issue Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 974–982.
- [27] K. Tsukuma, T. Takahata, M. Shiomi, Stength and Fracture Toughness of Y-TZP, Ce-TZP, Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Adv. Ceram.* 24 (1986) 721–728.
- [28] M. Nawa, S. Nakamoto, T. Sekino, K. Niihara, Tough and strong Ce-TZP/Alumina nanocomposites doped with titania, *Ceram. Int.* 24 (1998) 497–506. doi:10.1016/S0272-8842(97)00048-5.
- [29] D.A. Jerebtsov, G.G. Mikhailov, S.V. Sverdina, Phase diagram of the system: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, *Ceram. Int.* 26 (2000) 821–823.
- [30] M. Nawa, H. Nakanishi, Y. Suehiro, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic material and production method therefor, US2009247390, n.d.  
<https://permalink.orbit.com/RenderStaticFirstPage?XPN=SPt6hr%252F4ZXOnTVku8hPcRHlQdPpfyajIQBIFKxQPE%3D%26n%3D1&id=0&base=>.
- [31] R. Benzaid, J. Chevalier, M. Saâdaoui, G. Fantozzi, M. Nawa, L.A. Diaz, R. Torrecillas, Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia–alumina nanocomposite for medical applications, *Biomaterials.* 29 (2008) 3636 – 3641. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.05.021.
- [32] DENTAURUM, Guides d'utilisation - DENTAURUM, (n.d.). <http://www.dentaurum.de/fra/guides-dutilisation--24573.aspx> (accessed October 4, 2017).
- [33] Norme NF EN ISO / ASTM 52900 : Fabrication additive - Principe généraux - Terminologie, (2017).

- [34] C.R. Deckard, J.J. Beaman, J.F. Darrah, Method for selective laser sintering with layerwise cross-scanning, 1992.
- [35] I. Shishkovsky, I. Yadroitsev, P. Bertrand, I. Smurov, Alumina–zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 966–970. doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.001.
- [36] L. Ferrage, G. Bertrand, P. Lenormand, Dense yttria-stabilized zirconia obtained by direct selective laser sintering, *Addit. Manuf.* 21 (2018) 472–478. doi:10.1016/j.addma.2018.02.005.
- [37] P. Bertrand, F. Bayle, C. Combe, P. Goeuriot, I. Smurov, Ceramic components manufacturing by selective laser sintering, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 989 – 992. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.085.
- [38] N. Harlan, S.-M. Park, D.L. Bourell, J.J. Beaman, Selective Laser Sintering of Zirconia with Micro-Scale Features, in: *Proc. SFF Symp.*, Austin, Texas, 1999: p. 6.
- [39] K. Shahzad, J. Deckers, Z. Zhang, J.-P. Kruth, J. Vleugels, Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 81–89. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.023.
- [40] S.A. Uhland, R.K. Holman, M.J. Cima, E. Sachs, Y. Enokido, New Process and Materials Developments in 3-Dimensional Printing, 3DP™, *MRS Proc.* 542 (1998) 153. doi:10.1557/PROC-542-153.
- [41] J.A. Gonzalez, J. Mireles, Y. Lin, R.B. Wicker, Characterization of ceramic components fabricated using binder jetting additive manufacturing technology, *Ceram. Int.* 42 (2016) 10559–10564. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.079.
- [42] T.D. Roy, J.L. Simon, J.L. Ricci, E.D. Rekow, V.P. Thompson, J.R. Parsons, Performance of degradable composite bone repair products made via three-dimensional fabrication techniques, *J. Biomed. Mater. Res. Part Off. J. Soc. Biomater. Jpn. Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.* 66 (2003) 283–291.
- [43] F.C. Fierz, F. Beckmann, M. Huser, S.H. Irsen, B. Leukers, F. Witte, Ö. Degistirici, A. Andronache, M. Thie, B. Müller, The morphology of anisotropic 3D-printed hydroxyapatite scaffolds, *Biomaterials.* 29 (2008) 3799–3806. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.06.012.
- [44] T.D. Szucs, D. Brabazon, Effect of saturation and post processing on 3D printed calcium phosphate scaffolds, in: *Key Eng. Mater.*, Trans Tech Publ, 2009: pp. 663–666.
- [45] U. Klammert, T. Reuther, C. Jahn, B. Kraski, A.C. Kübler, U. Gbureck, Cytocompatibility of brushite and monetite cell culture scaffolds made by three-dimensional powder printing, *Acta Biomater.* 5 (2009) 727–734. doi:10.1016/j.actbio.2008.08.019.
- [46] R. Lowmunkong, T. Sohmura, Y. Suzuki, S. Matsuya, K. Ishikawa, Fabrication of freeform bone-filling calcium phosphate ceramics by gypsum 3D printing method, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 90B (2009) 531–539. doi:10.1002/jbm.b.31314.
- [47] G.A. Fielding, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Effects of silica and zinc oxide doping on mechanical and biological properties of 3D printed tricalcium phosphate tissue engineering scaffolds, *Dent. Mater.* 28 (2012) 113–122. doi:10.1016/j.dental.2011.09.010.
- [48] J.A. Inzana, D. Olvera, S.M. Fuller, J.P. Kelly, O.A. Graeve, E.M. Schwarz, S.L. Kates, H.A. Awad, 3D printing of composite calcium phosphate and collagen scaffolds for bone regeneration, *Biomaterials.* 35 (2014) 4026–4034. doi:10.1016/j.biomaterials.2014.01.064.
- [49] Z. Zhou, F. Buchanan, C. Mitchell, N. Dunne, Printability of calcium phosphate: Calcium sulfate powders for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique, *Mater. Sci. Eng. C.* 38 (2014) 1–10. doi:10.1016/j.msec.2014.01.027.

- [50] M.-N. Birkholz, G. Agrawal, C. Bergmann, R. Schröder, S.J. Lechner, A. Pich, H. Fischer, Calcium phosphate/microgel composites for 3D powderbed printing of ceramic materials, *Biomed. Eng. Biomed. Tech.* 61 (2016) 267–279. doi:10.1515/bmt-2014-0141.
- [51] H. Seitz, W. Rieder, S. Irsen, B. Leukers, C. Tille, Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 74B (2005) 782–788. doi:10.1002/jbm.b.30291.
- [52] S.H. Irsen, B. Leukers, C. Höckling, C. Tille, H. Seitz, Bioceramic Granulates for use in 3D Printing: Process Engineering Aspects, *Mater. Werkst.* 37 (2006) 533–537. doi:10.1002/mawe.200600033.
- [53] R. Chumnanklang, T. Panyathanmaporn, K. Sitthiseripratip, J. Suwanprateeb, 3D printing of hydroxyapatite: Effect of binder concentration in pre-coated particle on part strength, *Mater. Sci. Eng. C.* 27 (2007) 914–921. doi:10.1016/j.msec.2006.11.004.
- [54] J. Suwanprateeb, R. Sanngam, W. Suwanpreuk, Fabrication of bioactive hydroxyapatite/bis-GMA based composite via three dimensional printing, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 19 (2008) 2637–2645. doi:10.1007/s10856-007-3362-5.
- [55] J. Suwanprateeb, R. Sanngam, W. Suvannapruk, T. Panyathanmaporn, Mechanical and in vitro performance of apatite–wollastonite glass ceramic reinforced hydroxyapatite composite fabricated by 3D-printing, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (2009) 1281–1289. doi:10.1007/s10856-009-3697-1.
- [56] J. Suwanprateeb, R. Sanngam, T. Panyathanmaporn, Influence of raw powder preparation routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3D printing technique, *Mater. Sci. Eng. C.* 30 (2010) 610–617. doi:10.1016/j.msec.2010.02.014.
- [57] J. Suwanprateeb, F. Thammarakcharoen, K. Wasoontararat, W. Suvannapruk, Influence of printing parameters on the transformation efficiency of 3D-printed plaster of paris to hydroxyapatite and its properties, *Rapid Prototyp. J.* 18 (2012) 490–499. doi:10.1108/13552541211272036.
- [58] C. Qian, J. Sun, Fabrication of the porous hydroxyapatite implant by 3D printing, *J. Ceram. Process Res.* 14 (2013) 513–516.
- [59] H. Miyanjia, L. Yanga, S. Zhanga, A. Zandinejadb, A preliminary study of the graded dental porcelain ceramic structures fabricated via binder jetting 3D printing, in: *Proc. 24th Int. Solid Free. Fabr. Symp. Austin TX USA*, 2014.
- [60] Y. Wang, X. Li, C. Li, M. Yang, Q. Wei, Binder droplet impact mechanism on a hydroxyapatite microsphere surface in 3D printing of bone scaffolds, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5014–5023. doi:10.1007/s10853-015-9050-9.
- [61] S. Spath, P. Drescher, H. Seitz, Impact of Particle Size of Ceramic Granule Blends on Mechanical Strength and Porosity of 3D Printed Scaffolds, *Materials.* 8 (2015) 4720–4732. doi:10.3390/ma8084720.
- [62] H. Zhang, X. Mao, Z. Du, W. Jiang, X. Han, D. Zhao, D. Han, Q. Li, Three dimensional printed macroporous polylactic acid/hydroxyapatite composite scaffolds for promoting bone formation in a critical-size rat calvarial defect model, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 17 (2016) 136–148. doi:10.1080/14686996.2016.1145532.
- [63] A. Kumar, K.C. Nune, R.D.K. Misra, Biological functionality of extracellular matrix-ornamented three-dimensional printed hydroxyapatite scaffolds, *J. Biomed. Mater. Res. A.* 104 (2016) 1343–1351. doi:10.1002/jbm.a.35664.
- [64] E.M. Gonçalves, F.J. Oliveira, R.F. Silva, M.A. Neto, M.H. Fernandes, M. Amaral, M. Vallet-Regí, M. Vila, Three-dimensional printed PCL-hydroxyapatite scaffolds filled with CNTs for

- bone cell growth stimulation, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 104 (2016) 1210–1219. doi:10.1002/jbm.b.33432.
- [65] J. Suwanprateeb, F. Thammarakcharoen, N. Hobang, Enhancement of mechanical properties of 3D printed hydroxyapatite by combined low and high molecular weight polycaprolactone sequential infiltration., *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 27 (2016). doi:10.1007/s10856-016-5784-4.
- [66] J. Moon, A.C. Caballero, L. Hozer, Y.-M. Chiang, M.J. Cima, Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC–Si composite by three-dimensional printing (3DP™) process, *Mater. Sci. Eng. A.* 298 (2001) 110–119.
- [67] T. Nahum, Z. Katrin, M. Reinhold, G. Peter, From Polysaccharides to Sisc Composites by 3D Printing, in: *Adv. Ceram. Matrix Compos. XI*, Wiley-Blackwell, 2012: pp. 37–45. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118407844.ch4>.
- [68] Z. Fu, L. Schlier, N. Travitzky, P. Greil, Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures, *Mater. Sci. Eng. A.* 560 (2013) 851–856. doi:10.1016/j.msea.2012.09.107.
- [69] L. Rabinskiy, A. Ripetsky, S. Sitnikov, Y. Solyaev, R. Kahramanov, Fabrication of porous silicon nitride ceramics using binder jetting technology, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 140 (2016) 012023. doi:10.1088/1757-899X/140/1/012023.
- [70] S.M. Gaytan, M. Cadena, M. Aldaz, E. Herderick, F. Medina, R. Wicker, Analysis of ferroelectric ceramic fabricated by binder jetting technology, in: *Proc. Solid Free. Fabr. Symp.*, 2013: pp. 859–868.
- [71] X. Yin, N. Travitzky, P. Greil, Near-Net-Shape Fabrication of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>-Based Composites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (2007) 184–190.
- [72] X. Yin, N. Travitzky, P. Greil, Three-Dimensional Printing of Nanolaminated Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> Toughened TiAl<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2128–2134. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01668.x.
- [73] B. Nan, X. Yin, L. Zhang, L. Cheng, Three-Dimensional Printing of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Based Ceramics: Rapid Communications of the American Ceramic Society, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 969–972. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04257.x.
- [74] H. Miyajagi, S. Zhang, A. Lassell, A. Zandinejad, L. Yang, Process Development of Porcelain Ceramic Material with Binder Jetting Process for Dental Applications, *JOM.* 68 (2016) 831–841. doi:10.1007/s11837-015-1771-3.
- [75] H. Miyajagi, S. Zhang, A. Lassell, A.A. Zandinejad, L. Yang, Optimal Process Parameters for 3D Printing of Porcelain Structures, *Procedia Manuf.* 5 (2016) 870–887. doi:10.1016/j.promfg.2016.08.074.
- [76] S.S. Crump, *Apparatus and method for creating three-dimensional objects*, 1992.
- [77] N.R.F.A. Silva, L. Witek, P.G. Coelho, V.P. Thompson, E.D. Rekow, J. Smay, Additive CAD/CAM Process for Dental Prostheses: Robocasting for Dental Prostheses, *J. Prosthodont.* 20 (2011) 93–96. doi:10.1111/j.1532-849X.2010.00623.x.
- [78] Q. Lian, W. Sui, X. Wu, F. Yang, S. Yang, Additive manufacturing of ZrO<sub>2</sub> ceramic dental bridges by stereolithography, *Rapid Prototyp. J.* 24 (2018) 114–119. doi:10.1108/RPJ-09-2016-0144.
- [79] J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*, München : Hanser, 1995. <http://lib.ugent.be/catalog/rug01:000774555>.
- [80] J. Delaire, J. Piard, R. Méallet-Renault, G. Clavier, *Photophysique et photochimie: Des fondements aux applications*, EDP Sciences, 2017. <https://books.google.fr/books?id=UKOyDgAAQBAJ>.

- [81] O. Dufaud, S. Corbel, Oxygen diffusion in ceramic suspensions for stereolithography, *Chem. Eng. J.* 92 (2003) 55 – 62. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00115-8.
- [82] W.A. Green, *Industrial photoinitiators : a technical guide*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [83] C. Sun, X. Zhang, The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography, *Sens. Actuators Phys.* 101 (2002) 364 – 370. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00264-9.
- [84] T. Chartier, C. Dupas, M. Lasgorceix, J. Brie, E. Champion, N. Delhote, C. Chaput, Additive Manufacturing to Produce Complex 3D Ceramic Parts, *J. Ceram. Sci. Technol.* 06 (2015) 95–104. doi:10.4416\_JCST2014-00040.
- [85] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts, *Rapid Prototyp. J.* 4 (1998) 104–111. doi:10.1108/13552549810222867.
- [86] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Ceramic suspensions suitable for stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 583 – 590. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00186-6.
- [87] X. Zhang, X.N. Jiang, C. Sun, Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures, *Sens. Actuators Phys.* 77 (1999) 149 – 156. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00189-2.
- [88] K.C. Wu, K.F. Seefeldt, M.J. Solomon, J.W. Halloran, Prediction of ceramic stereolithography resin sensitivity from theory and measurement of diffusive photon transport, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 024902. doi:10.1063/1.1980531.
- [89] K.C. Wu, J.W. Halloran, Photopolymerization monitoring of ceramic stereolithography resins by FTIR methods, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 71–76.
- [90] Y. Abouliatim, T. Chartier, P. Abelard, C. Chaput, C. Delage, Optical characterization of stereolithography alumina suspensions using the Kubelka–Munk model, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 919 – 924. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.008.
- [91] A. Goswami, A. K. N. Balashanmugam, A.M. Umarji, G. Madras, Optimization of rheological properties of photopolymerizable alumina suspensions for ceramic microstereolithography, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3655 – 3665. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.059.
- [92] C.V. Adake, P. Bhargava, P. Gandhi, Effect of surfactant on dispersion of alumina in photopolymerizable monomers and their {UV} curing behavior for microstereolithography, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5301 – 5308. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.066.
- [93] M. Schwentenwein, J. Homa, Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 1–7. doi:10.1111/ijac.12319.
- [94] A.D. Lantada, A. de Blas Romero, M. Schwentenwein, C. Jellinek, J. Homa, Lithography-based ceramic manufacture (LCM) of auxetic structures: present capabilities and challenges, *Smart Mater. Struct.* 25 (2016) 054015. doi:10.1088/0964-1726/25/5/054015.
- [95] K. Li, Z. Zhao, The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4761–4767. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.143.
- [96] T. Chartier, C. Dupas, P.-M. Geffroy, V. Pateloup, M. Colas, J. Cornette, S. Guillemet-Fritsch, Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4431–4436. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.050.
- [97] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3141–3147. doi:10.1023/A:1016102210277.

- [98] A. Badev, Y. Abouliatim, T. Chartier, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Chaput, C. Delage, Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 222 (2011) 117 – 122. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.05.010>.
- [99] M. Wozniak, T. Graule, Y. de Hazan, D. Kata, J. Lis, Highly loaded {UV} curable nanosilica dispersions for rapid prototyping applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2259 – 2265. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.030>.
- [100] C. Chaput, T. Chartier, F. Doreau, Procédé et composition pour la fabrication de pièces céramiques par stéréo-lithographie et application au domaine dentaire, WO 03/066326 A2, 2003.
- [101] P.F. Jacobs, *Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*, Society of Manufacturing Engineers, 1992. <https://books.google.fr/books?id=HvcN0w1VyxwC>.
- [102] F.-S. Shiao, T.-T. Fang, Low-temperature synthesis of  $\alpha$ -alumina using citrate process with  $\alpha$ -alumina seeding, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 91–94. doi:10.1016/S0254-0584(99)00068-1.
- [103] M.K. Dongare, A.P.B. Sinha, Low temperature preparation of  $\beta$ , *Bull. Mater. Sci.* 11 (n.d.) 281–286. doi:10.1007/BF02744562.
- [104] O. Mekasuwandumrong, P.L. Silveston, P. Praserttham, M. Inoue, V. Pavarajarn, W. Tanakulrungsank, Synthesis of thermally stable micro spherical  $\chi$ -alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in mineral oil, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 930–934. doi:10.1016/S1387-7003(03)00153-9.
- [105] O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, M. Inoue, V. Pavarajarn, W. Tanakulrungsank, Phase transformation behavior of nanocrystalline  $\chi$ -alumina powder obtained by thermal decomposition of AIP in inert organic solvent, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 2417–2421. doi:10.1023/B:JMSC.0000020004.41419.0f.
- [106] T.Q. Nguyen, K.Y. Park, K.Y. Jung, S.B. Cho, Vapor-phase synthesis of a solid precursor for  $\alpha$ -alumina through a catalytic decomposition of aluminum triisopropoxide, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2199–2203. doi:10.1016/j.materresbull.2011.09.011.
- [107] L. Xu, H. Song, L. Chou, Facile synthesis of nano-crystalline alpha-alumina at low temperature via an absolute ethanol sol–gel strategy, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 1071–1076. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.12.069.
- [108] L. Lizhu, X. Yan, W. Ling, Z. Xingsong, W. Cheng, J. Zhenghao, The effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on the morphology and electrical properties of polyimide/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films, in: 2012 7th Int. Forum Strateg. Technol. IFOST, 2012: pp. 1–4. doi:10.1109/IFOST.2012.6357587.
- [109] W. Wu, Z. Wan, M. Zhu, D. Zhang, A facile route to aqueous phase synthesis of mesoporous alumina with controllable structural properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 223 (2016) 203–212. doi:10.1016/j.micromeso.2015.11.004.
- [110] M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, NL6409880, n.d. <https://permalink.orbit.com/RenderStaticFirstPage?XPN=geoW%252FuIBFezVNtz%252BuaPnF3fDUqlXTJ5uwQdFuycu4uk%3D%26n%3D1&id=0&base=>.
- [111] T.O.L. Sunde, T. Grande, M.-A. Einarsrud, Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films, in: L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (Eds.), *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 1–30. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7\\_130-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_130-1).
- [112] D.L. Kaiser, R.L. Watters, Certificate of Analysis - Standard Reference Material 1976a - Instrument Response Standard for X-Ray Powder Diffraction, (2008).

- [113] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminum*, (1987).
- [114] G. Bernard-Granger, C. Guizard, Apparent Activation Energy for the Densification of a Commercially Available Granulated Zirconia Powder, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1246–1250. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01415.x.
- [115] N. Benameur, G. Bernard-Granger, A. Addad, S. Raffy, C. Guizard, Sintering Analysis of a Fine-Grained Alumina-Magnesia Spinel Powder, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1388–1396. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04271.x.
- [116] G. Bernard-Granger, C. Guizard, A. Addad, Sintering of an ultra pure  $\alpha$ -alumina powder: I. Densification, grain growth and sintering path, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6316–6324. doi:10.1007/s10853-006-1206-1.
- [117] J. Wang, R. Raj, Activation Energy for the Sintering of Two-Phase Alumina/Zirconia Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1959–1963. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb07815.x.
- [118] Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide*, Tech. Ing. base documentaire : TIB633DUO (2005). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/fabrication-additive-impression-3d-42633210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6620/>.
- [119] G. Bernard-Granger, C. Guizard, New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders, *Acta Mater.* 56 (2008) 6273–6282. doi:10.1016/j.actamat.2008.08.054.
- [120] D.L. Johnson, Method of Determining Sintering Mechanisms, in: *Mod. Dev. Powder Metall.*, H. H. Hausner, New York, 1971: pp. 189–198.
- [121] J. Wang, R. Raj, Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1172–1175. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05175.x.
- [122] E. Sato, C. Carry, Yttria Doping and Sintering of Submicrometer-Grained  $\alpha$ -Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2156–2160. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08950.x.
- [123] D. Lance, *Frittage de l'alumine alpha submicronique : nouvelle relation dilatométrie/évolution microstructurale*, Jean Monnet, Saint Etienne, 2004.
- [124] L.A. Simpson, R.E. Carter, Oxygen Exchange and Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 139–144.
- [125] G. Knöner, K. Reimann, R. Rower, U. Sodervall, H.-E. Schaefer, Enhanced oxygen diffusivity in interfaces of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 100 (2003) 3870–3873.
- [126] S. Swaroop, M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt, A.H. Chokshi, Lattice and grain boundary diffusion of cations in 3YTZ analyzed using SIMS, *Acta Mater.* 53 (2005) 4975–4985. doi:10.1016/j.actamat.2005.05.031.
- [127] V. Menvie Bekale, A.M. Huntz, C. Legros, G. Sattonnay, F. Jomard, Impurity diffusion of cerium and gadolinium in single- and polycrystalline yttria-stabilized zirconia, *Philos. Mag.* 88 (2008) 1–19. doi:10.1080/14786430701708331.
- [128] N. Straue, M. Rauscher, S. Walther, H. Faber, A. Roosen, Preparation and soft lithographic printing of nano-sized ITO-dispersions for the manufacture of electrodes for TFTs, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6011–6019. doi:10.1007/s10853-009-3804-1.
- [129] Y. de Hazan, M. Thänert, M. Trunec, J. Misak, Robotic deposition of 3d nanocomposite and ceramic fiber architectures via UV curable colloidal inks, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1187–1198. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.007.

- [130] M. Thommes, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Chem. Int.* 38 (2016). doi:10.1515/ci-2016-0119.
- [131] R. Jarrige, Détermination des propriétés optiques de matériaux granulaires, PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [132] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method, *Ceram. Int.* 31 (2005) 795–802. doi:10.1016/j.ceramint.2004.09.006.
- [133] M.G. Sujana, K.K. Chattopadhyay, S. Anand, Characterization and optical properties of nanocerium synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7405–7409. doi:10.1016/j.apsusc.2008.05.341.
- [134] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri, Synthesis, structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 423–428. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.12.031.
- [135] X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen, Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 958–962. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.198.
- [136] C. Rocco, F. Karasu, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, M. Lecomère, G. Riess, Y. Zhang, A.C.C. Esteves, L.G.J. van der Ven, R.A.T.M. van Benthem, G. de With, Highly-interpenetrated and phase-separated UV-cured interpenetrating methacrylate–epoxide polymer networks: Influence of the composition on properties and microstructure, *Mater. Today Commun.* 6 (2016) 17–27. doi:10.1016/j.mtcomm.2015.11.004.
- [137] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Ultraviolet curable ceramic suspensions for stereolithography of ceramics, *Am. Soc. Mech. Eng. Prod. Eng. Div. Publ. PED.* 68 (1994) 529–534.
- [138] T. Chartier, C. Hinczewski, S. Corbel, UV curable systems for tape casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 67–74.
- [139] H. Sarraf, J. Havrda, Rheological behavior of concentrated alumina suspension: effect of electrosteric stabilization, *Ceram. Silikáty.* 51 (2007) 147.
- [140] K. Bialik-Wąs, B. Tyliczszak, A. Sobczak-Kupiec, D. Malina, M. Piątkowski, The effect of dispersant concentration on properties of bioceramics particles, *Dig. J. Nanomater. Biostructures DJNB.* 7 (2012).
- [141] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, Evaluation of K<sub>1c</sub> of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *J. Mater. Sci. Lett.* 1 (1982) 13–16.



# Annexes

ANNEXE A – Courbes d’hystérésis d’absorption/désorption des poudres calcinées .....	163
ANNEXE B – Formules semi-développées des photoinitiateurs.....	168
ANNEXE C – Taux de conversion de l’acrylate pour les formulations R12_a chargées en poudre Ce-TZP et Comp 1200 .....	169



## ANNEXE A – Courbes d’hystérésis d’absorption/désorption des poudres calcinées

Modélisation des courbes d’hystérésis d’absorption/désorption selon la porosité [130]

H1 = Gamme étroite de mésopores uniformes, exemple des silices, les verres à porosité contrôlée et le carbone mésoporeux

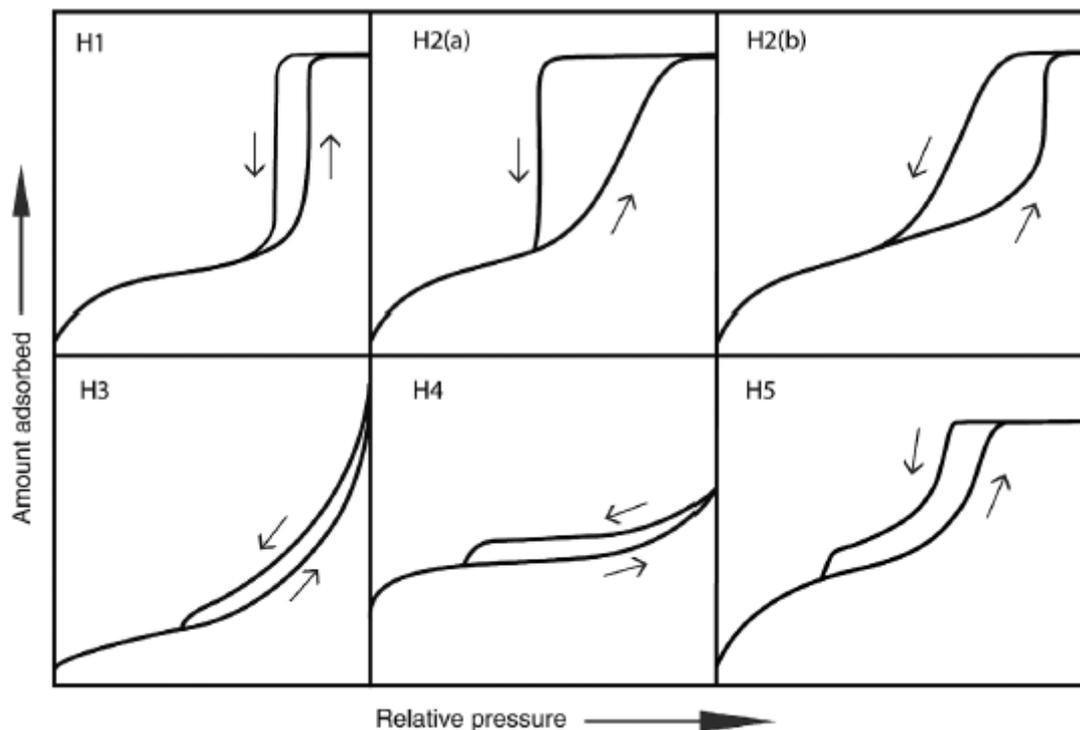
H2 (a) = Structure de pores complexe avec effet de réseau important, exemple des gels de silice

H2 (b) = Structure de pores complexe avec effet de réseau important, distribution de taille des largeurs de cou plus grande, exemple des mousses de silice mésocellulaires

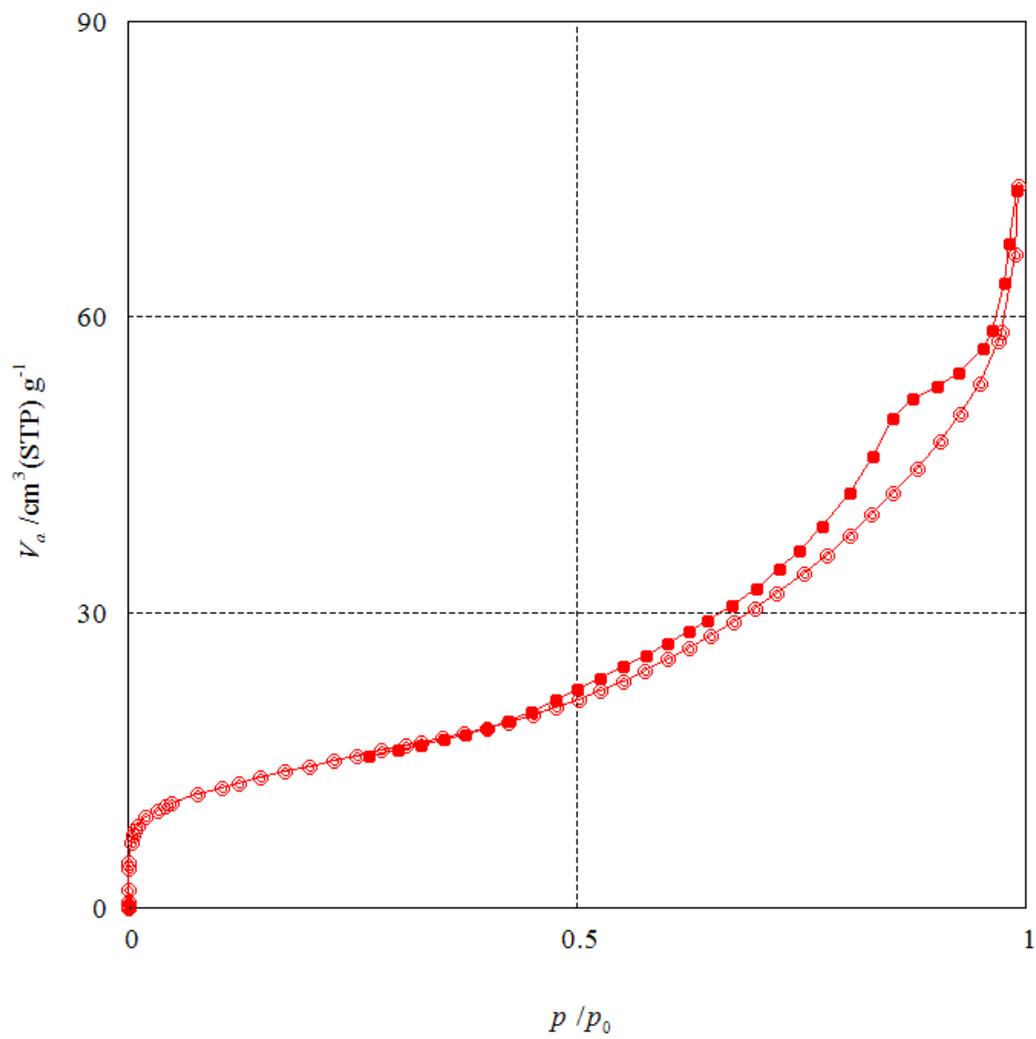
H3 = Caractéristique d’agrégats non rigides de particules de type plaque (argiles) mais également si le réseau de pores est constitués de mésopores ou macropores

H4 = Similaire à H3 avec une absorption plus prononcée pour des rapports  $p/p_0$  faible

H5 = Caractéristique d’une mésoporosité à la fois ouverte et partiellement bloquée, exemple des silices hexagonales bouchées



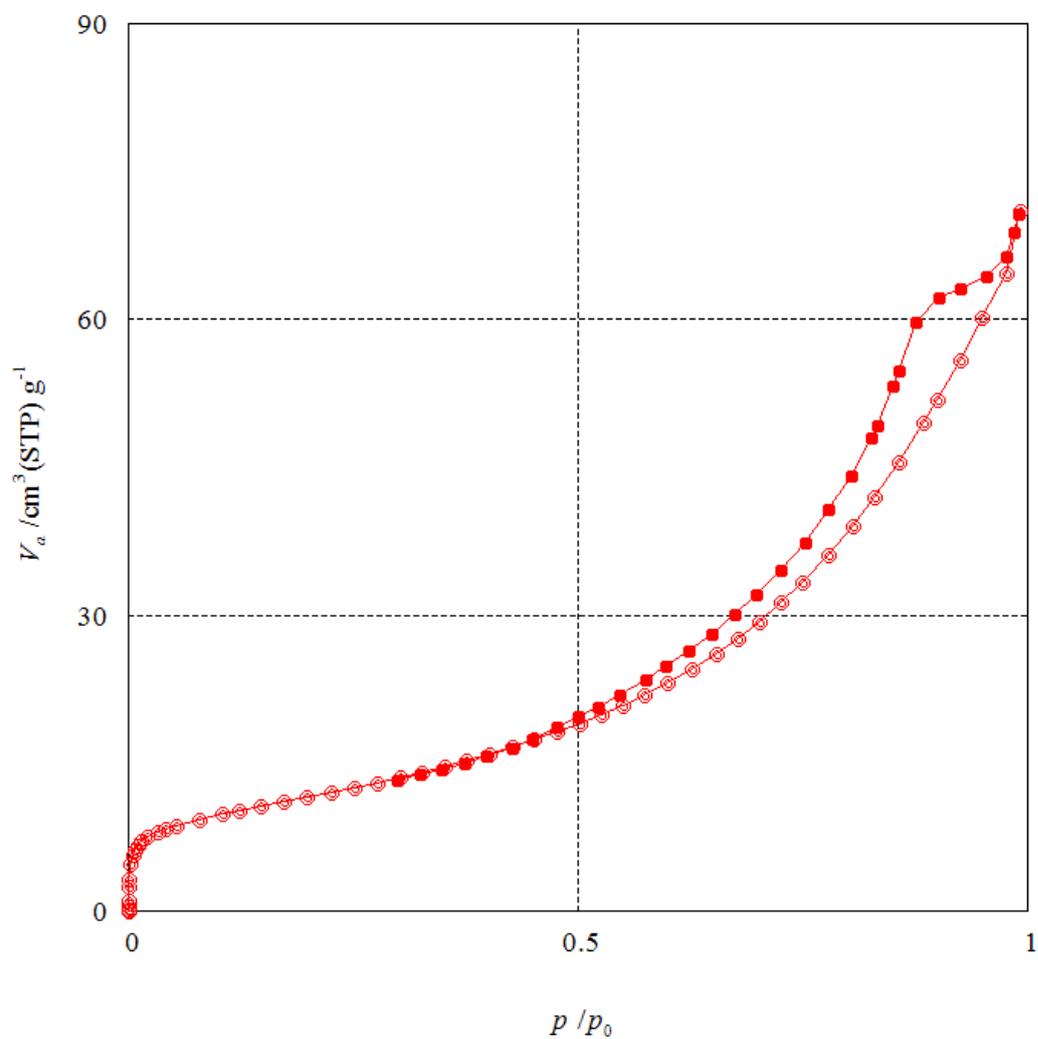
Calcination à 800°C



Adsorption / desorption isotherm

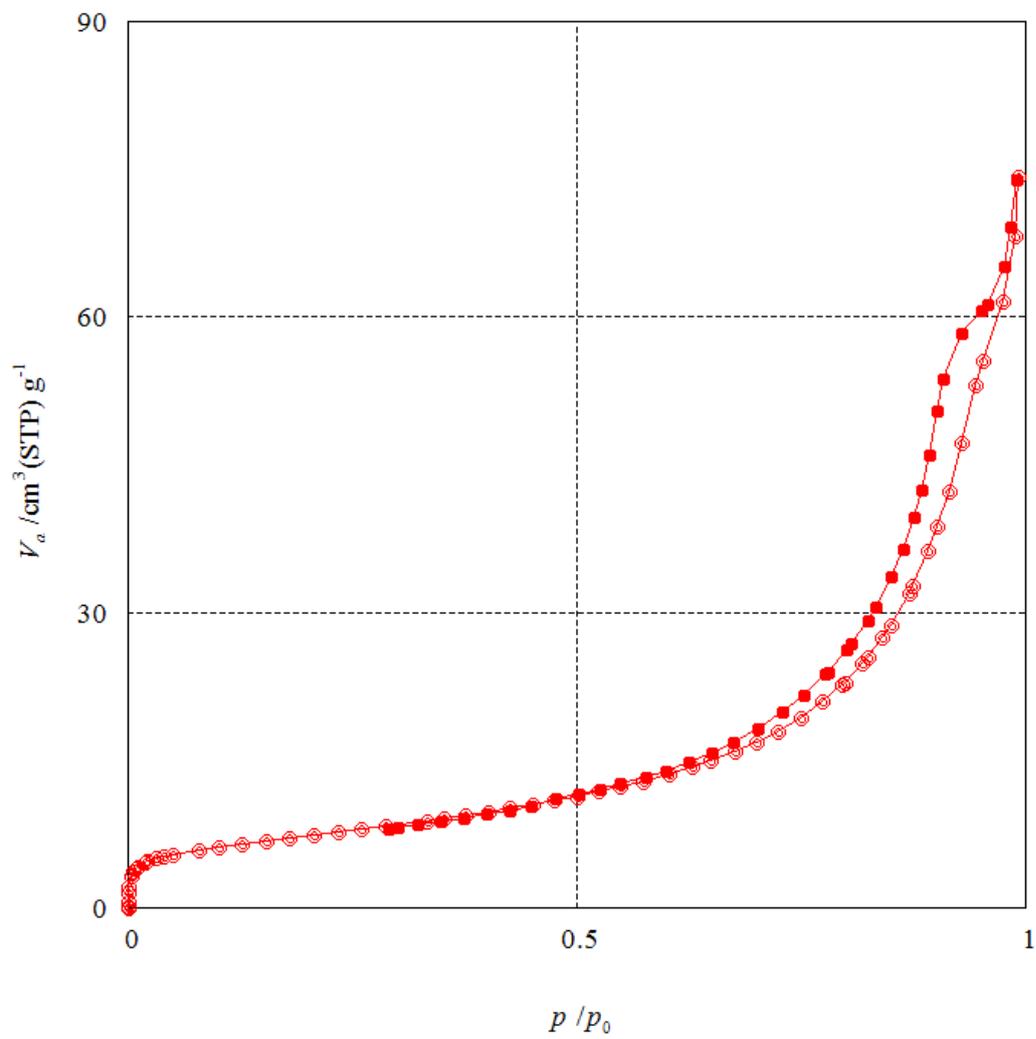
Adsorptive N2

Adsorption temperature 77.000[K]

Calcination à 900°C**Adsorption / desorption isotherm**Adsorptive N<sub>2</sub>

Adsorption temperature 77.000[K]

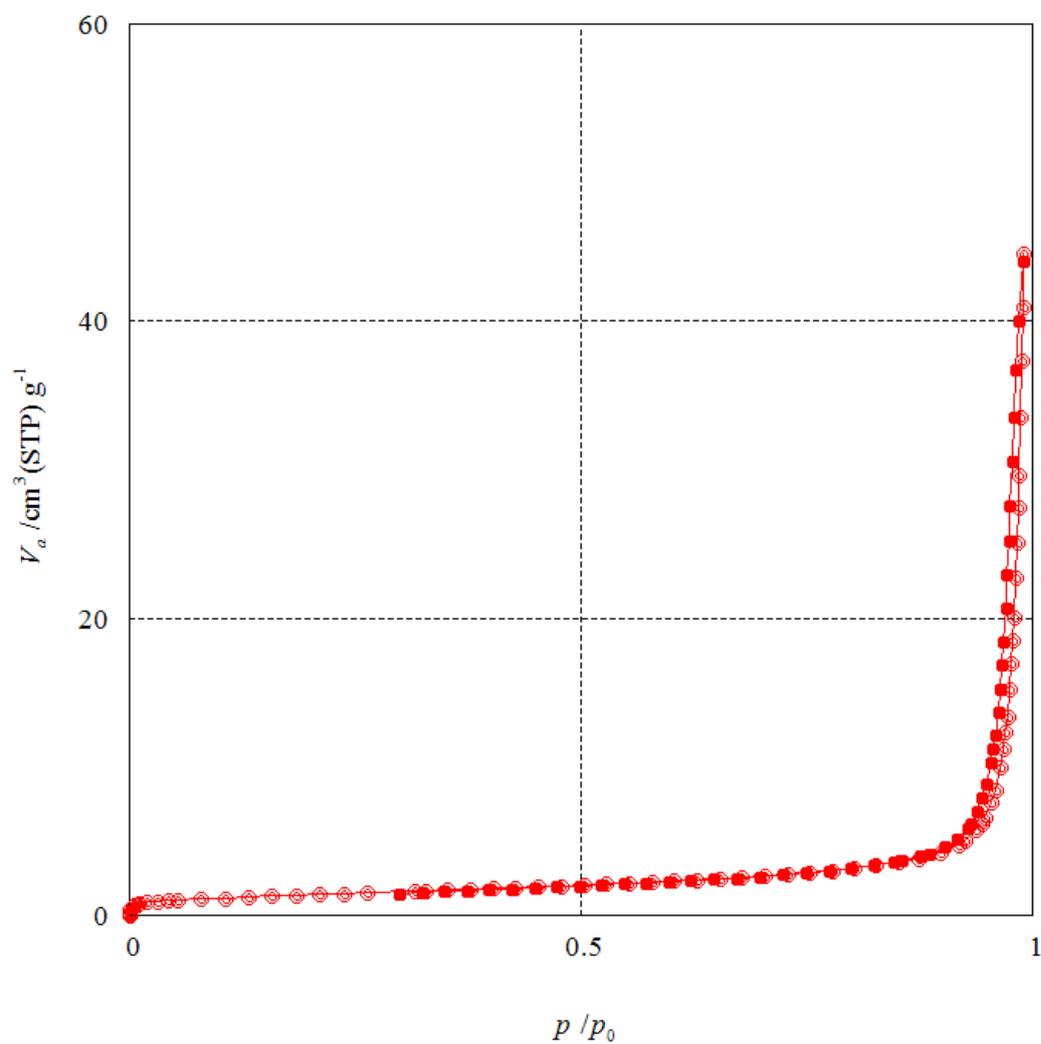
Calcination à 1000°C



Adsorption / desorption isotherm

Adsorptive N2

Adsorption temperature 77.000[K]

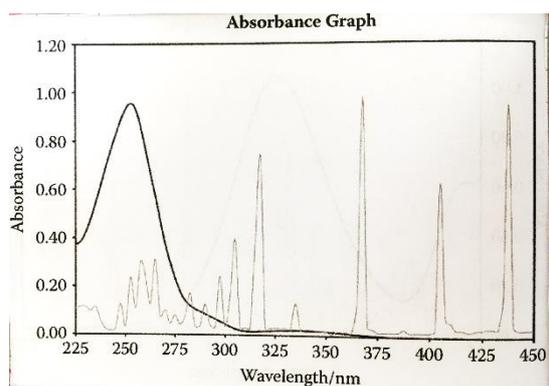
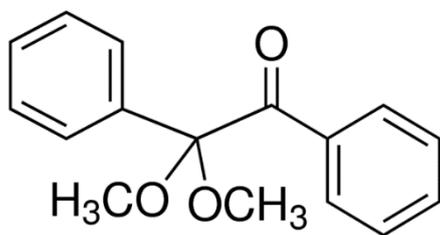
Calcination à 1200°C**Adsorption / desorption isotherm**

Adsorptive N2

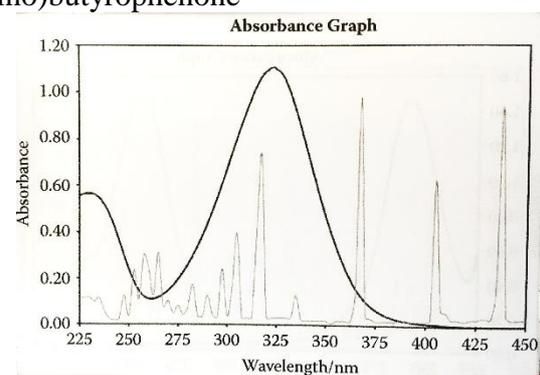
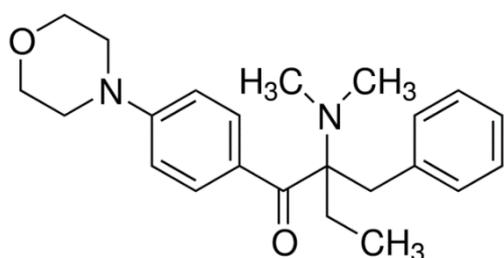
Adsorption temperature 77.000[K]

## ANNEXE B – Formules semi-développées des photoinitiateurs

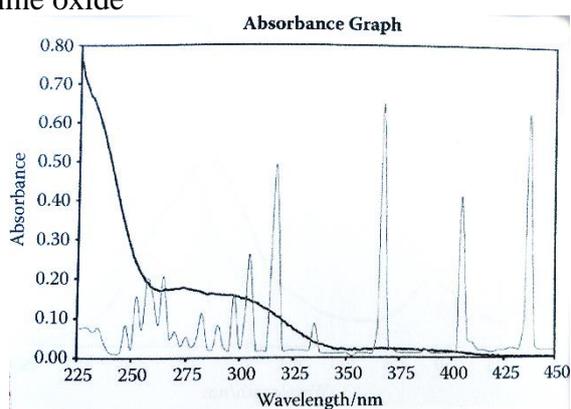
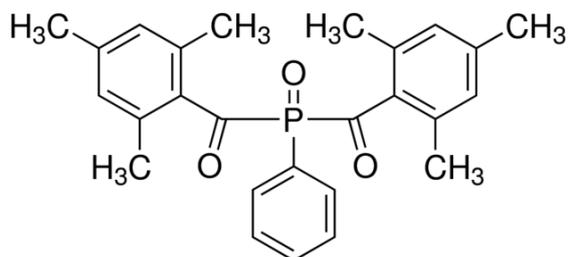
A\_1 = 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone



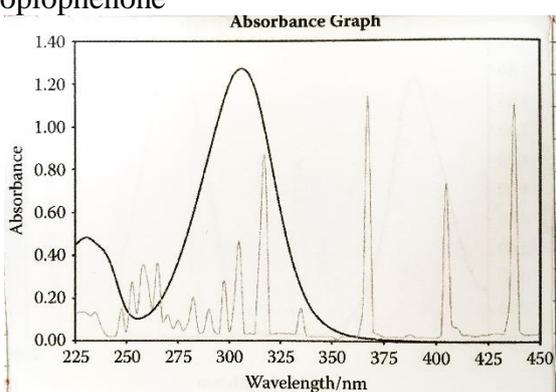
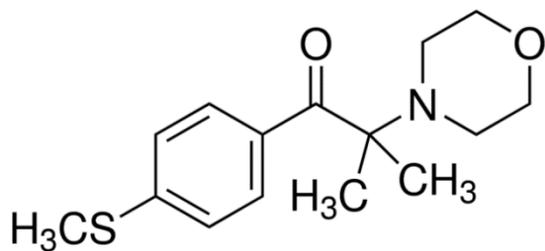
A\_2 = 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-(morpholino)butyrophenone



A\_3 = Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide

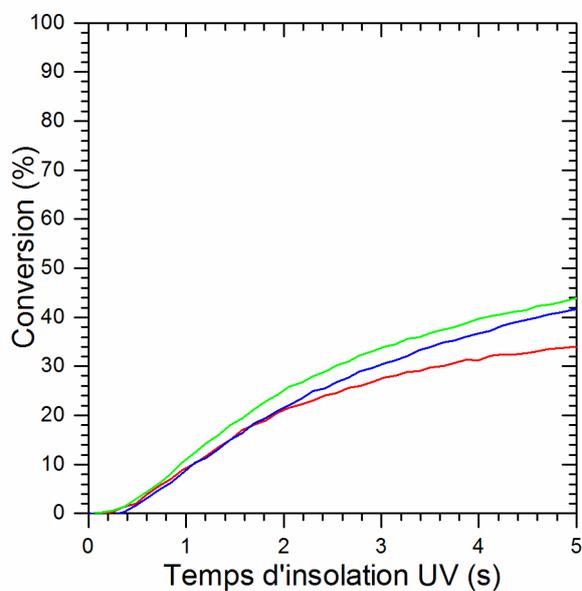
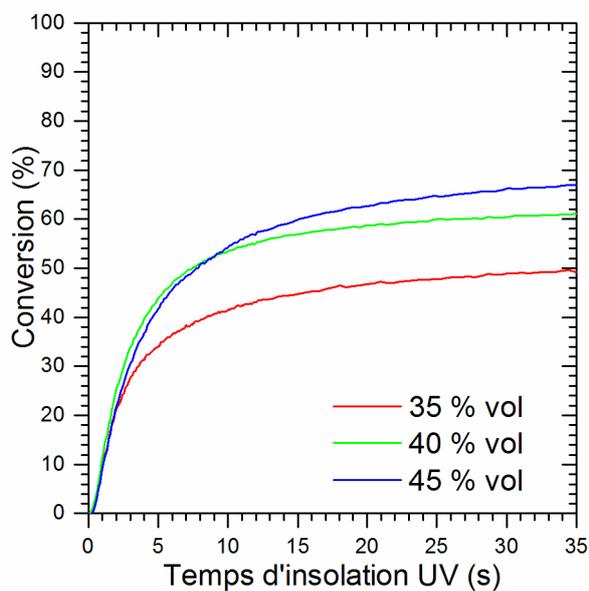


A\_4 = 2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone

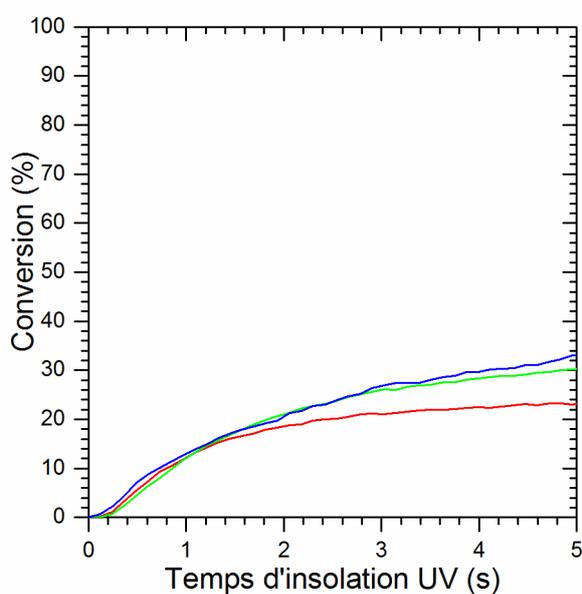
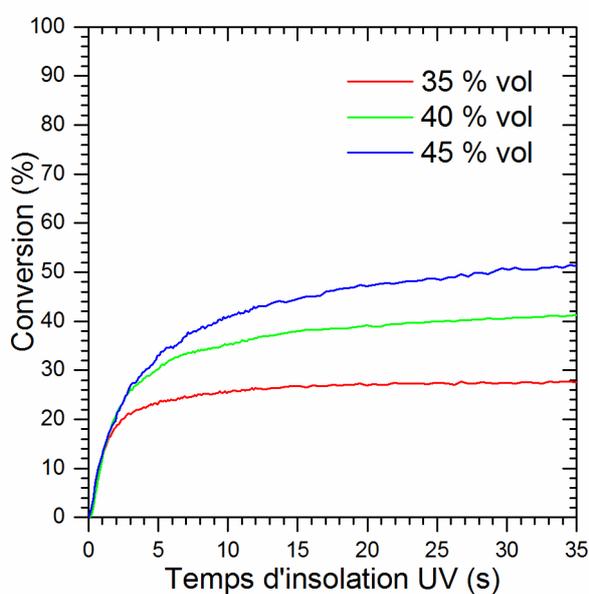


## ANNEXE C – Taux de conversion de l'acrylate pour les formulations R12\_a chargées en poudre Ce-TZP et Comp 1200

### Formulation R12\_a chargée en poudre Ce-TZP



### Formulation R12\_a chargée en poudre Comp 1200





# Liste des publications

## **Présentations en conférences internationales**

Oral : S. Cailliet, M. Roumanie, G. Bernard-Granger et R. Laucournet, 'Synthesis of Ce-TZP – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FOR dental applications - shaping by stereolithography', *présenté à la conférence European Ceramic Society (ECerS 2017), Budapest, Hongrie, 9-13 Juillet 2017.*

Oral : S. Cailliet, M. Roumanie, G. Bernard-Granger et R. Laucournet, 'Development of Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based UV Sensitive Resin for Stereolithography', *présenté au congrès CIMTEC 2018, Pérouse, Italie, 4-8 Juin 2018.*

## **Présentations en conférences nationales**

Oral : S. Cailliet, M. Roumanie, G. Bernard-Granger et R. Laucournet, 'Étude microstructurale lors du frittage de la zircone cériée renforcée par dispersion d'alumine', *présenté aux Journées Annuelles de la SF2M 2017, Lyon, France, 23-25 Octobre 2017.*

## **Articles dans revues internationales avec comité de lecture**

S. Cailliet, M. Roumanie, R. Laucournet, G. Bernard-Granger, 'Sintering Ce-TZP/alumina composites using aluminum isopropoxide as a precursor', *en cours de soumission dans Journal of Materials Science.*

## **Brevet**

S. Cailliet et M. Roumanie, Ceramic composition for stereolithography, EP3333140 A1, 2018.





## **RÉSUMÉ**

Ce mémoire présente la synthèse et la caractérisation du matériau composite Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'étude de ce matériau dans une mise en forme par impression 3D de type stéréolithographie (SLA). Le matériau Ce-TZP présente une résistance au vieillissement en milieu aqueux (par transformation martensitique de la phase tétragonale vers la phase monoclinique) accrue en comparaison à Y-TZP. L'ajout d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comme seconde phase confère au matériau des propriétés mécaniques (résistance à la flexion en particulier) similaires à Y-TZP. La mise en forme par SLA offre la possibilité de fabriquer des objets avec des structures complexes tout en limitant l'utilisation et la perte de matière en comparaison à la fabrication soustractive, bien connue dans le domaine dentaire.

Le composite Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été synthétisé à partir d'une poudre Ce-TZP à laquelle est ajoutée de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon deux protocoles : la méthode Pechini modifiée et la méthode Isopropoxyde. Les études dilatométriques et microstructurales des composites ont montré que le matériau obtenu selon la méthode Isopropoxyde était plus homogène. Cette synthèse a donc été sélectionnée pour réaliser l'étude du frittage. Les conditions optimales résultants de cette étude (rampe de 5°C/min, T°<sub>palier</sub> de 1500°C pendant 1h, air), permettent d'atteindre une densité relative de l'ordre de 98% avec une taille de grains submicronique pour les deux phases.

Des formulations photoréticulables sous exposition UV, chargées avec ce composite ainsi qu'avec le matériau de référence Y-TZP, ont été développées et étudiées afin de pouvoir mettre en forme ces matériaux par SLA. Avant utilisation dans le procédé, les formulations ont été caractérisées d'un point de vue rhéologique, thermique et également d'un point de vue de la réactivité sous exposition UV. Ces caractérisations ont permis de déterminer l'influence de la nature et de la taille des particules sur la réactivité principalement, paramètre également gouvernée par la composition des résines et notamment par le système amorceur, composé de un ou plusieurs photoinitiateur(s). Pour finir, les pièces fabriquées par SLA ont été frittées et caractérisées d'un point de vue mécanique et microstructural.

Mots-clés : Fabrication additive, zircone, synthèse, stéréolithographie, propriétés mécaniques

## **ABSTRACT**

This thesis presents the synthesis and characterization of Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite material and the study of this material in stereolithography process (SLA). Ce-TZP material exhibits an enhanced resistance to low temperature degradation (materialized by the tetragonal/monoclinic phase transformation) compared to Y-TZP. The addition of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as a second phase gives to the material mechanical properties (especially flexural strength) similar to Y-TZP. SLA shaping offers the ability to make objects with complex structures while limiting the use and loss of material compared to subtractive manufacturing, well known in the dental field.

The Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite was synthesized from a Ce-TZP powder mixed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added according to two protocols: the modified Pechini method and the Isopropoxide method. The dilatometric and microstructural studies of the composites have showed that the material obtained by the Isopropoxide method was more homogeneous. This synthesis was therefore selected to carry out the sintering study. The optimal conditions resulting from this study (heating rate of 5°C/min, T°<sub>soak</sub> of 1500°C for 1h, air) allow to reach a relative density of 98 % with a submicron grain size for the two phases.

Photocurable under UV exposure formulations, loaded with this composite as well as with the reference material Y-TZP, have been developed and studied in order to be able to shape these materials by SLA. Prior to use in the process, the formulations were characterized from a rheological, thermal and also from a viewpoint of reactivity under UV exposure. These characterizations made it possible to determine the influence of the nature and the size of the particles on the reactivity mainly, also governed by the composition of the resins and in particular by the initiator system, composed of one or more photoinitiator(s). Finally, the parts manufactured by SLA were sintered and characterized from a mechanical and microstructural point of view.

Key words: Additive manufacturing, zirconia, synthesis; stereolithography, mechanical properties