



HAL
open science

Etude de composites hautement chargés de poudres magnétocaloriques et imprimés pour la réfrigération

Kouassi N'Dri

► **To cite this version:**

Kouassi N'Dri. Etude de composites hautement chargés de poudres magnétocaloriques et imprimés pour la réfrigération. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Français. NNT : 2023UBFCD004 . tel-04095203

HAL Id: tel-04095203

<https://theses.hal.science/tel-04095203>

Submitted on 11 May 2023

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.



**UNIVERSITÉ DE
FRANCHE-COMTÉ**

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE
FRANCHE-COMTE**

PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Ecole doctorale n°37

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques SPIM

Doctorat de Mécanique et Énergétique

Par

N'DRI Kouassi Dakmak

**Étude de composites hautement chargés de poudre magnétocalorique et imprimés
pour la réfrigération**

Présentée et soutenue à Besançon le 12 mars 2023

Composition du Jury :

M. Jean-Yves CHARMEAU
M. Abel CHEROUAT
M. Mohamed SAHLI
Mme Marie-France LACRAMPE
M. Patrick ROZYCKI
M. Alexandre GILBIN
M. Thierry BARRIERE
M. Laurent HIRSINGER

Professeur des universités, INSA de Lyon
Professeur des universités, Université de Technologie de Troyes
Maître de conférences, Université de Caen Normandie
Professeure, IMT Nord-Europe, Mines Telecom
Professeur des universités, Ecole Centrale Nantes
Maître de conférences, ENSMM Sup Microtech
Professeur des universités, Université Franche-Comté
Chargé de recherche, CNRS

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

Remerciement

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du deux départements dont le Département de Mécanique Appliquée (DMA) et celui de Micro-Nano Sciences et Systèmes (MN2S), ou j'ai pu bénéficier d'un riche environnement scientifique et technologique.

*Je tiens à remercier avant tout Monsieur **Thierry BARRIERE** et Monsieur **Laurent HIRSINGER** pour leur encadrement à cette thèse et leur humanisme.*

*Je remercie également Monsieur **Jean-Yves CHARMEAU** pour avoir présidé mon jury, Monsieur **Abel CHEROUAT** et Monsieur **Mohamed SAHLI** pour avoir rapporté mon manuscrit, Madame **Marie-France LACRAMPE**, Monsieur **Patrick ROZYCKI** et **Alexandre GILBIN** pour leur participation à mon jury.*

*J'aimerais remercier les permanents et doctorants (**Faleh, Kandy, Nicolas, Fatim, Yida, Hong...**) que j'ai pu rencontrer durant ces trois années, et plus particulièrement Monsieur **Stani CARBILLET** et Monsieur **Xavier GABRION** pour leurs soutiens techniques et morales.*

*J'exprime mes sincères remerciements à tous mes amis **Akon, Deroh, Soro, Saly, Angelo** et ceux que je n'ai pas pu citer de près ou de loin qui m'ont soutenu durant toute ces années.*

*Je remercie ma femme **Nour Fatima CHAWAKH** pour son soutien indéfectible et sa forte confiance en mes capacités. InchAllah, nous allons réussir ensemble.*

*Enfin je remercie ma famille (**Hugo Noel, T. Odette, T. Monique, T. Mariam**, le boss **James, Mireille, Rodrigue, Akim, Abdallah, Axelle, Romaric 1 et 2, Filemon**, toute la grande famille **N'DRI** etc..) sans qui je ne serai pas Docteur aujourd'hui. Merci à **Madame Bilal**, femme battante, pour tes bénédictions. Monsieur **Bilal DAKMAK**, grand homme de valeur, papa, je te remercie pour ce que tu es et ce que tu as fait de moi. **ALLAH** te le rendra au centuple.*

*A ma mère **Blandine** et ma fille **Chancelle Miriama**, je vous dédie ce Doctorat, je vous aime...*

Table des matières

Remerciement	i
Table des matières	ii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	xi
Glossaire	xiii
Introduction générale	1
Généralité	1
Objectif de la thèse	3
Description du contenu des chapitres du mémoire de thèse	6
Chapitre I. État de l'art sur les procédés de mise en forme des composites magnéto-caloriques et modélisation sommaire.	7
I.1 Objectif du chapitre	8
I.2 Introduction	8
I.3 La réfrigération conventionnelle et les systèmes de réfrigération alternatifs	9
I.3.1 Réfrigération conventionnelle	9
I.3.2 Réfrigération alternatifs	11
I.3.3 Conclusion partielle	14
I.4 Effet magnéto-calorique (ou EMC)	14
I.4.1 Aspect thermodynamique de l'effet magnéto-calorique	16
I.4.2 Méthodes de caractérisation de l'effet magnéto-calorique	18
I.4.3 Conclusion partielle	19
I.5 Étude de l'ordre des transitions de phase dans les matériaux magnéto-caloriques.	20
I.5.1 Transition de phase du premier et du second ordre dans les matériaux magnéto-caloriques. 20	
I.5.2 Matériaux magnéto-caloriques et critères de sélection	23
I.5.3 Conclusion partielle	29
I.6 Quelques propriétés antagonistes à l'effet magnéto-calorique	30
I.6.1 L'hystérésis magnétique	30
I.6.2 L'effet démagnétisant	31
I.6.3 Conclusion partielle	33
I.7 Les procédés de mise en forme conventionnels des matériaux magnéto-caloriques	33
I.7.1 Procédé de métallurgie des poudres	33
I.7.2 Procédé de moulage par injection de poudres	34
I.7.3 Procédé d'estampage à chaud de polymère	35

I.7.4	Procédé de fabrication additive	36
I.8	Analyse critique de l'état de l'art et conclusion	38
Chapitre II. Caractérisation multi-physique des éléments constitutifs (poudres et polymères) du composite magnétocalorique		40
II.1	Objectif du chapitre	41
II.2	Introduction	41
II.3	Propriétés des poudres magnétocaloriques, des liants et élaboration de composites	44
II.3.1	Présentation des poudres de l'étude.....	44
II.3.2	Présentation des liants de l'étude	45
II.3.3	Procédé d'élaboration des composites.....	47
II.3.3.1	Etude des propriétés rhéologiques des poudres	47
II.3.3.2	Etude des propriétés rhéologiques des liants employés.....	54
II.3.3.3	Formulation de mélange et détermination du taux de charge optimal.....	58
II.3.3.4	Elaboration des mélanges chargés en poudres magnétocaloriques	62
II.3.3.5	Conclusion partielle.....	63
II.4	Analyse rhéologique et modélisation associée des liants et composites	64
II.4.1	Analyse rhéologique et modélisation du comportement du composite	64
II.4.1.1	Influence de la température sur la viscosité.....	65
II.4.1.2	Influence du taux de charge en poudres sur la viscosité.....	67
II.4.1.3	Influence du taux de charge en poudres sur la viscosité.....	69
II.4.1.4	Conclusion partielle.....	73
II.5	Développement d'indicateurs liés à la fabrication additive	73
II.5.1	Définition des indices d'injectabilité et d'imprimabilité	74
II.5.2	Définition de l'indicateur de compatibilité rhéologique à la fabrication additive (RAMS) 75	
II.5.3	Conclusion partielle.....	76
II.6	Etude de la viscoélasticité à l'état fondu et détermination du temps de relaxation	76
II.6.1	Test de linéarité et de stabilité	78
II.6.2	Détermination du temps de relaxation.....	80
II.6.3	Conclusion partielle.....	83
II.7	Conclusion.....	83
Chapitre III. Mise en forme par fabrication additive via le procédé d'extrusion et caractérisations primaires des composites imprimés à base de La(Fe,Si)₁₃H.....		85
III.1	Objectif du chapitre	86
III.2	Introduction	87
III.3	Sélection du procédé en fabrication additive	90

III.3.1	Procédé FGF à base de granulés fondus	92
III.4	Mise en forme du composite magnétocalorique.....	92
III.4.1	Description de l'imprimante et des spécificités du doseur à granulé	92
III.4.2	Protocole pour l'impression des pièces (éprouvettes d'essais mécanique et magnétique) magnétocaloriques.....	93
III.4.3	Etude du gonflement en sortir de filière et influence des paramètres procédés ou matériaux96	
III.4.3.1	Description du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion	96
III.4.3.2	Présentation du protocole de mesure du gonflement	98
III.4.3.3	Etude de la dépendance du gonflement par rapport à la vitesse d'impression et au diamètre de buse.....	103
III.5	Caractérisation structurale.....	109
III.5.1	Etude de l'influence des paramètres d'impression sur l'état de surface.....	109
III.5.2	Optimisation des propriétés d'impression par mesure topographique.....	112
III.5.3	Caractérisation structurale au microscope électronique à balayage (MEB).....	113
III.5.4	Caractérisation de la densité et de la porosité des composites imprimés	116
III.5.4.1	Caractérisation de la densité par trois méthodes usuelles.....	116
III.5.4.2	Caractérisation in situ par méthode tomographique à rayon X	119
III.6	Post-traitement des composites imprimés	122
III.6.1	Post-traitement des composites imprimés pour les mesures magnétiques	123
III.6.2	Post-traitement des composites imprimés pour les mesures mécaniques.....	124
III.7	Conclusion.....	125
Chapitre IV.	Caractérisation multi-physique des composites imprimés (base La(Fe,Si)₁₃H) dédié à la réfrigération magnétique.....	127
IV.1	Objectif du chapitre	128
IV.2	Introduction	129
IV.3	Caractérisation magnétique et magnétocalorique.....	130
IV.3.1	Principe de mesure du VSM.....	131
IV.3.2	Description du protocole de mesure employé sur le VSM.....	132
IV.3.3	Résultats de mesure d'aimantation M(T) et M(B).....	134
IV.3.3.1	Mesure d'aimantation iso champ M(T).....	134
IV.3.3.2	Conclusion partielle.....	136
IV.3.3.3	Hystérésis thermique et magnétique.....	137
IV.3.4	Résultats de mesure magnétocalorique.....	142
IV.3.5	Conclusion partielle.....	145
IV.3.6	Comparaison de la variation d'entropie du composite avec celles la littérature	146
IV.4	Conclusion Partielle	148

IV.5	Caractérisation du comportement mécanique	149
IV.5.1	Principaux comportements mécaniques	150
IV.5.1.1	Comportement pseudo-élastique ou hyper-élastique des Alliages à Mémoire de Forme	150
IV.5.1.2	Comportement viscoélastique	151
IV.5.1.3	Comportement élasto-plastique.....	153
IV.5.2	Influence de la charge et de la température sur les propriétés mécaniques des composites.....	154
IV.5.3	Conclusion partielle.....	155
IV.5.4	Tests mécaniques sur les composites imprimées.....	156
IV.5.4.1	Description des tests de flexion trois points	156
IV.5.4.2	Résultat des essais de flexion trois points	158
IV.5.4.3	Conclusion partielle.....	161
IV.5.4.4	Tests de traction.....	162
IV.5.4.5	Comparaison des propriétés mécaniques des composants imprimés avec des lames magnéto-caloriques extrudées.....	170
IV.5.4.6	Synthèse des propriétés mécaniques des composants obtenus par fabrication additive et par injection	172
IV.5.4.7	Conclusion partielle.....	174
IV.6	Conclusion	174
	Conclusion générale et perspective	177
	Bibliographie	182

Liste des figures

Figure I-1: Cycle de réfrigération des systèmes de réfrigération conventionnelle [11].....	9
Figure I-2: Illustration du réchauffement climatique causé par les gaz frigorigènes à effet de serre important [13].....	10
Figure I-3: Fonctionnement d'un régénérateur magnétocalorique suivant un cycle AMR [22]	13
Figure I-4:a) Dépendance thermique de l'entropie sous deux différents champ magnétique ; relation entre ΔSm et ΔT_{ad} [27]; b) amplitude de ΔSm et ΔT_{ad} autour de T_c [26].	15
Figure I-5 : Manifestations de l'effet magnétocalorique dans un matériau : Variation d'entropie ΔS lors d'une évolution isotherme ou adiabatique [26].	16
Figure I-6 : Caractéristique d'une transition de phase du premier ordre à un point d'équilibre entre deux phases [34].	21
Figure I-7 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température à différents niveaux de champ magnétique pour une transition de phase : a) du premier ordre : b) du second ordre [9].	22
Figure I-8 : Évolution thermique de l'aimantation M et de l'entropie magnétique ΔSm en fonction de la température et de l'ordre de transition de phase : premier ordre en trait continu et second ordre en trait discontinu [37].	22
Figure I-9 : Illustration des propriétés magnétocaloriques de trois nuances d'alliages magnétocaloriques du premier ordre, obtenues sous champ magnétique à 2 T, comparées au matériau de référence le gadolinium [41].	23
Figure I-10: L'effet magnétocalorique en $Gd_5(Si_2Ge_2)$ de 210 à 350 K par rapport à celui de la Gd pure pour un changement de champ magnétique de 0 à 2 et de 0 à 5 T [42]	24
Figure I-11 : a) Structure de type $NaZn_{13}$ [47]; b) Diagramme de phase du $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ avec $0,07 < x < 0,4$ ΔSm	25
Figure I-12 : Observations micrographiques MEB de la surface d'un alliage de $LaFe_{11,6}Si_{1,4}$ recuit à 1503 K pour différentes durées [51] : a) 3 h ; b) 5 h ; c) 8 h ; d) 10 h.	26
Figure I-13 : Changement de volume de structure τ_1 au moyen de l'application d'une pression hydrostatique ($P+$ ou opération physique) ou de l'introduction d'hydrogène ($+H$ ou opération chimique) [54]	28
Figure I-14 : Évolution de la valeur de la température de transition T_{tr} et de l'effet magnétocalorique au travers de la température adiabatique en fonction de la concentration en hydrogène y des alliages de $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}H_y$ étudiés [40].	29
Figure I-15 : Evolution de l'aimantation de $LaFe_{11,8}Si_{1,2}$ en fonction : a) de la température à champs magnétique constant ; b) du champ magnétique à température fixé.	31
Figure I-16 : Valeur du facteur démagnétisant Nd à considérer pour diverses formes d'échantillon [61].....	32
Figure I-17 : a) Schéma du procédé d'atomisation [62] ; b) Photo d'un lot de poudres atomisées.	34
Figure I-18 : a) Schéma du procédé de mise en forme par moulage par injection [64]; b) Éprouvette injectée à base de poudres magnétocalorique [2].	35
Figure I-19 : Description de la réalisation d'un régénérateur magnétocalorique obtenu par estampage à chaud de polymère chargé en poudres magnétocaloriques.....	35
Figure I-20 : a) Illustration du procédé d'impression 3D par dépôt de fil fondu ; b) Impression de composants magnétocaloriques via le procédé FDM [67].	37

Figure I-21 : Problèmes rencontrés au cours de l'impression via le procédé FDM ; a) fil trop épais ; b) fil trop fin ; c) pression exercée par le système de tirage ; d) défaut de tirage d'un fil composite trop chargé en poudre céramique.....	38
Figure II-1: Observation MEB des deux nuances sélectionnées : a) Poudre 1 ; b) Poudre 2...	45
Figure II-2 : Schéma de principe de test de stabilité et de variation de débit [96].....	48
Figure II-3 : Exemple de donnée obtenue par un test de stabilité/variation de débit [97]	48
Figure II-4 : a) Essai de stabilité et de variation de débit : mesures de E à des vitesses de lame fixes et variables, b) Essai de compressibilité : pourcentage de compression en fonction de la contrainte normale appliquée, c) Essai de perméabilité : chute de pression à travers le lit de poudre à une vitesse d'air constante de 2 mm/s en fonction de la contrainte normale, d) Essai d'aération : E en fonction de la contrainte normale, d) Essai d'aération : E en fonction de la vitesse d'air, e) Essai de cisaillement en fonction de la contrainte normale avec un pré-cisaillement à 6 kPa de contrainte normale.	51
Figure II-5 : a) Rhéomètre capillaire ; b) Schéma de principe d'un rhéomètre capillaire [122]	56
Figure II-6 : Évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour a) SA et polymères purs à 403 K ; b) SA et polymères purs à 413 K ; c) SA et polymères purs à 423 K ; d) PLA à 426 K et LDPE à 423 K	56
Figure II-7 : Evolution des valeurs de couple de mélangeage final stabilisé des formulations F1 et F2 en fonction du taux de charge en poudres.	61
Figure II-8 : a) Représentation schématique du dispositif d'extrusion bi-vis [141] ; b) Extrudeuse utilisée et c) Vu des granulés de feedstocks F1 élaborés après l'étape d'extrusion et broyage	63
Figure II-9 : Imagerie MEB d'une section d'un extrudât.....	64
Figure II-10: a) Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température : pour le liant 1 et le composite F1 (température de tests : 403, 413 et 423 K) ; b) Logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour les liants (LDPE, EVA, SA, liant 1 et le composite F1) estimée au taux de cisaillement de 313 s^{-1}	66
Figure II-11: Evolution de la viscosité relative expérimentale et identifiée en fonction du taux de charge en poudres et du taux de cisaillement pour F1 a) 403 K et b) 413 K.....	68
Figure II-12: a) Courbes d'évolution des viscosités en fonction du taux de cisaillement et du taux de chargement en poudres en échelle log - log (points : données expérimentales et lignes colorées : ajustement de la loi de puissance par régression linéaire). b) Évolution de l'indice de pseudo plasticité n en fonction du taux de charge en poudres (points : valeurs des indices n identifiées et en ligne noir sa droite d'ajustement).	69
Figure II-13: Comparaison de l'évolution du rhéogramme entre les valeurs expérimentales et le modèle rhéologique globale identifié à 403 K avec analyse comparative de l'influence du modèle en cisaillement a) Loi puissance et b) Loi de Carreau-Yasuda.	72
Figure II-14 : Présentation d'un rhéomètre rotatif à géométrie cône/plan [161].....	77
Figure II-15 : a) Analyse de la linéarité par G' en fonction de la déformation ; b) Tests de stabilité de G' en fonction du temps pour les trois matériaux (LDPE, liant 1 et le composite F1).	79
Figure II-16 : Evolution des modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire pour le LDPE à la température de test de 413 K.....	80
Figure II-17 : Evolution de temps de relaxation $\lambda 2$ en fonction du taux de cisaillement pour le LDPE, le liant 1 et le F1	81

Figure II-18 : a) Evolution du temps de relaxation à partir de la méthode de White-Metzner en fonction du taux de cisaillement ; b) Comparaison des méthodes de White-Metzner et celle de Maxwell correspondant à λ_2 et λ_3 pour le LDPE.....	82
Figure III-1 : Processus de fabrication additive à base de poudres magnéto-caloriques et de liants thermoplastiques.....	89
Figure III-2: Mode d'extrusion : a) extrusion à partir de fil calibré, b) extrusion à partir d'un piston, c) extrusion à partir d'une vis de plastification [179].....	90
Figure III-3 : Représentation schématique des parties de l'imprimante spécifique à base de granulés	93
Figure III-4 : Description des sous étapes d'impression 3D de la CAO au composant imprimé	94
Figure III-5 : Schéma du plan expérimental d'un composant S1 imprimé ; a) Dimension géométrique de la pièce imprimée ; b) Image de la trajectoire de la buse d'impression	95
Figure III-6 : Gonflement observé en sortie de buse pour un fluide non-newtonien : a) Illustration du phénomène de gonflement en sortie de filière ; b) gonflement spontanée et c) gonflement retardé [191].....	96
Figure III-7 : a) Evolution du gonflement du LDPE en fonction du ratio de la filière et de sa proportion de LLDPE [196]; b) Effets de la proportion massique de talc sur le gonflement de la matrice à différentes températures [193].....	97
Figure III-8 : Organigramme de mesure du gonflement et de température de filament	99
Figure III-9 : a) dispositif utilisé pour la mesure d'émissivité ; b) champ thermique du LDPE fondu obtenu par la caméra thermique pendant la calibration ; c) zones de mesure de température sur le filament de LDPE fondu à 413 K après calibration.	99
Figure III-10 : a) Description de l'instrumentation de l'imprimante ; b) Calibration de la valeur du diamètre de filament extrudé ; c) Définition longitudinales des points de mesure sur le filament extrudé pour la mesure du gonflement.....	100
Figure III-11 : Evolution du taux de gonflement en fonction de l'écoulement de l'extrudât à 413 K en fonction de la vitesse d'impression et du diamètre de buse pour : a) LDPE ; b) liant 1 ; c) la formulation F1. Evolution du gonflement en fonction de la vitesse d'impression pour le LDPE à 20 mm du filament et à 413 K.....	104
Figure III-12 : Observation du gonflement en sortie de buse du LDPE obtenu par la caméra dynamique pour deux diamètres de buse considéré a) 1,2 mm et b) 2 mm obtenu à la même vitesse d'impression et à la température d'impression 413 K.....	105
Figure III-13 : Evolution de la température de l'extrudât en fonction de son écoulement et de sa vitesse d'impression pour : a) LDPE ; b) liant 1 ; c) F1.....	107
Figure III-14 : Comparaison du gonflement et de la dissipation de chaleur des matériaux (LDPE, Liant 1 et F1) en fonction de la distance de filament extrudé (buse de 1,2 mm de diamètre et pour une vitesse d'impression de 10 mm/s).	108
Figure III-15 : a) Effet de la température de buse sur l'ondulation et la rugosité ; b) Effet de la vitesse d'impression sur l'ondulation et la rugosité.	112
Figure III-16 : Observation au MEB du composite ; a) Observation topographique des couches imprimés ; b) Observation en image rétrodiffusée de la section du plan d'épaisseur du composite	114
Figure III-17 : Caractérisation par cartographie EDX des éléments; a) La poudre; b) Le composite imprimé.....	115
Figure III-18 : Notation des zones prélevées pour les mesures de porosité.....	118

Figure III-19 : a) Tomographe à rayon X utilisé sur un composant magnétocalorique; b) Schéma de principe de tomographie à rayon X	120
Figure III-20 : Acquisition des projections à différents angles du composite imprimé.....	121
Figure III-21 : Tomographie de deux sections de l'échantillon imprimé	122
Figure III-22 : Post traitement des éprouvettes de : a) éprouvette imprimée mis dans le dispositif de mesure VSM ; b) éprouvette imprimée usinée pour essai de flexion 3 points ; c) éprouvette imprimée usinée équipée de ses renforts métalliques pour les essais de traction	125
Figure IV-1 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique des nuances de poudres $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ sous une variation de champ magnétique de 0 à 1 T en fonction de la température de recuit à 1323 ou à 1723 K.	129
Figure IV-2 : Description du VSM employé dans nos essais de caractérisation	133
Figure IV-3 : Poudres introduites dans le creuset en silice pour la caractérisation magnétique.	133
Figure IV-4 : a) Cycle monotone imposé pour la mesure de la courbe $M(T)$; b) Cycle alterné imposé pour la mesure de la courbe $M(B)$	134
Figure IV-5 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température (i.e. à 220 K, 340K, et aux champs magnétiques de $7 \cdot 10^{-3}$, 0,4 et 1T) : a) Ensemble des courbes de magnétisation de la poudre ; b) Ensemble des courbes de magnétisation du composant imprimé S1.....	136
Figure IV-6 : Dérivée de l'aimantation par rapport à la température en fonction de la température sous champ magnétique de $7 \cdot 10^{-3}$ T afin de déterminer la température de transition T_{tr} de : a) poudre ; b) composant imprimé S1.	139
Figure IV-7 : Ensemble des courbes d'aimantation isotherme de 273 K à 283 K pour a) la poudre; b) le composite imprimé S1 ; Estimation de l'hystérésis magnétique par la dérivée ($dMdB$) à 283 K pour c) la poudre; d) le composite imprimé S1	141
Figure IV-8 : Cycle de mesure DSC, i.e. la température imposée en fonction du temps a) ; Résultat de mesures DSC, i.e. le flux de chaleur en fonction de la température imposée de b) poudre 1 ; c) composite F1 et d) composite imprimé.....	144
Figure IV-9 : Comportement pseudo-élastique ou hyper-élastique d'alliages à mémoire de forme [44] : Réponse en contrainte-déformation à température constante depuis son état Austénitique.	150
Figure IV-10 : a) Réponse normée de la contrainte et de la déformation en viscoélasticité du PMMA à 373 K; b) Description du modèle de Kelvin-Voigt [224].	151
Figure IV-11 : a) Essai de fluage : réponse en déformation à contrainte constante ; b) Essai de relaxation : réponse en contrainte à la déformation constante.	152
Figure IV-12 : Comportement élasto-plastique [226] : Réponse en contrainte-déformation avec plusieurs chargement et déchargement successifs.	153
Figure IV-13 : Équipement mécanique en flexion trois points (Bose electroforce 3200).	156
Figure IV-14 : Schéma de principe de la mesure de flexion trois points	157
Figure IV-15 : Cycle imposé pour mettre en évidence le phénomène de relaxation	158
Figure IV-16 : a) Courbes de relaxation (évolution de la contrainte en fonction du temps) du liant obtenues à différentes températures ; b) Comparaison des courbes de relaxation du liant 1 et du composite imprimé.	159
Figure IV-17 : a) Comparaison de la réponse en déformation du liant 1 et du composite imprimé en fonction du temps à température ambiante, b) Comparaison de la vitesse de déformation du liant 1 et du composite imprimé en fonction du temps à température ambiante.....	160
Figure IV-18 : Courbes de relaxation du composite imprimé pour les 3 essais répétitifs	161

Figure IV-19 : a) Cycles imposés de charge-décharge en déplacement ; b) Mesure d'endommagement et de déformation plastique (n cycles sont représentés sur cette figure).	163
Figure IV-20 : Cycle imposé pour les essais de traction effectués	164
Figure IV-21 : a) Schéma de l'éprouvette renforcée au niveau des têtes par deux renforts métalliques ; b) Équipement de traction-compression utilisé ; c) Photo de l'éprouvette équipé d'un extensomètre et montée dans les mors de la machine d'essai.....	165
Figure IV-22 : a) Courbe de contrainte déformation du liant 1 ; b) agrandissement pour observer la réponse cycle de la contrainte.....	166
Figure IV-23 : a) Courbe de contrainte déformation du composite imprimé F1 ; b) Faciès de rupture de l'éprouvette du composite F1	167
Figure IV-24 : Évolution du module d'Young apparent et de la déformation plastique en fonction de la contrainte maximum à la température ambiante : a) Liant 1 ; b) Composite imprimé F1.	168
Figure IV-25 : Composite imprimée : a) Évolution de son module d'Young apparent en fonction de la contrainte maximale ; b) Évolution de son endommagement en fonction de la déformation au cours de charge-décharges répétitives d'amplitudes croissantes pour trois températures (253, 273 et 323 K).....	169
Figure IV-26 : a) Photos de 6 lames extrudées superposées et mise en place dans les mors de la machine d'essai de traction ; b) Courbe de la contrainte mécanique en fonction de la déformation mesurée sur les 6 lames extrudées par des charge-décharges répétées progressives jusqu'à la rupture à température ambiante.	171
Figure IV-27 : Lames extrudées à température ambiante : a) Évolution du module d'Young apparent et de la déformation plastique en fonction de la contrainte maximum ; b) Évolution de l'endommagement en fonction de la déformation.....	171
Figure IV-28 : Évolution comparative des modules d'Young obtenus en flexion trois points pour le composite injecté [2] et imprimé dans ces travaux pour trois températures.	173

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Entropie magnétique de quelques matériaux de références [57]	30
Tableau II-1: Caractéristique des poudres magnétocaloriques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$	44
Tableau II-2: Distribution granulométriques des nuances de poudres étudiées	45
Tableau II-3 : Caractéristiques des liants utilisés pour l'élaboration des micro-composites....	47
Tableau II-4 : Caractéristiques des propriétés d'écoulement des poudres de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$ obtenues par analyses au rhéomètre FT4	53
Tableau II-5 : Résumé des propriétés d'écoulement des poudres analysées	53
Tableau II-6 : Formulation de liants, de composites et température de mélange.....	58
Tableau II-7: Estimation des paramètres de mélangeage pour F1 et F2	62
Tableau II-8 : Résultats d'identification des paramètres de la loi d'Arrhenius ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ associés à la Figure II-10 b)).	67
Tableau II-9 : Paramètres m identifiés du modèle de Mills pour la formulation F1	68
Tableau II-10 : Résultat de la procédure d'identification des paramètres identifiés K et n en fonction du taux de chargement de la poudre.	70
Tableau II-11 : Résultats des paramètres identifiés pour le modèle de Carreau-Yasuda dans l'équation (II-14) obtenus à 403 et 413 K pour F1.	71
Tableau II-12 : Résultats des paramètres de la relation (II-9) et de l'équation (II-14) obtenus à 403 K pour F1.	72
Tableau II-13 : Valeurs de l'indice d'imprimabilité obtenu pour le composite F1 à différentes températures.	74
Tableau II-14 : Valeur du critère RAMS (avec une erreur de 0,05 en moyenne) en fonction des caractéristiques de l'exploitation de la courbe mélangeage et de l'indice d'imprimabilité.	75
Tableau II-15 : Identification du temps de relaxation à $G' = G''$ pour le LDPE, le liant 1 et F1	81
Tableau III-1 : Avantages et inconvénients des procédés FDM et FGF	91
Tableau III-2 : Paramètres retenus pour l'étude de gonflement et résultat de la mesure tomographique de buse d'impression.....	101
Tableau III-3 : Comparaison des méthodes de mesure de gonflement	102
Tableau III-4 : Influence des paramètres d'impression sur la qualité des composites imprimés	111
Tableau III-5 : Pourcentage de la teneur (% atomique) des éléments obtenus à partir des spectres EDX avec une erreur de 5 %.	116
Tableau III-6 : Comparaison des densités obtenues et de la porosité associée des sections de composites imprimés au moyen de 3 méthodes (pycnométrie, double pesée et conventionnelle) (erreur de mesure 0,05)	119
Tableau IV-1 : Tableau comparatif des valeurs identifiées de $\Delta Thys$ à différents niveaux de champs magnétiques appliqués avec les méthodes 1 et 2	139
Tableau IV-2 : Évaluation des propriétés magnétocaloriques de la poudre et du composite imprimé S1 pour un champ magnétique appliqué de $7 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ et de 1T	142
Tableau IV-3 : Évaluation des propriétés magnétocaloriques de la poudre, du composite F1 et du composite imprimé par DSC	145
Tableau IV-4 : Bilan des propriétés magnétocaloriques (i.e. température de transition, variation d'entropie et critère de performance magnétocalorique PM) de composites à base de	

La(Fe,Si) ₁₃ H en fonction du liant, du procédé de mise en forme, de la méthode de mesure et des fractions de poudre.	147
Tableau IV-5 : Ensemble des valeurs des endommagements inférieur, supérieur et critique identifiées sur le composite imprimé aux températures : 253, 273 et 323 K.	170
Tableau IV-6 : Synthèse des propriétés mécaniques en traction du liant 1 et du composite imprimé aux trois températures étudiées (253, température ambiante et 323 K)	173

Glossaire

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
AE	Energie d'aération
AMS	Indicateur de compatibilité à la fabrication additive
ASTM	Société américaine d'essais de matériaux
BFE	Energie de base d'écoulement
CAD	Conception assistée par ordinateur
CI	Indice de compressibilité
CND	Contrôle non destructif
COP	Rendement énergétique pour la réfrigération
CSL	Taux de charge critique
DSC	Calorimètre différentielle à balayage
EDX	Rayon-X à dispersion d'énergie
EMC	Effet magnétocalorique
EVA	Acétate vinyle d'éthylène
FDM	Procédé de dépôt de fil fondu
FGF	Procédé de dépôt à base de granulés fondus
FRI	Indice de débit
FT4	Rhéomètre poudre Freeman
HDPE	Polyéthylène haute densité
HR	Indice de Hausner
MEB	Microscope électronique à balayage
MCE	Effet magnétocalorique
LDPE	Polyéthylène base densité
LLDPE	Polyéthylène basse densité linéaire
PC	Polycarbonate
PD	Chute de pression
PEI	Polyétherimides
PEG	Polyéthylène glycol
PLA	Acide polylactique
P_M	Performance magnétocalorique
R	Constante des gaz parfait
RAMS	AMS rhéologique
SA	Acide stéarique
SE	Energie spécifique
SI	Indice de stabilité
STL	Stéréolithographique
U	Tension induite par \emptyset_z
VSM	Magnétométrie à échantillon vibrant
α_{stv}	Indice d'imprimabilité,
d_{app}	Densité apparente
d_{crit}	Endommagement critique
d_{inf}	Endommagement limite inférieur
d_{hyd}	Densité obtenue par la méthode double pesée
d_n	Endommagement correspondant au cycle n
d_{sup}	Endommagement limite supérieur
d_x	Taille de particule à x %
E	Module d'Young
E_0	Module d'Young initial du premier chargement
E_{app}	Module d'Young apparent
E_n	Module d'Young du cycle n

F	Force appliquée
F_s	Début de formation de phase ferromagnétique
F_f	Fin de formation de phase ferromagnétique
G	Enthalpie libre
$\mathcal{H}(t)$	Fonction temps
$J(t)$	Fonction fluage
L	Entraxe
η_{app}	viscosité apparente
η_0	Viscosité initiale
θ_j	Temps caractéristique de retard de déformation
P_s	Début de formation de phase paramagnétique
P_f	Fin de formation de phase paramagnétique
$R(t)$	Fonction relaxation
T_f	Température de fusion
T_{tr}	Température de transition de phase
y	Flèche en flexion trois point
ε	Déformation totale
ε^e	Déformation élastique
ε^p	Déformation plastique
ε_n^p	Déformation plastique pour le cycle n
$\dot{\varepsilon}$	Vitesse de déformation
ε_f	Déformation de flexion
σ	Contrainte totale
σ_0	Contrainte initiale
σ_f	Contrainte de flexion
σ_{max}	Contrainte maximum
σ_T	Contrainte de traction
σ^e	Contrainte élastique
σ^{an}	Contrainte anélastique
Φ	Taux de charge
Φ_z	Flux magnétique
$\Delta H_{enthalpie}$	Variation d'enthalpie de formation de phase
ΔH_{field}	Variation du champs magnétique appliqué
ΔM	Variation d'aimantation
Δs	Variation d'entropie
ΔT_{ad}	Variation de température adiabatique
ΔT_{hys}	Hystérésis thermique

Conversion des unités magnétiques

Désignation	Multiplié par :	Pour obtenir :
1 Oersted (Oe)	10^4	1 Tesla (T)
1 Oersted (Oe)	$4\pi/10^3$	1 Ampère/mètre (A/m)
1 A/m	$7,96 \cdot 10^5$	1 Tesla (T)
1 emu	10^3	Am^2
1 emu/cm ³	1	kA/m
1 emu/g	1	1 Am ² /kg
1 emu/g	$10^7/4\pi$	Tm ³ /kg

Introduction générale

Généralité

La réfrigération magnétique à la température ambiante est un nouveau domaine de recherche apparu il y a presque vingt ans. Celle-ci et depuis étudiée avec une intensité croissante, nécessitant des connaissances multidisciplinaires dans de nombreux domaines tels que la physique (magnétisme, thermodynamique, mécanique des fluides, transferts thermiques), les matériaux et les procédés de mise en forme, etc [1], voir Figure 0-1.

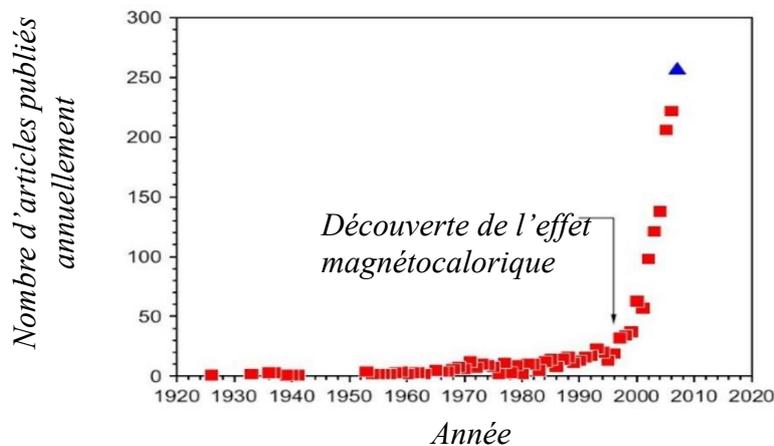


Figure 0-1: Évolution du nombre d'articles scientifiques relatifs à l'effet magnétocalorique [1]

Cette technologie est basée sur l'exploitation de l'effet magnétocalorique (EMC) produit dans certains matériaux magnétiques (Changement de température de ces matériaux sous la variation d'un champ magnétique).

Les matériaux magnétocaloriques de second ordre (tels que le gadolinium) sont caractérisés par leur température de Curie T_c (température de la transition de phase réversible ferromagnétique-paramagnétique, au-delà de laquelle l'état ferromagnétique disparaît) et leur EMC (variation de température adiabatique ΔT_{ad} et variation d'entropie magnétique ΔS_m pour une variation de champ magnétique donnée).

Très récemment, des matériaux ferromagnétiques avec une transformation de phase à l'état solide (qui présente une transition de phase du premier ordre) proche de la température ambiante ont été découverts. Ces alliages intermétalliques de type Heusler présentent un effet de mémoire de forme et peuvent avoir des propriétés d'Alliage à Mémoire de Forme (ou AMF) et des effets magnétocaloriques inverses, principalement dus à leur transformation de phase Martensite-Austenite (M-A). Le passage de l'Austénite à la Martensite, et inversement, sont bien connus

pour absorber ou libérer de l'énergie thermique lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée, et ces effets peuvent être décalé (i.e. avancé ou retardé) sous l'action d'un champ magnétique. L'un des principaux défis des matériaux du premier ordre est de surmonter la fragilité de ces alliages intermétalliques et de produire des plaques minces à géométries contrôlées dédiées aux applications aux EMC.

Tout comme le fluide frigorigène dans les systèmes de réfrigération actuelle, le régénérateur magnétocalorique est l'élément clé du fonctionnement des dispositifs de réfrigération magnétique. Il existe plusieurs géométries telles que des blocs en forme de canaux, des empilements de lames, des lits de poudre ou des empilements de lames [2] (Figure 0-2).

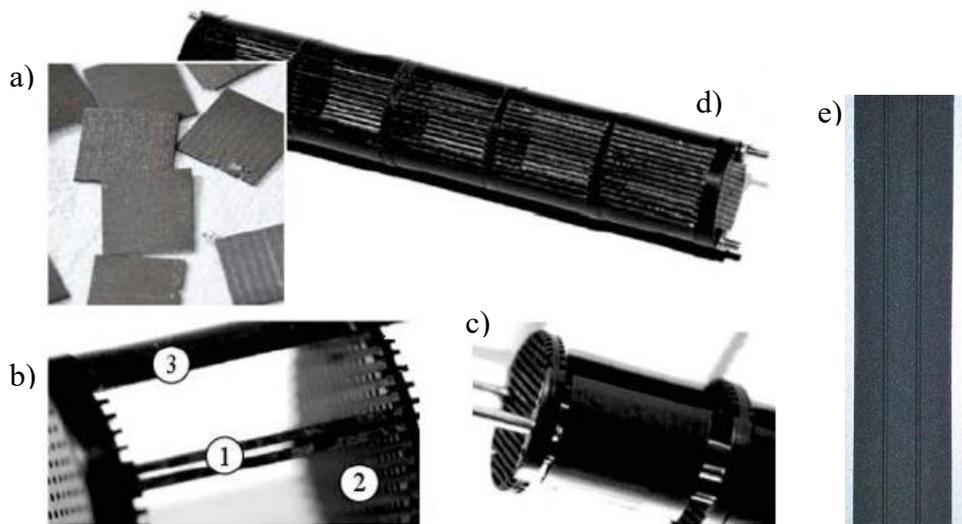


Figure 0-2: Exemples de géométrie avec des composants lamellaires : a) plaque de gadolinium ; b) montage d'une paire de lames (1) séparées à une distance précise par des glissières (2) dans une cage (3) ; c) assemblage complet de la cage ; d) assemblage des cages ; e) lame magnétocalorique extrudée [2, 3].

Globalement, de nombreux travaux de recherche et d'innovations brevetées ont été réalisés sur cette problématique. En France, le projet ISI-MagCOP (2010-2013), impliquant entre autres les sociétés Cooltech et Eramet, a permis d'étendre le procédé d'atomisation de gaz aux nuances de poudres magnétocaloriques (LaFeSi), permettant le développement de l'élaboration des poudres atomisées en grandes quantités à des coûts raisonnables.

Des études sur la fabrication de micro-composites chargés en poudres magnétocaloriques et de plaques structurées extrudées ont été développées entre l'Institut FEMTO-ST (DMA) et la Société Eramet conduisant à la réalisation de lames minces micro-structurées réalisées dans les travaux de thèse de J. Lanzarini [2], Figure 0-2 e).

Les procédés de mise en forme par ablation ne permettent pas la fabrication de régénérateurs ou de lames micro-structurés dans le cas de l'emploi de nuances de matériaux magnétocaloriques car leurs usinages s'avèrent difficiles. Les procédés de mise en forme par réplification (comme l'extrusion ou le moulage par injection) des polymères thermoplastiques chargés en poudres sont utilisés pour la réalisation de grandes séries mais présentent également des limitations concernant les géométries réalisables et nécessitent des outillages coûteux. Afin de lever ces verrous technologiques, les travaux sont focalisés sur la mise en œuvre et l'optimisation d'un procédé innovant de fabrication additive par impression à base de granulés de polymère thermoplastique chargé en poudre magnétocalorique afin de voir les apports de l'impression 3D à la réalisation de lames composites utilisables pour le froid magnétique.

Les travaux menés dans cette thèse ont été fait dans le cadre d'un projet collaboratif Isite industriel Comue UBFC, porté par l'entreprise Delfingen (Anteuil, Doubs), de 2018 à 2022. Ils sont effectués conjointement aux Départements de Mécanique Appliquée et de Micro Nano Sciences et Systèmes de l'Institut FEMTO-ST (Besançon) et utilisent les équipements des plateformes Amestistes et MIFHySTO.

Objectif de la thèse

L'objectif principal de ce travail de thèse est de proposer une formulation adaptée à la fabrication additive par impression 3D conduisant à des composites imprimés possédant d'excellentes propriétés magnétocaloriques et mécaniques. Les critères liés à cette formulation devront garantir un mélange homogène, imprimable avec un taux de charge en poudres élevé, conduisant à des propriétés physiques mécaniques et magnétocaloriques minimales (tout en évitant la dégradation de la poudre lors des étapes d'élaboration du composite ou de sa mise en forme). En effet, plus le composite élaboré contient un taux de charge élevé en poudres magnétocaloriques, plus les effets magnétocaloriques du composite seront importants. Dans le cas contraire, il y a une baisse de ces propriétés magnétocaloriques. La valeur de référence choisie pour l'entropie est celle du gadolinium qui est de $5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour cela, deux formulations seront investiguées en détails : une première proposée à base d'Acide Polylactique (i.e. du PLA avec des additifs) spécifiquement déployée pour le procédé d'impression 3D et une deuxième à base de polyéthylène base densité (i.e. un mélange de LDPE, de l'EVA et de SA) issue de travaux de thèse antérieurs et dédiée au procédé d'extrusion.

L'analyse rhéologique des liants employés et du composite chargés en poudres magnétocaloriques sera réalisée afin de modéliser les comportements rhéologiques par des

approches analytiques issus de modèles rhéologiques semi-empiriques prenant en compte l'influence de la température, des taux de cisaillements et des taux de charges en poudres magnétocaloriques. L'ensemble des modèles sera identifié par des méthodes inverses utilisant la base de données expérimentales construite. L'ensemble des données précédentes sera utilisé pour la proposition de critères dédiés à la mise en forme par fabrication additive afin de définir des critères plus quantitatifs dans le développement des composites et du procédé d'impression. Pour cela, différents critères spécifiques seront proposés et quantifiés (i.e. l'indice AMS, les indices d'injectabilité et d'imprimabilité et l'indice RAMS) en lien avec la nuance de la poudre employée, le comportement rhéologique de son composite ainsi que ses paramètres de mise en forme.

Des études de viscoélasticité à l'état fondu seront réalisées sur les liants et les composites fondus pour déterminer le temps de relaxation et ensuite prédire l'effet du gonflement des polymères. En effet, ce phénomène physique dû à la réorientation des macromolécules préalablement orientées à l'intérieur de la filière par le champ de cisaillement est identifié comme important dans l'apparition de défauts de mise en forme par impression 3D.

La plupart des matrices polymériques employées en impression 3D sont l'Acide Polylactique (ou PLA) et l'Acrylonitrile Butadiène Styène (ou ABS). Le polyéthylène basse densité (ou LDPE) a été utilisé comme l'un des ingrédients de la formulation pour l'élaboration du mélange chargé en poudres magnétocaloriques. En effet, il a été utilisé lors de l'étape de mise en forme par le procédé de moulage par injection, dans les travaux de J. Lanzarini [4]. Ces travaux antérieurs réalisés sur l'optimisation de formulation de polymères chargés en poudres magnétocaloriques serviront de base et seront étendus aux procédés de fabrication additive retenus.

L'optimisation des formulations du mélange chargé en poudres magnétocaloriques dédiée à la fabrication additive par dépôt de fil fondu a été entièrement investiguée. La description de l'imprimante 3D utilisée, le déploiement du procédé, la sélection des paramètres d'impression et leurs optimisations seront également décrits. Les composants imprimés obtenus seront analysés du point de vue structurale et dimensionnelle et devront posséder des propriétés magnétiques et mécaniques adaptées à la réfrigération magnétique.

Pour répondre à cette problématique, les points suivants seront traités :

- Identifier et modéliser des lois de comportements rhéologiques non-newtoniennes prenant en compte l'influence de la température, du taux de cisaillement et du taux de charge en poudre magnétocalorique. Les paramètres des différents modèles sélectionnés seront identifiés et utilisés pour la représentation du comportement rhéologique globale du composite magnétocalorique. Les différents paramètres identifiés à partir des modèles serviront de base de données et permettront de proposer des indicateurs de compatibilité à la fabrication additive, associés au choix de la température de mise en forme et de la formulation de composite.
- Mener des études de gonflement des liants et du composite employés afin de sélectionner les paramètres optimaux pour le procédé d'impression 3D à base de granulés. Cela va consister à présenter le protocole déployé et instrumenté pour la mesure de gonflement, suivre l'évolution du gonflement le long des filaments imprimés tout en itérant les paramètres d'impression (diamètre de buse, température et vitesse d'impression)
- Effectuer des mesures magnétiques en termes d'aimantation, d'hystérésis thermique et magnétique à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Deux types de caractérisations magnétiques seront réalisées afin d'étudier l'évolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique. Les propriétés magnétiques dépendant du changement de phase, l'enthalpie de formation et la température de transition de phase seront également évaluées par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC). Pour compléter la caractérisation des composites imprimés, la variation d'entropie basée sur une mesure indirecte sera utilisée pour l'évaluation de celle de la poudre et du composite imprimé,
- Procéder à des caractérisations mécaniques via des essais de caractérisation de type de flexions trois points et de traction afin d'estimer la valeur du module de rigidité, les limites à rupture ainsi que l'endommagement des composites imprimés. L'étude de l'influence de la fraction volumique de poudres dans le composite, de la température sur les propriétés mécaniques seront investiguées. Cette démarche est employée dans le but d'identifier le comportement mécanique globale du composite imprimé.

-

Cahier de charge :

Cette thèse est issue du projet COMPOMAG, qui est un projet d'excellence avec collaboration industrielle. Ce projet vise à proposer et à déployer un procédé de mise en forme peu onéreux, rapide et flexible en représentation géométrique 3D. Le procédé devra permettre de réaliser

des composites magnétocaloriques pour application à la réfrigération magnétique. Pour ce faire certaines exigences doivent être remplies :

- Elaboration de composite homogène avec un taux de charge en poudres ≥ 50 vol.%.
- Le composite réalisé devra avoir un faible taux de gonflement ($< 10\%$) et une faible rugosité ($> 200 \mu\text{m}$) de surface pour favoriser un meilleur échange thermique.
- Le niveau de porosité du composite imprimé doit être inférieur à 10 % afin que sa tenue mécanique soit optimale
- La valeur de la température de transition magnétique du composite imprimé doit être proche de la 290 K afin de l'utiliser pour des applications de magnétocalorie à température ambiante.
- Les propriétés d'aimantation de la poudre et du composite mis en forme devront être très proches avec une faible hystérésis thermique ($\sim 5\text{K}$). Les propriétés magnétocaloriques de la poudre et du composite mis en forme devront également être très proches de $10 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, pour des applications à champs magnétique variable entre 0 et 1 T
- Le composite mis en forme devra avoir une tenue mécanique adéquate avec une limite élastique d'environ 10 MPa pour être considéré comme pièce de structure.

Description du contenu des chapitres du mémoire de thèse

Le chapitre I présente une brève introduction à la réfrigération magnétique et aux EMC, ainsi qu'une brève revue sur les matériaux magnétocaloriques et leurs procédés de mise en forme développés récemment.

Le chapitre II expose plus en détails le procédé d'élaboration des composites magnétocaloriques, avec notamment leurs caractéristiques multiphysiques recouvrant des critères de compatibilités avec la fabrication additive.

Les travaux effectués dans le cadre de la mise en forme par impression 3D conduisant à des composites élaborés dans le chapitre II seront analysés dans le chapitre III. Les équipements déployés et les protocoles opératoires pour la caractérisation structurale des composites imprimés seront décrits.

Le chapitre IV est consacré à l'étude des propriétés magnétocaloriques et mécaniques des composites imprimés. Il sera dédié à la comparaison des propriétés multiphysiques des composites imprimés avec celle de la littérature afin d'évaluer l'efficacité du procédé déployé dans cette thèse.

**Chapitre I. État de l'art sur les procédés de mise en forme
des composites magnéto-caloriques et
modélisation sommaire.**

I.1 Objectif du chapitre

Le domaine de la réfrigération ou du chauffage est un enjeu crucial dans cette période de sobriété énergétique. En effet, que ce soit pour des applications domestiques ou industrielles, il permet de répondre à de nombreux besoins spécifiques. L'objectif de ce chapitre est de faire un état de l'art sur la réfrigération magnétique couvrant les aspects physiques et technologiques et prenant en compte les matériaux et procédés de mise en forme.

I.2 Introduction

Dans le contexte énergétique actuel, l'utilisation de gaz réfrigérants pour le chauffage ou le refroidissement domestique et industrielle doit répondre à un besoin de sobriété énergétique et aussi réduire la quantité d'émissions de gaz à effet de serre [5]. Cependant la plus part des gaz utilisés (i.e. NH_3 , hydrochlorofluorocarbon HCFC, hydrofluorocarbons HFC etc..) à partir des systèmes conventionnels de réfrigération ou de chauffage, contribuent au réchauffement climatique [6]. Il devient donc important de réduire la consommation d'énergie pour préserver l'environnement et développer des systèmes de réfrigération innovants afin de s'affranchir des gaz réfrigérants.

Dans les années 1881, la réfrigération magnétique basé sur l'effet magnétocalorique de certains matériaux a été découvert par E. Warburg [7]. C'est un système qui conserve plus de 20 % d'énergie de réfrigération ou de chauffage par rapport à celui du système conventionnel basé sur l'exploitation du gaz [8]. Plusieurs auteurs ont investigué ces effets dont O. Gutfleisch et al [9] qui illustrent que le Gadolinium (Gd) et ses dérivés possèdent des propriétés magnétocaloriques intéressantes et sont généralement utilisés dans la plupart des systèmes de réfrigération magnétique. Cependant, l'utilisation de ces alliages possèdent aussi de nombreux inconvénients. En effet, le prix du Gd de la famille des terres rares est très élevé. Il est aussi polluant et difficile à mettre en œuvre. Pour permettre une application à la magnétocalorie à grande échelle, des matériaux de substitution adaptés à la réfrigération magnétique ont été largement étudiés ces dernières années comme évoque dans les travaux de E. Brück et al. [10].

Dans ce contexte, la recherche de matériaux innovants adaptés à la réfrigération magnétique se concentre sur le développement de matériaux performants possédant des propriétés

magnétocaloriques intéressantes, disponibles à prix raisonnable, non polluants et abondants, ainsi que leurs mises en forme à travers des procédés peu onéreux.

Pour répondre à ces enjeux, le contenu de ce chapitre est dédié à l'analyse de l'état de l'art focalisé sur la description de la réfrigération magnétique, des matériaux magnétocaloriques et du choix des nuances de matériaux employés dans nos travaux. Les procédés de mise en forme de ces matériaux magnétocaloriques ainsi que la physique des effets magnétocaloriques des matériaux seront aussi décrits. Une analyse critique de l'état de l'art conclura ce chapitre.

I.3 La réfrigération conventionnelle et les systèmes de réfrigération alternatifs

I.3.1 Réfrigération conventionnelle

La réfrigération conventionnelle la plus répandue correspond à la réfrigération à compression de vapeur ou gaz. Elle fonctionne grâce à la compression et à la détente cyclique d'un fluide frigorigène (ou réfrigérant) qui circule dans un circuit fermé, Figure I-1. Le fluide frigorigène à l'état de vapeur est tout d'abord comprimé et mis en mouvement dans ce circuit par un compresseur mécanique. Le fluide qui en ressort avec une température plus élevée est transformé en vapeur chaude.

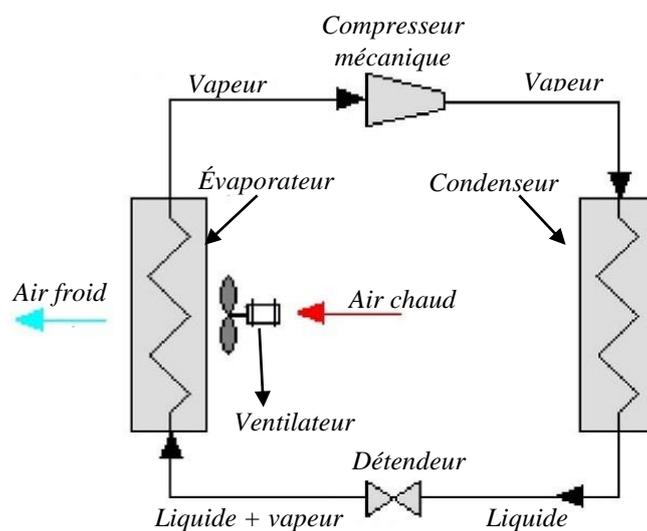


Figure I-1: Cycle de réfrigération des systèmes de réfrigération conventionnelle [11]

Cette dernière se condense pour former un fluide biphasé (liquide + vapeur) au sein du condenseur (ou condenser) qui est refroidi à l'eau ou à l'air par la zone que l'on souhaite réchauffer (i.e. la source chaude du circuit). Le fluide frigorigène passe ensuite dans le détendeur (ou expansion) pour subir une détente qui vaporise partiellement le liquide et fait chuter sa température. Le fluide froid circule alors dans l'évaporateur qui est chauffé à l'eau ou à l'air par la zone que l'on souhaite refroidir (i.e. la source froide du circuit). Le fluide continue son chemin pour passer à nouveau dans le compresseur [11].

L'impact des fluides frigorigènes tel que le HCFC (ou hydrochlorofluorocarbones) et le CFC (ou chlorofluorocarbones) sur la dégradation de la couche d'ozone, amène l'industrie du froid et des pompes à chaleur à développer de nouvelles méthodes pour supprimer ou substituer certains gaz. C'est le cas du HFC (ou hydrofluorocarbones) élaborer chimiquement pour substituer le HCFC et le CFC [12]. Cependant, le HFC s'est avéré être un puissant gaz à effet de serre, empêchant les rayonnements infrarouges de s'échapper et contribuant ainsi au réchauffement climatique [13].

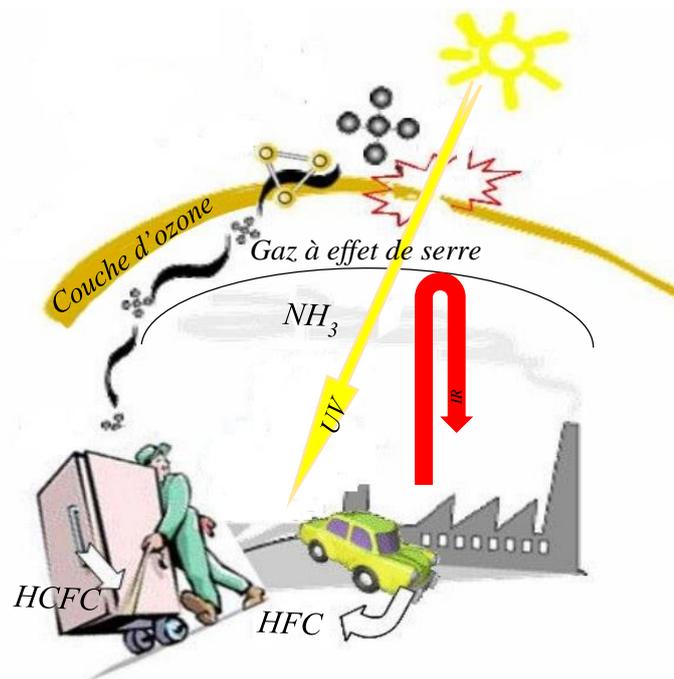


Figure I-2: Illustration du réchauffement climatique causé par les gaz frigorigènes à effet de serre important [13]

L'utilisation de gaz naturelles (i.e. H₂O, NH₃, CO₂) a été aussi étudiée, mais ils présentent tous des inconvénients qui sont : une solidification à 0°C pour l'eau (ou H₂O), une toxicité élevée pour l'ammoniac (ou NH₃), un coût de dispositif de fonctionnement pour le dioxyde de carbone (ou CO₂). Le coefficient de performance (ou COP) qui traduit le rendement énergétique (i.e. le ratio entre l'énergie de froid produit et l'énergie consommée et payée) est d'environ 2,6 [14].

I.3.2 Réfrigération alternatifs

Ces dernières décennies ont vu émerger les systèmes de réfrigération alternatifs comme la réfrigération thermique, thermoélectrique, mécanique, acoustique, élastocalorique et magnéto-calorique :

- La réfrigération thermique fonctionne de façon quasi-identique à celle de la réfrigération par compression de gaz. Elle utilise un compresseur thermique en lieu et place d'un compresseur mécanique pour le système conventionnel et le refroidissement se fait par absorption. Son fonctionnement est décrit dans les travaux de S.A. Tassou et al., avec un COP d'environ 0,5 [15].
- La réfrigération thermoélectrique est basé sur l'effet Peltier. En effet, le passage du courant électrique sur la jonction de deux métaux différents (semi-conducteurs) produit un gradient de température. Le coefficient COP est de 0,7 et les détails sur le fonctionnement de ce système sont présentés dans les travaux de C. J. L. Hermes et J. R. Barbosa [14].
- La réfrigération mécanique fonctionne à partir d'un cycle de compression/détente d'un fluide en plusieurs étapes, par le biais d'un piston. Il possède un COP moyen variant entre 2 et 3 selon le dispositif [15]. Cependant, bien que le rendement énergétique soit intéressant, c'est un dispositif qui reste très coûteux.
- Le refroidissement acoustique est basé sur un principe de conversion thermo-acoustique qui consiste à transformer une onde acoustique, c'est-à-dire une énergie mécanique, en énergie thermique. Ainsi, lorsqu'une onde acoustique se propageant dans un résonateur rempli d'un mélange de fluide gazeux, cela va entraîner des mouvements physiques et des fluctuations entre particule et induire un gradient de température. Il possède un COP relativement faible variant de 0,7 à 1,7 [16].
- La réfrigération élastocalorique consiste à produire un changement de température d'un matériau solide (généralement les alliages à mémoire de forme ou à base Ni-Ti) par application d'une contrainte mécanique impliquant une déformation structurale du matériau [17].

Les travaux de K. Wang et al. [18] utilisant un élastomère thermoplastique imprimé ont conduit à l'obtention d'une valeur de COP d'environ 3. Ce résultat est très intéressant mais les défis pour y parvenir sont nombreux (liquide de refroidissement, finesse des particules, la réduction de porosité qui entraîne une chute de pression d'écoulement et une baisse des performances de transfert calorifique).

Basé sur l'exploitation de l'effet magnéto-calorique (EMC) des matériaux magnéto-caloriques autour de la température ambiante, la réfrigération magnéto-calorique s'avère être une technologie prometteuse dans la production de froid.

Une puissance frigorifique de 500 à 600W a été obtenue grâce à un champ magnétique de 5T à partir du Gadolinium [19]. Le coefficient de performance COP pouvant atteindre 6 [20]. De même, l'efficacité de refroidissement (c'est-à-dire le rapport de la puissance frigorifique par le nombre de watt d'électricité consommé pendant une durée donnée) peuvent atteindre 60% pour la réfrigération magnétique contre 40% pour les meilleurs systèmes thermodynamiques conventionnels [21].

L'augmentation de ces performances en utilisant un cycle de régénérateur magnétique actif (AMR) [22], qui implique une superposition de plusieurs couches de matériaux magnétiques est décrit à la Figure I-3. La réfrigération magnétique est un système exploitant les propriétés intrinsèques des matériaux magnéto-caloriques via un champ magnétique, il est nécessaire de comprendre les phénomènes qui traduisent cet effet magnéto-calorique.

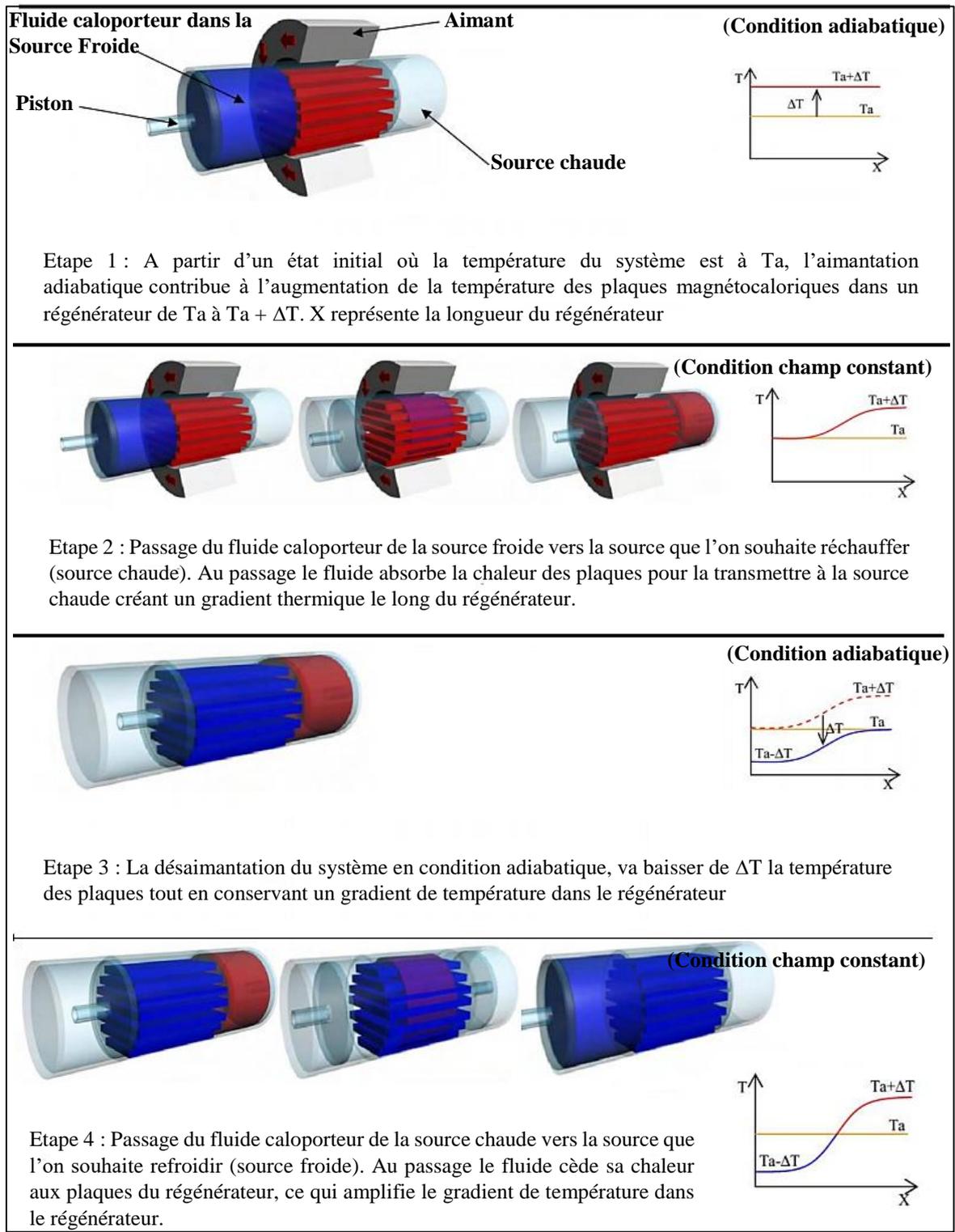


Figure I-3: Fonctionnement d'un régénérateur magnétocalorique suivant un cycle AMR [22]

I.3.3 Conclusion partielle

La réfrigération conventionnelle par compression de vapeur est l'un des systèmes les plus maîtrisés et les plus répandus. Cependant son application contribue à l'augmentation des gaz à effets de serre avec des conséquences sur le réchauffement climatique. Certains systèmes alternatifs présentent de bon résultats quant au rendement énergétique (supérieur à 2) mais s'avèrent difficiles à être commercialisés.

En plus d'être respectueux de l'environnement (pas de fluides frigorigènes), la réfrigération magnétocalorique délivre un faible niveau de bruit grâce à l'absence de compresseur mécanique. Il peut atteindre un niveau de rendement énergétique supérieur à 5 à partir de matériaux écologique, abondant et non gazeux. Il présente de nombreux avantages pour substituer le système de réfrigération actuel [23].

I.4 Effet magnétocalorique (ou EMC)

En 1881, E. Warburg est le premier à observer une variation de la température d'un échantillon de Fer sous l'action d'un champ magnétique [24]. Ce phénomène correspond à l'effet magnétocalorique qui est observé dans les matériaux dits magnétocaloriques. Les matériaux magnétocaloriques sont caractérisés par une transition de phase magnétique responsable de l'effet magnétocalorique. Cette transition s'opère à la température de transition de phase magnétique T_{tr} (ou température de Curie découverte par le physicien français du même nom en 1895).

Ainsi, lorsqu'un matériau magnétocalorique est soumis à une variation de champs magnétique entre un niveau H_0 à un niveau H_1 (avec $H_1 > H_0$), le matériau évolue entre les deux cas extrêmes ci-après suivant les conditions qui lui sont imposées, Figure I-4 a) [25]:

- Une variation de la température ΔT_{ad} du matériau lors d'une évolution adiabatique ($\Delta Q = 0$ impliquant $S = S_0$),
- Une variation de l'entropie magnétique ΔS_m du matériau lors d'une évolution isotherme (i.e. $T = T_0$),

L'effet magnétocalorique est d'autant plus important que le matériau subit une variation de champ magnétique dans sa phase magnétique proche de sa température de transition de phase magnétique (ou température de Curie selon le cas), Figure I-4 b) [26].

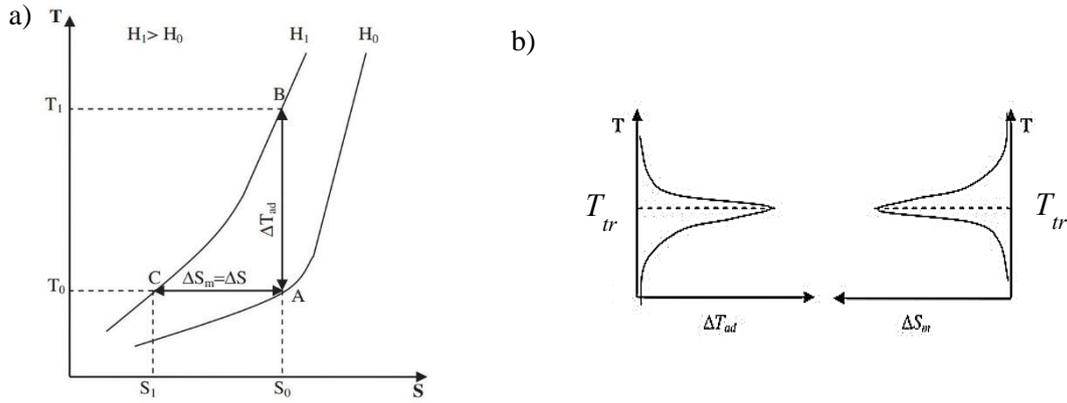


Figure I-4: a) Dépendance thermique de l'entropie sous deux différents champ magnétique ; relation entre ΔS_m et ΔT_{ad} [27]; b) amplitude de ΔS_m et ΔT_{ad} autour de T_c [26].

Afin de mieux comprendre, l'effet magnétocalorique, l'entropie totale du matériau est définie au moyen de l'équation (I-1). Ainsi, l'application du champ magnétique aligne de façon ordonnée les moments magnétiques (associés au spin des électrons) dans le matériau magnétocalorique générant une diminution de l'entropie magnétique, Figure I-5. Cet alignement est accompagné de vibrations atomiques qui conduisent à la variation de la température du matériau [26].

L'entropie totale des matériaux magnétocaloriques correspond en général à trois contributions : l'entropie magnétique S_m (associé au spin des électrons), l'entropie du réseau S_r (propre au réseau cristallin du matériau) et à l'entropie électronique S_e (lié à la contribution thermique des électrons dans le matériau). L'entropie totale S est alors la somme de ces trois contributions :

$$S(T, \mu_0 H) = S_m(\mu_0 H, T) + S_r(T) + S_e(T) \quad (\text{I-1})$$

où H et T sont respectivement le champ magnétique appliqué et la température extérieur.

Au cours d'un processus isotherme (i.e $\Delta T = 0$), l'aimantation du matériau va entraîner une variation d'entropie magnétique ΔS_m qui modifie l'entropie totale du matériau.

D'autre part, dans le cas d'une aimantation adiabatique (i.e. $\Delta Q = 0$), l'entropie totale S du matériau reste inchangée du fait de l'absence d'échange thermique du matériau avec l'extérieur. L'aimantation contribue à diminuer S_m . Pour maintenir S constant, $S_r + S_e$ ont augmenter pour compenser l'entropie magnétique perdue. La variation de la quantité $S_r + S_e$ depuis l'état désaimanté vers un état aimanté provoque un changement de la température du matériau magnétocalorique. Il est défini comme étant la variation de la température adiabatique ΔT_{ad} . Ces deux processus sont présentés en Figure I-5. Pour un matériau qui présente un effet

magnétocalorique normal, l'aimantation du matériau conduit à son réchauffement et la désaimantation à son refroidissement. Le comportement thermique inverse est observé pour un effet magnétocalorique dit inverse.

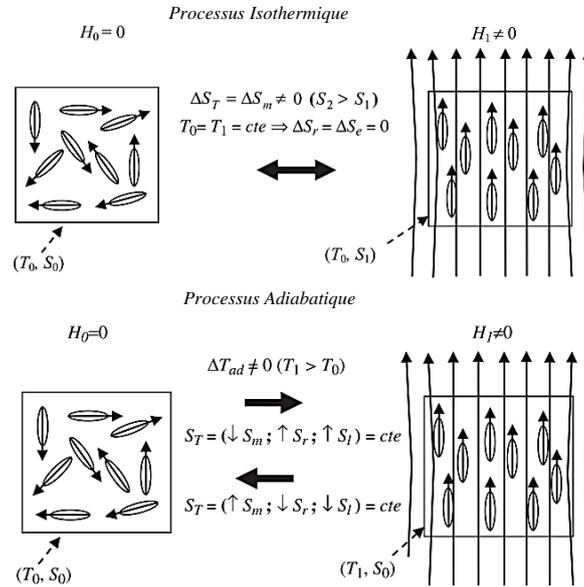


Figure I-5 : Manifestations de l'effet magnétocalorique dans un matériau : Variation d'entropie ΔS lors d'une évolution isotherme ou adiabatique [26].

I.4.1 Aspect thermodynamique de l'effet magnétocalorique

D'après la relation (I-1), l'entropie totale d'un matériau magnétocalorique est supposée ne dépendre que de sa température T et du champ magnétique appliqué H alors sa différentielle s'écrit :

$$dS(T, \mu_0 H) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \mu_0 dH \quad (I-2)$$

La capacité calorifique C_p d'un matériau (i.e. la capacité de ce matériau à emmagasiner ou à restituer de la chaleur) et, comme l'entropie est une fonction d'état, la relation de Maxwell s'applique [27] et l'on peut introduire les deux relations suivantes :

$$C_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} T \quad (I-3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} \quad (I-4)$$

où M représente l'aimantation du matériau.

Ce qui implique la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu_0 H} = \frac{c_p}{T} \quad (\text{I-5})$$

En se servant des équations (I-4), (I-5) et (I-2), il vient :

$$dS(T, \mu_0 H) = \frac{c_p}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H} \mu_0 dH \quad (\text{I-6})$$

Les évolutions adiabatique et isotherme sont les évolutions à la base des effets magnéto-caloriques observés en réfrigération magnétique.

Pour une évolution isotherme (i.e. $dT = 0$), l'équation (I-6) devient :

$$dS(T = \text{Cste}, \mu_0 H) = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H} \mu_0 dH \quad (\text{I-7})$$

En intégrant cette expression entre deux niveaux de champs magnétique H_0 et H_1 (avec $H_1 > H_0$), la variation de l'entropie magnétique isotherme ΔS_m devient alors :

$$\Delta S_m(T = \text{Cste}, H_0, H_1) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H} \mu_0 dH \quad (\text{I-8})$$

Par ailleurs, pour d'une évolution adiabatique où la variation d'entropie totale est nulle (i.e. $dS = 0$), la relation (I-6) prend la forme suivante :

$$dT(T, \mu_0 H) = -\frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H} \mu_0 dH \quad (\text{I-9})$$

En intégrant cette expression entre deux niveaux de champs magnétique H_0 et H_1 (avec $H_1 > H_0$), la variation de la température adiabatique devient alors :

$$\Delta T_{ad}(T, H_0, H_1) = -\frac{T}{c_p} \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H} \mu_0 dH \quad (\text{I-10})$$

D'autre part, la comparaison des équations (I-8) et (I-10) conduit à identifier la relation entre la variation de l'entropie magnétique ΔS_m et celle de la température adiabatique ΔT_{ad} pour une température moyenne T fixée et entre deux niveaux de champ magnétique H_0 et H_1 , soit :

$$\Delta T_{ad}(T, H_0, H_1) = -\frac{T}{c_p} \Delta S_m(T, H_0, H_1) \quad (\text{I-11})$$

I.4.2 Méthodes de caractérisation de l'effet magnétocalorique

Les variations de l'entropie magnétique isotherme ΔS_m et de la température adiabatique ΔT_{ad} caractérisent l'effet magnétocalorique. Plus elles sont élevées plus l'effet magnétocalorique est important. Pour un effet magnétocalorique normal, on a $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H} < 0$, ce qui implique $\Delta S_m < 0$ et $\Delta T_{ad} > 0$. Dans le cas d'un effet magnétocalorique inverse $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H} > 0$. Et les relations opposées sont observées pour ΔS_m et ΔT_{ad} . Les valeurs de C_p et $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H}$ sont des propriétés intrinsèques au matériau. En effet, comme décrit par la relation (I-8) et (I-9), pour un effet magnétocalorique normal, une grande variation de champs magnétique ΔH , un changement rapide de l'aimantation avec la température (i.e. un grand $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu_0 H}$) et une faible valeur de C_p va contribuer à l'amélioration de l'effet magnétocalorique.

Deux méthodes utilisées pour la quantification des valeurs de ΔS_m et ΔT_{ad} ont été développées basées sur les propriétés magnétiques et calorimétriques consistant en une mesure directe ou indirecte des grandeurs magnétocaloriques (ΔS_m et ΔT_{ad}) [28].

La mesure directe consiste à soumettre le matériau magnétocalorique à une variation de champ magnétique et à quantifier directement la variation de la température, en fonction de l'évolution du champ magnétique à l'aide d'un thermocouple au contact du matériau [29]. Elle nécessite un équipement spécifique incluant un module cryogénique. Cette méthode est conseillée pour la caractérisation de ΔT_{ad} dans des conditions de mesure adiabatique, car il a tendance à surévaluer ΔS_m [30]. Le matériau magnétocalorique testé est soumis à une variation de la valeur du champ magnétique entre une valeur initiale imposée à H_1 puis à une valeur finale de H_2 dans lesquelles sont quantifiées les températures correspondantes de T_1 et T_2 . La variation de la température adiabatique est alors définie par [31] :

$$\Delta T_{ad} = T_2 - T_1 \quad (\text{I-12})$$

Cette méthodologie est appropriée lorsque la chaleur spécifique C_p du matériau magnétocalorique testé est beaucoup plus importante que celle du porte échantillon, au risque de donnée des résultats erronés [6].

La mesure indirecte consiste à déterminer les valeurs de ΔS_m et ΔT_{ad} à partir d'expressions analytiques des grandeurs magnétocaloriques combinées à certaines données expérimentales.

Elle est beaucoup utilisée à cause de sa facilité de mise en œuvre. Elle est basée sur l'utilisation d'un magnétomètre pour déterminer l'aimantation du matériau et quantifier sa variation d'entropie magnétique ou d'un équipement de calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC) [30]. Les valeurs obtenus de ΔS_m sont affectées d'erreurs dues à l'exploitation des données expérimentales [32]. Pour les mesures magnétiques d'aimantation, la détermination de ΔS_m est généralement basée sur la relation de Maxwell (I-8) conduisant à :

$$\Delta S_m(T_i, \mu_0 H) = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) \mu_0 \Delta H \quad (\text{I-13})$$

La mesure calorimétrique consiste à déterminer dans un premier temps la valeur de la capacité calorifique du matériau magnétocalorique (ou sa chaleur spécifique C_p) et d'en déduire les valeurs de ΔT_{ad} par la relation (I-11). Les travaux de W. Ito et al. montrent qu'à partir de la chaleur latente ou de l'énergie d'enthalpie du matériau il est aussi possible de déterminer la variation d'entropie d'un matériau [33].

I.4.3 Conclusion partielle

L'effet magnétocalorique est caractérisé généralement par deux grandeurs dont la variation de l'entropie isotherme ΔS_m et la variation de la température adiabatique ΔT_{ad} . Dans un processus isotherme la variation d'entropie totale, qui est la résultante d'une contribution de trois entropies partielles, se résume en variation d'entropie magnétique seule. La modélisation de l'aspect thermodynamique de l'effet magnétocalorique, pour un même matériau et pour une température donnée, montre que ΔS_m est proportionnelle à ΔT_{ad} avec un coefficient de proportionnalité $\frac{T}{C_p}$.

Ainsi ne disposant pas d'équipement de mesure directe de l'effet magnétocalorique, la méthode indirecte sera utilisée dans ce travail pour caractériser l'effet magnétocalorique des matériaux utilisés dans cette étude. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, l'effet magnétocalorique est très important autour de la température de transition magnétique T_{tr} des matériaux. Elle définit l'ordre de transition magnétique du matériau employé et sera décrite dans le paragraphe suivant.

I.5 Étude de l'ordre des transitions de phase dans les matériaux magnéto-caloriques.

I.5.1 Transition de phase du premier et du second ordre dans les matériaux magnéto-caloriques.

Un matériau est constitué d'une ou de plusieurs phases. Celle(s)-ci présente(nt) des propriétés particulières et dépend de plusieurs paramètres comme la température, la pression, le champ magnétique etc... Dans les matériaux magnéto-caloriques, la variation de la température et/ou l'application d'un champ magnétique extérieur favorise une phase par rapport à l'autre et provoque son changement de phase. On parlera alors de transition de phase. Elle s'accompagne généralement du réarrangement de la structure dans le matériau et peut induire un changement du comportement magnétique.

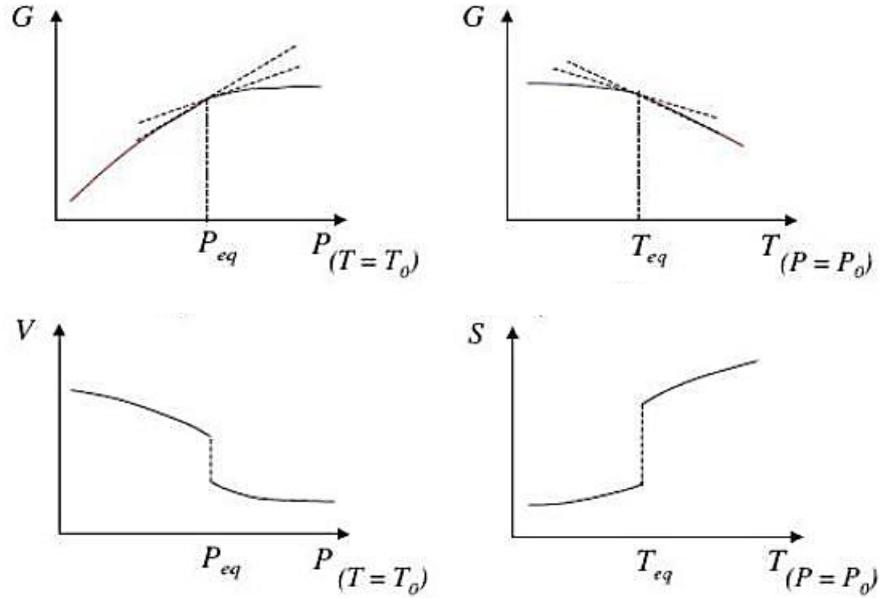
L'ordre de transition de phase tire son origine des lois thermodynamiques. D'un point de vue thermodynamique, on définit l'énergie libre de Gibbs G (ou enthalpie libre) d'un système par la relation suivante :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (\text{I-14})$$

où G , S , T , V , P , μ et N représentent respectivement l'enthalpie libre, l'entropie, la température, le volume, la pression, le potentiel chimique et le nombre de mole totale du système.

Ainsi, pour un matériau, la continuité de la dérivée (première ou secondaire) de l'énergie de Gibbs et de l'enthalpie (ou encore la chaleur latente) permettent de distinguer l'ordre de la transition de phase.

En effet, pendant une transition de phase, l'énergie libre de Gibbs G reste une fonction continue, ce qui n'est pas forcément le cas de ses dérivées premières ou secondaires. La transition du premier ordre correspond à une transition qui implique deux phases en équilibre, caractérisée par une discontinuité des dérivées premières de G en fonction de T et de P , Figure I-6. Ce type de transition implique une discontinuité du volume et d'entropie au point d'équilibre des deux phases [34] associé à une enthalpie de transition (qui peut se présenter sous forme de chaleur latente) et une hystérésis thermique [35].



$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T_0} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P_0}$$

Figure I-6 : Caractéristique d'une transition de phase du premier ordre à un point d'équilibre entre deux phases [34].

La transition de phase du premier ordre implique également une discontinuité de l'aimantation à la température de transition de phase T_{tr} (l'aimantation correspond à la dérivée première de G par rapport au champ magnétique H) qui se traduit par une chute brutale de l'aimantation à la température T_{tr} , Figure I-7 a). D'autre part, le champ magnétique tend à stabiliser la phase la plus magnétique ce qui se traduit par, un décalage de la valeur de la température de transition T_{tr} vers les températures élevées lorsque cette phase la plus magnétique est stable à basse température, et, l'inverse sinon.

Une transition de second ordre présente une continuité des dérivées premières de G et est caractérisée par une discontinuité des dérivées secondes. Ainsi les paramètres qui font intervenir les dérivées secondes de G (comme la capacité calorifique C_p , la susceptibilité magnétique, le coefficient de dilatation volumique) montrent une discontinuité au point de la transition magnétique avec la température. Cette transition passe d'une phase à une autre sans coexistence d'équilibre entre les deux phases. Elle ne requière pas de chaleur latente et ne présente pas d'hystérésis [26]. L'aimantation est alors continue et s'annule au point de la température de Curie [9]. L'application de H_1 plus élevée que H_0 ne modifie pas la valeur de la température de Curie, Figure I-7 b).

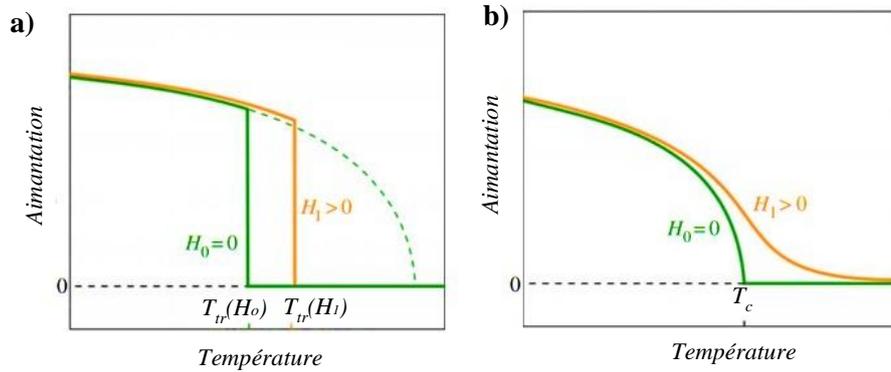


Figure I-7 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température à différents niveaux de champ magnétique pour une transition de phase : a) du premier ordre : b) du second ordre [9].

Les recherches sur le refroidissement magnétocalorique ont pris de l'ampleur à cause de la découverte de certains matériaux magnétocaloriques à transition de phase du premier ordre qui présentent un effet magnétocalorique largement supérieur à celui du gadolinium, comme le montre certains auteurs [36]. Ces transitions de phase du premier ordre présentent un effet magnétocalorique bien supérieur à ceux possédant une transition de phase du second ordre [37].

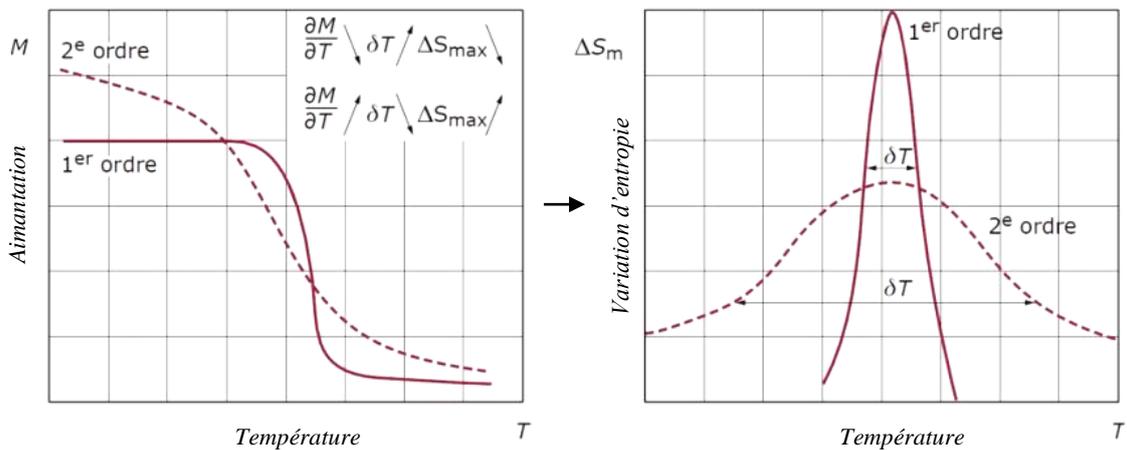


Figure I-8 : Évolution thermique de l'aimantation M et de l'entropie magnétique ΔS_m en fonction de la température et de l'ordre de transition de phase : premier ordre en trait continu et second ordre en trait discontinu [37].

La Figure I-8 présente l'évolution de l'effet magnétocalorique à travers ΔS_m . Ainsi, lorsqu'un matériau subit une transition du premier ordre, l'aimantation et le volume (ou la structure) changent de manière discontinue, le tout associé à une chaleur latente, favorisant une augmentation de l'entropie, mais cela sur une faible gamme de température. Pour les transitions du second ordre, la variation d'entropie magnétique est plus faible mais s'étend sur une plus grande plage de température [37].

En ce qui concerne leurs propriétés magnétocaloriques, la réponse des matériaux possédant une transition du premier ordre génère des effets magnétocaloriques généralement plus importants. De ce point de vue, ils sont par conséquent plus intéressants pour des applications de réfrigération et de chauffage [21, 38].

I.5.2 Matériaux magnétocaloriques et critères de sélection

Le Gd a été le premier matériau utilisé pour valider le principe de la réfrigération magnétique [19, 39]. Il sert de matériaux de référence bien que son prix soit comparable à celui de l'or et soit assez peu disponible [40]. D'autres matériaux tels que les alliages La-Fe-Si-H et d'Heusler à base de Ni-Mn-In-Co ont été aussi investigués (Figure I-9). Ils présentent eux aussi de très bonnes propriétés magnétocaloriques par rapport au Gd. Le choix de ces matériaux s'est fait non seulement en fonction des propriétés magnétocaloriques mais aussi en fonction de l'abondance des éléments constitutifs et au coût des matériaux [41].

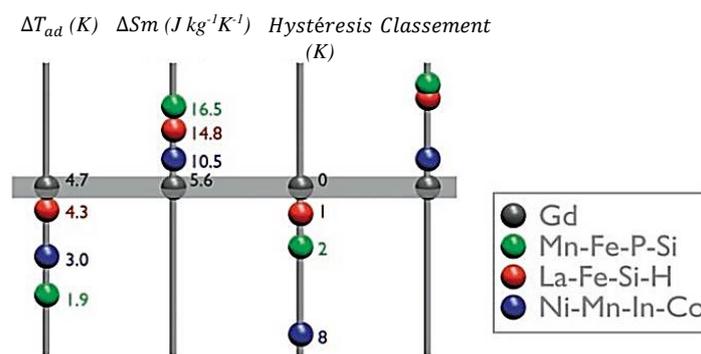


Figure I-9 : Illustration des propriétés magnétocaloriques de trois nuances d'alliages magnétocaloriques du premier ordre, obtenues sous champ magnétique à 2 T, comparées au matériau de référence le gadolinium [41].

Le Gd est un lanthanide très sensible à l'oxydation et présente une transition magnétique du second ordre autour de la température ambiante. Son effet magnétocalorique reste relativement élevé avec une valeur de $\Delta T_{ad} = 4,7 K$ et un $\Delta S_m = 5 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ obtenues sous une variation de champ de 2T [39].

Pour contourner les inconvénients du Gd (principalement sa toxicité) de nombreux alliages composés de Gd ont été développés. Ces composés de type $Gd_5(Si, Ge)_4$ présentent une transition magnétique du premier ordre et navigue entre deux structures polymorphiques (orthorhombique et monoclinique) [42]. La proportion de Ge et de Si dans ces alliages permettent de déplacer la température de transition magnétique autour de 300K. Pour l'alliage $Gd_5Ge_2Si_2$, les valeurs de $\Delta T_{ad} = 15 K$ (soit 30 % plus élevée que celle du Gd) et de $\Delta S_m = -18 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ (soit 40% plus élevée que celle du Gd) ont été obtenues à 5 T dans les travaux de V. K. Pecharsky et al., (Figure I-10) [42]. Cependant, ces auteurs notent une hystérésis thermique de 2 à 5 K qui reste relativement faible par rapport aux autres alliages magnétocaloriques [43].

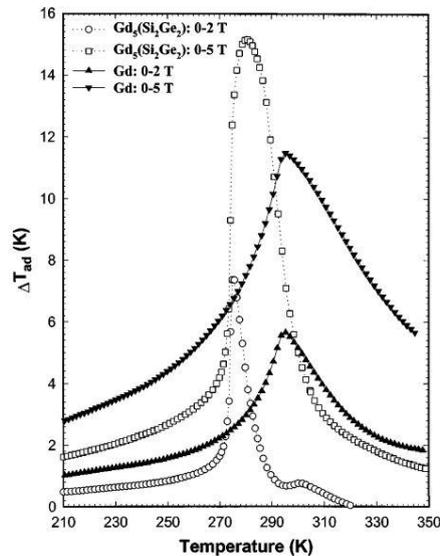


Figure I-10: L'effet magnétocalorique en $Gd_5(Si_2Ge_2)$ de 210 à 350 K par rapport à celui de la Gd pure pour un changement de champ magnétique de 0 à 2 et de 0 à 5 T [42]

Les composés $MnFeP_{1-x}Si_x$ de structure hexagonale avec x définie par $0,28 < x < 0,64$, présente un large effet magnétocalorique à température ambiante. C'est un composé présentant une transition magnétique du premier ordre. Pour $x = 0,5$, une valeur de $\Delta S_m = -30 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ à 2T, soit 60% plus élevée que celui du Gd [30].

Les alliages à base Ni-Mn-X (ou X= In, Sn ou Sb) sont généralement des alliages à mémoire de formes, c'est-à-dire qu'après avoir subi une déformation (autour de 10%), l'alliage retrouve sa forme initiale après un chauffage au-delà de la température de transformation Martensitique [44]. Dans ces alliages, une des caractéristiques qui mène à l'effet magnétocalorique géant est l'existence d'une transition structurale entre les phases Austénite et Martensite. Dans le composé Ni-Mn-In-Co, la présence de Co réduit l'hystérésis thermique par rapport à l'alliage de base Ni-Mn-In. D'autre part, il présente un effet magnétocalorique inverse qui est lié à la transition structurale (i.e. la transformation Martensitique) entre la phase Martensitique ferromagnétique (stable à basse température) et l'autre Austénitique paramagnétique (stable à haute température). T. Gottschall et al. montrent l'avantage de l'exploitation de l'hystérésis thermique dans les alliages de transition du premier ordre [45]. En utilisant un cycle d'hystérésis (aimantation et contrainte mécanique), il exploite la quasi-totalité de l'effet magnétocalorique, ce qui pourrait être bénéfique pour de nombreux matériaux de transition magnéto-structurale du premier ordre. Pour une variation de champ de 2T, l'alliage présente un effet magnétocalorique de $\Delta S_m = -10 J kg^{-1}K^{-1}$ soit environ le double du Gd [41].

Le composé LaFeSi autour de sa température de transition magnétique présente une entropie magnétique ΔS_m supérieure à $-18 J kg^{-1}K^{-1}$ pour une variation de champ magnétique de 2T [46]. Cet alliage fait partie de la famille des alliages $La(Fe,Si/Al)_{13}$ qui conduit à la formation d'une structure cubique face centrée de type $NaZn_{13}$ présentée à la Figure I-11 a). Elle contient 112 atomes par maille (dont 8 Fe^I , 96 Fe^{II} et 8 La) et les atomes de Si ou Al sont situés dans les sites de Fe^{II} [47].

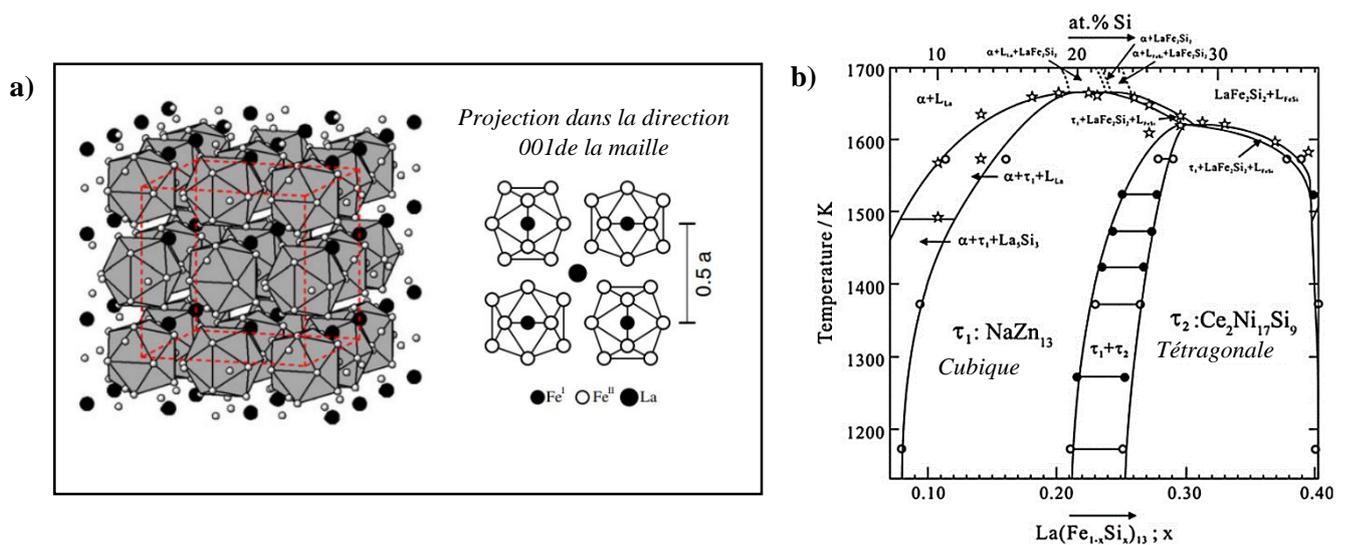
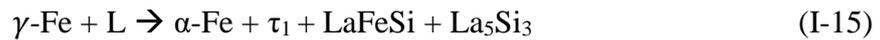


Figure I-11 : a) Structure de type $NaZn_{13}$ [47]; b) Diagramme de phase du $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ avec $0,07 < x < 0,4$ ΔS_m .

La phase de structure cubique NaZn_{13} est obtenue pour un pourcentage de Si inférieur à 21%. L'analyse du diagramme de phase du $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ en fonction de la concentration en Si, illustre la présence de la phase cubique τ_1 (i.e. la structure cubique NaZn_{13}) lors de son recuit autour de 1323 K [29, 48, 49], Figure I-11 b).

La formation de la phase τ_1 correspond à la réaction chimique suivante :



où L représente la phase à l'état liquide de l'alliage $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

La relation (I-15) conduit à la formation de plusieurs phases dont la phase $\alpha\text{-Fe}$ (qui est la phase la plus magnétique), la phase τ_1 (qui est la phase contenant des interstices) et d'autres phases riches en La ($\text{LaFeSi} + \text{La}_5\text{Si}_3$) qui sont parfois qualifiés d'impureté.

Plusieurs études ont été menées pour favoriser la formation des phases désirées ($\alpha\text{-Fe}$ et τ_1) et aussi réduire les phases indésirables en utilisant, par exemple, une opération de trempe rapide. X. Chen et al. arrivent à réduire les phases indésirables au bout de 10 h de recuit, Figure I-12 d). Elles sont encore présentes après un recuit de 3h, Figure I-12 a). Les phases riches en La (LaFeSi , La_5Si_3) diminuent avec le temps de recuit [50]. L'alliage final est majoritairement composé des phases $\alpha\text{-Fe}$ et τ_1 , Figure I-12 d). Le type de transition opéré dans cet alliage est une transition ferromagnétique/paramagnétique, la phase $\alpha\text{-Fe}$ étant ferromagnétique et la phase τ_1 (contenant moins de Fe) étant paramagnétique.

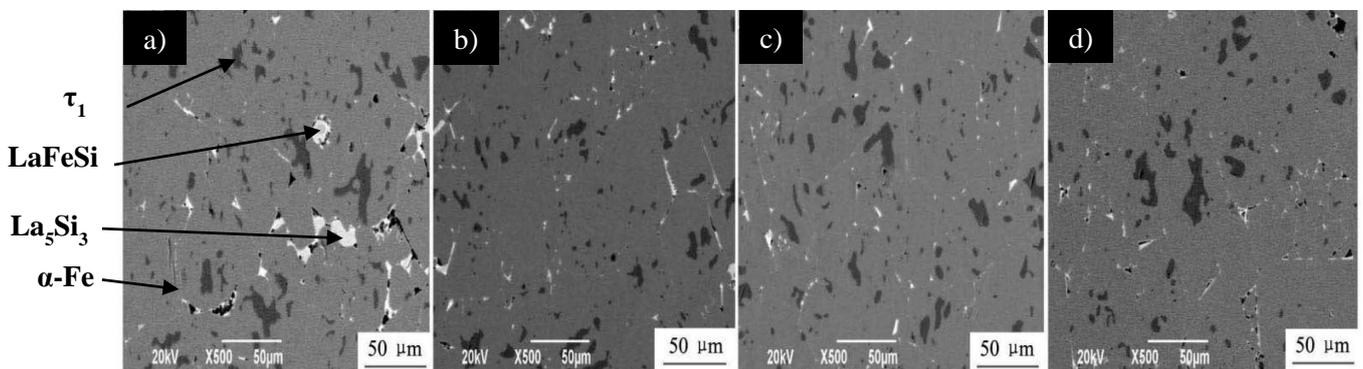


Figure I-12 : Observations micrographiques MEB de la surface d'un alliage de $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ recuit à 1503 K pour différentes durées [51] : a) 3 h ; b) 5 h ; c) 8 h ; d) 10 h.

La phase τ_1 est très importante, en effet, elle piège les atomes d'hydrogène pour améliorer l'effet magnéto-calorique. C'est une phase métastable autour de la température ambiante qui génère un changement de phase lorsqu'on applique un champ magnétique ou une pression hydrostatique à l'alliage [52].

L'amélioration de l'effet magnéto-calorique dans l'alliage $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ se réalise par la modification de la valeur de la température de transition de phase. Trois méthodes sont généralement employées pour modifier cette température de transition de phase magnétique :

- La substitution partielle de Fe par Co dans l'alliage afin de décaler la température de transition vers la température ambiante [53].
- L'effet de pression hydrostatique sur le composé modifie la structure de base à travers les liaisons Fe-Fe. En effet, il existe 5 types de liaison Fe-Fe dans la structure de τ_1 dont 3 intra-structurales (liaisons dans la structure elle-même) et 2 inter-structurales (liaisons entre structures). La pression hydrostatique contracte les liaisons intra-structurales tout en maintenant la géométrie de τ_1 . La contraction entraîne un changement de volume du matériau qui tend à baisser la température de transition de phase et génère le passage d'une phase magnétique à l'autre correspondant à une transition magnéto-élastique. La contraction est très importante entre la phase ferromagnétique et celle paramagnétique. Dans les alliages de La-Fe-Si dopés au Co, plus la contraction est importante, plus on tend à former la phase paramagnétique et plus l'effet magnéto-calorique est important [54]. On parlera dans ce cas "d'opération" mécanique.
- L'introduction d'atomes d'hydrogène (ou de H) dans les interstices de la structure τ_1 conduit à ajuster la température de transition de phase sur une grande plage et d'améliorer l'effet magnéto-calorique de l'alliage considéré [30]. On parlera dans ce cas "d'opération" chimique. L'incorporation de H n'affecte pas la nature de transition (premier ordre) du composé et maintient la géométrie de la phase τ_1 . Contrairement à la pression hydrostatique, l'introduction de H entraîne une augmentation de volume qui favorise la formation de la phase ferromagnétique et déplace la température de transition vers les hautes températures [52].

La Figure I-13, représente le déplacement des liaisons Fe-Fe dans la structure pendant l'application de la pression hydrostatatique et l'introduction de H sur τ_1 .

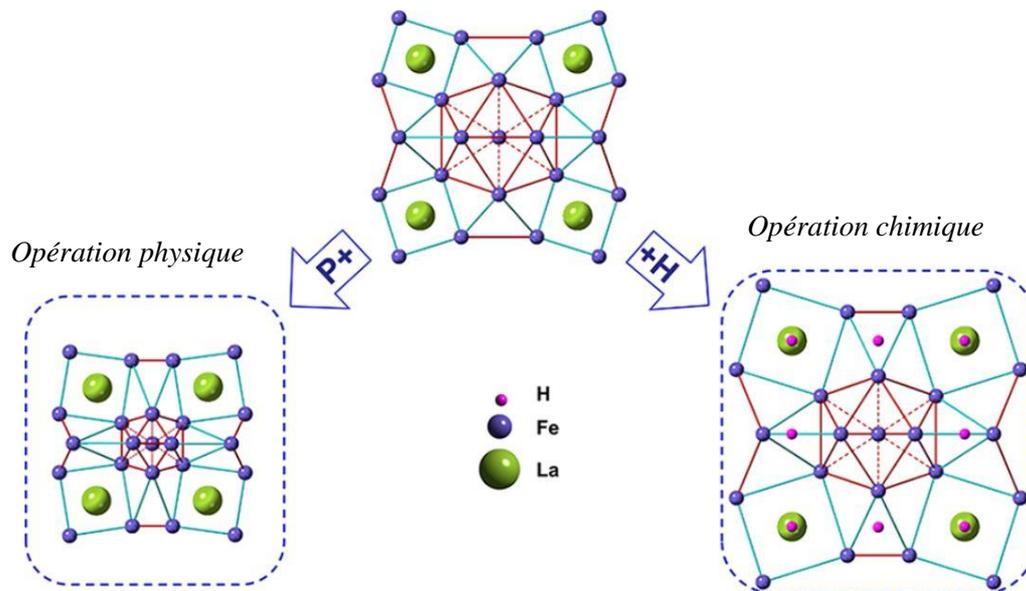


Figure I-13 : Changement de volume de structure τ_1 au moyen de l'application d'une pression hydrostatatique (P+ ou opération physique) ou de l'introduction d'hydrogène (+H ou opération chimique) [54]

Afin de modifier la valeur de la température de transition et de la rapprocher de la température ambiante, le ratio Fe/Si des alliages $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ est modifié. En effet, l'accroissement de la teneur en Si génère une augmentation de la valeur T_{tr} et influence l'effet magnétocalorique par la réduction des moments magnétiques dans le Fe [55]. L'introduction d'atomes d'hydrogène dans les interstices de la structures de type NaZn_{13} ajuste la T_{tr} sur une grande plage de température et améliore l'effet magnétocalorique (Figure I-14) de l'alliage considéré [27].

Les résultats des travaux de Fujita et al. ont montrés une variation de la valeur de la T_{tr} de 200 K à 330 K pour $y = 0$ à 1,5 % atomique dans les composés étudiés de $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13} \text{H}_y$ possédant une transition magnétique du premier ordre, Figure I-14 b) [56].

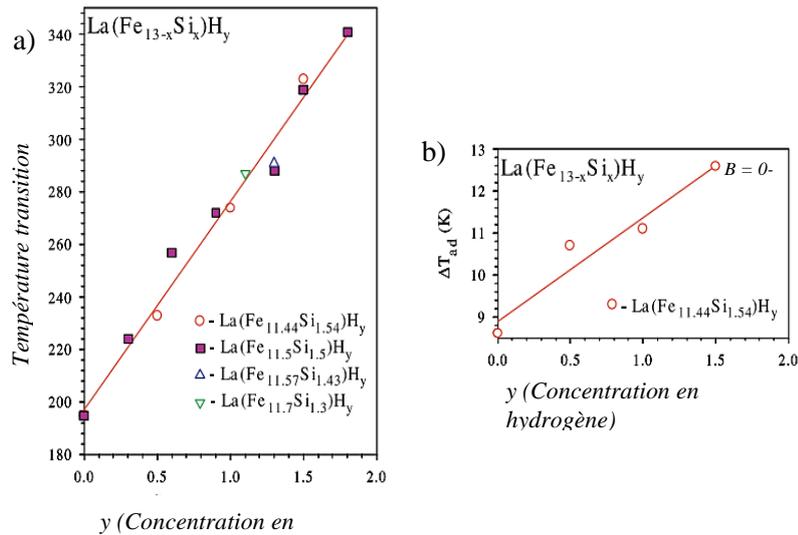


Figure I-14 : Évolution de la valeur de la température de transition T_{tr} et de l'effet magnétocalorique au travers de la température adiabatique en fonction de la concentration en hydrogène y des alliages de La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃H_y étudiés [40].

I.5.3 Conclusion partielle

Ils existent de nombreux matériaux qui présentent des effets magnétocaloriques intéressants (certains figurent dans le Tableau I-1). Cependant ces derniers doivent pouvoir répondre à certaines caractéristiques pour être utilisés comme composant dans la réfrigération magnétique [26]. Ces caractéristiques sont résumées dans les items suivants :

- Grand effet magnétocalorique : fortes valeurs de ΔS_m et ΔT_{ad} autour de la température de transition magnétique,
- Température de transition de la température ambiante,
- Bonne conductivité thermique dans le sens d'écoulement du fluide caloporteur et faible dans les autres directions afin de limiter les pertes par conduction,
- Bon comportement mécanique et bonne résistance à l'oxydation,
- Faible rugosité du matériau et faible viscosité du fluide pour réduire les pertes de charge à l'écoulement,
- Bon coût de production et faible impact environnemental.
- Faible ou pas d'hystérésis thermique et magnétique afin d'exploiter au mieux de l'énergie calorifique du matériau.

Au vu de tous ces critères, et de l'ordre de transition magnétique, notre choix s'est porté sur l'alliage de La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃H_y dans ces travaux de thèse.

Tableau I-1 : Entropie magnétique de quelques matériaux de références [57]

Matériaux	T_c (K)	$\mu_0 \Delta H$	ΔS_m (J/kg.K)
Gd	293	5	9,4
$Mn_{1,5}Fe_{0,85}P_{0,52}Si_{0,45}B_{0,03}$	251	2	-19,8
$La(Fe_{11,4}Si_{1,6})H_{0,21}$	235	5	15,0
$La(Fe_{11,4}Si_{1,6})H_{0,41}$	267	5	15,1
$La(Fe_{11,4}Si_{1,6})H_{0,86}$	282	5	16,5
$Ni_{50}Co_2Mn_{33}In_{15}$	298	5	21,5

I.6 Quelques propriétés antagonistes à l'effet magnétocalorique

I.6.1 L'hystérésis magnétique

Comme dans toutes les mesures magnétiques, l'un des effets inhibiteurs de l'EMC est l'hystérésis dans les mesures d'aimantation. L'aimantation macroscopique M exprime la force ou la densité de moment magnétique élémentaire permanente ou induite dans un matériau magnétique. L'aimantation est sensible à la température et au champ magnétique. Les courbes d'aimantation sont caractérisées par des changements de pente autour de la température de transition de phase ou la température de Curie T_c . Cette température peut être déterminée à partir du minimum de la différentielle de l'aimantation avec la température dM/dT ou le champ magnétique dM/dH .

L'hystérésis dans les courbes d'aimantation caractérise l'énergie dissipée dans un matériau principalement sous forme de chaleur. Cette perte d'énergie est d'autant plus grande que la surface délimitée par la courbe d'aimantation est grande. Dans les matériaux présentant une transition du premier ordre, cette hystérésis est le résultat de l'irréversibilité des transitions entre les phases paramagnétique et ferromagnétique au cours des cycles thermiques ou magnétiques comme le montre les travaux de K. P. Skokov [43] en Figure I-15.

Cette irréversibilité cause une perte d'énergie aux sources qui font varier et maintiennent constant le champ magnétique et/ou la température. L'hystérésis à travers sa production de chaleur va à l'encontre de la production de froid recherchée. Il est donc recommandé dans la mesure du possible de la minimiser. Il est indiqué dans la littérature que les transitions de premier ordre présentent une hystérésis thermique et sont toujours accompagnées d'hystérésis magnétique [58]. Généralement les matériaux qui présentent une transition magnéto-élastique comme les alliages poreux de $La(Fe,Si)_{13}$ révèlent une faible hystérésis thermique et magnétique [59].

Comme indiqué sur la Figure I-15 a) et Figure I-15 b), l'aimantation est influencée par la température et le champ magnétique. L'hystérésis thermique et magnétique diminuent lorsque le champ magnétique augmente. L'hystérésis thermique et magnétique peuvent être quantifiée par plusieurs méthodes. Ces méthodes seront employées dans le chapitre IV.

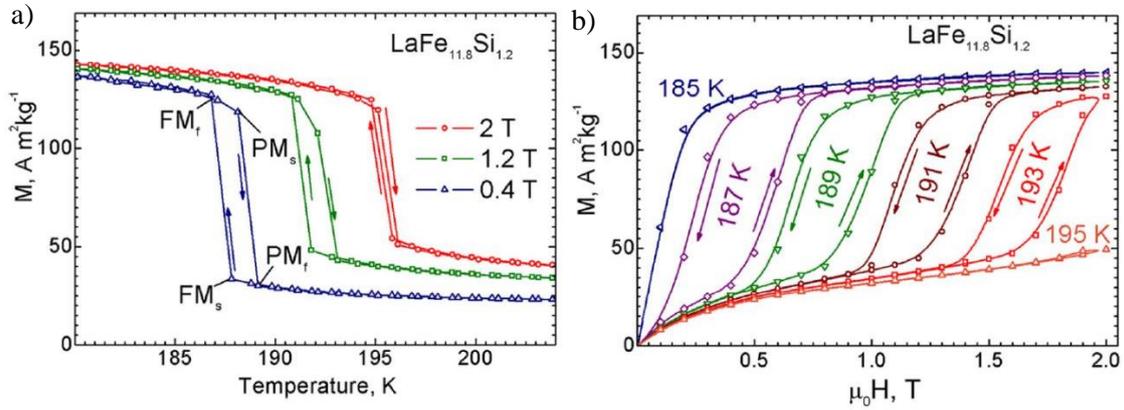


Figure I-15 : Evolution de l'aimantation de $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ en fonction : a) de la température à champs magnétique constant ; b) du champ magnétique à température fixé.

I.6.2 L'effet démagnétisant

Le champ magnétique extérieur appliqué à un matériau est généralement simple à mesurer car il est proportionnel au courant appliqué dans un circuit magnétique. Cependant, l'aimantation d'un matériau est un peu plus difficile à évaluer car il est fonction du type et de la forme du matériau. La forme du matériau, elle-même généralement associée à un champ magnétique appelé champ démagnétisant. Le champ démagnétisant est dû à l'interaction des moments magnétiques des atomes éloignés. Ces interactions tendent à réduire la polarisation magnétique globale du matériau et atténuent ainsi l'effet magnétocalorique. L'expression du champ démagnétisant est définie par $\vec{H}_d = -N_d \vec{M}$. Ainsi, lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur à un matériau, le champ au sein du matériau est réduit de la valeur du champ démagnétisant par la relation suivante :

$$\vec{H}_{in} = \vec{H}_{ex} - N_d \vec{M} \quad (\text{I-16})$$

où \vec{H}_{in} , \vec{H}_{ex} , \vec{M} et N_d sont respectivement les vecteurs champ à l'intérieur au matériau, champ extérieur appliqué, aimantation et le coefficient démagnétisant.

Ainsi comme le démontre la relation (I-16), la présence d'un champ démagnétisant réduit les effets du champ extérieur appliqué pour donner une valeur du champ interne au matériau plus faible. De plus, ce champ démagnétisant est en général hétérogène, ce qui perturbe d'une autre manière le champ interne du matériau [60].

Le champ démagnétisant peut-être considérablement réduit en proportion lorsqu'on applique une forte valeur du champ extérieur. En effet, au champ fort, on atteint plus vite l'aimantation à saturation et le champ démagnétisant devient une constante pendant que le champ extérieur ne cesse d'augmenter. Une autre façon de minimiser ces effets à faible valeur de champ magnétique extérieur, est de jouer sur la forme des matériaux. Les formes elliptiques sont idéales car le champ démagnétisant y est quasiment uniforme. Les travaux de B. D. Cullity et C. D. Graham montre que pour les formes cylindriques (ou rectangulaires) il est conseillé d'avoir un échantillon plus long que large (i.e. avec un ratio longueur/largeur ≥ 5) afin de minimiser le champ démagnétisant [61]. La Figure I-16 donne un ensemble de courbe qui permet d'estimer le coefficient démagnétisant en fonction de la forme de l'échantillon.

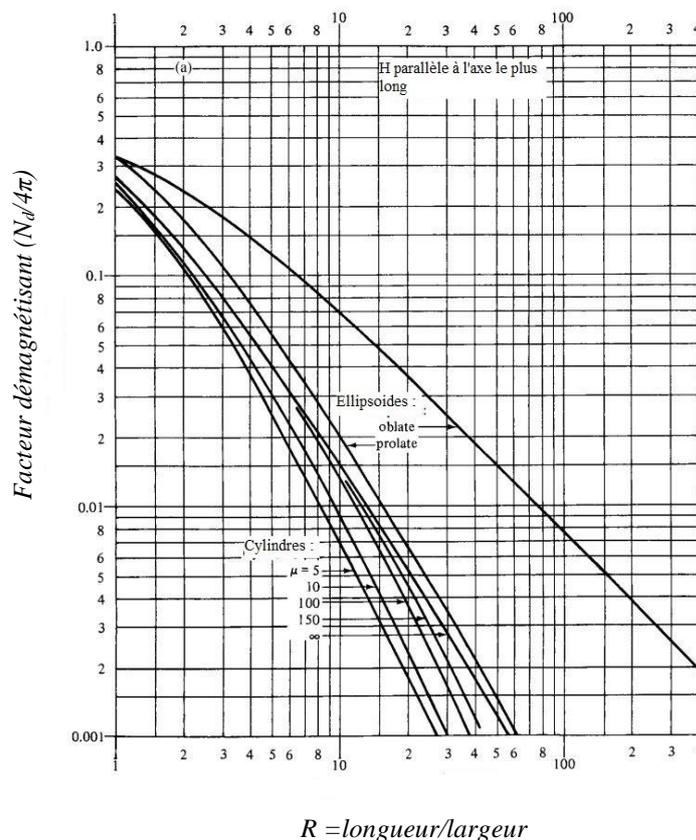


Figure I-16 : Valeur du facteur démagnétisant N_d à considérer pour diverses formes d'échantillon [61]

I.6.3 Conclusion partielle

L'hystérésis thermique ou magnétique correspond à l'énergie dissipée dans le matériau. Ils résultent des irréversibilités dans le procédé d'aimantation mais aussi des transitions entre les phases magnétiques. Le champ démagnétisant, tout comme l'hystérésis, représente également un effet antagoniste sur la production de froid par champ magnétique. Il doit être aussi minimisé. Ainsi, l'hystérésis thermique et magnétique seront quantifiées pour déterminer l'ordre magnétique et la géométrie des matériaux étudiés sera revue afin de minimiser le champ démagnétisant.

I.7 Les procédés de mise en forme conventionnels des matériaux magnéto-caloriques

I.7.1 Procédé de métallurgie des poudres

Ce procédé permet d'élaborer des poudres métalliques par atomisation à l'état liquide dans une atmosphère pulvérisée par un fluide (liquide, gazeux etc..). Il consiste à pulvériser un jet de métal en fusion par un flux de fluide neutre (eau, gaz ou air) sous haute pression. Une centrifugation du métal liquide disperse les gouttelettes formées. Puis elles refroidissent, se solidifient et tombent dans un creuset à température ambiante [62]. Le procédé d'atomisation est représenté à la Figure I-17 a) et le produit obtenu à la Figure I-17 b).

Pour l'élaboration des poudres magnéto-caloriques de La(Fe,Si)_{13} par exemple, les éléments purs de La, Fe, Si Ce, et Mn, pesés dans les proportions visées ont d'abord été fondus sous argon dans un four à induction. Le métal liquide obtenu est ensuite atomisé pour obtenir des poudres. Les poudres obtenues par atomisation sont traitées sous argon avant d'être recuites à 1373 K pour favoriser la formation de la structure NaZn_{13} [63]. Afin d'obtenir la taille de poudre souhaitée, les poudres finales peuvent subir d'autres traitements comme le broyage.

Son inconvénient pour une application en magnéto-calorie, c'est qu'il est difficile d'utiliser directement la poudre comme régénérateur pour la production de froid. En effet, avec la poudre obtenue par atomisation, il faut passer généralement par d'autres procédés de mise en forme comme le frittage, le moulage par injection, la compression, l'extrusion, la fabrication additive pour obtenir la forme finale des régénérateurs escomptés à base des poudres atomisées.

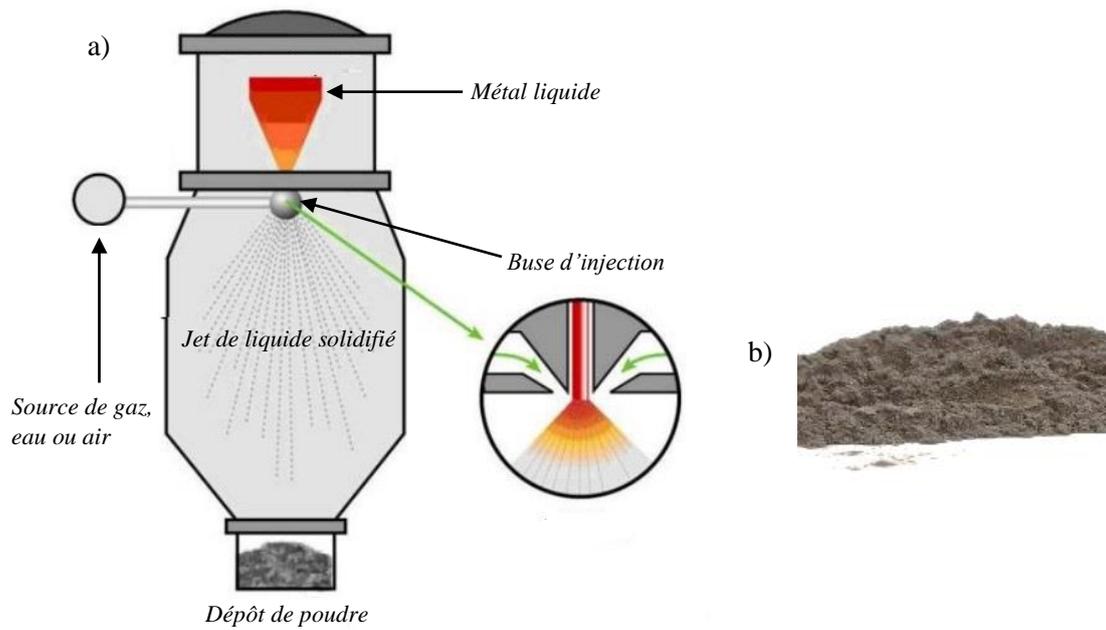


Figure I-17 : a) Schéma du procédé d'atomisation [62] ; b) Photo d'un lot de poudres atomisées.

I.7.2 Procédé de moulage par injection de poudres

Ce procédé consiste à mettre en forme un polymère thermoplastique chargé en poudres par un outillage multi-empreintes où la géométrie des composants est obtenue par répliation d'une empreinte. Il est utilisable pour la production de grande série de composants complexes de forme 3D. Le liant sert de fluide porteur à la poudre métallique et le mélange (liants-poudre) est injecté sous pression à l'intérieur de la cavité de l'outillage, Figure I-18 a).

J. Lanzarini a réalisé des éprouvettes de flexion à base de poudres magnéto-caloriques mises en forme par moulage par injection, Figure I-18 b). La formulation employée pour le composite est composé d'un liant polymérique thermoplastique à base de LDPE et de poudre magnéto-calorique du type LaFeSiH [2]. Elle est utilisée pour la réalisation d'éprouvettes d'essai mécanique par opposition au procédé d'extrusion qui a été retenue dans ces travaux à cause de la forme 2D des régénérateurs micro-structurés. L'inconvénient de ces deux procédés (injection et extrusion) est l'emploi d'outillage de mise en forme et de moule couteux.

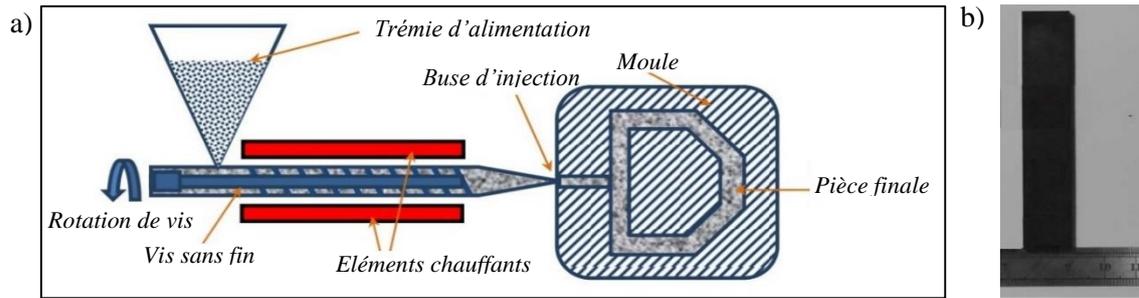


Figure I-18 : a) Schéma du procédé de mise en forme par moulage par injection [64]; b) Éprouvette injectée à base de poudres magnéto-caloriques [2].

I.7.3 Procédé d'estampage à chaud de polymère

Ce procédé consiste à comprimer la matière dans un outillage structuré, réglé en température, pour lui conférer la forme désirée.

A partir d'un mélange comprenant 53 % en volume de poudre magnéto-calorique du type LaFeSiH dans une résine phénolique, C. R.H. Bahl et al [65] élaborent par compression des plaques magnéto-caloriques, qu'ils empilent ensuite pour former un régénérateur, Figure I-19. Le mélange est estampé à chaud, c'est-à-dire comprimé sous une pression de 20 MPa à une température de 423 K ce qui évite la déshydrogénésation de la poudre magnéto-calorique employée. La caractérisation magnéto-calorique du régénérateur conduit à une variation d'entropie de $9 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$ sous une variation de champ magnétique de 1 T. Ce procédé discontinu est bien adapté à la réalisation de géométries planes ou 2D.

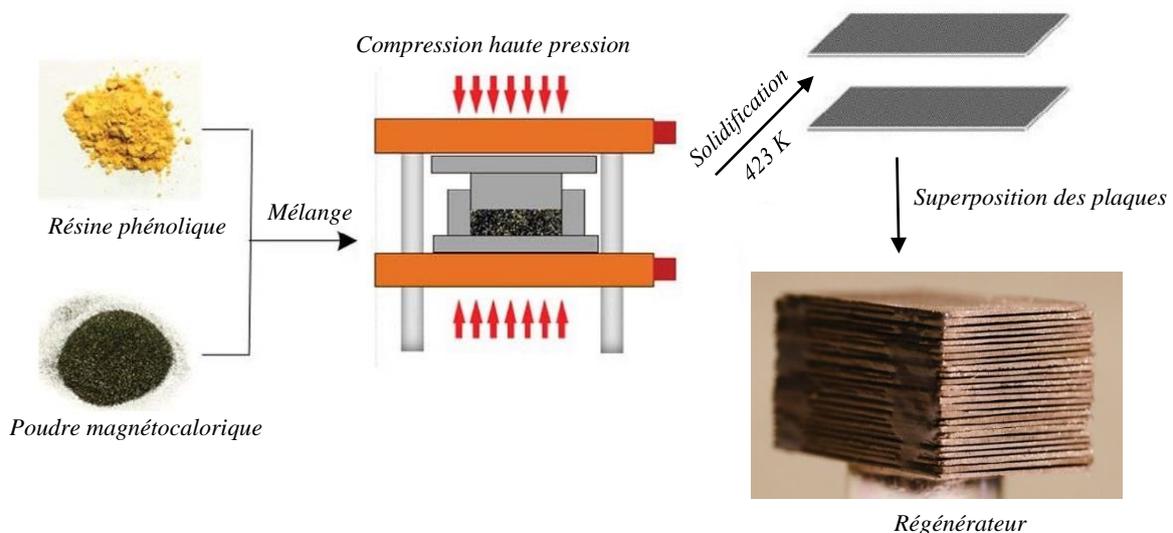


Figure I-19 : Description de la réalisation d'un régénérateur magnéto-calorique obtenu par estampage à chaud de polymère chargé en poudres magnéto-caloriques.

I.7.4 Procédé de fabrication additive

Parmi les procédés de fabrication additive, l'un des procédés de prototypage rapide les moins coûteux est le procédé d'impression 3D à base de dépôt de fil fondu (ou FDM). L'équipement utilisé pour la mise en forme des matériaux est généralement une imprimante 3D constituée d'un système de tirage motorisé du fil, une tête de fusion et une buse d'impression, Figure I-20 a). Le fil thermoplastique ou polymérique chargé en poudre est tiré vers la tête de fusion dans lequel il est fondu puis déposé couche par couche sur le plateau afin de réaliser la géométrie désirée [66].

La fabrication additive pourrait être un excellent moyen de réaliser des échangeurs de chaleur magnétocaloriques pour la réfrigération magnétique. Cependant, les procédés de fabrication additive en métal (frittage sélectif de poudre par laser) présentent une sérieuse limitation : la fusion d'un matériau magnétocalorique peut entraîner sa transformation et la perte de sa fonctionnalité. Le dépôt par fusion utilisant des filaments composites à base de polymère est une alternative prometteuse car les températures imposées par le procédé de mise en forme sont suffisamment basses pour préserver le matériau magnétocalorique comme l'a observé A. Díaz-García et al. [67]. Ils utilisent ce procédé pour mettre en forme un composite magnétocalorique à partir d'un fil extrudé de 1 mm de diamètre, issu d'un mélange d'acide poly-lactique (ou PLA) et de poudre magnétocalorique du type La-Fe-Si-H, Figure I-20 b). Les résultats des caractérisations magnétocaloriques en termes d'évolution de la température adiabatique et de la pression isotherme montrent que le composant imprimé à conserver 45 % de l'effet magnétocalorique de la poudre brute après sa mise en forme par impression 3D.

La variation de la température adiabatique et celle de la température isotherme ont été caractérisées sur les charges, les filaments tels qu'ils ont été préparés et les composants imprimés. En conclusion, la fonctionnalité du matériau magnétocalorique n'a pas été altérée par le procédé de mise en forme (i.e. des étapes d'élaboration du composite jusqu'à sa mise en forme par impression). La résolution d'impression est comparable à celle du filament PLA brut.

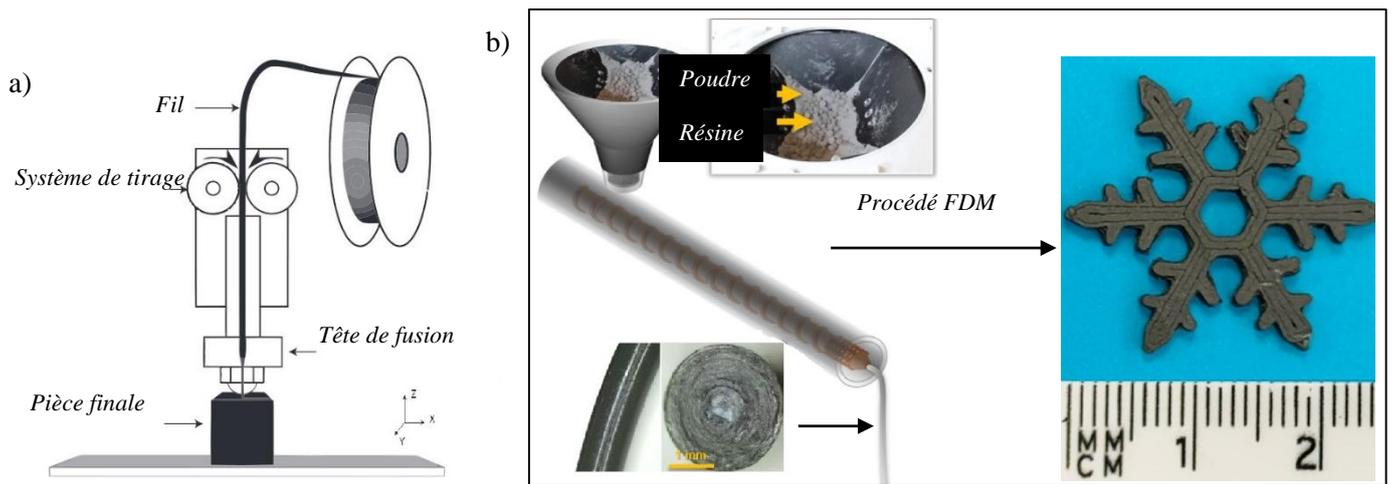


Figure I-20 : a) Illustration du procédé d'impression 3D par dépôt de fil fondu ; b) Impression de composants magnéto-caloriques via le procédé FDM [67].

L'impression 3D par dépôt de fil a permis de réaliser des composants magnéto-caloriques sans nécessité d'outillages coûteux et est utilisable pour la réalisation de géométries complexes sans limite de formes. Cependant, l'inconvénient majeur est l'utilisation indispensable de fils homogènes et calibrés, enroulables et déroulables, fortement chargés en poudres magnéto-caloriques, qui sont une vraie limite technologique.

S. M. Whyman [68] a étudié les problèmes récurrents rencontrés avec des fils non calibrés ou hors tolérance dans le procédé d'impression. En résumé, pour un fil de diamètre trop gros (Figure I-21 a), le blocage du système d'extrusion est provoqué par un manque d'alimentation de la buse d'extrusion. Dans le cas inverse, un fil trop petit provoque des débits d'alimentation instables de la buse (Figure I-21 b) et, si la pression du système de tirage est trop élevée, il s'étire et casse (Figure I-21 c).

D. Nötzel et al. [69] montrent, en utilisant un composite chargé de poudre céramique dans un thermoplastique à base de LDPE, qu'un taux de charge élevé endommage le fil et son système de tirage (Figure I-21 d).

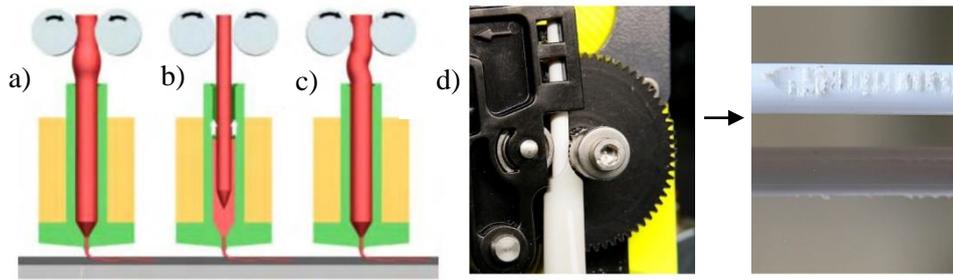


Figure I-21 : Problèmes rencontrés au cours de l'impression via le procédé FDM ; a) fil trop épais ; b) fil trop fin ; c) pression exercée par le système de tirage ; d) défaut de tirage d'un fil composite trop chargé en poudre céramique.

I.8 Analyse critique de l'état de l'art et conclusion

Dans le domaine de la réfrigération, la réfrigération magnétique est une solution pour éviter les gaz destructeurs de la couche d'ozone et pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. En effet, elle utilise de nouveaux systèmes de production de froid (aimantation et désaimantation) [30]. Elle est moins énergivore et est environ 2 fois plus efficace que la réfrigération conventionnelle par compression-détente d'un fluide [19]. Elle peut avoir un faible impact environnemental si les matériaux utilisés et les procédés de mise en forme sont respectueux de l'environnement. La plupart des matériaux magnétocaloriques massifs utilisés pour la réfrigération magnétique présentent des inconvénients (prix, oxydation, fragilité, toxicité...) et sont souvent à base de terre rare [70].

Il existe de nombreux procédés pour l'élaboration et la mise en forme de matériaux magnétocaloriques. L'inconvénient majeur des procédés conventionnels par répliation (extrusion, compression, moulage par injection) est le prix des outillages de mise en forme.

La fabrication additive par frittage sélectif de poudres par laser pourrait être un excellent moyen de réaliser des échangeurs de chaleur magnétocaloriques dans la réfrigération magnétique mais ce procédé présente une sérieuse limitation : la fusion d'un matériau magnétocalorique peut entraîner sa transformation et la perte de sa fonctionnalité. Le dépôt par fusion utilisant des filaments composites à base de polymère est une alternative prometteuse car les températures sont suffisamment basses pour préserver les propriétés magnétocaloriques des matériaux utilisés et a permis récemment la réalisation de composants magnétocaloriques imprimés. Son inconvénient est la nécessité de la réalisation d'un fil calibré hautement chargé en poudre.

Pour s'affranchir des inconvénients des terres rares, un alliage intermétallique $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}$

possédant des propriétés magnétocaloriques avérées a été retenu comme matériau d'étude. En effet, autour de sa température de transition magnétique, il présente une entropie magnétique ΔS_m supérieure à $-18 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ pour une variation de champ magnétique de 2 T. Cet alliage élaboré par atomisation de poudre est disponible en gros volume sous la forme de poudre atomisée puis broyée. Les travaux de Lanzarini et al. utilisent le procédé d'extrusion pour la mise en forme de régénérateurs micro-structurés avec une formulation à base de liant thermoplastique fortement chargés en poudre magnétocalorique conduisant à des composants possédant de bonnes propriétés magnétocaloriques. L'utilisation de ce procédé nécessite le déploiement de ligne d'outillages d'extrusion difficile à mettre au point et couteux du point de vue de la micro-mécanique. De plus, l'étude des propriétés mécaniques n'a pas totalement été investiguée en termes de relaxation mécanique pour étendre l'utilisation de ces lames extrudées à des cas industriels. Au niveau de la littérature, très peu d'études se sont focalisées sur la mise en forme de régénérateurs par impression 3D couplé à l'utilisation de nuances de poudre magnétocalorique.

Dans ces travaux, la mise en forme de lames en utilisant le procédé de fabrication additive par impression reste un challenge avec l'emploi de matériaux composites fortement chargés en poudre magnétocalorique mais doit être investiguée pour la réalisation de lames de formes plus complexes et possédant, par exemple, des gradients de densité ou la superposition de couches ayant différentes températures de transition. Du plus, pour contourner l'étape difficile de mise au point du fil calibré, un procédé innovant de fabrication additive à base de granulés de composite sera retenu et investigué dans ces travaux.

L'ensemble des travaux concernent l'impression de composants magnétocaloriques et l'optimisation des paramètres procédés conduisant à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques, magnétiques et magnétocaloriques. Afin de mieux comprendre le procédé, l'identification de lois de comportement rhéologiques adaptées à l'impression de polymère hautement chargé en poudres magnétocaloriques et d'indicateurs d'impression seront aussi investiguées.

Le second point concerne la nécessité de réaliser des analyses plus poussées des propriétés mécaniques des composants imprimés à base de poudres magnétocaloriques sous diverses sollicitations mécanique (tension et cisaillement) et thermique.

Chapitre II. Caractérisation multi-physique des éléments constitutifs (poudres et polymères) du composite magnéto-calorique

II.1 Objectif du chapitre

Ce chapitre est consacré à une brève description des propriétés caractéristiques des poudres et des liants utilisés. Il abordera le processus de développement des composites. Une analyse rhéologique des liants et du composite basée sur des modèles analytiques sera effectuée. Les paramètres identifiés lors de la modélisation des données rhéologiques et ceux identifiés lors du mélange seront utilisés pour définir des indicateurs de choix de formulation et de température de traitement associés à la fabrication additive. Des études de viscoélasticité à l'état fondu seront également menées pour prédire l'effet de gonflement, responsable de l'apparition de défauts dans les pièces imprimées.

II.2 Introduction

Dans les procédés d'élaboration des polymères chargés, la formulation du liant est primordiale. Dans ces travaux, elle doit tout d'abord conduire à un mélange homogène (polymère/charge), possédant un écoulement rhéologique adapté aux exigences du procédé de mise en forme retenu tout en étant le plus fortement chargé. Elle doit aussi favoriser l'étape de mise en forme pour la réalisation de composants sans défauts possédant les dimensions escomptées. Dans le procédé de mélangeage, la formulation du liant est appropriée aux caractéristiques de la poudre magnétocalorique choisie et elle ne doit pas dégrader l'effet magnétocalorique de la poudre. Par exemple, dans le cas d'une nuance de La-Fe-Si, il faut éviter la déshydrogénation de la poudre arrivant à des températures de 473K. Pour notre étude, des polymères qui ont une température de fusion inférieure à la température de dégradation de la poudre seront utilisés.

La formulation de liants employée dans le procédé de mise en forme par moulage par injection de poudres métalliques est généralement composée d'un ensemble de 3 ingrédients ayant des fonctions spécifiques [71]. Le premier est appelé liant primaire qui assure la cohésion de l'ensemble des ingrédients dans le mélange. Le second, appelé fluidifiant, est utilisé pour adapter le comportement rhéologique au procédé de mise en forme retenue. Le dernier couramment appelé surfactant facilite la mouillabilité entre la poudre et les autres liants générant ainsi une bonne accroche mécanique avec les particules de poudres [72–74].

Un liant primaire qui a été fortement chargé en poudres peut conduire à un composite élaboré ayant des propriétés d'écoulement non appropriées aux procédés de mise en forme (par

exemple, la valeur de la viscosité de cisaillement est très élevée ou il manque d'élasticité pour sa mise en forme). L'emploi d'un fluidifiant comme l'éthylène-acétate de vinyle (EVA) apporte de l'élasticité au composite élaboré [75,76]. L'ajout d'EVA réduit le taux de cristallinité du PE et augmente la rigidité du matériau, ce qui lui confère une meilleure résistance aux chocs mécaniques [77,78]. Dans un mélange polymérique chargé en poudres, il assure aussi la stabilisation stérique conduisant à un mélange plus homogène [79].

Le mélange liant/poudres peut aussi présenter des défauts lors de sa mise en forme par extrusion pour l'élaboration des granulés ou des fils de composites. Cela est parfois dû à une mauvaise adhésion entre la poudre et les liants. Pour résoudre ce problème, un surfactant (agent de surface) est ajouté dans la formulation de liant polymérique [80] afin d'améliorer les liaisons d'interfaces. L'un des surfactant le plus couramment employé est l'acide stéarique (SA) qui favorise une bonne accroche mécanique entre les particules de poudres et les autres ingrédients, du fait de sa haute mouillabilité [81]. L'emploi de SA conduit à un taux de charge plus élevé en poudres dans le composite lors de son élaboration par mélangeage ou extrusion et favorise aussi l'homogénéité des mélanges mise en œuvre. S. Lin ajoute 4 % massique de SA dans sa formulation pour fluidifier son mélange (liant polymérique et poudre d'alumine) en assurant aussi une meilleur accroche mécanique avec les particules de poudres d'alumine [82]. De plus, la fine couche de SA sur les particules de poudres les aide à glisser les unes sur les autres en réduisant la valeur de la viscosité du mélange élaboré [83,84]. Cependant, seule une petite quantité (0 à 5% volumique du liant) est nécessaire pour assurer un mélange idéal comme évoqué dans la littérature [81,82].

Le procédé de moulage par injection à partir de polymères thermoplastiques et de poudres métalliques (MIM) est largement utilisé pour la mise en forme de composites fonctionnelles. Cependant, les équipements associés à son utilisation et le contrôle des paramètres de moulage (pour l'obtention de pièces moulées sans défauts apparents) limite son utilisation [85], les coûts des moules métalliques constituent un frein à l'essor de ce procédé.

Le procédé MIM inclut généralement quatre étapes dont la préparation des granulés, l'injection, le déliantage et le frittage. Afin de s'affranchir du coût de l'outillage dans le procédé MIM, G. Singh propose de fusionner le procédé MIM au procédé d'impression 3D, ce qui lui permet à partir des granulés (matrice PEG + poudre d'acier) issus du procédé MIM d'imprimer des pièces à géométrie variable, de les déliantées et par la suite d'obtenir une pièce frittée avec des caractéristiques mécaniques proches des pièces obtenues directement par le procédé MIM. Le réel désavantage dans cette pratique, c'est le temps de mise en forme [86].

Dans ce chapitre, un composite à matrice polymérique chargée de poudres magnétocaloriques est élaboré. Dans ces travaux deux formulations seront investiguées et analysées en détails : une formulation proposée à base d'acide polylactique (PLA plus additifs) spécifiquement déployée pour le procédé d'impression et une formulation à base de polyéthylène base densité (LDPE-EVA-SA) issue de travaux de thèse antérieure de J. Lanzarini dédiée au procédé d'extrusion [87]. Les polymères thermoplastiques retenus comme matrice sont à base de polyéthylène base densité (LDPE) et d'acide polylactique (PLA). Le PLA est un polymère biosourcé et biodégradable, qui est issu de la fermentation bactérienne de l'amidon et synthétisé par polymérisation. Sa mise en forme est facile et compatible avec les procédés d'extrusion, de moulage par injection et d'impression 3D par dépôt de fil fondu [88,89].

Deux nuances de poudres magnétocaloriques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ (avec y la quantité d'hydrogène) seront utilisées dans nos études. Elles possèdent une transition de premier ordre et sont différenciées par la température de transition de phase magnétique.

L'étude des propriétés thermo-rhéologiques des poudres de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ sera réalisée afin d'analyser les comportements physiques en écoulement et de déterminer les températures d'utilisation. Afin de constituer une base de données et d'optimiser la composition du composite en vue d'élaborer un mélange hautement chargé en poudres et adapté à la fabrication additive, le comportement thermo-rhéologique des polymères fondus sera investigué pour les liants seuls, la formulation des liants après mélangeage, les mélanges élaborés à base de poudres magnétocaloriques avec à différents taux de charge. Le développement de la formulation du liant pour les deux formulations de l'étude (innovante à base de PLA et conventionnelle à base de LDPE) associé à la détermination du taux de charge en poudres utilisera des méthodes précédemment mise en œuvre dans nos locaux pour le développement de composites très fortement chargés en poudres (essais incrémentaux, analyses rhéologiques, tests incrémentaux, ...). Ces études sont nécessaires pour choisir la formulation la plus adaptée aux procédés d'impression, ainsi que le taux de charge en poudres afin d'élaborer un lot de granulés homogènes, prêt à l'emploi, qui sera utilisé dans le procédé d'impression à base de granulés dans la suite des travaux pour la réalisation des éprouvettes de caractérisation mécanique et physiques.

L'analyse thermo-rhéologique des liants employés et du composite chargé en poudres magnétocaloriques sera réalisée afin de modéliser leurs comportements rhéologiques.

Afin de définir des critères plus quantitatifs dans le développement des composites conduisant à des composants imprimés possédant des formes géométriques et des propriétés optimales, des

estimateurs seront proposés et mise en place (critères notés : AMS, indices d'injectabilité et d'imprimabilité et RAMS) associés aux procédés, aux matériaux employés ainsi qu'à leurs propriétés physiques.

L'un des phénomènes produisant des défauts de fabrication en impression 3D est l'effet de viscoélasticité qui est responsable du gonflement des polymères. Il est dû à la réorientation des macromolécules préalablement orientées à l'intérieur de la filière par le champ de cisaillement. Des études de viscoélasticité seront réalisées sur les liants et composites fondus afin de déterminer le temps de relaxation et de prédire l'effet du gonflement de l'ensemble des matériaux étudiés.

II.3 Propriétés des poudres magnétocaloriques, des liants et élaboration de composites

II.3.1 Présentation des poudres de l'étude.

Le procédé d'élaboration des poudres magnétocaloriques de composition $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$ est un savoir-faire spécifique développé et maîtrisé par le groupe Eramet [90]. Deux nuances de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ (avec y la quantité d'hydrogène) sont utilisées dans nos études. Leurs caractéristiques physiques sont récapitulées au Tableau II-1.

Tableau II-1: Caractéristique des poudres magnétocaloriques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$

Nuance de poudre	T_{tr} (K)	Densité	Δs (0 - 1 T) $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	ΔT_{ad} (K) entre 0 - 0,85 T
1	290	6,24	11,8	1,9
2	284	6,24	11,3	1,8

Elles sont différenciées par la température de transition de phase magnétique qui se situe vers 6 et 17°C utilisable pour des applications à températures ambiantes. L'écoulement des nuances de poudres sera mesuré avec l'aide du rhéomètre poudres afin de sélectionner celle qui présente la meilleure fluidité.

Le microscope électronique à balayage avec la norme ASTM E2142-08 est utilisé pour analyser la morphologie des poudres de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$. L'imagerie montre la morphologie des nuances de poudres 1 et 2 à la Figure II-1. Des particules fines et rondes sont observées, elles sont obtenues directement à partir du procédé d'atomisation, qui peuvent s'agglomérer entre elles en

cas de contact. Les particules les plus grosses sont des restes des grandes particules sphériques qui ont été partiellement ou entièrement fragmentées pendant le procédé de broyage. La morphologie des poudres de forme ligamentaire n'est pas optimale pour faciliter les étapes de mise en forme par mélangeage et par fabrication additive. L'écoulement du mélange chargé en poudres dans la buse d'impression sera délicat du fait de la forme des particules de poudres.

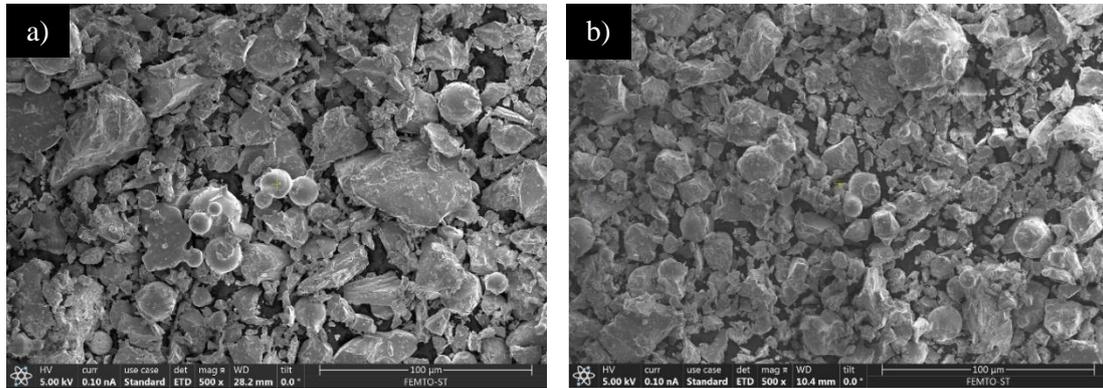


Figure II-1: Observation MEB des deux nuances sélectionnées : a) Poudre 1 ; b) Poudre 2

La distribution granulométrique des 2 lots de poudres est mesurée par granulométrie laser. Les résultats obtenus sont récapitulés au Tableau II-2. Une distribution unimodale est observée avec des poudres fines dans les deux cas analysés. Une valeur médiane (d_{50}) de la poudre 1 et de la poudre 2 correspondant respectivement à 11,90 et 8,91 μm .

Tableau II-2: Distribution granulométriques des nuances de poudres étudiées

Poudre	$d_{10}(\mu\text{m})$	$d_{50}(\mu\text{m})$	$d_{60}(\mu\text{m})$	$d_{90}(\mu\text{m})$
1	7,81	11,90	13,12	106,89
2	3,90	8,91	11,55	100,17

Pour la poudre 1, une valeur de d_{10} est quantifiée à 7,81 μm et les plus grandes avec l'estimation de (d_{90}) conduisent à 100 μm . Ces distributions granulométriques sont adaptées aux procédés d'extrusion pour la mise en forme de composites par impression 3D. En effet, le diamètre minimum de buse utilisée est de 0,8 mm soit environ 80 fois la taille des particules moyennes.

II.3.2 Présentation des liants de l'étude

Lors de l'élaboration d'un mélange fortement chargé en poudres chaque constituant joue un rôle important et la bonne connaissance du rôle spécifique de chacun d'eux d'améliorer les

propriétés du composé final. Dans ces travaux deux formulations sont analysées en détails : une formulation proposée à base d'acide polylactique (PLA plus additifs) spécifiquement déployée pour le procédé d'impression et une formulation à base de polyéthylène basse densité (LDPE - EVA - SA) issue des travaux de thèse de J. Lanzarini et dédiée à l'origine au procédé d'extrusion de lames minces chargées en poudres [87].

Le LDPE et le PLA sont choisis comme liants primaires à cause de leurs facilités de mise en forme avec les procédés d'extrusion et de fabrication additive. L'EVA apporte de l'élasticité au mélange. Le surfactant SA est retenu pour ajouter de la mouillabilité à l'état fondu.

Afin de conserver les propriétés magnétocaloriques et d'éviter la déshydrogénation des poudres, le procédé d'élaboration et de mise en forme requiert des températures de fusion T_f basses [91]. Les matrices polymériques sélectionnées ont des températures de fusion en dessous de 473 K. En effet, en dessous de cette température les poudres magnétocaloriques choisies conservent leurs propriétés fonctionnelles.

Les analyses DSC ont été réalisées avec le DSC 31 EVO (SETARAM) pour déterminer les propriétés thermiques des liants, des poudres et des composites. Ces mesures sont réalisées selon la norme ASTM D3418. La gamme de température d'analyse couvre de 203 à 773 K avec une vitesse de chauffe de 0,01 à 30 K/min. Le creuset choisi est en aluminium. Un creuset de référence est utilisé pour faire le blanc de l'analyse. L'erreur dans les mesures de température est de ± 1 K.

Trois cycles (un cycle correspond à une montée et une descente en température) thermiques successifs sont réalisés avec le même prélèvement pour chaque matériau étudié. Le 1^{er} cycle est dédié à l'homogénéisation du matériau fondu dans l'ensemble du creuset pour favoriser l'échange de chaleur entre le conteneur et le matériau étudié. Le 2^{ème} cycle donne une valeur mesurée plus précise. Le 3^{ème} cycle est utilisé pour confirmer le résultat du second cycle. Le balayage en température est effectué à 5 K/min pour l'ensemble des mesures.

Les caractéristiques des liants utilisés pour l'élaboration des composites sont récapitulées dans le Tableau II-3 pour les températures spécifiques de fusion et de dégradation. Les températures de fusion obtenues par mesure DSC des liants sont présentées en Annexe 1. Ces données sont indispensables pour le bon usage de ces polymères lors des étapes de mise en forme. Ces données sont complétées par la mesure de leur densité.

Tableau II-3 : Caractéristiques des liants utilisés pour l'élaboration des micro-composites

Ingrédients	Fonction	Température de fusion T_f (k) ± 1	Température dégradation T_g (k) ± 1	Densité (pycnomètre) $\pm 0,01$
LDPE	Primaire	385	533	0,61
PLA	Primaire	426	562	1,25
EVA	Fluidifiant	325	493	0,64
SA	Surfactant	341	453	0,70

II.3.3 Procédé d'élaboration des composites

Le procédé d'élaboration des micro-composites commence par l'analyse rhéologique des poudres puis continue par la détermination du comportement thermo-rhéologiques des liants. A partir des résultats obtenus sur l'écoulement des liants et de la poudre, il est possible de proposer une formulation de mélange liant-poudres magnétocaloriques. Le mélange est ensuite réalisé par un mélangeur bi-vis (équipement de mélangeage) et analysé au moyen des courbes d'évolution du couple en fonction des paramètres procédés et du temps. Si le mélange obtenu est homogène, l'élaboration des composites sera effectuée à une plus grande échelle à l'aide d'une extrudeuse bi-vis, sinon il faudra faire évoluer la formulation du mélange liant - poudres.

II.3.3.1 Etude des propriétés rhéologiques des poudres

L'analyse de l'écoulement des particules de poudres est réalisée avec un rhéomètre poudre afin de confirmer la bonne adéquation des poudres avec le procédé de mise en forme retenu.

II.3.3.1.1 Analyse rhéologique de l'écoulement des poudres

Dans un mélange, l'aptitude des poudres à s'agréger est difficile à prévoir comme évoqué dans les travaux de J.M.N.T. Gray et al. [92]. Ce comportement gouverne la fluidité des poudres et participe à la qualité des produits élaborés. La fluidité des poudres est définie comme la capacité des milieux granulaires à s'écouler sous l'application d'une contrainte spécifiques [93]. Elle dépend de plusieurs propriétés (états de surface, force de cohésion particulaire, humidité etc..). Les travaux de M. Leturia et al. [94] montrent que la fluidité représente un critère important dans la caractérisation des poudres et indiquent que la poudre n'est pas une entité invariable et que l'écoulement doit être caractérisé par plusieurs indicateurs.

Pour effectuer l'ensemble des caractérisations rhéologiques, un rhéomètre poudre FT4 est utilisé en régime dynamique avec 100 g de poudres dans un bécher de 25 mL. L'écoulement des poudres est étudié sous différentes conditions (compression, cisaillement, aération...). Il a été caractérisé par les tests de stabilité, de variation de débit, de consolidation, de compressibilité, de perméabilité, d'aération et de cisaillement.

Le test de stabilité et de variation du débit est décrit dans [95]. Il consiste à plonger une lame dans un lit de poudres et à quantifier sa résistance lorsqu'elle pénètre dans le lit de poudres (Figure II-2). Les forces extérieures appliquées à la lame conduisent à l'énergie d'écoulement **E**.

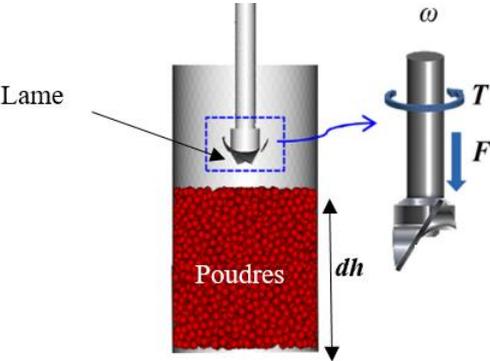


Figure II-2 : Schéma de principe de test de stabilité et de variation de débit [96]

L'énergie d'écoulement **E** est calculée à partir de l'intégration des forces extérieures sur toute la profondeur dh parcourue par la lame dans le lit de poudres, et est définie par:

$$E = \int_0^h \left(\frac{T}{R \tan \alpha} + F \right) \cdot dh \tag{II-1}$$

où F, T, dh, R, α, sont respectivement la force de translation exercée sur la lame, le couple, la hauteur élémentaire parcourue par la lame dans le lit de poudre, le rayon de la lame lorsqu'elle décrit un cercle et l'angle d'hélice de la lame.

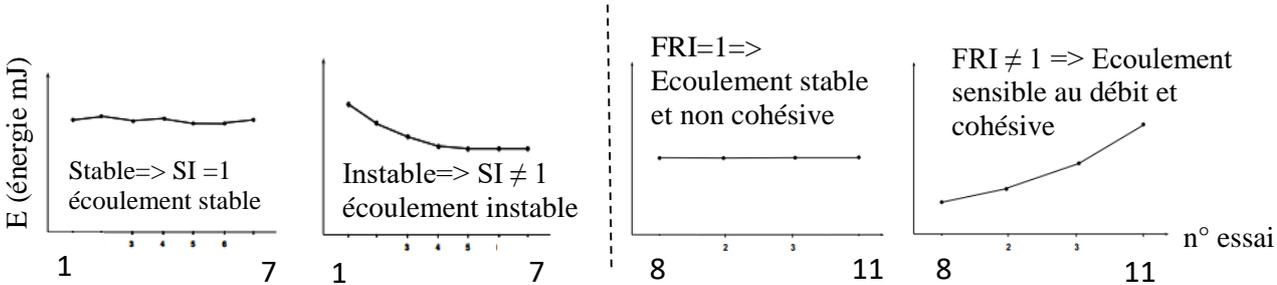


Figure II-3 : Exemple de donnée obtenue par un test de stabilité/variation de débit [97]

Le test de stabilité et de variation de débit se déroule sur 11 essais, Figure II-3. Le logiciel associé au rhéomètre FT4 enregistre la valeur de l'énergie E en fonction du nombre d'essais. Les sept premiers essais (à vitesse constante de la lame, $V = 100$ m/s) donnent une information sur la stabilité de l'écoulement. Les quatre autres sont réalisés à vitesse décroissante de 100 à 10 mm/s et servent à évaluer l'effet de la vitesse de la lame sur l'écoulement de la poudre [95]. A partir de ces données, la valeur de l'énergie de base d'écoulement (**BFE**) correspond à la valeur de l'énergie du 7^{ième} essai.

La densité apparente conditionnée (ρ_c) est représentée par la densité initiale conditionnée du lit de poudres. Elle est définie comme le rapport de la masse sur le volume. L'énergie spécifique (**SE**), l'indice de stabilité (**SI**) et l'indice de débit (**FRI**) sont exprimés dans les équations suivantes (II-2), (II-3) et (II-4). Ces relations sont issues des travaux de [36].

$$SE = \frac{\frac{\text{energie essai 6} + \text{energie essai 7}}{2}}{\text{masse fractionnée}} \quad (\text{II-2})$$

$$SI = \frac{\text{energie essai 7}}{\text{energie essai 1}} \quad (\text{II-3})$$

$$FRI = \frac{\text{energie essai 11}}{\text{energie essai 8}} \quad (\text{II-4})$$

Le test de consolidation est décrit dans [98]. A partir de ce test, il est possible de déterminer la profondeur de pénétration h de la lame dans le lit de poudres et conduit à la détermination des indices d'Hausner HR et de Carr C [99,100]:

$$HR = \frac{h_0}{h_t} \quad (\text{II-5})$$

$$C = \frac{h_0 - h_t}{h_0} \quad (\text{II-6})$$

où h_0, h_t sont respectivement la hauteur initiale du lit de poudres et la hauteur parcourue par la lame dans le lit de poudres tassé.

Les tests de compressibilité et de perméabilité sont décrits dans [98,101]. Ils conduisent à la détermination des paramètres de l'indice de compressibilité (CI) et de la chute de pression (PD). Le test d'aération est détaillé dans [102]. Il fournit ainsi la valeur de l'énergie d'aération (AE).

Enfin, le test de cisaillement est présenté dans la littérature avec l'estimation de la valeur du coefficient de cohésion (ou c) [103,104].

Les paramètres recueillis au cours de ces six tests quantifient l'écoulement des poudres à partir d'un indicateur de compatibilité, noté AMS, utilisé dans des procédés de fabrication, additive dont l'expression est décrite par la relation (II-7) :

$$AMS = \left(\frac{1}{\rho_c} + SI + BFE + SE + FRI + CI + PD + AE + c \right) / 9 \quad (\text{II-7})$$

S.E. Brika et al. ont utilisé cet indicateur pour estimer le niveau de compatibilité de l'écoulement des poudres avec le procédé de fusion laser sur lit de poudres. Il est défini comme le facteur de compatibilité de l'écoulement de la poudre avec le procédé de fabrication additive [105]. Dans leurs cas, une valeur du critère AMS plus faible représente un meilleur écoulement de poudre. L'AMS, critère multi-variables, est calculé en normalisant séparément chaque quantité par la quantité maximale correspondante obtenue à partir de toutes les poudres étudiées.

Les résultats des tests d'écoulement des poudres 1 et 2 effectués sont présentés à la Figure II-4. Toutes les caractéristiques obtenues des deux nuances de poudres, lors des essais d'écoulement, sont résumées au Tableau II-4.

Sur la Figure II-4 a), la valeur de E pour les 7 premiers points indique que la poudre 1 n'est pas affectée par les phénomènes de ségrégation [106]. L'allure de la courbe possède une forme linéaire avec une stabilité des valeurs obtenues en raison de la valeur constante de E (égale à 1100 mJ). La valeur de $SI \approx 1$ est obtenue à partir de l'équation (II-3). La tendance sur ces points est différente pour la poudre 2. Il y a une instabilité des valeurs de E avec une valeur croissante sur les premières mesures et une valeur de $SI > 1$ indiquant une instabilité de la poudre 2 (Tableau II-4).

La comparaison des valeurs de SE obtenues à partir de l'équation (II-2) indique que la poudre 1 s'écoule mieux que la poudre 2. En effet, la poudre 1 possède la plus faible valeur de SE , comme justifié dans [107]. Les faibles valeurs de SE , inférieures à $5 \text{ mJ} \cdot \text{g}^{-1}$, indiquent qu'il a une faible cohésion. Ces valeurs correspondent à un écoulement plutôt fluide pour les deux poudres, Tableau II-4 [108]. La poudre 2 a une valeur de BFE inférieure à celle de la poudre 1, ce qui suggère que la poudre 2 s'écoule mieux que la poudre 1.

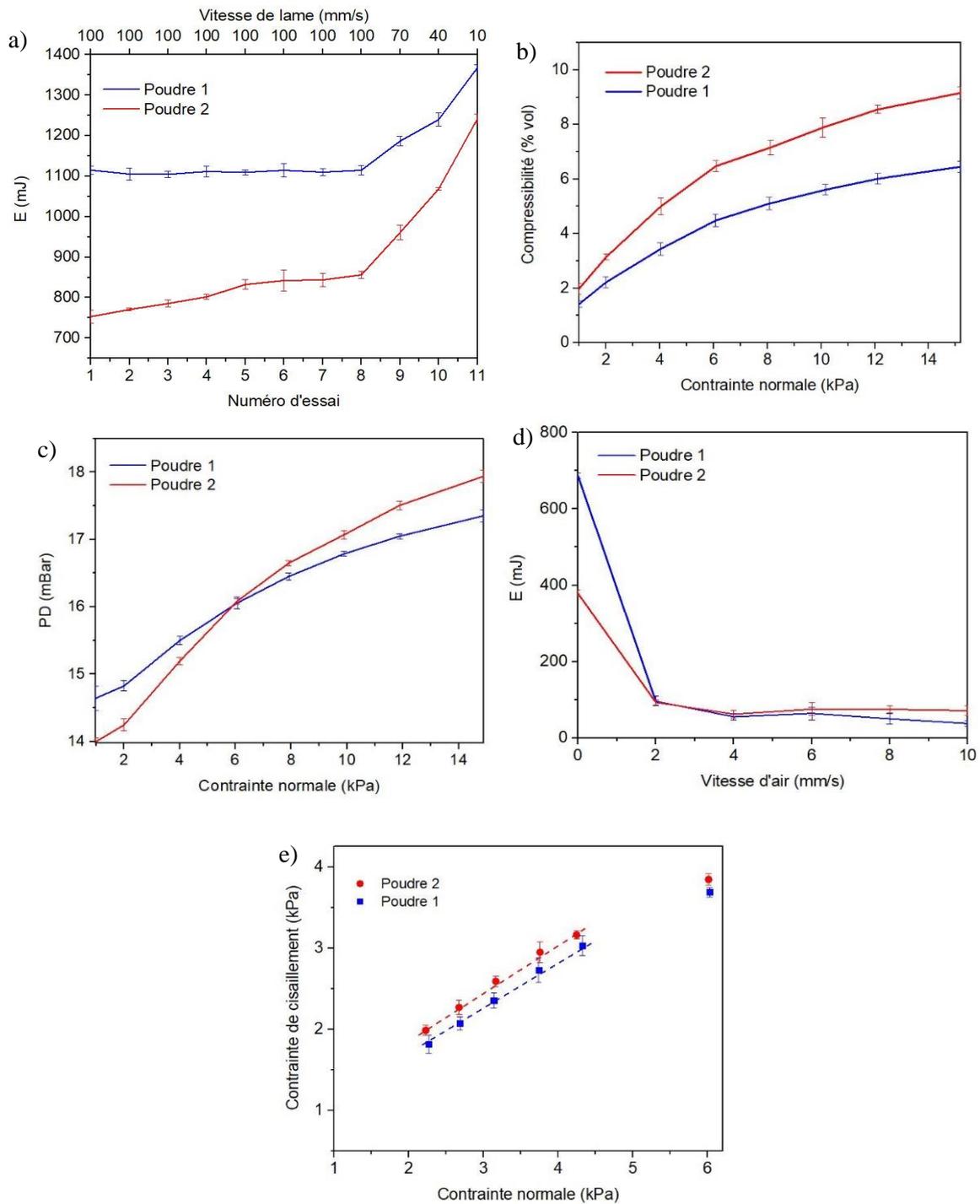


Figure II-4 : a) Essai de stabilité et de variation de débit : mesures de E à des vitesses de lame fixes et variables, b) Essai de compressibilité : pourcentage de compression en fonction de la contrainte normale appliquée, c) Essai de perméabilité : chute de pression à travers le lit de poudre à une vitesse d'air constante de 2 mm/s en fonction de la contrainte normale, d) Essai d'aération : E en fonction de la contrainte normale, d) Essai d'aération : E en fonction de la vitesse d'air, e) Essai de cisaillement en fonction de la contrainte normale avec un pré-cisaillement à 6 kPa de contrainte normale.

Les valeurs de SE semblent contredire les valeurs de BFE, cela peut s'expliquer par le fait que la poudre 2 soit instable et qu'elle peut être affectée par des phénomènes d'attrition ou de ségrégation au cours des tests. Cet effet a déjà été rapporté par R. Freeman [95].

La sensibilité des poudres à la vitesse de la lame est présentée par les points 8 à 11. Une augmentation de E est observée lorsque la vitesse de la lame diminue. En conclusion, l'écoulement des poudres est sensible à la vitesse de la lame, c'est un comportement propre des poudres cohésives comme mentionné dans les travaux de [95]. En effet, pour une poudre cohésive, l'énergie de liaison entre les particules est forte, de sorte que les particules résistent de manière significative au mouvement de la lame surtout quand la vitesse de la lame diminue.

Les valeurs de FRI montrent que la poudre 1 s'écoule mieux que la poudre 2 en raison de la plus petite valeur de la poudre 1, comme expliqué dans les travaux de R. Freeman et al. [98]. Ce résultat était intuitif, en effet, plus la poudre est cohésive moins elle s'écoule.

Les courbes issues des essais de compressibilité pour les deux poudres sont représentées à la Figure II-4 b). Les résultats obtenus indiquent que les poudres sont sensibles à la compression. Lorsque le piston descend sur le lit de poudres, le tassement se produit dans le lit par remplissage du vide avec les plus petites particules. Les valeurs de CI, correspondant aux valeurs finales des tests de compressibilité par rapport à la contrainte normale, montrent que les deux poudres possèdent un faible niveau de compressibilité. Néanmoins, la poudre 2 est plus compressible (et plus cohésive) que la poudre 1 car sa valeur de CI est la plus élevée, comme dans les travaux de [109].

Les résultats des mesures de perméabilité sont présentés à la Figure II-4 c). L'augmentation de la contrainte normale réduit la perméabilité des deux lots de poudres. Ce comportement montre que les poudres 1 et 2 sont des poudres cohésives car leurs valeurs de PD augmente avec l'augmentation de la contrainte normale [98]. La valeur de PD de la poudre 2 est supérieure à celle de la poudre 1 signifiant ainsi que la poudre 2 est plus cohésive que la poudre 1.

L'énergie d'écoulement mesurée à différentes vitesses d'air est présentée à la Figure II-4 d). Une diminution rapide de l'énergie d'écoulement indique un faible degré de cohésion entre les poudres [98]. L'évolution des courbes montre pour la poudre 1 une valeur de AE inférieure à celle de la poudre 2 indiquant que la poudre 1 est moins cohésive que la poudre 2.

Les mesures de test de cisaillement sont représentées à la Figure II-4 e). Les poudres sont pré-consolidées à 6 kPa pour conditionner les poudres. La valeur de c diminue avec la diminution

de la contrainte normale de consolidation, comme observé dans [110]. Ce test est réalisé pour une contrainte normale allant de 4,5 à 2 kPa. En effectuant une analyse de régression sur l'ensemble des points obtenus, la droite résultante coupe l'axe de cisaillement (au zéro de la contrainte normale) en c . Une valeur de c élevée signifie une résistance élevée à l'écoulement des poudres au cisaillement [98]. La poudre 1 a une valeur de c plus faible que la poudre 2, indiquant que la poudre 1 s'écoule mieux que la poudre 2.

Les valeurs de l'AMS obtenues ont été déterminées à partir de l'équation (II-7), basée sur les résultats de l'ensemble des tests réalisés pour les deux nuances de poudres. Les résultats de l'AMS sont récapitulés au Tableau II-4. La poudre 1 présente la valeur de l'AMS la plus faible qui indique qu'elle s'écoule mieux que la poudre 2.

Tableau II-4 : Caractéristiques des propriétés d'écoulement des poudres de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$ obtenues par analyses au rhéomètre FT4

Caractéristiques	Poudre 1	Poudre 2
ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$3,31 \pm 0,02$	$3,42 \pm 0,03$
SE ($\text{mJ}\cdot\text{g}^{-1}$)	$4,36 \pm 0,04$	$4,51 \pm 0,02$
BFE (mJ)	$1109,92 \pm 15,72$	$843,75 \pm 12,68$
SI	$0,99 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,05$
FRI	$1,22 \pm 0,03$	$1,45 \pm 0,01$
CI (%)	$6,45 \pm 0,19$	$9,15 \pm 0,21$
PD (mBar)	$17,35 \pm 0,09$	$17,93 \pm 0,11$
AE (mJ)	$37,79 \pm 7,89$	$74,44 \pm 9,53$
c (kPa)	$0,48 \pm 0,06$	$0,69 \pm 0,03$
AMS	$0,84 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,02$

Le bilan des valeurs de l'AMS est validé par le test de consolidation. A la fin de l'essai de consolidation, les valeurs des indices de Hausner et de Carr sont déterminées à partir les équations (II-5) et (II-6). Les indices correspondants obtenus pour les poudres 1 et 2 sont récapitulés au Tableau II-5.

Tableau II-5 : Résumé des propriétés d'écoulement des poudres analysées

Caractéristiques	Poudre 1	Poudre 2
h_o (10^{-3} m)	$64,03 \pm 0,60$	$68,12 \pm 0,40$
h_t (10^{-3} m)	$50,33 \pm 0,10$	$50,02 \pm 0,20$
C	21	26
HR	1,27	1,36
Écoulement selon Carr and Hausner	Moyen	Faible

Selon les travaux de R.S. Reddy et al., ces valeurs d'indice indiquent que la poudre 1 s'écoule mieux que la poudre 2 (plus cohésive) [99]. Les résultats de la mesure de l'écoulement des poudres obtenus par mesure rhéologique FT4, par calcul de l'indice de Hausner et de Carr ne donnent pas toujours des résultats cohérents et certains parmi eux se contredisent parfois.

Les méthodes les plus anciennes conduisant à la détermination de l'indice d'Hausner et de Carr ont été critiquées pour leur dépendance avec l'outillage utilisé ou lié à l'opérateur [111]. Les mesures réalisées avec le rhéomètre FT4 présentent aussi certaines limites. M. Li et al., ont montré que cet analyseur rhéologique sous-estime certaines mesures, en particulier dans les tests de consolidation et de compression [112]. Il est recommandé de comparer les différentes méthodes afin d'estimer au mieux l'écoulement des poudres.

II.3.3.1.2 Conclusion partielle

La caractérisation rhéologique des poudres a permis de quantifier leurs l'écoulements. Les valeurs obtenues à partir des tests du rhéomètre FT4 ont permis d'estimer l'indicateur AMS pour sélectionner la nuance de poudre la plus adaptée à la fabrication additive (AMS plus faible représente une meilleure compatibilité avec la fabrication addtive). Les caractéristiques déduites des différentes analyses de caractérisations rhéologiques effectuées par plusieurs méthodes (y compris les valeurs de l'AMS) indiquent que la poudre 1 est la plus appropriée pour les procédé d'élaboration et de la fabrication additive que la poudre 2. Elle possède un écoulement stable avec une valeur plutôt fluide sans phénomène d'agglomération. Elle est aussi cohésive possédant un faible niveau de compressibilité. Comme indiqué par la valeur de l'AMS, elle présente la meilleure propriété d'écoulement et est retenue pour l'ensemble des travaux d'impression et de caractérisations des composants imprimés (Tableau II-4).

II.3.3.2 Etude des propriétés rhéologiques des liants employés

Les propriétés rhéologiques déterminent la compatibilité des matériaux employés avec les procédés de mise en forme. Par exemple, un matériau possédant une faible valeur de viscosité est recommandé pour le procédé d'impression [113], ainsi que le procédé de moulage par injection pour faciliter le remplissage des empreintes du moule et une valeur élevée de la viscosité est nécessaires dans le procédé d'extrusion bi-vis pour obtenir des composants

extrudés [114–117]. Elles sont nécessaires pour optimiser les paramètres de mise en forme des matériaux afin de réaliser des composants sans défauts avec les formes escomptées. La valeur de la viscosité dépend de plusieurs paramètres (e.g. densité, composition et cristallinité du liant, distribution des particules de poudre, température, taux de charge en poudre, temps, du taux de cisaillement) [118]. Les fluides dont la viscosité dépend du taux de cisaillement sont dit fluide non-newtonien, les autres sont dit newtonien [119].

Les mélanges chargés en poudres (composite ou feedstocks) obéissent à un comportement non-newtonien. En effet, la valeur de leurs viscosités décroît avec l'augmentation du taux de cisaillement indiquant un comportement pseudo-plastique [120,121]. Il est observé que la viscosité des feedstocks augmente (pour un même taux de charge et de cisaillement) avec la diminution des tailles de particules de poudres employées [114,121]. En effet, dans un mélange, les poudres de dimension les plus petites arrivent à remplir les vides interstitiels et comme les particules fines ont une grande surface de contact, il s'en suit une augmentation des frictions inter-particulaires et par conséquent une augmentation de la valeur de la viscosité.

L'analyse rhéologique de polymères thermoplastiques ou de composites est effectuée au moyen d'un rhéomètre capillaire. Le principe du rhéomètre capillaire est détaillé dans les travaux de G. Racineux et al. [122]. De ses travaux, il en ressort que la différence de pression dans la filière conduit à l'obtention de la contrainte apparente σ_{app} . La viscosité apparente η_{app} est obtenue par l'équation (II-8):

$$\eta_{app} = \frac{\sigma_{app}}{\dot{\gamma}_{app}} \quad (II-8)$$

avec σ_{app} qui représente la contrainte de cisaillement et $\dot{\gamma}_{app}$ est le taux de cisaillement.

Pour avoir les valeurs réelles de la viscosité, il faut prendre en compte différentes corrections sur la valeur de la viscosité apparente [123,124].

Dans cette partie, l'écoulement des liants est analysé. Un rhéomètre capillaire (ROSAND RH2000) pouvant appliquer une force normale maximale de 70 kN, couvrant une température allant de 273 à 773 K, est utilisé, Figure II-5. Chaque matériau (polymère et composite) est conditionné à la une température de test imposée avec un temps imposé de 10 min dans le fourreau de diamètre 15 mm sur une longueur de 25 cm. La vitesse du piston est modifiée et contrôlée automatiquement par le logiciel pour imposer les différents taux de cisaillement. Les mesures sont réalisées dans un intervalle des taux de cisaillement allant de 10^2 à 10^4 s^{-1} . Cette plage de taux de cisaillement est propre aux procédés d'extrusion et d'injection [125,126].

Le capteur de pression fonctionne sur une plage de 0 à 35 MPa et mesure la chute de pression entre l'entrée et la sortie de la filière. La filière cylindrique utilisée pour les essais rhéologiques possède un diamètre de 1 mm sur une longueur de 16 mm. Les températures de tests sont fonctions du matériau analysé. Les résultats des valeurs de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température sont obtenus à partir des moyennes de 5 tests successifs. Dans notre cas, la correction de la viscosité apparente a été appliquée.

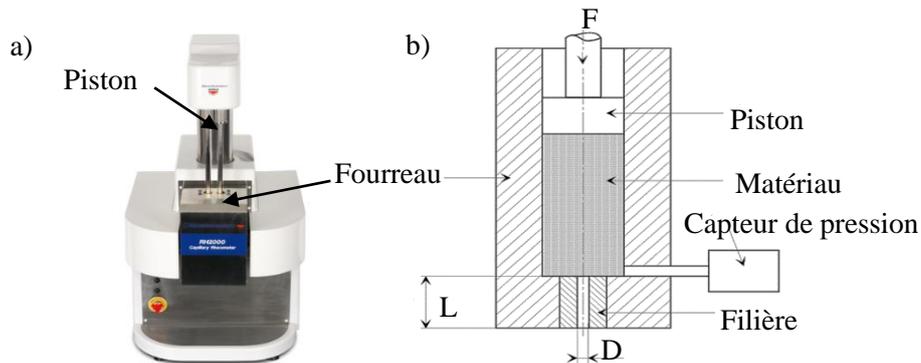


Figure II-5 : a) Rhéomètre capillaire ; b) Schéma de principe d'un rhéomètre capillaire [122]

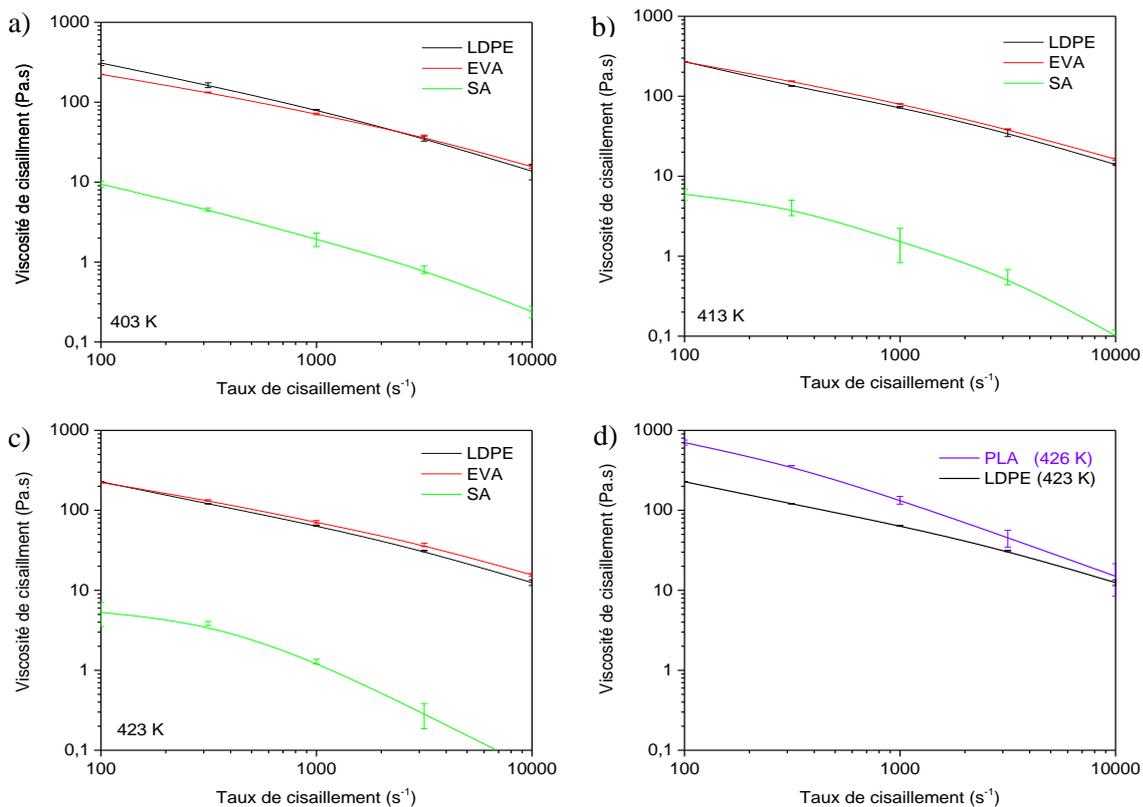


Figure II-6 : Évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour a) SA et polymères purs à 403 K ; b) SA et polymères purs à 413 K ; c) SA et polymères purs à 423 K ; d) PLA à 426 K et LDPE à 423 K

Les résultats de la viscosité en fonction des taux de cisaillement et de la température pour les matériaux (LDPE, EVA, PLA et SA) sont présentés à la Figure II-6 a), b), c) et d). Les valeurs de la viscosité diminuent lorsque le taux de cisaillement augmente, correspondant à un comportement pseudo-plastique thermo-dépendant pour l'ensemble des matériaux de l'étude [127]. Ce comportement est dû à l'augmentation du volume libre disponible pour le mouvement des chaînes polymériques. Aussi, l'augmentation de la température favorise l'expansion thermique des liants et réduit l'interaction inter-particulaire, ce qui entraîne une diminution de la viscosité [128].

J. Hidalgo et al. [129] expliquent l'allure des courbes des liants purs et liants chargés en poudres métalliques ou céramiques, en indiquant qu'à faibles taux de cisaillement, il y a la présence d'un réseau de structures rigides conduisant à une valeur élevée de la viscosité. La structure rigide se détruit progressivement lorsque le taux de cisaillement augmente. Un amincissement de la matière par cisaillement est observé, ce qui oriente et ordonne les particules dans le sens de l'écoulement dans la filière. La conséquence directe est la diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente.

Tous les matériaux présentent une valeur de viscosité plutôt faible, à l'exception du PLA. La viscosité du SA est la plus faible parmi les matériaux de l'étude ce qui lui confère le rôle de surfactant. De plus, comme le montre la Figure II-6 a-c, sa viscosité diminue fortement avec l'augmentation de la température. Pour les polymères primaires, même si le PLA est mesuré à 426 K, sa viscosité est trois fois plus élevée que celui du LDPE à 423 K et à 100 s^{-1} conduisant à un taux de charge en poudre plus faible que le LDPE (Figure II-6 d). Les Figure II-6 montrent qu'à l'exception du surfactant, les matériaux possèdent une viscosité comprise entre 200 et 1000 Pa.s correspondant à la gamme de viscosité requise pour le procédé d'extrusion afin d'élaborer les granulés de composite chargés en poudres magnéto-caloriques [113].

II.3.3.2.1 Conclusion partielle

Tous les liants employés (EVA, PLA et LDPE) possèdent un comportement rhéologique de type pseudoplastique thermodépendant. Une valeur faible de la viscosité comprise entre 200 et 1000 Pa.s est obtenue dans la gamme des températures de l'étude. Elles correspondent à la gamme de viscosité requise pour la mise en place des procédés d'extrusion mélangeage puis d'impression des composants d'étude à base de poudres magnéto-caloriques.

II.3.3.3 Formulation de mélange et détermination du taux de charge optimal

II.3.3.3.1 Formulation de mélange de polymère et polymère chargé

En général, une formulation est effectuée pour apporter des propriétés fonctionnelles (mécanique, magnétique, électrique ...) à un matériau. Pour rappel, la poudre 1 a été sélectionnée comme poudre d'étude pour élaborer le mélange chargé à cause de ses meilleures propriétés d'écoulement. Dans ce paragraphe, des formulations de mélange de polymères appelé ici liants ont été réalisés. Le liant retenu est celui qui favorise l'obtention du plus grand taux de charge en poudres lors de l'élaboration du composite.

Les données recueillies lors des analyses de DSC conduisent à la détermination des températures d'élaboration et de mise en forme des polymères et composites et de non dégradation des polymères. Ces températures doivent conduire à la fusion du liant tout en conservant les propriétés fonctionnelles de la poudre magnéto-calorique [130].

La température de dégradation la plus basse parmi tous les liants est celle du SA (453 K), celle-ci va imposer la limite haute des températures d'élaboration et de mise en forme des liants et des composites. La limite basse des températures est imposée par la température de fusion la plus élevée des ingrédients de la formulation, en effet, le mélange est réalisé avec tous les liants à l'état fondus. Les températures de mélangeage des liants et des composites pour les deux formulations étudiées (innovante et antérieure) sont récapitulées au Tableau II-6.

Tableau II-6 : Formulation de liants, de composites et température de mélange

Formulations de liant	Composition (Vol. %)	Température de mélange (K)
Liant 1	47,5 % LDPE + 47,5 % EVA + 5 % SA	403
Liant 2	47,5 % PLA + 47,5 % EVA + 5 % SA	443
Formulations de composite	Composition	Température de mélange (K)
F1	Liant 1 + Poudre 1	403
F2	Liant 2 + Poudre 1	443

Le mélange chargé en poudres est réalisé avec un mélangeur bi-vis dans une chambre de 55 cm³. Il est ensuite élaboré en plus gros volume par extrusion en utilisant une extrudeuse bi-vis avec une vis spécialement conçue pour favoriser le mélangeage et l'homogénéité de matériaux très fortement chargés en poudres.

II.3.3.3.2 Estimation des taux de charge en poudres et choix de la formulation

L'utilisation d'un mélangeur bi-vis instrumenté, avec un capteur de couple et de température, est retenue pour réaliser des mélanges très fortement chargés en poudres. L'analyse de l'évolution des courbes de mélangeage en fonction des paramètres procédés, des formulations employées et du temps fournie une estimation de l'homogénéité du mélange à l'état fondu à l'échelle microscopique. En utilisant les relations analytiques, l'estimation de la valeur de la viscosité du mélange élaboré est déduite en se basant sur le couple mesuré conduisant au comportement rhéologique [131]. L'analyse de la base de données (par exemple, évolution du couple vs. temps et taux de charge) conduit à modifier le choix des ingrédients d'une formulation et d'affiner sa composition.

Le mélangeur bi-vis utilisé est un Plastograph EC W50EHT. Il est composé de deux vis contrarotatives dont la vitesse de rotation de ses vis est réglable (30 rpm imposée pour nos études). Cette valeur est issue de travaux antérieures et conduit à des mélanges homogènes sans phénomène de ségrégation [132]. Le volume maximal de sa chambre de mélangeage est de 55 cm³. Elle est thermo-régulée pour contrôler la température du matériau élaboré. Ce dispositif de mélangeage est recommandé pour élaborer des composites magnéto-caloriques avec un taux de charge en poudres élevé [133]. La valeur du couple de mélangeage correspond à la valeur stabilisée du couple déterminée avec une incertitude d'environ 0,7 N.m (obtenu par comparaison avec le couple donné par un polymère étalon).

La détermination du taux de charge maximal en poudres est effectuée en utilisant une méthode incrémentale développée dans les travaux de F. Barreiros et al., pour la détermination du taux de charge critique et maximal de mélanges utilisés pour le procédé de Moulage par Injection de Poudres Métalliques [134]. Dans ce cas, la valeur du couple de mélange est mesurée en fonction du temps avec des chargements itératifs en poudres (par exemple, 2% massique ajouté toutes les 15 minutes). 5 à 10 minutes sont nécessaires pour évaluer l'homogénéité du mélange après insertion de la nouvelle quantité de poudres. La valeur maximale de couple correspondant à un mélange homogène est identifiée par un couple stabilisé avant une augmentation brusque et exponentielle du couple qui correspond à un mélange élaboré en excès de poudres. L'ajout de poudres est aussi stoppé lorsque le couple de mélange n'est plus stable. Dans ce travail, une instabilité du couple de mélange reflète l'inhomogénéité du composite [135].

Le taux de charge optimal est défini comme la quantité maximale de poudres incorporée dans un liant polymérique pour réaliser un mélange homogène. Le taux de charge maximum est la quantité de charge pour laquelle le mélange devient instable. Le mélange de la poudre 1 dans le liant 1 a été effectué par méthode incrémental avec un ajout successif d'incrément de 2 vol. % de poudres à partir de 42 vol. % jusqu'à 58 vol. %. Le liant 2 a été mélangé à partir de 40 vol. % jusqu'à 54 vol. % de poudres. Chaque nouveau pic correspond à un ajout de poudres. Le mécanisme de stabilisation et d'homogénéisation du mélange associé à l'analyse de la courbe d'évolution du couple de mélangeage en fonction des paramètres procédés et de la formulation employée est décrit dans la littérature [136,137]. Ainsi, la décroissance du couple de mélangeage reflète l'amélioration progressive de l'homogénéité dans le mélange et la diminution de la viscosité du mélange. L'homogénéité est atteinte lorsque le couple de mélangeage se stabilise à valeur constante en fonction du temps [70].

L'évolution de la valeur du couple de mélangeage en fonction du temps pour les deux formulations (F1 et F2) est utilisée pour déduire l'évolution du couple de mélangeage final stabilisé en fonction du taux de charge en poudres. L'allure des courbes obtenues est récapitulée à la Figure II-7. L'analyse de la courbe du couple de mélangeage stabilisé en fonction du taux de charge en poudres montre une augmentation progressive de la valeur du couple qui correspond aussi à une augmentation de la valeur de la viscosité, due aux frictions inter-particulaire pour des taux de charge plus élevé en poudres [138]. Sur cette courbe, le point de changement brutal de niveau entre les deux parties (première partie linéaire puis augmentation brusque et forte de la valeur du couple) est défini comme la valeur correspondante au taux de charge critique (CSL).

Pour déterminer la valeur du CSL sans ambiguïté, deux droites de régression linéaires du couple stabilisé en fonction des taux de charges en poudres sont générées, Figure II-7. Elles sont associées aux faibles valeurs de couple correspondant aux mélanges homogènes pour la première et aux valeurs élevées de couple pour la seconde indiquant un mélange non homogène trop fortement chargés en poudres. Le point d'intersection de ces deux droites correspond à la valeur de CSL.

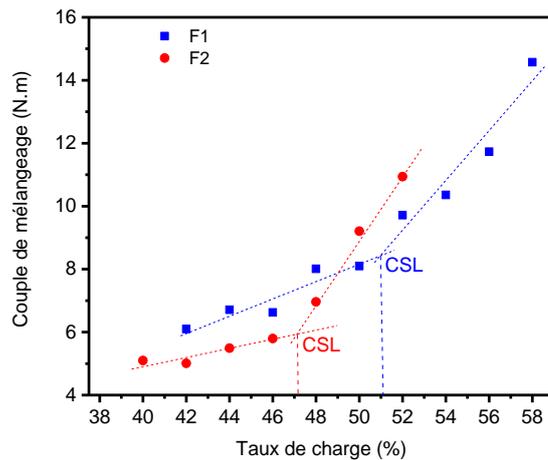


Figure II-7 : Evolution des valeurs de couple de mélangeage final stabilisé des formulations F1 et F2 en fonction du taux de charge en poudres.

D'après la Figure II-7 a), les valeurs des CSL obtenues sont respectivement de 51 vol. % et 47 vol. % pour les formulations F1 et F2. La valeur optimale du taux de charge φ_{op} correspond généralement au CSL [64], mais il est préférable d'être à 1 vol.% en dessous de la valeur CSL pour garantir l'homogénéité.

Les taux de charge critique étant déterminés, la vérification de l'homogénéité des composites peut se faire. La stabilité du couple à une valeur constante en fonction du temps traduit l'homogénéité de la formulation. Pour un composite homogène, $\overline{t_{F1}}$ représente le temps de mélange optimal, c'est-à-dire le temps minimum nécessaire pour l'obtention d'un composite homogène. La stabilisation de la valeur du couple de mélangeage (défini par $\overline{t_{F1}}$) est beaucoup plus rapide pour F1 par rapport à F2. Ceci pourrait s'expliquer par une meilleure compatibilité entre la poudre et le liant. Cette meilleure interaction liant-poudre évite le phénomène d'agglomération qui engendre un temps de mélangeage beaucoup plus long pour disperser les agglomérats.

$\overline{M_{F1}}$ représente la valeur moyenne du couple dans la région stabilisée de ΔM_{F1} (variation du couple de mélangeage dans la partie stable). Une fois le couple stabilisé, la valeur de $\overline{M_{F1}}$ est définie et elle correspond à l'état homogène du composite. Les formulations F1 et F2 conduisent à un mélange homogène avec des valeurs stabilisées de $\overline{M_{F1}}$ d'environ 11 N.m et 7 N.m. Une valeur de couple de mélangeage stable et supérieure à 10 N.m, est recommandée pour le procédé d'extrusion et des valeurs plus faibles d'environ 1 à 4 N.m sont bien adaptées pour le procédé de moulage par injection [70].

II.3.3.3 Conclusion partielle

La connaissance des paramètres et du comportement thermo-rhéologique des liants et de la poudre 1 a servi dans la définition des deux formulations du liant, ainsi que celle du composite. Les valeurs de taux de charge optimal en poudre (φ_{op}) sont listées au Tableau II-7. L'analyse de la synthèse des résultats montre que la formulation F1 conduit à un mélange homogène plus chargé en poudres que F2 obtenu dans un temps de mélangeage plus court (environ 5 minutes). La détermination du taux de charge optimal dans les formulations a conduit à retenir la formulation F1 comme celle favorisant le mélange homogène le plus fortement chargé en poudres magnéto-calorique. Le liant 1, ainsi que la formulation F1 sont retenus pour la suite des travaux de mise en forme par impression.

Tableau II-7: Estimation des paramètres de mélangeage pour F1 et F2

Formulations	CSL ratio (vol%)	φ_{op} (vol%)	\bar{t}_{Ft} (min)	\bar{M}_{Ft} (N·m)	ΔM_{Fi} (N·m)
Composite F1	51	50	5,5	11	0,8
Composite F2	47	46	7,2	7	1,2

II.3.3.4 Elaboration des mélanges chargés en poudres magnéto-caloriques

L'extrusion est un procédé continu de mise en forme utilisé pour produire des composants finis ou semi-finis (films, fils, profilés...) en extrudant la matière fondue à travers une filière. C'est la géométrie de la filière qui définit la forme de l'extrudât [139]. L'extrudeuse dans sa configuration bi-vis conduit à l'élaboration de mélanges homogènes et se compose d'un bloc fourreau-vis (c'est-à-dire un fourreau thermorégulé enveloppant deux-vis parallèles), de différents doseurs et d'une filière.

Le fourreau est composé de plusieurs orifices sur lequel sont fixés les différents doseurs (pour le dosage précis des différents ingrédients sous forme de poudres ou de granulés). Il possède trois zones principales : alimentation, compression et pompage (Figure II-8 a). Dans la zone d'alimentation, la matière est introduite dans les doseurs, et convoyée vers la zone de compression. Dans la zone de compression, la matière rentre en fusion, elle est comprimée puis transportée dans la zone de pompage. Le mélange de la matière fondue se réalise dans la zone de pompage et est ensuite extrudé dans la filière de mise en forme [140].

L'extrudeuse à vis parallèles co-rotatives (HAAKE Rheomex PTW 16, Figure II-8 b) est employée dans l'élaboration de nos mélanges. Les vis possèdent un diamètre de 16 mm. Le rapport entre la longueur et le diamètre des vis est de 40 : 1. Le fourreau est divisé en 11 zones de régulation thermique. Le profil de température décroissant de 423 K à 413 K est appliqué à F1 qui conduit la matière fondue du départ de la ligne jusqu'à la fin du fourreau situé au niveau de la filière.

Trois passages sont nécessaires pour garantir l'homogénéité du mélange réalisé. Le produit est extrudé sous forme d'un fil cylindrique de diamètre 1,8 mm qui est ensuite broyé pour obtenir des granulés de feedstocks, Figure II-8 c). Ils seront utilisés pour l'étude de la mise en forme par impression 3D et la réalisation de composants de test mécaniques, magnétiques, etc....

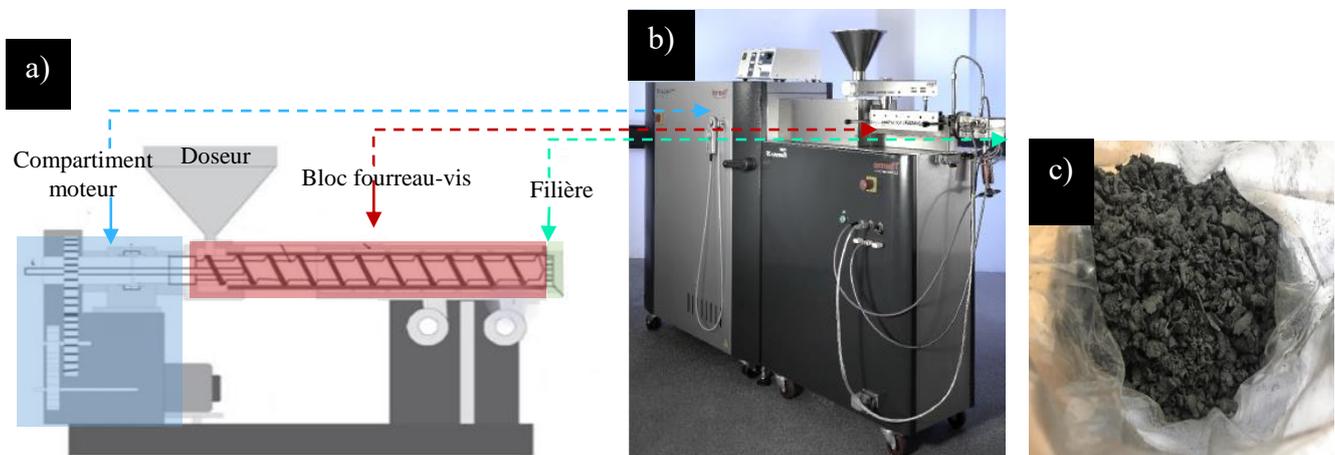


Figure II-8 : a) Représentation schématique du dispositif d'extrusion bi-vis [141] ; b) Extrudeuse utilisée et c) Vu des granulés de feedstocks F1 élaborés après l'étape d'extrusion et broyage

II.3.3.5 Conclusion partielle

La ligne d'extrusion bi-vis mise en place dans nos locaux a permis l'élaboration d'un lot homogène de granulés qui seront utilisés dans la suite des travaux de mise en forme. La Figure II-9 montre une imagerie MEB, en mode topographie, réalisée sur une section d'un extrudât de composite magnéto-calorique. Son analyse montre que les particules de poudres sont bien dispersées de façon homogène dans la matrice de liant polymérique. Les zones de couleur noir foncé correspondent à quelques particules de poudres qui ont été arrachées lors de la préparation de l'échantillon pour cette analyse.

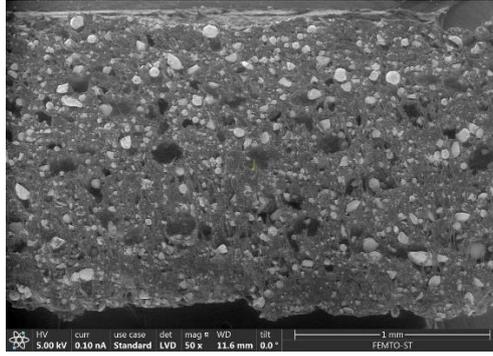


Figure II-9 : Imagerie MEB d'une section d'un extrudât

II.4 Analyse rhéologique et modélisation associée des liants et composites

Dans les procédés de mise en forme, il a été nécessaire d'étudier les propriétés physiques et rhéologiques des matériaux pour conduire à la réalisation de composants optimaux sans défauts. Dans la suite des travaux, l'analyse rhéologique pour notre composite fortement chargé en poudres sera réalisée du point de vue expérimentale et par des approches analytiques en utilisant des modèles rhéologiques semi-empiriques prenant en compte l'influence de la température, des taux de cisaillements et des taux de charges en poudres. L'ensemble de ces modèles seront identifiés par des méthodes inverses utilisant la base de données expérimentales construite.

II.4.1 Analyse rhéologique et modélisation du comportement du composite

Différents modèles rhéologiques ont été proposés dans la littérature pour décrire le comportement pseudo plastique thermo dépendant de polymères chargés en poudres. Généralement, la viscosité des composites est décrite en fonction du taux de cisaillement, de la température et du taux de charge en poudres. C. Dimitri et al. [130] ont proposé un modèle adapté pour l'utilisation de composites très fortement chargés en poudres métalliques (taux de charge volumique supérieure à 60%) dans laquelle la viscosité, noté η , est fonction de la température T , du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, et du taux de charge en poudres φ :

$$\eta(T, \dot{\gamma}, \varphi) = \left[\exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \right] \cdot \eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\left(\frac{n-1}{a}\right)} \cdot \left(\frac{\varphi_m}{\varphi_m - \varphi}\right)^m \quad (\text{II-9})$$

où E_a , R , η_0 , λ , a , n , φ_m et m sont respectivement l'énergie d'activation, la constante des gaz parfaits, la viscosité à la température de référence lorsque $\dot{\gamma} = 0$, le temps de relaxation, la

largeur de la transition entre le régime newtonien et la loi de puissance, l'indice de pseudoplasticité, le taux de charge maximal de poudres et la constante associée à la relation viscosité/taux de charge en poudres.

L'équation (II-9) contient trois termes qui seront étudiés séparément. Le premier correspondant à $\exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right)$ met en relation l'influence de la température sur la viscosité. Le second terme correspond à $\eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\left(\frac{n-1}{a}\right)}$ qui décrit le lien entre le taux de cisaillement et la viscosité. Enfin, le dernier terme $\left(\frac{\varphi_m}{\varphi_m - \varphi}\right)^m$ indique la relation entre le taux de charge en poudres et la viscosité. Le rhéomètre capillaire est utilisé pour évaluer dans chaque cas la viscosité des différents liants, des mélanges de liant et du composite.

E_a , n et m sont les paramètres qui fournissent des informations pertinentes sur le comportement rhéologique des matériaux. Dans cette partie tous les paramètres (E_a , η_0 , λ , a , n et m) impliqués dans la relation (II-9) seront identifiés. E_a est déterminée à partir de la courbe de viscosité en fonction de la température pour un taux de cisaillement donné. η_0 , λ , et n sont identifiés sur la base de la relation entre la viscosité et le taux de cisaillement. Enfin, m est déduit de la relation entre la viscosité et le taux de charge en poudres.

II.4.1.1 Influence de la température sur la viscosité

Selon la relation (II-9) pour des températures largement supérieures à celle de la transition vitreuse, la dépendance de la viscosité à la température se traduit par la loi d'Arrhenius qui s'écrit [142]:

$$\eta(T) = B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{II-10})$$

où B est la viscosité pour un taux de cisaillement et un taux de charge en poudre donnés.

En appliquant une fonction logarithmique à la viscosité pour un taux de cisaillement imposé, à l'équation (II-10) cela conduit à l'obtention de $(\ln \eta)$ en fonction de $(1/T)$ dont la valeur de l'énergie d'activation E_a correspond à la pente de la courbe divisé par la constante des gaz parfaits. La constante B est déterminée à la température de référence T_0 .

La valeur de E_a fournit des informations sur la sensibilité de la viscosité du matériau utilisé en fonction de la température. Comme la relation (II-10) l'indique, une valeur de E_a élevée

contribuera à un changement important de la viscosité du matériau [143,144]. Dans une faible gamme de température, la valeur de E_a reste stable. Pour un composite multi-ingrédients, elle est décrite par la loi des mélanges (relation (II-11)) en utilisant la contribution du pourcentage volumique de chaque composant pris séparément [130]. Pour un mélange de liant à base de trois ingrédients (p_1 , p_2 , et p_3), l'énergie d'activation E_{a_liant} s'écrit :

$$E_{a_liant} = E_{a_p1} \cdot x_{p1} + E_{a_p2} \cdot x_{p2} + E_{a_p3} \cdot x_{p3} \quad (II-11)$$

où E_{a_pi} est l'énergie d'activation de x_{pi} . x_{pi} est le pourcentage volumique du composant pi .

Pour tous les matériaux, les températures de tests rhéologiques retenues sont 403, 413 et 423 K. Les résultats des essais rhéologiques illustrant l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement sont présentés à la Figure II-6 et à la Figure II-10 a). Le liant 1 et la formulation F1 possèdent un comportement thermo-dépendant sur la plage de température étudiée. La viscosité de F1 est moins sensible à la température que celle du liant 1 à cause de la teneur en poudre [145]. La même méthodologie que S. Bakrani Balani et al. [113] est employée pour estimer le taux de cisaillement lors de l'extrusion et pour la quantification des valeurs de l'énergie d'activation. Pour un diamètre de buse de 0,8 mm (utilisé dans ce travail), la valeur du taux de cisaillement est estimée à environ 300 s^{-1} en utilisant une viscosité de 800 Pa.s .

Les résultats de la méthode d'identification utilisant la viscosité logarithmique en fonction de l'inverse de la température appliquée avec un taux de cisaillement de 313 s^{-1} sont représentés à la Figure II-10).

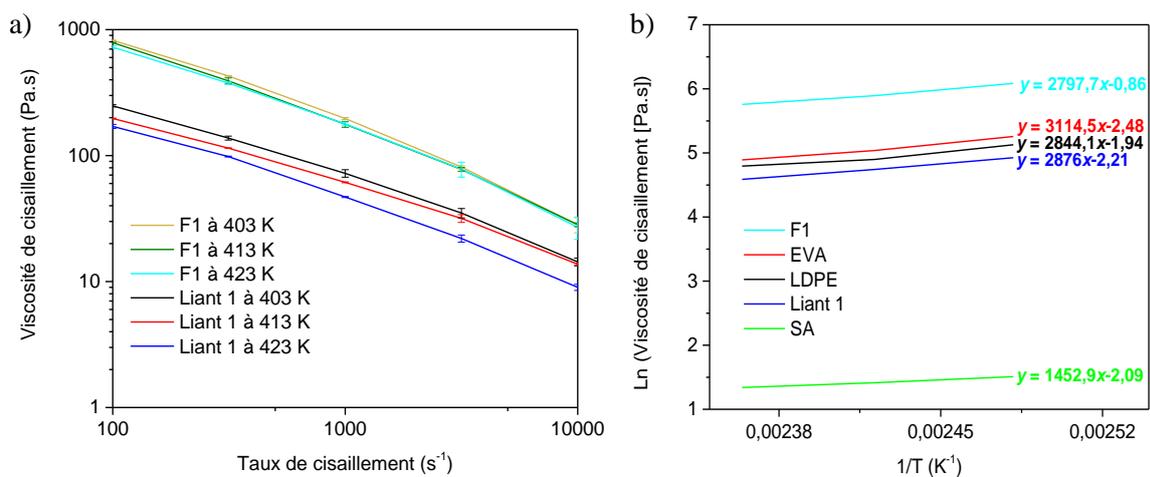


Figure II-10: a) Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température : pour le liant 1 et le composite F1 (température de tests : 403, 413 et 423 K) ; b) Logarithme

de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour les liants (LDPE, EVA, SA, liant 1 et le composite F1) estimée au taux de cisaillement de 313 s^{-1} .

En utilisant une régression linéaire appliquée à l'ensemble des différentes courbes de la Figure II-10 b), les valeurs des pentes ainsi qu'une estimation de la valeur de l'énergie d'activation sont obtenues et les valeurs sont récapitulées au Tableau II-8 pour l'ensemble des ingrédients du liant, le liant 1 et le composite F1. En utilisant la loi des mélanges (II-11), la valeur de l'énergie d'activation du liant 1 est de $24,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale du liant 1 déterminée par la méthode de la régression linéaire ($23,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Tableau II-8.

Tableau II-8 : Résultats d'identification des paramètres de la loi d'Arrhenius ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ associés à la Figure II-10 b)).

Matériaux	Pente (E_a/R)	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	B ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
LDPE	2844,11	23,64	0,76
EVA	3114,51	25,89	0,08
SA	1452,92	12,07	0,09
Liant 1	2876,10	23,91	0,11
Composite F1	2797,70	23,26	2,46

Les valeurs de l'énergie d'activation sont faibles et celle de F1 est du même ordre de grandeur que celle de Y. Li et al. [146]. Il est préférable de sélectionner des matériaux polymères présentant une fluidité élevée dans la gamme des taux de cisaillement de $10\text{-}10^3 \text{ s}^{-1}$ et possédant aussi une faible valeur d'énergie d'activation qui sont nécessaire pour mettre en œuvre et optimiser le procédé de fabrication additive [147]. En effet, une faible valeur d'énergie d'activation empêche les concentrations de contraintes pendant la mise en forme, celles-ci pouvant provoquer des fissures dans le composant final imprimé [148].

II.4.1.2 Influence du taux de charge en poudres sur la viscosité

Plusieurs études ont été menées pour comprendre l'influence du taux de charge en poudres sur les propriétés rhéologiques des mélanges fortement chargés [149] et son impact sur les propriétés d'impression [150]. Ils font intervenir la notion de viscosité relative η_r , qui est le rapport de viscosité du composite sur celle du liant. Parmi ces modèles, le modèle de Mills pour estimer la viscosité relative est utilisé dans notre étude [129]. Il s'écrit par la relation suivante :

$$\eta_r(\varphi) = A \left(\frac{\varphi_{max}}{\varphi_{max} - \varphi} \right)^m \quad (\text{II-12})$$

avec $\eta_r = (\eta_f/\eta_b)$, η_f et η_b sont la viscosité relative, la viscosité du composite et du liant, respectivement. A est la viscosité relative à une température donnée et pour un taux de cisaillement fixe. η_r devient infinie lorsque le taux de chargement maximal est atteint [117].

La Figure II-11 a) et b) présentent les données expérimentales obtenues ainsi que le modèle de viscosité relative identifié pour le composite F1 en fonction du taux de charge (40 - 58 vol.%), du taux de cisaillement (10^2 à 10^4 s⁻¹) et de la température (403 et 413 K). Les lignes en pointillées correspondent aux courbes du modèle de Mills après la procédure d'identification de ses trois paramètres (m , A et φ_{max}).

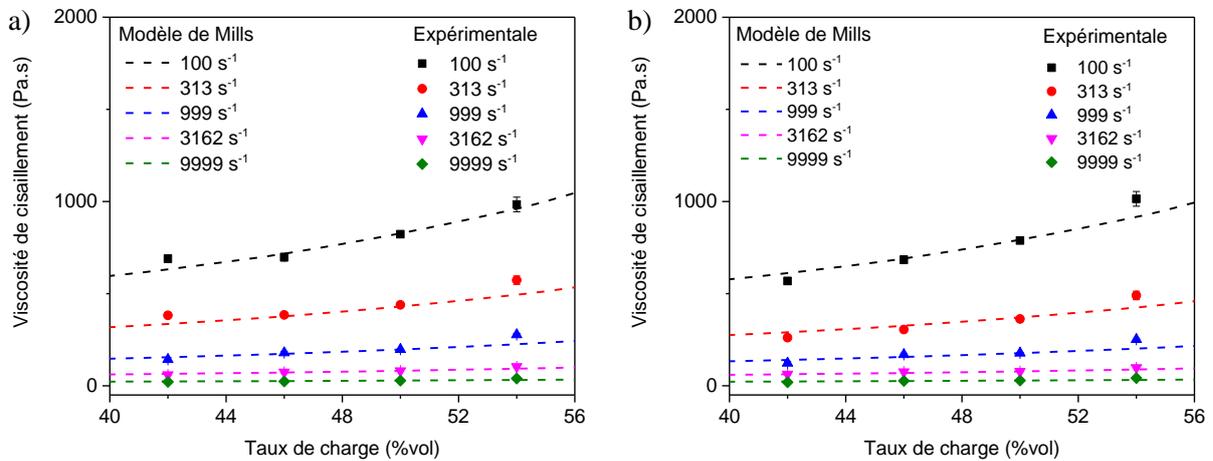


Figure II-11: Evolution de la viscosité relative expérimentale et identifiée en fonction du taux de charge en poudres et du taux de cisaillement pour F1 a) 403 K et b) 413 K.

Tableau II-9 : Paramètres m identifiés du modèle de Mills pour la formulation F1

Température	Taux de cisaillement (s ⁻¹)	m	φ_{max} (vol.%)
403 K	100	1,59	61
	313	1,39	
	999	1,13	
	3162	0,99	
	9999	0,91	
413 K	100	1,37	61
	313	1,22	
	999	1,06	
	3162	0,97	
	9999	0,90	

La viscosité relative augmente brusquement jusqu'à une valeur infinie lorsque φ_{max} tend vers 61 vol.% à 403 et 413 K. Les paramètres A et m du modèle de Mills (équation (II-12)) ont été

identifiés par méthode inverse à partir de la Figure II-11. Les valeurs obtenues de m sont listées dans le Tableau II-9. Le ratio de m/φ_{max} , pris à 313 s^{-1} , vaut 2,28 reste bien de l'ordre du coefficient 2,5 d'Einstein [151].

II.4.1.3 Influence du taux de charge en poudres sur la viscosité

Après la construction d'une base de données rhéologiques pour des matériaux chargés en poudres, il est possible de déterminer la valeur du taux de charge critique de poudres par l'analyse de l'évolution de la valeur de l'indice de pseudo plasticité correspondant à l'exposant n issu de la loi de puissance en fonction soit du taux de cisaillement soit du taux de charge en poudres en fonction des méthodes déployées [152]. Dans notre cas, le taux de charge critique de poudres est déterminé à partir de la courbe d'évolution des valeurs de n sur une large gamme des taux de charge en poudres. Cette valeur va correspondre à la valeur du taux de la charge en poudres au niveau du point d'inflexion.

La Figure II-12 a) montre la représentation de l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différents taux de charge en poudres variant de 42% à 58% dans une échelle log – log de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. La courbe de tendance associée au modèle de loi-puissance possédant un comportement pseudo plastique pour l'ensemble des composites étudiés. Elle conduit aux identifications par méthode inverse des valeurs $(n - 1)$ pour chaque composite et d'exploiter ainsi l'évolution de n en fonction du taux de charge en poudres (Figure II-12 b).

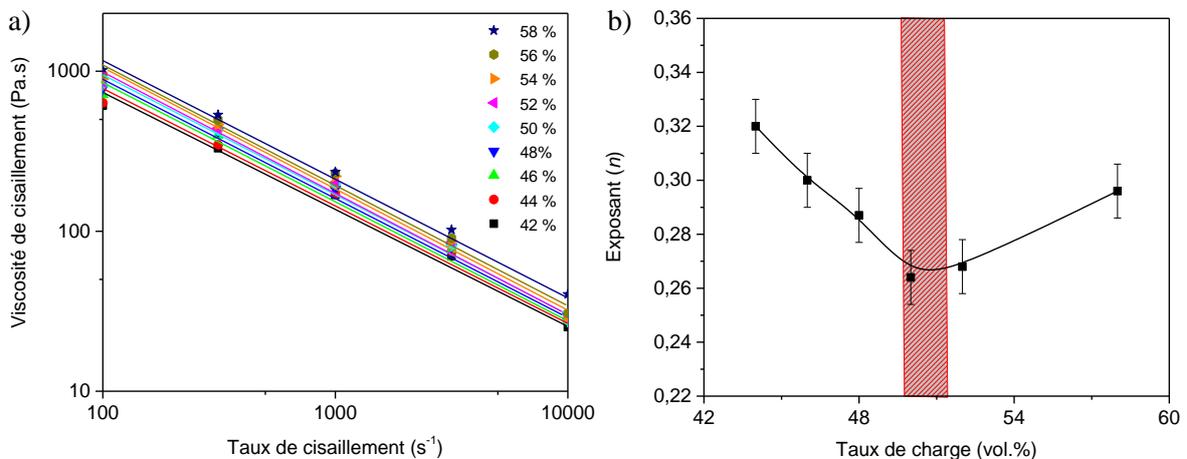


Figure II-12: a) Courbes d'évolution des viscosités en fonction du taux de cisaillement et du taux de chargement en poudres en échelle log - log (points : données expérimentales et lignes

colorées : ajustement de la loi de puissance par régression linéaire). b) Évolution de l'indice de pseudo plasticité n en fonction du taux de charge en poudres (points : valeurs des indices n identifiées et en ligne noir sa droite d'ajustement).

Sur la Figure II-12 b), un point d'inflexion entre 49 et 51 vol.% correspondant à la région de taux de charge critique en poudres est observé et conduit ainsi à la détermination du taux de charge critique en poudres correspondant à une valeur de 50 vol.%. Cette valeur se corrèle à la valeur qui a été obtenue par la précédente méthode et qui est décrite au Tableau II-7.

Selon l'équation (II-9), l'effet du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur la viscosité η peut-être modélisé par un modèle rhéologique analytique en utilisant une loi de type puissance, où les effets combinés de la température T et du taux de chargement de la poudre φ peuvent également être considérés. A partir des données de la Figure II-12 a) une procédure d'identification par méthode inverse des paramètres n et K (équation (II-13) a été réalisé et les valeurs identifiées sont récapitulés au Tableau II-10 pour l'ensemble des taux de charge considéré.

$$\eta(T, \dot{\gamma}, \varphi) = K(T, \varphi) (\dot{\gamma})^{n-1} = \left[\exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \right] \cdot K' \cdot (\dot{\gamma})^{n-1} \cdot \left(\frac{\varphi_m}{\varphi_m - \varphi}\right)^{(m)} \quad (\text{II-13})$$

avec K , E_a , R , T , K' , φ_m , n et m désignent respectivement la consistance du matériau, l'énergie d'activation, la constante des gaz parfaits, la température, le taux de charge maximal en poudres, l'indice de pseudoplasticité et la constante associée à la relation viscosité/taux de charge en poudres.

Tableau II-10 : Résultat de la procédure d'identification des paramètres identifiés K et n en fonction du taux de chargement de la poudre.

Taux de charge (vol.%)	n	K (Pa·s)
44	0,320	16497
46	0,300	20783
48	0,287	23496
50	0,264	27838
52	0,268	28004
58	0,296	28531

La même procédure est utilisée avec la loi de Carreau-Yasuda définie (équation (II-14)) [153]. Les valeurs de η_0 , λ , a et n ont été identifiées en utilisant une méthode inverse. La valeur de n obtenue est inférieure à 1 révélant un comportement pseudo-plastique rhéofluidifiant [154], c'est à dire que le composite peut présenter des effets de gonflement.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 [1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{\left(\frac{n-1}{a}\right)} \quad (\text{II-14})$$

où η_0 désigne la viscosité à une température donnée et un taux de charge en poudre fixe.

Les valeurs des paramètres identifiés pour les deux différentes températures sont quasiment les mêmes à l'exception de η_0 (Tableau II-11), qui diminue avec l'augmentation de la température. Cela peut être dû à la relaxation des chaînes polymériques à température supérieure, qui fournit un grand volume pour le déplacement des particules de poudres et qui contribue à la diminution de la viscosité.

Tableau II-11 : Résultats des paramètres identifiés pour le modèle de Carreau-Yasuda dans l'équation (II-14) obtenus à 403 et 413 K pour F1.

Température imposée (K)	η_0 (Pa·s)	λ (s)	a	n	$\Delta\eta_1$ (Pa·s)
403	1103	0,01	2	0,26	$4 \pm 1,2$
413	1179	0,01	2	0,29	$37 \pm 1,2$

A un taux de cisaillement constant de 313 s^{-1} , on définit $\Delta\eta_1$ comme indicateur associé à la qualité du modèle rhéologique identifié (Tableau II-11). Il représente la différence de viscosité entre le modèle identifié et les données expérimentales, il est de $4 \pm 1,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 403 K. La valeur de $37 \pm 1,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a été obtenue à 413 K. Pour le procédé d'impression, la meilleure corrélation entre le modèle et les données expérimentales est obtenue à 403 K. Par conséquent, l'ensemble des travaux de modélisation du comportement rhéologique complet sera mené à la température de 403 K.

Pour prédire le comportement rhéologique globale de F1, les paramètres de la relation (II-9) ont été identifiés à partir des trois termes analytiques séquentiels (température, taux de cisaillement et taux de charge en poudre) et de deux modèles liés aux cisaillements (loi de puissance et Carreau-Yasuda). Les paramètres identifiés de l'équation (II-9) sont récapitulés au Tableau II-12. Le modèle défini dans la relation (II-10), incluant la loi d'Arrhenius, a permis la détermination de E_a (Tableau II-8) à 313 s^{-1} .

La Figure II-13 montre la corrélation des modèles de viscosité défini par la relation (II-9) et (II-13) pour les données expérimentales de F1 à 403 K. Dans les deux cas, les modèles présentent la même tendance que les données expérimentales.

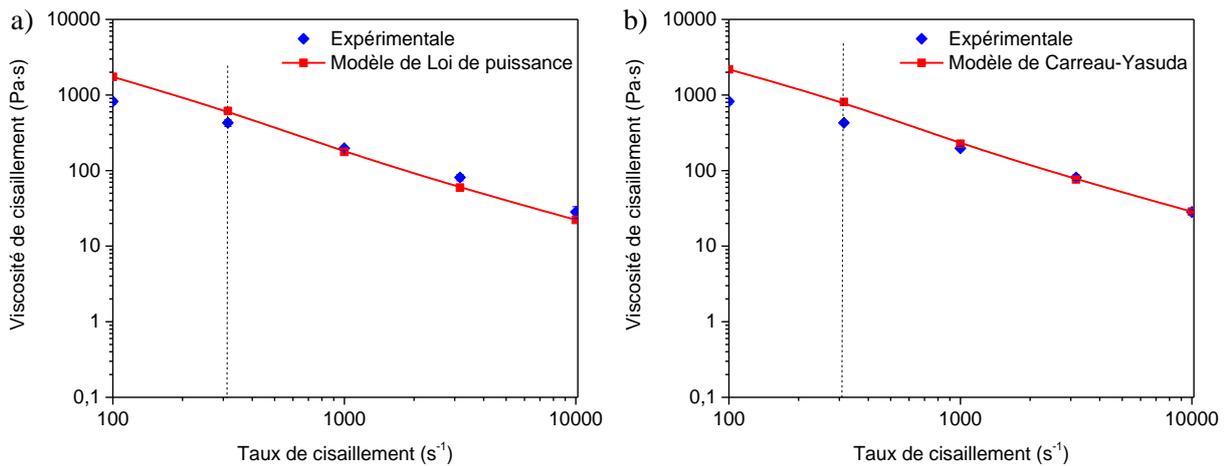


Figure II-13: Comparaison de l'évolution du rhéogramme entre les valeurs expérimentales et le modèle rhéologique globale identifié à 403 K avec analyse comparative de l'influence du modèle en cisaillement a) Loi puissance et b) Loi de Carreau-Yasuda.

Tableau II-12 : Résultats des paramètres de la relation (II-9) et de l'équation (II-14) obtenus à 403 K pour F1.

Modèle	Taux de cisaillement (s ⁻¹)	E_a (kJ·mol ⁻¹)	η_0 (Pa·s)	K' (Pa·s)	λ (s)	a	n	m	φ_{max} (vol%)	$\Delta\eta_2$ (Pa·s)
Carreau-Yasuda	100	23,26	1103	-	0,1	2	0,26	1,42	61	186 ± 1,2
	313							1,31		
	999							1,27		
	3162							1,21		
	9999							1,01		
Loi de Puissance	100	23,26	-	3,77	-	-	0,26	1,37	61	36 ± 1,2
	313							1,29		
	999							1,23		
	3162							1,17		
	9999							1,04		

La différence $\Delta\eta_2$ entre le modèle identifié et les données expérimentales à 313 s⁻¹ est défini comme indicateur associé aux modèles rhéologiques globales et surtout à sa partie liée aux taux de cisaillement (Tableau II-12). La valeur est plus faible pour le modèle global utilisant loi de puissance (36 Pa.s) que pour le modèle de Carreau-Yasuda (186 Pa.s). Ainsi, pour le procédé d'impression, la corrélation est meilleure avec le modèle rhéologique à base d'une loi de puissance. La modélisation globale avec la loi de puissance sera utilisée pour prédire le comportement rhéologique du composite F1.

II.4.1.4 Conclusion partielle

En partant de la base de données expérimentales construite pour notre composite fortement chargé en poudres magnétocaloriques, le modèle rhéologique globale a été identifié par méthode inverse en prenant en compte les effets de la température, des taux de cisaillement et de taux de charge en poudres. En utilisant, les données des paramètres identifiés une bonne corrélation du modèle globale analytique est obtenue à la température optimale de mise en forme (403 K). Le modèle intégrant la loi de puissance pour la partie liée aux taux de cisaillement se corrèle mieux aux données expérimentales que celui de Carreau-Yasuda. Il est retenu pour prédire le comportement rhéologique du composite.

L'ensemble de ces données sera utilisé pour la proposition de critères dédié à la mise en forme par fabrication additive pour conduire à une meilleure compréhension de l'influence des paramètres procédés et matériaux.

II.5 Développement d'indicateurs liés à la fabrication additive

Afin d'avoir une meilleure compréhension du procédé d'impression et d'analyser l'impact de ses paramètres de mise en forme ou des matériaux employés, un critère multifonction de sélection des propriétés matériaux a été proposé par S. E. Brika et al. [105] dans l'optimisation du procédé de fabrication additive de fusion laser sur lit de poudres. Il est noté AMS et prend en compte l'influence de la morphologie et de la distribution des nuances de poudres employées, ainsi que leurs densités.

Dans nos travaux de mise en forme par impression 3D, un indicateur de compatibilité rhéologique à la fabrication additive noté RAMS sera proposé. Il est associé à l'exploitation de la courbe optimale de mélangeage, aux choix de la température de mise en forme, aux modèles rhéologiques en terme de cisaillement et de son couplage dans le modèle rhéologique global pour la formulation et son composite, ainsi qu'à l'indice d'imprimabilité qui sera introduit à partir de l'indice d'injectabilité. A noté que cet indice d'injectabilité a été précédemment introduit dans le procédé de moulage par injection et conduit aux choix de la meilleure formulation des composites chargés en poudres métalliques. Les données requises afin de le quantifier sont liées aux choix de formulation (Tableau II-7) et celles liées aux autres paramètres seront investiguées au paragraphe suivant.

II.5.1 Définition des indices d'injectabilité et d'imprimabilité

L'indice d'injectabilité est un indicateur utilisé pour évaluer la mise en forme de matériaux composites dans le procédé de moulage par injection de polymère thermoplastique vierge ou chargés en poudres [152,155]. Il prend en compte les effets de la sensibilité au cisaillement, de la température et de la viscosité dans le procédé d'injection. Dans ce cas, le matériau avec de meilleures propriétés rhéologiques en lien avec l'injection possède une valeur d'indice injectabilité plus élevée [156]. Dans notre cas, cet indice est étendu au procédé d'impression à un indice équivalent qui est dénommé dans ce travail indice d'imprimabilité, α_{stv} , qui est défini comme suit :

$$\alpha_{stv} = \frac{1}{\eta_0} \left(\frac{\partial \log \eta}{\partial \log \dot{\gamma}} \right) / \left(\frac{\partial \log \eta}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \cong \frac{1}{\eta_0} \frac{|n - 1|}{E_a/R} \quad (\text{II-15})$$

où η_0 , n , E_a et R désignent respectivement la viscosité, l'indice de pseudoplasticité, l'énergie d'activation et la constante des gaz parfaits.

Comme pour le procédé d'injection, la valeur de l'indice d'imprimabilité indique la compatibilité du matériau avec les procédés d'impression. Dans ce travail, l'indice d'imprimabilité est adapté au procédé d'impression 3D pour un taux de cisaillement de 313 s^{-1} .

Les valeurs de l'indice d'imprimabilité déterminées pour le composite F1 aux deux températures de 403 et 413 K sont indiquées au Tableau II-13. Les valeurs qui ont été utilisées pour son calcul (η_0 et n) sont indiquées au Tableau II-8 et Tableau II-11 pour la valeur de l'énergie d'activation. Bien que les valeurs soient proches, l'indice d'imprimabilité de F1 à 403 K est plus élevé que celui du F1 à 413 K. Cela signifie qu'une température d'impression de 403 K sera plus appropriée que 413 K pour la formulation F1. L'indice d'imprimabilité sera utilisé comme premier indice pour guider la sélection des propriétés rhéologiques du composite chargé en poudres magnétocaloriques.

Tableau II-13 : Valeurs de l'indice d'imprimabilité obtenu pour le composite F1 à différentes températures.

Temperature de tests (K)	η_0 (Pa·s)	n	$\alpha_{stv} (10^{-7} \text{ K}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \pm 0,04$
403	1103	0,26	2,39
413	1179	0,29	2,15

II.5.2 Définition de l'indicateur de compatibilité rhéologique à la fabrication additive (RAMS)

Pour faciliter le choix de la meilleure formulation et l'indice d'imprimabilité parmi plusieurs, ce qui n'est pas toujours évident, un indice rhéologique adapté à la fabrication additive, appelé AMS rhéologique (ou RAMS), est introduit sur la même base que l'indice AMS rappelé en équation (II-7). Cet indice RAMS est défini comme suit :

$$\text{Pour la formulation} \quad RAMS = \frac{1}{3} \left(\frac{\varphi_{op}}{\varphi_{op,max}} + \frac{\overline{M_{Fi}}}{\overline{M_{Fi,max}}} + \frac{\Delta M_{Fi}}{\Delta M_{Fi,max}} \right) \quad (\text{II-16})$$

$$\text{Pour l'indice d'imprimabilité} \quad RAMS = \left(\frac{\alpha_{stv}}{\alpha_{stv,max}} \right) \quad (\text{II-17})$$

où φ_{op} , $\overline{M_{Fi}}$, et ΔM_{Fi} représente le taux de charge optimal de poudre, la valeur moyenne du couple dans la partie stable, la variation du couple de mélangeage dans la partie stable. α_{stv} est l'indice d'imprimabilité. L'indice *max* correspond à la valeur maximale associée à chaque quantité.

Pour le choix de la formulation, les résultats définis dans le Tableau II-7 sont présentés afin de déterminer la contribution de la valeur de RAMS. Trois paramètres, à savoir φ_{op} , \overline{M} , et ΔM sont utilisés pour obtenir les valeurs de RAMS pour le choix de formulation (F1 ou F2). Les valeurs de RAMS obtenues (Tableau II-14) pour F1 et F2 sont très proches. Ainsi, pour son fort taux de charge (recommandé pour la réfrigération), la formulation F1 sera sélectionnée comme la plus adaptée aux procédés d'élaboration et de mise en forme de composite.

Tableau II-14 : Valeur du critère RAMS (avec une erreur de 0,05 en moyenne) en fonction des caractéristiques de l'exploitation de la courbe mélangeage et de l'indice d'imprimabilité.

Formulations	φ_{op} (vol%)	$\overline{M_{Fi}}$ (N.m)	ΔM_{Fi} (N.m)	RAMS associé au mélangeage
Composite F1	50	11	0,8	0,89
Composite F2	46	7	1,2	0,85
Température imposée	$\alpha_{stv} (10^{-7} \text{ K}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \pm 0,04$			RAMS associé à l'indice d'imprimabilité
403	2,39			1
413	2,15			0,89

Les valeurs de RAMS sur l'indice d'imprimabilité α_{stv} montre que F1 est appropriée pour le procédé d'impression 3D à 413 K. ce qui permet de retenir 413 K comme température d'impression. Une méthode itératives (présenté dans le chapitre III) basée sur les paramètres d'impression permettra de valider ou non cette température retenue pour l'impression.

II.5.3 Conclusion partielle

L'indicateur RAMS définit dans cette partie est associé au choix de la formulation (F1 ou F2) et à l'indice d'imprimabilité à une température définit (403 ou 413 K).

Les valeurs du RAMS liée au mélangeage étant proche, le critère qui a conduit au choix de la formulation est la quantité de poudre contenue dans les formulations. Par conséquent, la formulation F1 sera la mieux adaptée à la fabrication additive. L'évolution des indices d'imprimabilité en fonction de la température fait ressortir 413 K comme la température la plus adaptée à la mise en forme de la formulation sélectionnée (F1).

II.6 Etude de la viscoélasticité à l'état fondu et détermination du temps de relaxation

La viscoélasticité est un phénomène bien connu dans les procédés d'extrusion des polymères. Ses effets peuvent conduire à une instabilité d'écoulement et participer au gonflement en sortie de filière. Un gonflement en sortie de buse peut causer une déformation des pièces imprimées. Il est nécessaire d'étudier la viscoélasticité des matériaux et d'identifier le temps de relaxation afin de prédire l'effet de gonflement. L'expression analytique du ratio de gonflement développée dans les travaux de K. Wang [157] sur le gonflement d'un nano composite à matrice polymérique indique que le temps de relaxation est inversement proportionnel au taux de gonflement.

L'étude de la viscoélasticité est réalisée à faible taux de déformation, de contrainte et de cisaillement afin de rester dans la région des mesures viscoélastiques linéaires. C'est-à-dire rester dans le domaine où la déformation totale du matériau peut se décomposer comme la somme d'une contribution élastique et visqueuse. Dans cette région, la structure du matériau est stable et les quantités mesurées sont uniquement fonction du temps à température constante [158].

H. Xia et al. [159], a montré par simulation que l'effet viscoélastique entraîne le gonflement des extrudats cylindriques déposés pendant le procédé d'impression 3D. Sur une plage de température, un polymère thermoplastique présente 2 états : élastique et visqueux. L'état élastique est défini par son module de stockage G' qui représente la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie et son module de perte G'' . L'intersection des courbes G' et G'' correspond à un point de transition et sert à estimer la valeur du temps de relaxation λ [160].

Le rhéomètre rotatif est généralement utilisé pour étudier les grandeurs G' et G'' dans le cas des polymères fondus. Pour un rhéomètre rotatif de géométrie cône/plan dont le principe est présenté à la Figure II-14, les travaux de J. Aho [161] expriment les relations de G' et G'' qui sont exprimées par les relations suivantes:

$$G'' = \frac{3M_0\theta_0\sin\delta}{2\pi\phi_0R^4} \quad (\text{II-18})$$

$$G' = \frac{3M_0\theta_0\cos\delta}{2\pi\phi_0R^4} \quad (\text{II-19})$$

où ϕ_0 , M_0 et δ sont respectivement l'amplitude de l'angle d'oscillation, l'amplitude du couple et l'angle de déphasage entre la contrainte et la déformation. La vitesse angulaire est Ω et θ_0 correspond à l'angle entre le cône et le plan

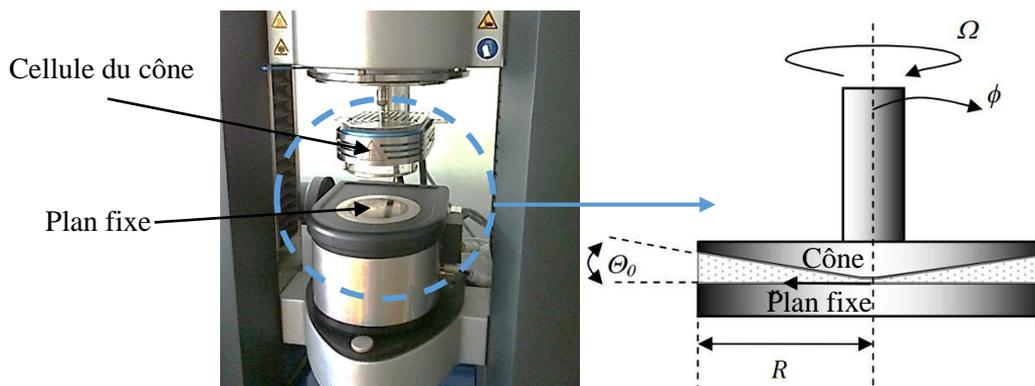


Figure II-14 : Présentation d'un rhéomètre rotatif à géométrie cône/plan [161]

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer le temps de relaxation. Dans ces travaux, trois modèles seront utilisés pour estimer la grandeur λ . La première méthode consiste à

représenter G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire ω . La valeur de ω obtenue à l'intersection des deux courbes G' et G'' conduit à la détermination du temps de relaxation par la relation $\lambda_1=1/\omega$ [162].

La deuxième méthode consiste à utiliser le modèle de Maxwell [163,164] et d'étudier l'évolution du temps de relaxation λ_2 en fonction du taux de cisaillement à partir de la relation (II-20):

$$\lambda_2(\dot{\gamma}) = \frac{|\eta^*|}{|G^*|} = \frac{G'}{\omega G''} \quad (\text{II-20})$$

avec $\eta^* = (G'' - iG')/\omega$ et $G^* = G' + iG''$ où η^* représente la viscosité complexe et G^* le module complexe.

La troisième méthode est basée sur le modèle de White-Metzner[165], développé dans les travaux de T. Yamamoto et donnée par la relation suivante :

$$\lambda_3 = \frac{N_1}{2\eta \dot{\gamma}^2} \quad (\text{II-21})$$

avec N_1 , η , $\dot{\gamma}$ représentant respectivement la première différence de contraintes normales, la viscosité et le taux de cisaillement.

Afin de simplifier l'exploitation des résultats, l'étude a été menée sur le LDPE, le liant 1 et le composite F1 à 413 K. Les mesures sont réalisées à des faibles taux de cisaillement de 0,1 à 100 s^{-1} . Le cône possède un diamètre de 35 mm et un angle d'ouverture $\phi_0 = 2$. La distance de l'entrefer est calibrée de sorte à pouvoir contenir les particules magnétocaloriques.

II.6.1 Test de linéarité et de stabilité

Les travaux menés par K. Lamnawar [166] proposent un protocole pour la détermination du domaine linéaire stable lié à la viscoélasticité du matériau étudié en s'assurant qu'il ne se dégrade pas au cours des mesures de caractérisation.

Pour l'étude de la linéarité, le principe consiste dans un premier temps à représenter G' en fonction de la déformation γ à température imposée (413 K) et à fréquence angulaire imposée (100 $rad.s^{-1}$).

Les résultats sont représentés à la Figure II-15 a) pour la matrice LDPE, le liant 1 et le composite F1. La courbe de comportement du LDPE est linéaire de 0,01 jusqu'à environ 1,5 % de taux de déformation définissant ainsi son domaine linéaire.

Afin de rester dans le domaine linéaire, la déformation imposée pour effectuer les mesures de stabilité du LDPE et du liant 1 est imposée à 1 % pour ces deux matériaux. Une déformation de 0,1 sera imposée pour rester dans le domaine de linéarité de F1. L'allure de la courbe liée au polymère chargé F1 est différente, probablement due à la présence de poudres.

La mesure de stabilité consiste à observer sans fluctuation majeur la courbe de G' en fonction du temps à température et à déformation imposée (déformation déterminée pendant le test de linéarité). Le temps imposé est de 1 h et les résultats des courbes sont représentés à la Figure II-15 b). Le LDPE et le liant 1 présentent une allure de courbe de G' plutôt linéaire et constante, ce qui suppose que la structure moléculaire des deux matériaux ne change pas pendant toute la durée du test [167]. La courbe de F1 présente une courbe exponentielle comparé aux courbes du LDPE et du liant 1. Comme mentionné un peu plus haut, cette croissance exponentielle de G' de F1 peut être due à l'ajout de poudres.

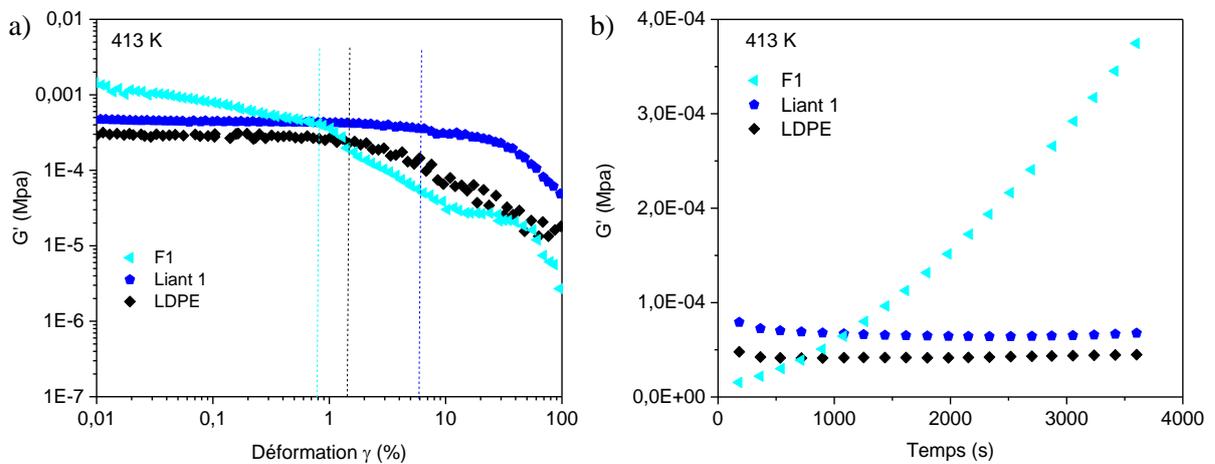


Figure II-15 : a) Analyse de la linéarité par G' en fonction de la déformation ; b) Tests de stabilité de G' en fonction du temps pour les trois matériaux (LDPE, liant 1 et le composite F1).

II.6.2 Détermination du temps de relaxation

Détermination de λ_1

Pour un taux de déformation de 1 % attribué au LDPE les modules dynamiques de viscoélasticité G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire sont représentés à la Figure II-16 pour le LDPE à la température de test de 413 K. Les pentes obtenues sont égales aux valeurs de 1 et 2, elles indiquent que les résultats expérimentaux d'évolution des modules G' et G'' sont correctement mesurés.

A faible fréquence et avant le point d'intersection des courbes G' et G'' , l'analyse de l'allure de ces courbes montre que le comportement visqueux est prédominant, en effet, le module G'' est le plus élevé. Le comportement est élastique après le point d'intersection. La fréquence correspondante au point d'intersection des modules pour chaque matériau est donnée dans le Tableau II-15 et conduit à la détermination de la valeur du temps de relaxation λ_1 en utilisant la même méthodologie que celle décrite dans les travaux de M. Zhang et al. [168].

Le temps de relaxation du liant 1 est inférieur aux deux autres matériaux (LDPE et F1),

Tableau II-15. Le liant 1 devrait présenter des effets de gonflement plus important que le LDPE. Il est difficile de comparer le gonflement de F1 aux autres, car sa valeur de temps de relaxation tient compte de la teneur en poudre et varie en fonction des interactions liant-poudre/poudre-poudre.

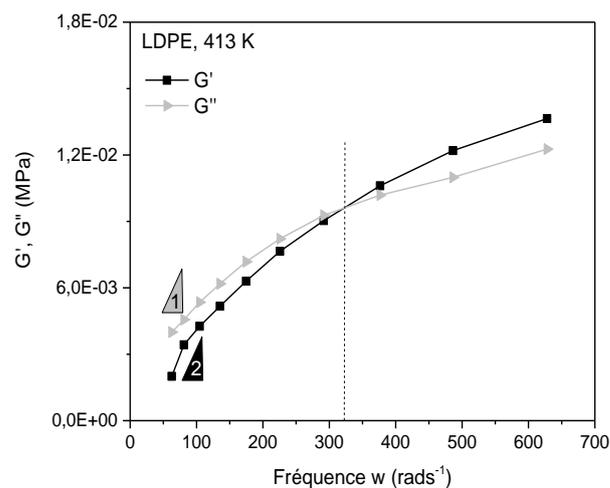


Figure II-16 : Evolution des modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire pour le LDPE à la température de test de 413 K

Tableau II-15 : Identification du temps de relaxation à $G' = G''$ pour le LDPE, le liant 1 et F1

Matériaux	Fréquence $G' = G''$ (rad/s)	Temps de relaxation $\lambda_1 = 1/w$ (ms) $\pm 0,1$
LDPE	320	3,1
Liant 1	410	2,4
F1	310	3,2

Détermination de λ_2

L'évolution de λ en fonction du taux de cisaillement, décrite par la relation (II-20) pour les trois matériaux, est représentée à la Figure II-17. A partir de ces courbes expérimentales, il est observé que le temps de relaxation diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement pour tous les matériaux de l'étude comme dans les travaux de K. Lamnawar [166] appliqués à une nuance de polyamide.

Au-delà de 1 s^{-1} , le temps de relaxation du LDPE est supérieur à celui du liant 1. Comme pour le premier cas, le gonflement sera plus important pour liant 1 que pour le LDPE. F1 présente un temps de relaxation plus élevé à faibles taux de cisaillement et décroît beaucoup plus vite que les polymères LDPE et liant 1. Cette décroissance rapide peut être due à l'ajout de poudres dans le composite.

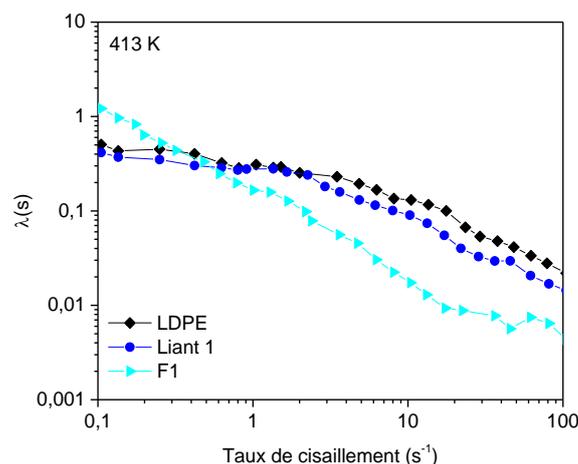


Figure II-17 : Evolution de temps de relaxation λ_2 en fonction du taux de cisaillement pour le LDPE, le liant 1 et le F1

Détermination de λ_3

L'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement (réalisée à des taux de cisaillement faible c'est-à-dire inférieure à 100 s^{-1}) conduit aussi à la détermination de la première différence des contraintes normales N_1 . Le temps de relaxation est ainsi déterminé à partir de la relation (II-21). En conclusion, le temps de relaxation ainsi calculé diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement (Figure II-18 a), comme dans les travaux de L. Casanellas et al. [169] basés sur l'utilisation du modèle de White-Metzner.

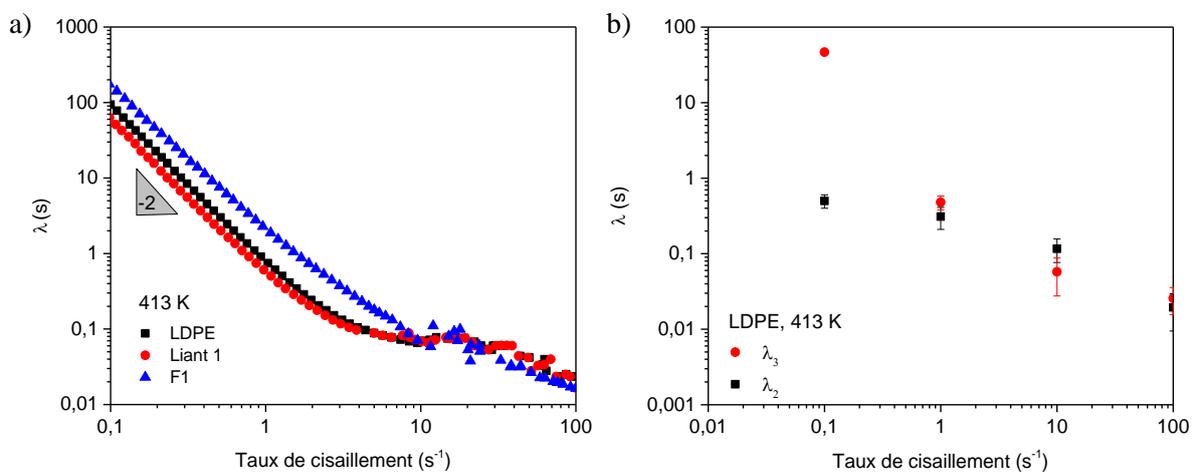


Figure II-18 : a) Evolution du temps de relaxation à partir de la méthode de White-Metzner en fonction du taux de cisaillement ; b) Comparaison des méthodes de White-Metzner et celle de Maxwell correspondant à λ_2 et λ_3 pour le LDPE.

La Figure II-18 b) présente la comparaison des données de λ_2 et λ_3 en fonction du taux de cisaillement pour les valeurs de 0,1, 1, 10 et 100 s^{-1} . Exceptée la valeur de 0,1 s^{-1} , les points de λ_2 et λ_3 se superposent et cela valide ainsi les résultats obtenus par les deux méthodes (2 et 3) pour les valeurs de taux de cisaillement comprises entre 1 et 100 s^{-1} . L'ordre de grandeur du temps de relaxation obtenu pour le LDPE est le même que celui déterminé par M. Mohammadi et al. [167], à 0,6 s^{-1} (Figure II-18 b). Dans les cas étudiés, l'évolution du temps de relaxation en fonction du taux de cisaillement est la même validant les méthodologies déployées (modèle de Maxwell et de White-Metzner).

II.6.3 Conclusion partielle

L'étude du comportement de la viscoélasticité à l'état fondu, pour les matériaux (LDPE, le liant et le composite), a permis de préciser les domaines de linéarité des modules de viscoélasticité. Le taux de déformation retenu dans les mesures de linéarité a permis d'effectuer les mesures de stabilité des modules viscoélastiques dans le temps. Le temps de relaxation a été étudié pour prédire l'effet de gonflement sur les polymères (LDPE et liant). Il est associé aux détentes des chaînes polymériques. Cependant, il est difficile de l'estimer pour les polymères chargés [170]. Pour conclure, le liant 1 possède un temps de relaxation inférieur au LDPE. On s'attend donc à ce que l'effet de gonflement pendant l'impression soit plus important sur le liant 1 que sur le LDPE.

II.7 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est de proposer une formulation la plus adaptée à la fabrication additive par impression 3D. Les critères liés à cette formulation devront garantir un mélange homogène, imprimable possédant un taux de charge en poudres élevé, conduisant à des propriétés physiques minimales tout en évitant la dégradation des poudres lors des étapes d'élaboration du composite ou de sa mise en forme

Les propriétés physiques des deux nuances de poudres magnéto-caloriques et de l'ensemble des ingrédients des formulations étudiées ont conduit à sélectionner les températures d'élaboration et de mise en forme des composites chargés en poudres magnéto-caloriques et leur compatibilité au procédé de fabrication additive.

L'étude de rhéologie des poudres a montré que la nuance de la poudre 1 s'écoule mieux que celle de la poudre 2. La poudre 1 est plus adaptée au procédé de mise en forme déployé ici. Lors de l'analyse de l'élaboration des composites, la formulation du liant 1 a conduit au taux de charge le plus élevé, soit 50% du volume en poudres. C'est donc cette formulation qui a été retenue pour l'ensemble des travaux présentés.

En utilisant des méthodes précédemment mises en œuvre dans nos locaux, l'analyse des 2 formulations proposées a conduit au choix de la formulation antérieure à base de LDPE au détriment de la nouvelle formulation à base de PLA.

L'ensemble des études thermo-rhéologiques des polymères et des composites hautement chargés en poudres magnéto-caloriques ont conduit à l'obtention d'une base de données conséquente sur

des études spécifiques comprenant des lois non-linéaires élastique et des approches viscoélastiques. Un comportement pseudo-plastique thermo dépendant des matériaux étudiés est observé pour le liant et les composites. L'ensemble des paramètres du modèle rhéologique global a été identifié par méthode inverse, en fonction de la température, des taux de cisaillement et des taux de charge en poudres.

Afin d'optimiser les paramètres de mise en forme, différents indicateurs ont été proposés dans ces travaux (indice d'imprimabilité et RAMS) à partir des critères de la littérature (AMS et indice d'injectabilité). En se basant sur le RAMS, ces travaux ont conduit à la sélection de la formulation F1 et de la température de mise en forme de 413 K pour le procédé de fabrication additive.

Les études de viscoélasticité ont permis de déterminer les modules dynamiques et de déterminer les temps de relaxation des différents matériaux de l'étude sur le LDPE, le liant 1 et le composite F1. Trois méthodes basées sur le modèle de Maxwell et celui de White-Metzner ont été utilisées pour déterminer le temps de relaxation des polymères.

Le temps de relaxation du LDPE est supérieur à celui du liant 1. Cela laisse penser que l'effet du gonflement sera plus important dans le liant 1 que le LDPE au cours de l'impression. Afin de valider cette hypothèse, une étude de gonflement doit être mener sur le LDPE, le liant 1 et F1. Cette étude est aussi nécessaire pour comprendre l'influence de l'incorporation des poudres sur le gonflement des liants thermoplastiques.

Chapitre III. Mise en forme par fabrication additive via le procédé d'extrusion et caractérisations primaires des composites imprimés à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}$

III.1 Objectif du chapitre

Les procédés de mise en forme par ablation ne permettent pas la fabrication de régénérateurs ou de lames micro-structurés dans le cas de l'emploi de nuances de matériaux magnéto-caloriques car leurs usinages s'avèrent difficiles. Les procédés de mise en forme par réplification (comme l'extrusion ou le moulage par injection) des polymères thermoplastiques chargés en poudres sont utilisés pour la réalisation de grandes séries mais présentent également des limitations concernant les géométries réalisables et nécessitent des outillages coûteux. Afin de contourner ces verrous technologiques, les travaux sont focalisés sur la mise en œuvre et l'optimisation d'un procédé innovant de fabrication additive à base de granulés de polymère thermoplastique chargé en poudre magnéto-calorique.

Afin d'investiguer les caractéristiques d'imprimabilité du LDPE, il est utilisé comme matrice avec la même formulation que celle utilisée dans les travaux de J. Lanzarini [4]. Ainsi, le LDPE, le liant 1 et le composite F1 retenus dans le chapitre II seront employés comme matériaux d'étude dans cette partie.

La description de l'imprimante 3D utilisée, le déploiement du procédé, la sélection des paramètres d'impression et leurs optimisations seront décrits dans ce chapitre. Le composite F1 retenue pour l'impression sera mis en forme puis caractérisé d'un point de vue structurale et dimensionnelle. Les composites imprimés devront posséder des propriétés structurales adéquates avec un minimum de porosités et de défauts.

Pour répondre à cette problématique, les points suivants seront traités :

- Sélectionner et déployer le procédé d'impression le plus approprié pour nos développements expérimentaux, retenir le mode d'extrusion le plus adapté à la mise en forme de nos composites conduisant à des composants homogènes fortement chargés en poudres magnéto-caloriques, valider les possibilités de ce procédé pour l'obtention de composants structurés et quantifier leurs limites,
- Etudier l'effet du gonflement en sortie de filières d'extrusion des matériaux chargés en poudres magnéto-caloriques et optimiser les paramètres d'impression conduisant à des composants optimaux avec des propriétés fonctionnelles qui répondent à nos attentes.
- Présenter le post traitements des composites imprimés afin de réaliser des éprouvettes dédiées aux tests de mesure magnétique et mécanique

III.2 Introduction

Un matériau présentant un effet magnétocalorique constant sur toute la plage de réfrigération est idéal pour la magnétocalorie. Ces matériaux sont multi-constituants ou multiphasiques pour combiner différentes transitions de phase magnétique afin de créer un effet magnétocalorique important et améliorer la capacité de réfrigération [171]. Une façon d'élaborer des matériaux multiphasiques en magnétocalorie est de se tourner vers la métallurgie des poudres. En effet, elle offre la possibilité de combiner plusieurs matériaux bruts en fines particules de poudre, de les mélanger si nécessaire et d'inclure aussi d'autres étapes de traitement (thermique, mécanique et chimique etc.) [172].

Le frittage est utilisé comme procédé pour mettre en forme des poudres magnétocaloriques, les poudres sont chauffées sans les mener jusqu'à leur fusion. L'effet de la chaleur favorise le contact et soude les particules entre elles, ce qui contribue à la cohésion de la pièce. L. Jiang [173] explique qu'il a retenu le procédé de frittage, suivi d'étapes « de décomposition et de recombinaison thermique » pour élaborer des structures lamellaires de $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$. Il a observé que son frittage favorisait la ségrégation des phases riches en La mais entraînait des microfissures dans la pièce lors de l'opération finale d'usinage pour la réalisation des lames magnétocaloriques. Pour résoudre ces problèmes d'usinabilité, il a réalisé une décomposition en structure lamellaire de deux phases (celle riche en Fe et celle riche en La). Ce qui a permis un usinage beaucoup plus facile. La récupération complète du $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ se fait par recuit et recombinaison des lamelles.

Afin de répondre à certaines exigences structurales ou fonctionnelles, des composites à matrice métallique ou polymérique sont développés. H. Zhang et al. [174] élaborent un composite à matrice métallique en étain, mélangé à des particules de $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}$ par un procédé de compactage de poudres sous haute pression (200 MPa à 250°C). L'étain n'étant pas magnétique, il n'influence pas les propriétés magnétocaloriques. La caractérisation structurale et magnétique, présente un composé homogène avec des propriétés magnétocaloriques passant de 10 à 13 $\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

C.R.H. Bahl [175] utilise le même procédé de compactage pour mettre en forme des lames magnétocaloriques à partir d'un composite à matrice polymérique. La limite de son procédé est l'obtention d'une forme simple en 2D.

J. Lanzarini et al. [4] ont retenus le procédé d'extrusion utilisant des outillages micro structurés pour élaborer en très grande série des lames magnéto-caloriques micro-structurées à base d'une formulation comprenant environ 8 % massique de LDPE et de 92 % massique de poudre de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$. Son inconvénient est le coût important de l'outillage et la nécessité d'avoir un gros volume de granulés afin de lancer la réalisation des lames. Ses résultats ont conduit à des lames magnéto-caloriques homogènes sans défauts géométriques apparent, mais surtout avec des propriétés magnéto-caloriques proches de celle des poudres magnéto-caloriques.

La fabrication additive est un procédé d'addition utilisable pour l'obtention d'un composant couche par couche à partir d'un modèle numérique permettant de réaliser des géométries complexes sans limites de forme. Ils seraient difficilement réalisable avec les procédés de mise en forme conventionnels [176]. Selon Wohlers report 2019 [177], elle a représenté environ 16 milliards de dollars de chiffre d'affaire en 2020 dans le monde et représentera environ 36 milliards d'ici 2024. C'est un domaine connaissant un progrès fulgurant intéressant de nombreux secteurs industriels [178]. En effet, les procédés de fabrication actuels présentent certaines limitations en termes d'efficacité pour la réalisation de matériaux multifonctionnels et de flexibilité quant à la géométrie des matériaux et sont très souvent associés à la fragilité et la non-conductivité électrique des matériaux. Notre choix s'est porté sur un procédé de fabrication additive innovant pour la réalisation des lames minces magnéto-caloriques fonctionnelles à base de liants thermoplastiques et de poudres magnéto-caloriques. Le procédé se divise en deux grandes étapes, la première consiste à l'élaboration et à l'optimisation du composite (présentée au chapitre II) et la seconde liée à sa mise en forme par impression 3D. Il sera investigué et optimisé afin d'obtenir des composants sans défauts, utilisables dans la suite de ces travaux pour lancer une campagne d'analyse des propriétés mécaniques et magnétiques (Figure III-1).

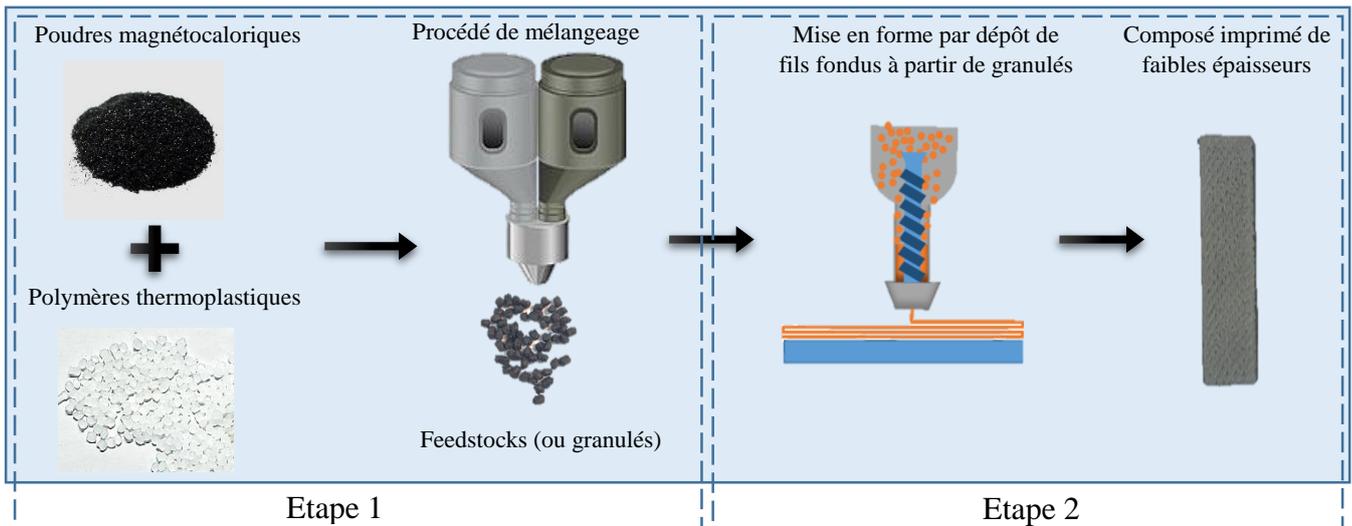


Figure III-1 : Processus de fabrication additive à base de poudres magnéto-caloriques et de liants thermoplastiques

Le procédé de mise en forme par fabrication additive retenu est le procédé conventionnel de dépôt de fil fondu (FDM) à base polymère thermoplastique. Mais dans notre cas, il est étendu (au procédé FGF) par l'utilisation d'une vis spécifique utilisant directement les granulés contenant les poudres magnéto-caloriques. La mise en forme de ces granulés a été investiguée dans le chapitre précédent.

Les granulés chargés en poudres sont introduits directement dans l'imprimante, chauffés puis déposés couches par couches afin de réaliser la forme géométrique de la pièce souhaitée sans nécessité d'outillage.

Ce procédé (FGF) à base de granulés a été peu investigué au niveau de la littérature et dépend de plusieurs paramètres liés au procédé. Dans ce chapitre, le pilote d'impression FGF déployé a été instrumenté à l'aide de caméras dynamique et thermique afin de quantifier le gonflement du polymère fondu en sortie de filière d'extrusion. L'influence du diamètre de buse, de la température et de la vitesse d'impression sur la forme géométrique ainsi que sur les propriétés physiques des échantillons imprimés seront étudiés en détails. Une méthode itérative est appliquée en portant une attention particulière à l'homogénéité des composites et à la non-dégradation des propriétés magnéto-caloriques.

Les potentialités du procédé FDM pour la mise en œuvre de composants micro-structurés à base de poudres magnéto-caloriques seront analysées. Pour cela, le procédé FGF innovant à base de granulés fondus sera retenu et déployé. Un état de l'art sur l'impression de pièces à base de

composites est réalisé pour les procédés d'impression par dépôt de filament et à base de granulés. L'équipement d'impression utilisé pour les investigations sera décrit afin de mettre en œuvre les mélanges chargés en poudres magnétocaloriques (étudiés au chapitre II). L'influence des paramètres du procédé, ainsi que de la géométrie de la buse d'impression sur le gonflement en sortie de buse avec les matériaux de l'étude (matrice LDPE, le liant 1 et la formulation F1) seront quantifiées et analysées. L'optimisation des paramètres d'impression du procédé (température et vitesse d'impression) par méthode itérative sera réalisée. Une étude structurale des composants imprimés sera effectuée pour quantifier les propriétés mécaniques et magnétiques. Les composites imprimés obtenus seront analysés du point de vue structurale et dimensionnelle par plusieurs méthodes (MEB, microtomographie à rayon X, topographie...) afin de valider la chaîne complète de l'élaboration des mélanges chargés en poudres magnétocaloriques à leur mise en forme.

III.3 Sélection du procédé en fabrication additive

Les procédés d'impression 3D à base d'extrusion se distinguent par le mode d'alimentation de la matière fondue. Il existe actuellement trois principes d'extrusion : l'extrusion à partir de fil calibré, de piston ou d'une vis de plastification, Figure III-2. Ils déterminent l'alimentation de la zone d'extrusion pour le remplissage de la matière et de l'écoulement de la matière fondue avant le passage dans la buse (ou filière).

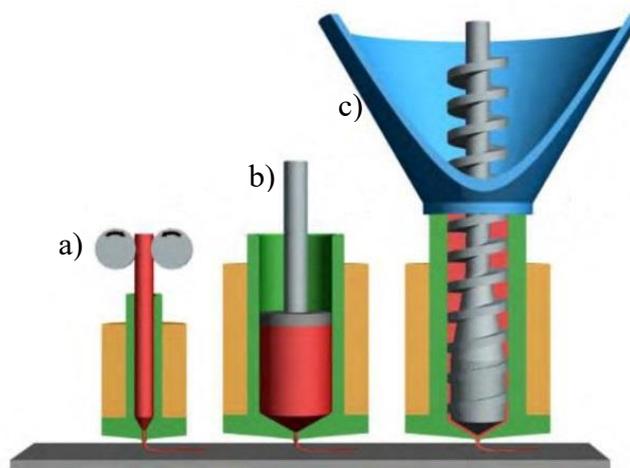


Figure III-2: Mode d'extrusion : a) extrusion à partir de fil calibré, b) extrusion à partir d'un piston, c) extrusion à partir d'une vis de plastification [179]

L'extrusion à partir de la vis de plastification est utilisée pour homogénéiser et convoier la matière grâce à sa géométrie. Elle utilise une grande variété de matériaux couvrant une utilisation plus large que les autres principes d'extrusion. Son développement est en pleine croissance employant directement des granulés sans nécessité de passer par une étape de fabrication de fil calibré. C'est le procédé retenu pour nos travaux. Les avantages du FDM sont récapitulés par P. Ramkumar et al. [180]. De nombreuses imprimantes FDM sont déjà disponibles sur le marché à un prix faible et elles sont facilement utilisables pour des fils en PLA ou d'ABS. De par ses caractéristiques mécaniques, l'utilisation d'un fil non conventionnel, fortement chargé en poudres reste un défi technologique.

Au niveau de la littérature, le procédé FDM à base de fil à montrer plusieurs points faibles. En effet, ce fil est entraîné par deux roues motorisées et subit des effets de contrainte de cisaillement et de compression (Figure III-2 a). Ces effets doivent être minimisés afin d'éviter la déformation du fil [181] au risque de réaliser des composants produits avec des porosités ou possédant de fortes rugosités [182]. Ainsi, l'un des problèmes les plus fréquents est l'élaboration de fils homogènes et calibrés pour l'application visée. F. S. Cerejo et al. ont fait ressortir un équilibre entre la rigidité et la flexibilité du fil pour favoriser son imprimabilité [183]. A. Woern et al. [184] résument les avantages et inconvénients relatifs aux procédés FDM et FGF. Les différences majeures sont récapitulées au Tableau III-1.

Tableau III-1 : Avantages et inconvénients des procédés FDM et FGF

	Avantages	Inconvénients
FDM	<ul style="list-style-type: none"> - Disponibilité sur le marché à bas prix, - En pleine révolution industrielle, - Pléthore d'articles sur le procédé FDM utilisant des polymères vierges et recyclés 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessité d'avoir un fil homogène calibré, - Cout élevé du fil pour une nuance de matériau fonctionnelle, - Risque significatif de rupture du fil par flambage, - Pas assez de fournisseur de fils chargés en poudres prêt à l'emploi, - Peu de littérature sur le procédé FDM à base de matériaux fortement chargés en poudres (> à 30% volumiques)
FGF	<ul style="list-style-type: none"> - Utilise toute forme de granulé couvrant une large palette d'additifs 	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu présent sur le marché,

III.3.1 Procédé FGF à base de granulés fondus

A partir du procédé par extrusion de matière à travers une buse et à partir d'un fil thermoplastique en LDPE vierge, C. G. Schirmeister et al. [185] ont abouti à l'impression d'éprouvettes sans défauts, sans déformation majeur et possédant une faible valeur de porosité. C'est un procédé qui est adapté pour la mise en forme des composites précédemment élaborés.

K. Rane et al. [186] ont montré les avantages du procédé FGF pour la réalisation de composants à base de polymères chargés en poudres pour une grande variété de poudres métalliques ou céramiques. De plus, ses travaux se basent sur l'utilisation de mélanges prêt à l'emploi issus du procédé de moulage par injection de poudres. D'autre part, il ne nécessite que des granulés mais reste un procédé innovant, peu répandu, dont la disponibilité commerciale est aussi limitée. K. Rane et al. [187] ont montré aussi que les composites chargés d'alumine et imprimés par le procédé FGF conduisent à une faible porosité dans le composant final 3D par rapport au FDM.

Dans ce procédé (FGF), les granulés sont introduits dans une vis d'extrusion, chauffés et extrudés à travers la buse par la rotation de la vis, Figure III-2 c. Ils ne nécessitent pas une caractéristique mécanique particulière puisqu'ils n'ont pas à résister à une quelconque déformation par cisaillement ou par compression, ils sont juste poussés vers la buse. Par contre, le comportement rhéologique du polymère utilisé doit être adapté aux contraintes de cisaillement générées par la vis de plastification. La qualité des composants imprimés est liée à l'homogénéité des granulés employés.

En conclusion, d'après les analyses de l'état de l'art, le procédé FGF est plus adapté à la mise en forme des matériaux composites magnéto-caloriques. Il ne nécessite pas l'élaboration au préalable d'un fil calibré. Sa réalisation avec des matières hautement chargées en poudres utiliserait une ligne d'outillage couplée aux choix de la formulation permettant son enroulement continu puis son déroulement, ce qui reste encore aujourd'hui un enjeu technologique.

III.4 Mise en forme du composite magnéto-calorique

III.4.1 Description de l'imprimante et des spécificités du doseur à granulé

Comme déjà mentionné, il n'existe que très peu d'appareils d'impression 3D utilisant le procédé FGF. L'imprimante Direct3D Pellet Extruder, est adaptée à l'impression 3D à partir de granulés

et pour une large variété de matériaux chargés en poudres. L'imprimante est cartésienne, sa buse d'extrusion se déplace dans le plan, pendant que le plateau d'impression se déplace suivant l'axe Z. Elle est constituée de trois parties principales : la zone d'alimentation, la zone de fusion et la zone de dépôt comprenant le support d'impression (ou plateau), Figure III-3.

Avec cette solution technologique, la matière sous forme de granulés est déversée directement dans la zone d'alimentation, Figure III-3. Ils sont ensuite chauffés et extrudés par une vis dans la zone de fusion, puis sont poussés à travers la buse d'impression. Grâce au mouvement de la tête d'impression, la matière fondue est déposée couche par couche sur la surface du plateau d'impression.

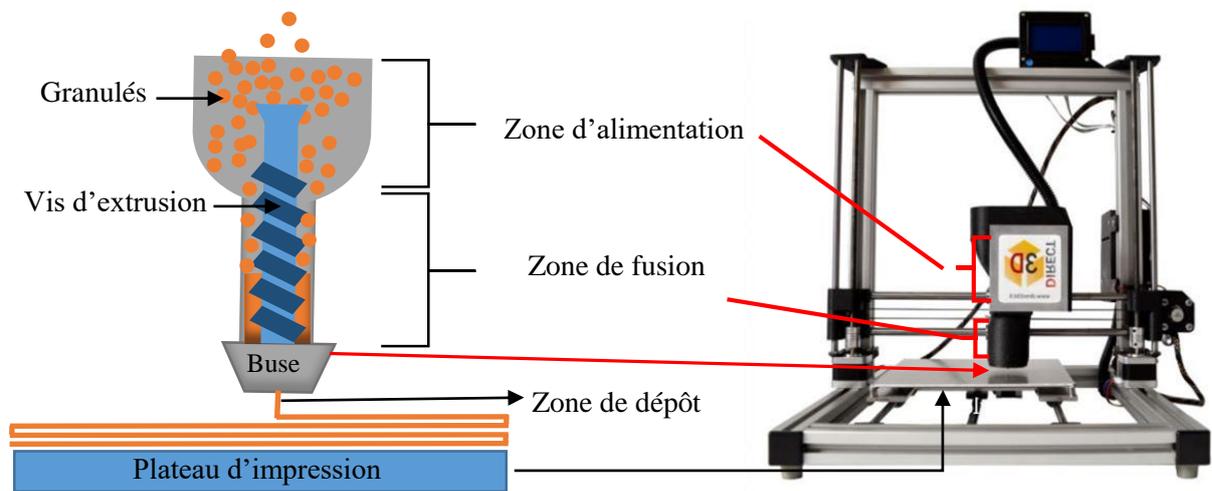


Figure III-3 : Représentation schématique des parties de l'imprimante spécifique à base de granulés

Le plateau d'impression est le support de base pour maintenir la structure de la pièce imprimée. Sa température est contrôlée pour empêcher les déformations ou le détachement des pièces imprimées. Il est recouvert d'une couche d'adhésion en polyétherimide (PEI) capable de résister à des températures supérieures à 500 K.

III.4.2 Protocole pour l'impression des pièces (éprouvettes d'essais mécanique et magnétique) magnéto-caloriques

Le protocole d'impression 3D couramment utilisé dans ce procédé se résume en trois points, il est identique aux travaux de Edgar et al. [188], Figure III-4. Un modèle issu d'une conception

assistée par ordinateur (CAO) est converti en un fichier stéréolithographique (STL) (i.e. au format de fichier de fabrication additive) qui fournit les informations sur la surface externe de la pièce désirée. Dans notre cas, le logiciel Solidworks© est utilisé pour faire la CAO des composants qui seront imprimés dans ces travaux.

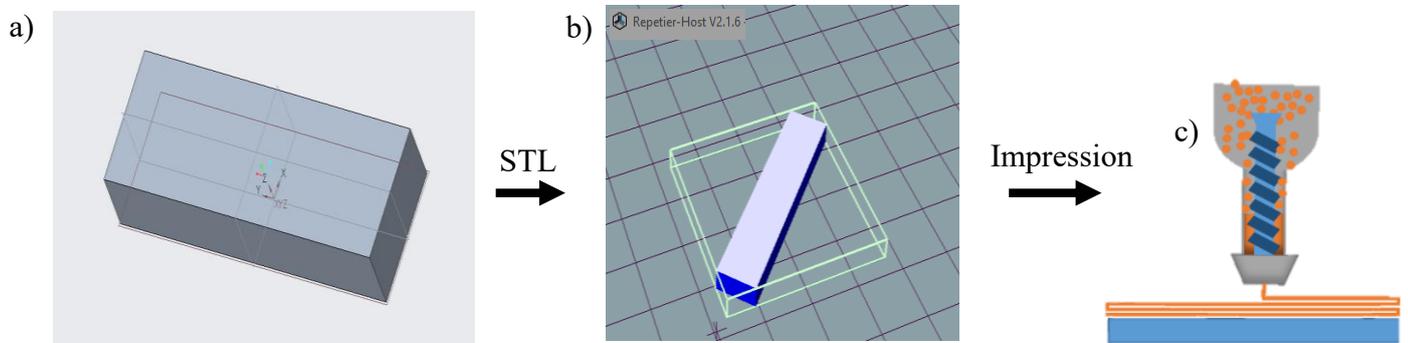


Figure III-4 : Description des sous étapes d'impression 3D de la CAO au composant imprimé

Le logiciel de tranchage utilise le fichier STL permet de créer un programme contenant l'ensemble des informations à fournir l'imprimante. Il contient les trajectoires à réaliser et les paramètres de mise en forme (température d'impression et du plateau, vitesse d'impression, ...). La pièce discrétisée a été décomposée en plusieurs couches d'épaisseurs égales. En sortie de ce logiciel, un fichier G-code interprétable par l'imprimante est généré. Le trancheur Slicer de l'application d'impression Repetier-Host a été sélectionnée pour effectuer cette tâche.

La dernière étape consiste à utiliser le fichier G-code pour lancer l'impression de composants magnéto-caloriques. Ainsi, la pièce est construite couche par couche jusqu'à obtention de la forme désirée. La plage de température choisie doit être en accord avec les spécifications des propriétés requises pour l'impression 3D [189]. Pour cette application spécifique, la température de la buse est limitée par la température de mise en forme des formulations afin d'avoir un composite chargé en poudres à l'état fondu et une température maximale d'impression limitée à 443 K et éviter la déshydrogénation des poudres employées.

La géométrie du composant magnéto-calorique à imprimer est décrite à la Figure III-5 a). Elle est identique au régénérateur développé dans le cas des travaux de la thèse d'Ali Ismail (travail réalisé conjointement dans le même projet de recherche Isite Compomag).

Le chemin d'instruction que suivra la buse pendant l'impression est illustré à la Figure III-5 b). Dans notre application, une bordure est nécessaire pour assurer un écoulement stable de la matière chargée en poudres au cours de l'impression. Avec cette stratégie, le remplissage de la

première couche de la pièce est garanti. C'est la même méthode que dans les travaux de Song et al. [190]. L'état de surface de l'échantillon dépend de la trajectoire d'impression générée par le logiciel de tranchage. Dans ces travaux, les couches sont croisées avec un angle de $+ 45^\circ$ C, puis de $- 45^\circ$ dans le plan XY afin d'obtenir le meilleur état de surface.

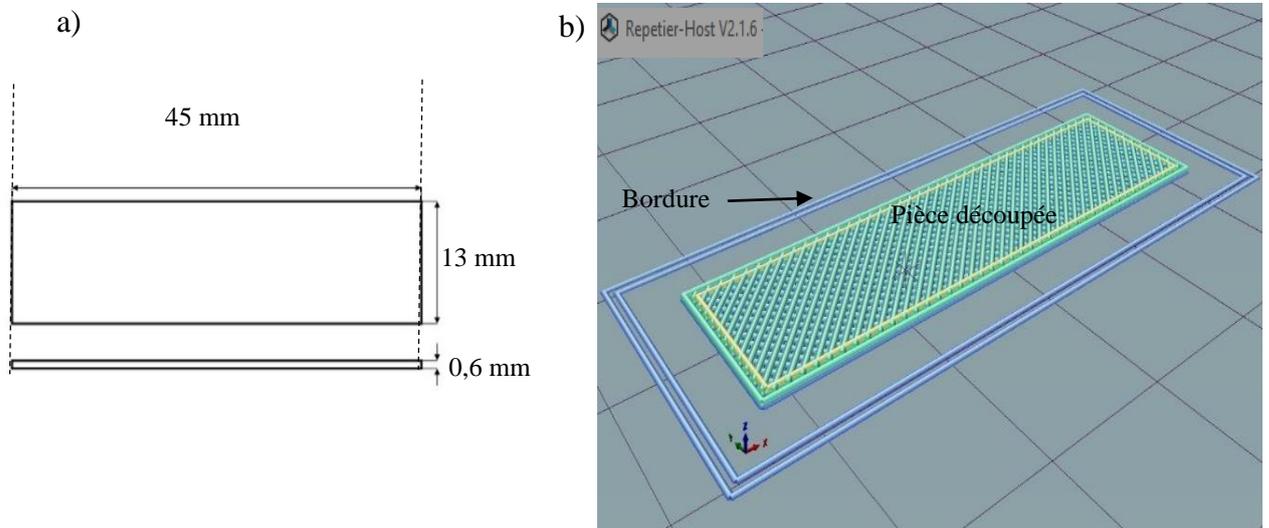


Figure III-5 : Schéma du plan expérimental d'un composant S1 imprimé ; a) Dimension géométrique de la pièce imprimée ; b) Image de la trajectoire de la buse d'impression .

Dans ce protocole, quelques spécificités pour assurer une meilleure impression des nuances de poudres magnéto-caloriques ont été déployées. Le plateau d'impression est préalablement nettoyé avec une solution hydro-alcoolique. Un dépôt de colle est réalisé à la surface du plateau pour générer une bonne adhésion (polymère/plateau) pour la première couche déposée. Une spatule sert à décoller les pièces imprimées du plateau.

Ce même protocole sera utilisé pour imprimer les différents composants qui serviront à la caractérisation mécanique et magnétique (éprouvette de caractérisation d'essai de flexion et de traction, ainsi que éprouvettes rectangulaires dédiées aux essais par magnéto-métrie à échantillon vibrant).

III.4.3 Etude du gonflement en sortie de filière et influence des paramètres procédés ou matériaux

III.4.3.1 Description du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion

Au cours de l'extrusion, le polymère fondu est soumis aux contraintes des parois de la filière et celui-ci emmagasine de l'énergie élastique ou viscoélastique. Au sortie de la filière, les contraintes se relâchent en libérant l'énergie stockée, ce qui entraîne une expansion transversale du polymère [182]. Ce comportement des polymères est appelé gonflement, il est le résultat d'une instabilité d'écoulement dû à un effet d'élasticité ou de viscoélasticité dans le polymère [159]. Il est propre aux fluides non-newtonien tels que les polymères utilisés dans cette étude.

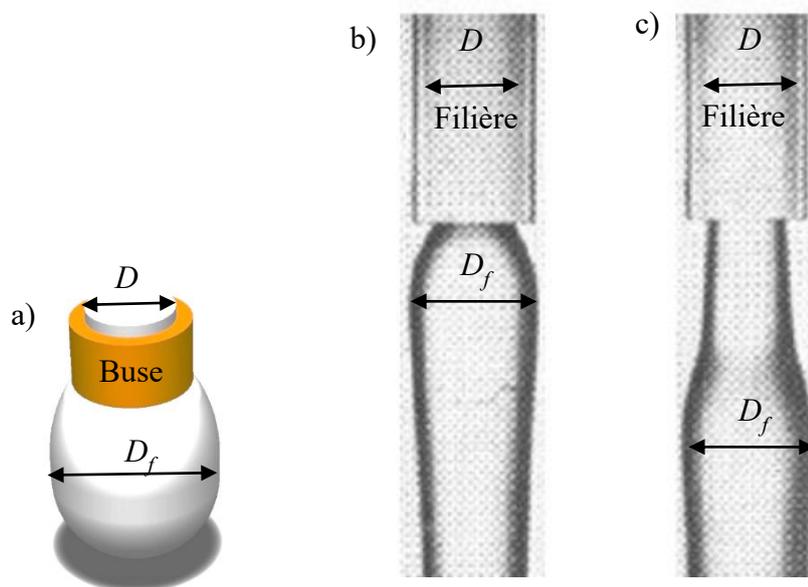


Figure III-6 : Gonflement observé en sortie de buse pour un fluide non-newtonien : a) Illustration du phénomène de gonflement en sortie de filière ; b) gonflement spontanée et c) gonflement retardé [191]

Le gonflement est défini comme une augmentation spontanée ou retardée du diamètre de l'extrudât (matière extrudée en sortie de filière) par rapport à celui de la filière, Figure III-6 a), b) ou c). Il existe plusieurs modèles analytiques pour caractériser et quantifier le gonflement comme décrits dans les travaux de L. Dufrancatel-Veiller [192].

Dans les travaux d'A. Kalantar Mehrjerdi et al. [193] le taux de gonflement T_G s'exprime par la relation suivante :

$$T_G = 100 \frac{D_f - D}{D} \quad (\text{III-1})$$

où D et D_f représentent respectivement le diamètre de la filière (buse dans notre cas) et le diamètre du filament (ou extrudât).

Le gonflement est affecté par plusieurs paramètres matériaux ou procédés comme la température et le taux de cisaillement [194]. Leurs études montrent qu'il augmente en même temps que le taux de cisaillement et la température. X. L. Luo et al. [195] ont étudié le gonflement par extrusion du LDPE en prenant en compte son comportement viscoélastique et thermique. Ils étudient l'influence du gonflement par simulation pour prédire l'écoulement du LDPE à travers une filière d'extrusion.

J. Z. Liang et al. [196], dans ses travaux sur l'étude du gonflement avec du LDPE a également montré que pour les polymères purs, le gonflement diminue avec l'augmentation du taux de pourcentage massique du polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) dans le LDPE et avec l'augmentation du ratio L/D , Figure III-7 a).

A. Kalantar Mehrjerdi et al. [193] montrent que le gonflement du HDPE augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'incorporation du taux volumique de charge en talc dans les composites testés, Figure III-7 b).

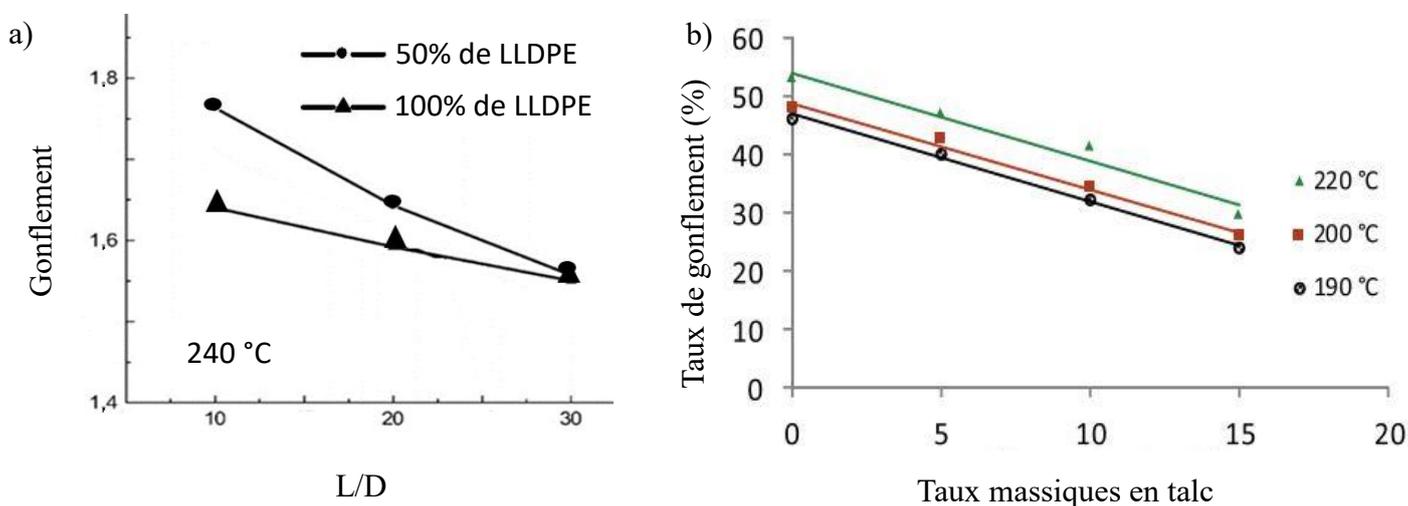


Figure III-7 : a) Evolution du gonflement du LDPE en fonction du ratio de la filière et de sa proportion de LLDPE [196]; b) Effets de la proportion massique de talc sur le gonflement de la matrice à différentes températures [193].

III.4.3.1.1 Conclusion partielle

En dépit des travaux effectués sur le gonflement des polymères, très peu d'études prennent en compte l'influence du diamètre de buse, de la température et la vitesse d'impression sur le gonflement en impression 3D pour les polymères chargés en poudres.

L'influence des paramètres du procédé d'impression, ainsi que de la géométrie de la buse d'impression sur la quantification du gonflement en sortie de buse pour les matériaux de l'étude (matrice LDPE, le liant 1 et la formulation F1) seront quantifiées et analysées. L'étude sera réalisée à la température d'impression de 413 K, à différentes vitesses d'impression et pour deux diamètres de buses, afin d'investiguer dans le procédé FGF l'influence de la vitesse d'impression, du taux de charge en poudres magnéto-caloriques et du diamètre de buse sur le gonflement. Ces travaux sont réalisés pour contrôler le gonflement et sélectionner les paramètres optimaux aboutissant à la meilleure impression en termes de précision dimensionnelle et de qualité des pièces réalisées.

III.4.3.2 Présentation du protocole de mesure du gonflement

Afin d'étudier l'influence du gonflement lors de l'extrusion de polymères chargés en poudres magnéto-caloriques l'instrumentation du procédé FGF a été réalisée spécifiquement. Pour cela, deux caméras seront utilisées pour quantifier le taux de gonflement. Une caméra dynamique (12 MP de résolution) avec une cadence d'acquisition réglée à 25 images par seconde est sélectionnée pour suivre l'évolution du diamètre du filament fondu extrudé. Une caméra thermique (plage de température détectable de 253 à 1173 K, fréquence d'acquisition de 80 Hz) est utilisée pour visualiser le champ thermique dans le filament fondu au cours de son extrusion.

Les étapes du protocole opératoire de la quantification précise du taux de gonflement sont présentées dans l'organigramme Figure III-8.

L'étape 1 du protocole consiste à mesurer l'émissivité des matériaux (à savoir LDPE, liant 1 et F1), Figure III-9 a). Cette étape sert à valider la valeur de l'émissivité de la caméra thermique pendant l'extrusion. Elle représente la capacité d'un corps à émettre un rayonnement par rapport à l'émission de rayonnement d'un corps noir pour une température donnée. Elle doit être déterminée afin d'estimer au mieux les températures rayonnées par les matériaux extrudés à l'état fondu en sortie de buse.

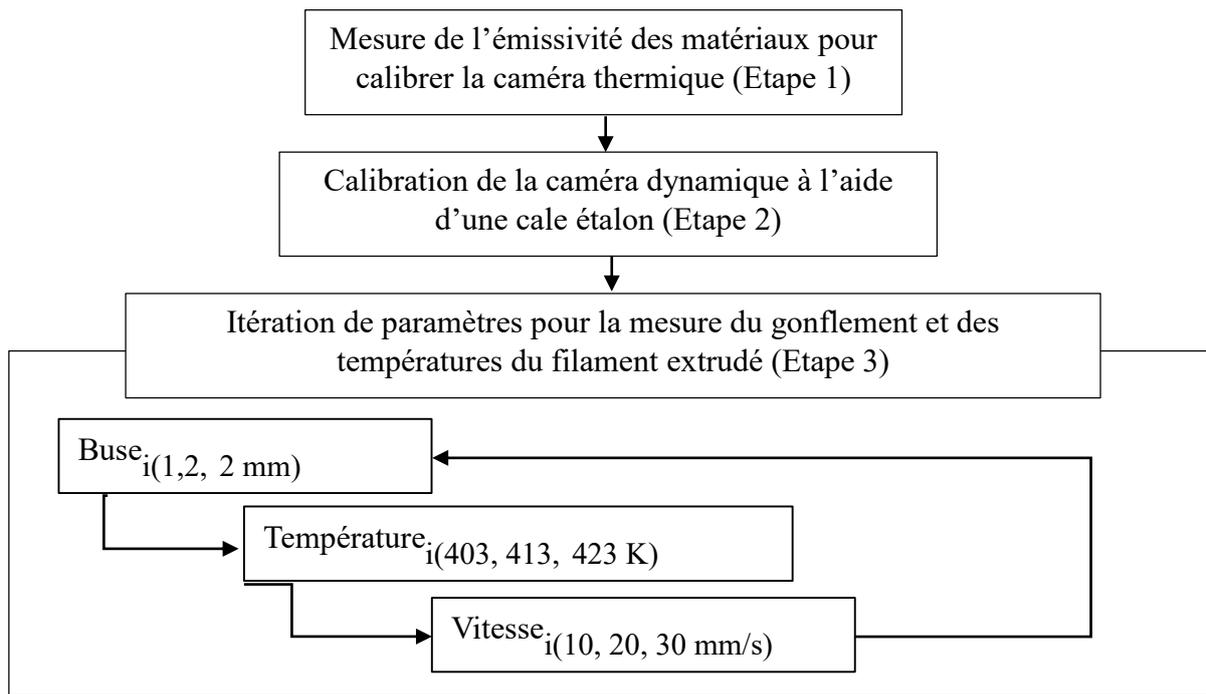


Figure III-8 : Organigramme de mesure du gonflement et de température de filament

Dans le cas du LDPE fondu (Figure III-9 b), un thermocouple de type K est employé pour quantifier sa température à l'état fondu. La valeur de l'émissivité est modifiée afin d'avoir la même valeur de température pour la caméra thermique et le thermocouple.

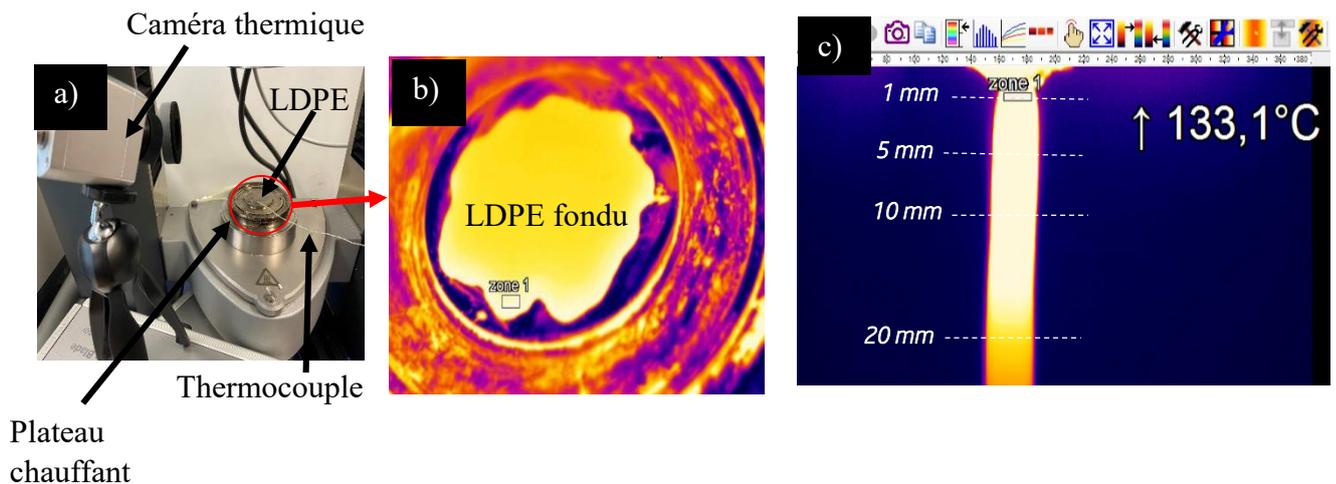


Figure III-9 : a) dispositif utilisé pour la mesure d'émissivité ; b) champ thermique du LDPE fondu obtenu par la caméra thermique pendant la calibration ; c) zones de mesure de température sur le filament de LDPE fondu à 413 K après calibration.

L'émissivité retenue pour le LDPE de l'étude est de 0,85 pour suivre l'évolution de la température relative sur certaines zones du filament en sortie de buse. Elle est en accord avec celle de la littérature [197]. En utilisant la même méthodologie pour le liant 1 et pour la formulation F1, les valeurs de 0,88 et de 0,81 ont été obtenues.

La fin du protocole de l'étape 1 consiste à cibler des zones sur le filament en sortie de buse et d'estimer leurs températures. Par exemple, pour le LDPE, des mesures à des distances respectives de 1, 5, 10 et 20 mm sur le filament extrudé ont été réalisées, Figure III-9 c). Trois essais répétitifs sont nécessaires afin de s'assurer de la répétabilité des mesures de température pour chaque zone ciblée. Les mesures sont effectuées à différentes vitesses et pour différents diamètres de buses.

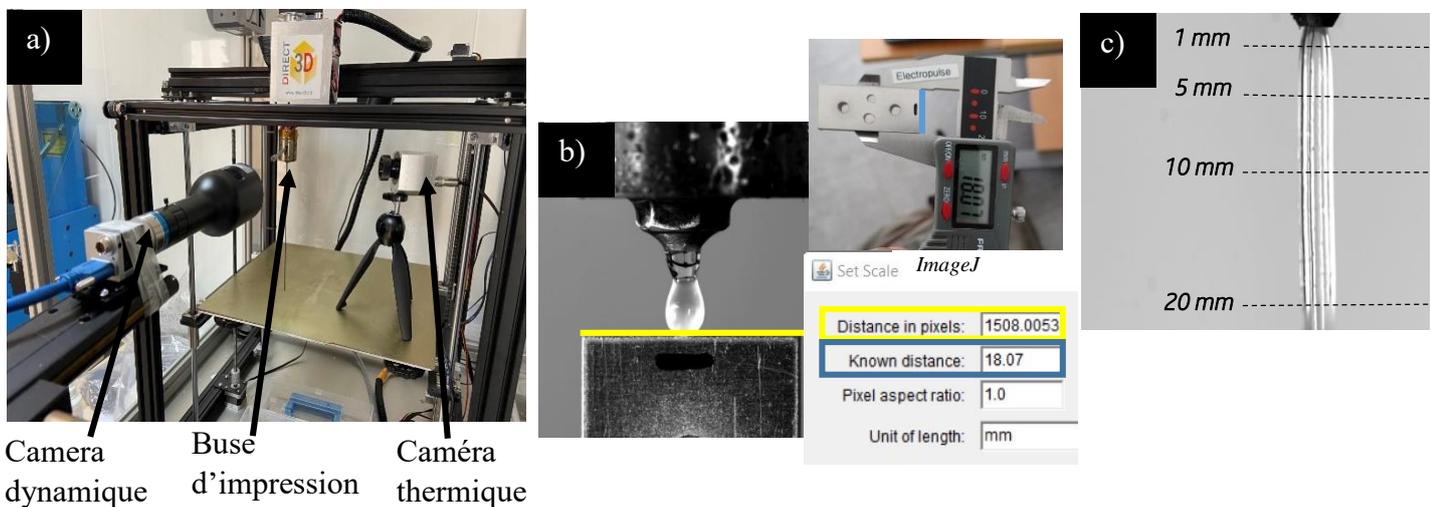


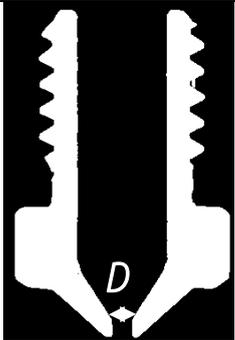
Figure III-10 : a) Description de l'instrumentation de l'imprimante ; b) Calibration de la valeur du diamètre de filament extrudé ; c) Définition longitudinales des points de mesure sur le filament extrudé pour la mesure du gonflement.

L'étape 2 consister à un contrôle dimensionnel des extrudats au moyen de la caméra dynamique, afin de suivre précisément le gonflement en sortie de filière, Figure III-10 a). La calibration dimensionnelle est réalisée au moyen d'une cale étalon. Les images sont calibrées en pixel par image à l'aide de l'étalon de référence de largeur connue, Figure III-10 b). On fait correspondre le nombre de pixel à la largeur de l'étalon et le logiciel fourni la valeur du diamètre de l'extrudât dans la zone étudiée.

Après la réalisation des étapes 1 et 2 pour les procédures de calibration, l'étude du gonflement est réalisée. Ainsi, connaissant le diamètre de la buse, on en déduit le taux de gonflement à une distance donnée du filament en sortie de buse, dans les quatre zones considérées (étape 3), Figure III-10 c).

Dans la mise en place des analyses de l'influence du gonflement dans le procédé FGF, trois nuances de matériaux seront étudiées (matrice LDPE, le liant 1 et la formulation F1) ; ainsi que l'influence géométrique de deux diamètres de buses et de l'effets de deux paramètres procédés (trois températures d'impression et trois vitesses d'impression). Les valeurs des paramètres retenues sont récapitulées au Tableau III-2.

Tableau III-2 : Paramètres retenus pour l'étude de gonflement et résultat de la mesure tomographique de buse d'impression

Paramètre	Unité	Valeur	Tomographie de buse (L=1 mm)
Diamètre de buse	mm	1,2 et 2	
Vitesse d'impression	mm/s	10, 20 et 30	
Température d'impression	K	403, 413 et 423	

L'ensemble des mesures expérimentales représente une base de données conséquente qui regroupera 54 mesures pour analyser l'influence de la température, de la vitesse d'impression et de la taille de buse sur le procédé d'impression FGF à base de polymère pur et de polymère chargé en poudres. Dans la suite de ce chapitre seront présentés seulement les résultats aux températures de test de 413 K.

III.4.3.2.1 Comparaison des méthodes de mesure de gonflement avec la littérature

Les méthodes expérimentales de mesure du gonflement sont nombreuses et leurs niveaux de complexités varient d'une méthode à l'autre. Elles sont classées en quatre grandes catégories de mesure du gonflement: micrométrique manuelle (le diamètre d'extrudât est mesuré avec un équipement de précision comme un double décimètre ou un pied à coulisse), micrométrique logiciel (l'extrudât est photographié par une caméra optique ou dynamique, puis mesuré à l'aide d'un logiciel de traitement d'image comme dans notre cas), par métrologie laser (le diamètre d'extrudât est mesuré à l'aide d'un équipement qui intègre un laser de précision), par électro-

optique à photodiode (la variation de l'indice de réfraction de l'extrudât avec le champ électrique est mesuré, elle permet à un algorithme de définir le diamètre de buse avec précision).

Ces méthodes sont associées à des équipements d'élaboration ou de mise en forme pour réaliser les mesures de gonflement. W. Sinthavathavorn et al. [194] utilisent un rhéomètre capillaire couplé à une mesure laser (KEYENCE VG Laser) pour étudier le gonflement d'un mélange de liant (20 %.vol de polyamide + 80%.vol de LDPE) en fonction du taux de cisaillement. Il observe que le gonflement du liant augmente et fini par se stabiliser avec le taux de cisaillement.

Tableau III-3 : Comparaison des méthodes de mesure de gonflement

Méthodes	Avantage	Inconvénient
Micrométrie manuelle	-Simple d'utilisation, -Moins chère	-Peu précise, -Peu reproductible, -Méthode qualitative
Micrométrie logiciel	-Précision	-Résolution de caméra -Problème de contraste selon l'éclairage de la pièce -Coût de la caméra (fonction de la résolution)
Méetrologie laser et Electro-optique à photodiode	-Précision -Reproductibilité -Simple d'utilisation	-Coût très élevé de l'équipement
Protocole utilisé ici	-Précision (10^{-4} pour 1 mm avec ImageJ) -Reproductibilité -Information supplémentaire (température de filament) -Coût moyen	-Mise en place des équipements pour chaque matériau -Problème de contraste selon l'éclairage de la pièce

M. Zhang et al. [198] étudient le gonflement de l'ABS en fonction du temps. Les mesures sont réalisées par une caméra optique qui capture des photos de l'extrudât en sortie d'un extrudeur couplé à un double décimètre. Il constate que le gonflement augmente avec le temps et fini par se rétracter. L. Lombardi et al. [199] étudient l'existence d'un lien entre le gonflement et la

création de mousse polymère pour la conception de la géométrie d'une filière pour l'extrusion. La mousse de LDPE est créée par soufflage à l'isobutane et au CO₂ à travers la filière d'un extrudeur bi-vis. La mesure de gonflement est instrumentée par une caméra dynamique. Il remarque que l'expansion de la mousse est anisotrope et que l'anisotropie est associée au taux de gonflement du polymère. Une analyse comparative des différentes méthodes, faisant figurer leurs avantages ainsi que leurs inconvénients, est récapitulée au Tableau III-3

III.4.3.3 Etude de la dépendance du gonflement par rapport à la vitesse d'impression et au diamètre de buse

III.4.3.3.1 Influence de la vitesse d'impression et de la buse

Les essais de quantification du taux de gonflement dans le procédé FGF, pour la matrice LDPE, le liant 1 et la formulation F1 avec les deux diamètres de buses, ainsi que les trois vitesses d'impression ont été réalisés à la température de 413K en respectant le protocole opératoire défini au paragraphe (III.4.3.2). Ils sont représentés à la Figure III-11 a), b) et c)

L'analyse des résultats de l'évolution des courbes obtenues à la Figure III-11 a) et b) montre que le gonflement augmente jusqu'à sa stabilisation correspondant à un palier au bout de 10 mm de distance, visible sur le filament de LDPE et le liant 1. Il est atteint beaucoup plus vite (moins de 5 mm) pour le composite F1. Ce palier correspond à la capacité maximale d'extension des chaînes polymériques en sortie de buse. En effet, le polymère sous contrainte dans la buse, va se relaxer en sortie de buse et va augmenter de diamètre avec la distance d'écoulement du filament jusqu'à atteindre sa capacité maximale d'extension [201]. Il augmente de manière similaire pour les trois nuances de matériaux étudiés avec l'accroissement de la vitesse d'impression, plus la vitesse est élevée plus le taux de gonflement est important. Pour une vitesse de 30 mm/s, il atteint une valeur importante d'environ 70% pour le polymère pur et la formulation de liant et une valeur faible d'environ 7% pour le polymère chargé en poudres magnéto-caloriques.

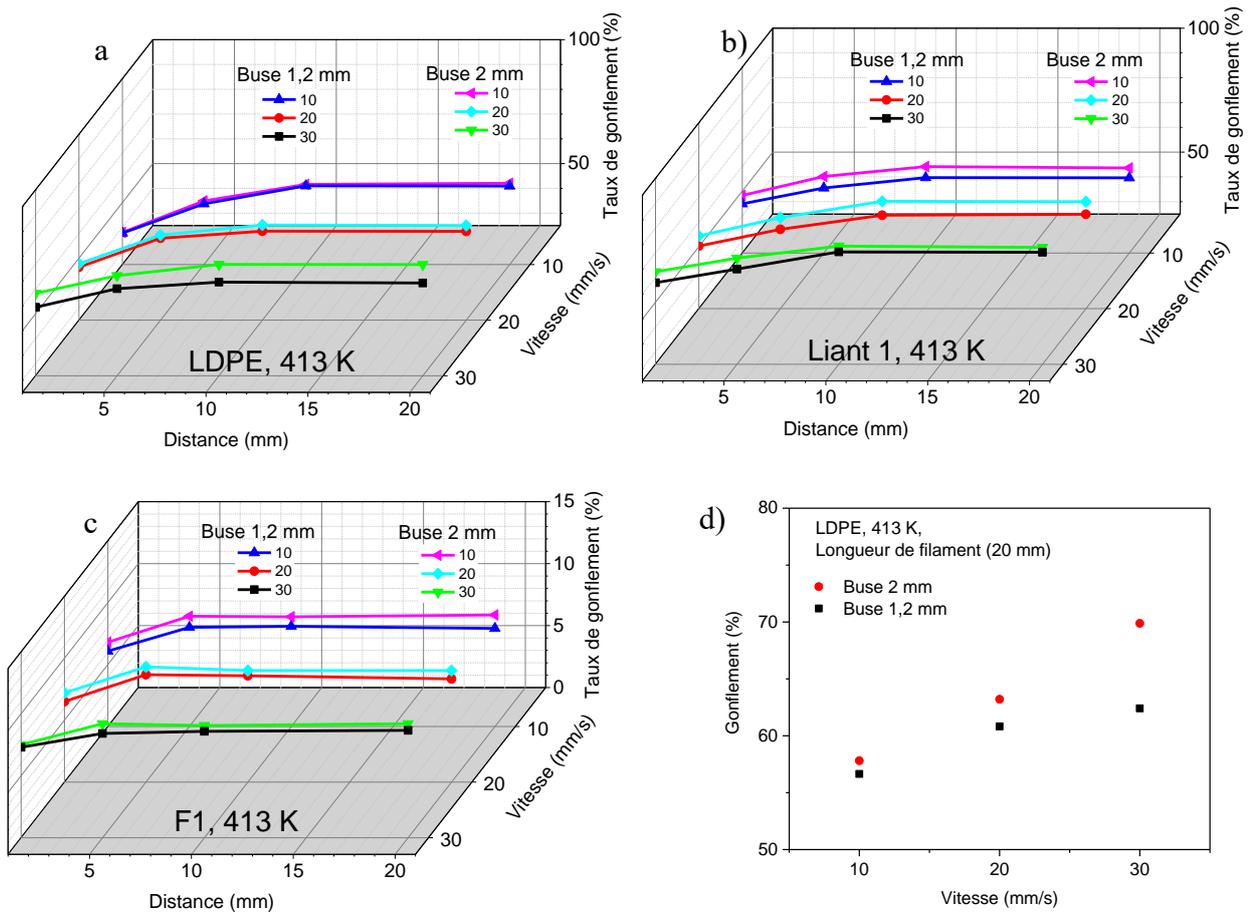


Figure III-11 : Evolution du taux de gonflement en fonction de l'écoulement de l'extrudât à 413 K en fonction de la vitesse d'impression et du diamètre de buse pour : a) LDPE ; b) liant 1 ; c) la formulation F1. Evolution du gonflement en fonction de la vitesse d'impression pour le LDPE à 20 mm du filament et à 413 K

Dans les travaux de J. Z. Liang et al. [196], sur le LDPE, ils montrent que le gonflement diminue avec l'augmentation du taux de pourcentage massique du polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) dans le LDPE, ce qui correspond à une diminution du gonflement avec la diminution de la densité du liant (LDPE+LLDPE). Le gonflement du liant 1 est plus important que celui du polymère seul LDPE, quoique le liant 1 a une densité (0,60) légèrement plus faible que le LDPE (0,61). Cela peut s'expliquer par le fait que le liant 1 contient de l'EVA qui possède des propriétés élastiques beaucoup plus importantes que celle du LDPE. Une fois fondu, l'EVA (plus viscoélastique que le LDPE) va subir une extension beaucoup plus rapide que le LDPE. Ainsi, dans un mélange de polymère comme le liant 1 (contenant à la fois 45% vol. de LDPE et 45% vol. d'EVA), l'EVA va contribuer majoritairement à l'augmentation du gonflement.

Pour le composite F1, l'ajout de charge en poudres magnéto-caloriques dans le liant 1 contribue à la diminution du taux de gonflement. En effet, la charge modifie les propriétés rhéologiques et viscoélastiques conduisant à une réduction du recouvrement des déformations élastiques du liant par la charge réduisant ainsi la valeur du gonflement. La valeur du gonflement étant réduite, l'instabilité de l'écoulement est plus vite freinée, ce qui explique le rapide équilibre du gonflement en dessous de 5 mm pour F1, Figure III-11 c). Cette constatation est en bon accord avec la littérature [182,202].

Très peu d'études ont été menées sur la relation entre la vitesse d'impression et la valeur du gonflement. Les travaux de J. Z. Liang et al. [196] montrent que la vitesse de cisaillement augmente lorsque la pression augmente et que le gonflement augmente avec l'augmentation de la pression. La valeur du gonflement est représentée en fonction de la vitesse d'impression variant de 10 à 30 mm/s pour les 3 nuances de l'étude, Figure III-11. L'évolution du gonflement évolue linéairement pour le plus grand diamètre de buse pour la nuance de LDPE, Figure III-11 d). Cette allure est cohérente car l'augmentation de la vitesse d'impression génère une vitesse d'extrusion plus élevée de la matière conduisant ainsi à une valeur de taux de cisaillement plus importante. De plus, il augmente aussi avec l'augmentation de la pression. Cette évolution géométrique a été précédemment rapportée dans les travaux de N. M. B. Flichy et al [203].

Les observations faites dans nos travaux montrent que le gonflement augmente avec l'augmentation du diamètre de buse pour tous les 3 nuances de matériaux, comme observé dans les travaux de J.-Z. Liang et al. [196] utilisant seulement un polymère pur, Figure III-11 a, b et c). Leurs travaux montrent que lorsque le ratio L/D augmente, la valeur du gonflement diminue. Dans nos travaux, la longueur de buse employé est constante pour les deux diamètres de 2 buses considérées, Figure III-12 a et b).

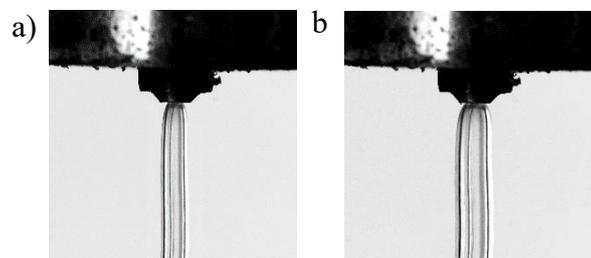


Figure III-12 : Observation du gonflement en sortie de buse du LDPE obtenu par la caméra dynamique pour deux diamètres de buse considéré a) 1,2 mm et b) 2 mm obtenu à la même vitesse d'impression et à la température d'impression 413 K.

La buse de 2 mm de diamètre possède un ratio L/D plus petit que celle de 1,2 mm, générant ainsi une valeur de gonflement plus grande pour les 3 nuances de matériaux.

III.4.3.3.2 Influence de la vitesse d'impression et de température de la buse

L'évolution de la température d'extrusion dans le procédé FGF mesurée sur l'extrudât est présentée à la Figure III-13 en fonction de la distance parcourue et de sa vitesse d'impression.

L'évolution de la température à un point du filament est également présentée en fonction des deux buses et pour les 3 matériaux de l'étude. Dans les trois cas, il est logique d'observer que la température diminue avec l'accroissement de la distance extrudée en sortie de buse du filament. A. Lepoivre et al. [204] présentent dans ses travaux les phénomènes de dissipation thermique intervenant au cours du procédé d'impression 3D. Il montre que le filament refroidit au cours du temps par phénomène de convection avec l'air ambiant.

L'extrusion du filament des trois nuances de matériaux à différentes vitesses d'impression montre que la température du filament diminue avec l'augmentation de la vitesse d'impression, Figure III-13). Les résultats d'A. Baeza-Campuzano et al. [205] montrent que la vitesse d'impression augmente avec la vitesse d'alimentation de la buse, le matériau ayant un temps de séjour plus court dans la zone de chauffage lorsque la vitesse d'impression augmente, le filament est extrudé avec une température plus faible que celle escompté. Il est logique que la température du filament diminue avec l'augmentation de la vitesse d'impression.

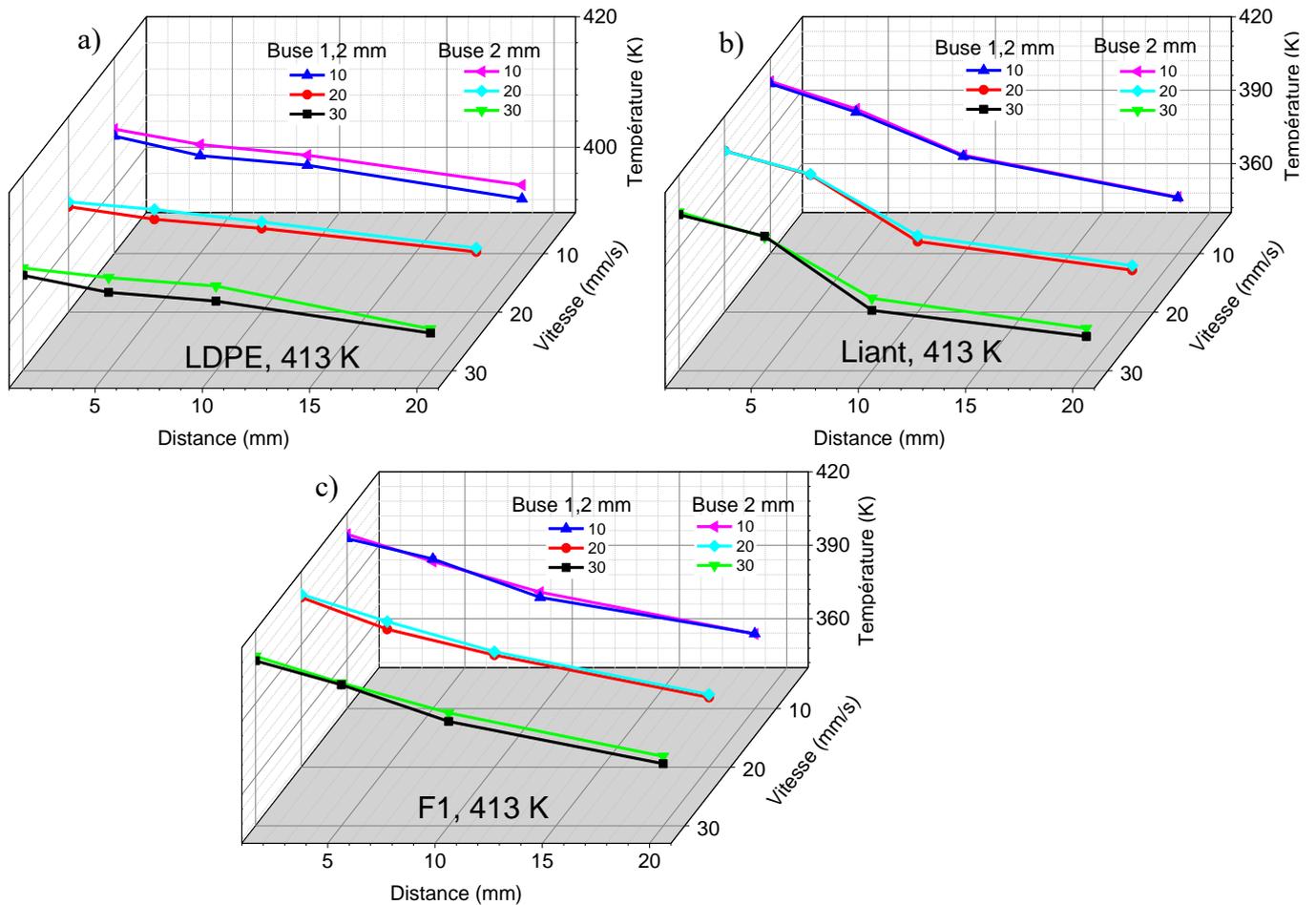


Figure III-13 : Evolution de la température de l'extrudât en fonction de son écoulement et de sa vitesse d'impression pour : a) LDPE ; b) liant 1 ; c) F1

La tendance globale de ce travail est que la température augmente avec le diamètre de buse. Cette augmentation de chaleur est due à une plus grande quantité de matière extrudée qui mettra donc plus de temps à refroidir.

Une comparaison du gonflement des matériaux et de la dissipation de la chaleur dans les filaments en fonction de la distance d'extrusion de filament en sortie de buse est présentée à la Figure III-14. Le gonflement du liant 1 est supérieur à celui du polymère pour les raisons expliquées un peu plus haut. Le chargement en poudre magnétocalorique diminue considérablement le taux de gonflement comme illustré à la Figure III-14. En effet, une réduction de facteur d'environ 7 est observée, lorsqu'on passe du taux de gonflement du liant 1 au composite F1 pour une buse de 1,2 mm, une température d'impression de 413 K et vitesse d'impression de 10 mm/s, Figure III-14.

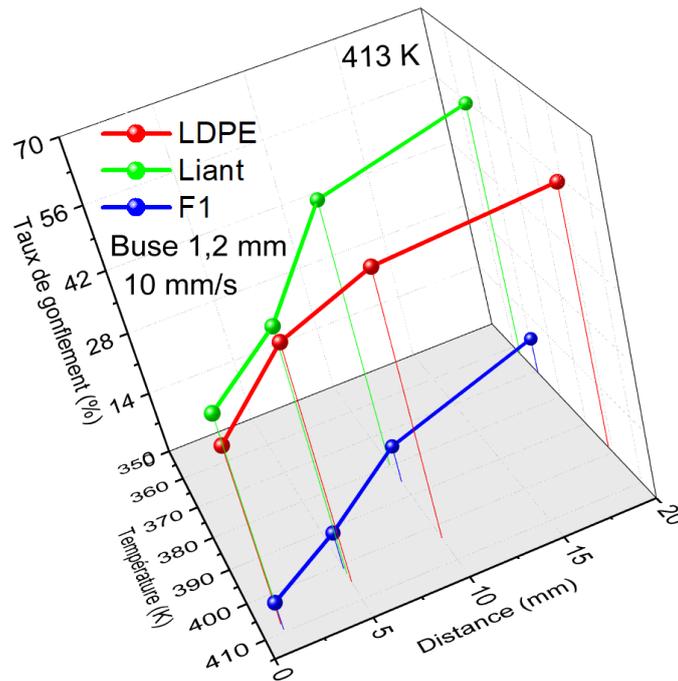


Figure III-14 : Comparaison du gonflement et de la dissipation de chaleur des matériaux (LDPE, Liant 1 et F1) en fonction de la distance de filament extrudé (buse de 1,2 mm de diamètre et pour une vitesse d'impression de 10 mm/s).

En utilisant le LDPE vierge, une variation régulière et décroissante de la température de 2 à 20 mm de distance d'extrusion est observée. Une fluctuation de température est observée pour les deux autres composants, elle est plus importante sur le liant 1 et moins prononcée sur le composite F1. Cette fluctuation peut être due à l'ajout de matière (EVA+ SA pour le liant 1 et EVA+SA + poudre pour le composite F1) de conductivité thermique différente du LDPE [200].

Pour résumer, la température du filament diminue avec l'augmentation de la distance d'extrusion et l'augmentation de la vitesse d'impression. Cependant, elle augmente avec le diamètre de buse. Le gonflement observé à partir de la caméra dynamique est instantané, il augmente puis fini par se stabiliser avec l'augmentation de la distance d'extrusion du filament. Comme le gonflement augmente avec l'augmentation de la vitesse d'impression, il serait conseillé de travailler à vitesse d'impression faible.

III.4.3.3.3 Conclusion partielle

Les essais réalisés dans ces travaux ont permis la quantification précise de la valeur du taux de gonflement dans le procédé FGF (pour la matrice LDPE, le liant 1 et la formulation F1 chargé en poudres magnétocaloriques) en fonction des paramètres procédés et géométriques de la

filière employée à partir du protocole opératoire spécifiquement déployé (III.4.3.2) conduisant à la construction d'une base de données conséquente. Son analyse a permis de tirer des conclusions importantes pour les 3 nuances de matériaux employées : la valeur du gonflement augmente avec le diamètre de la buse et la vitesse d'impression, il augmente lentement et fini par se stabiliser avec l'accroissement de la distance de l'extrudât.

Le gonflement augmente avec le diamètre de buse, l'ensemble des impressions ont été réalisé avec une buse de dimension (0,8 mm de diamètre) afin de limiter le gonflement et d'avoir une meilleure précision dimensionnelle. Le protocole déployé pour la mesure de gonflement est précis, reproductible et donne des informations sur la dissipation de la température du filament.

III.5 Caractérisation structurale

III.5.1 Etude de l'influence des paramètres d'impression sur l'état de surface

Pour le procédé FGF, les paramètres influents retenus pour l'optimisation du procédé sont la vitesse d'impression et la température de la buse d'impression. Leurs effets sur la qualité d'impression ont été évalués par une méthode itérative.

La vitesse d'impression (ou vitesse d'extrusion) est la même que la vitesse de déplacement de la buse pendant l'impression. Selon les travaux de M. P. Serdeczny et al., il faudrait que ces deux vitesses soient égales pour avoir une impression de meilleure qualité [206]. La vitesse d'impression est importante, en effet, elle influence la durée, la qualité et la précision de l'impression. La température de la buse est définie comme la température à laquelle le matériau fond sans se dégrader et à laquelle l'extrusion de la matière se fait aisément. Elle contrôle la viscosité du matériau, l'état de surface et l'adhésion des couches pendant la mise en forme [207].

Ainsi, afin de caractériser la surface topographique des pièces imprimées, une observation au microscope est effectuée pour évaluer l'influence des paramètres d'impression sur la qualité d'impression. Des tests d'impression à différentes températures de buse (variant de 403 à 433 K) et différentes vitesses d'impression (allant de 10 à 30 mm/s) seront effectués. Les données recueillies seront utilisées dans une approche itérative pour optimiser les paramètres d'impression. La valeur de la densité et de la qualité de la surface des composants imprimés chargés en poudres ont été évaluées en fonction de la variation de ces paramètres.

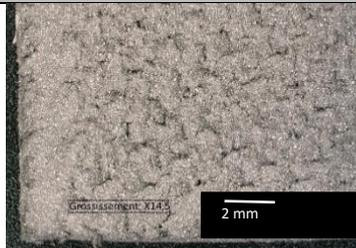
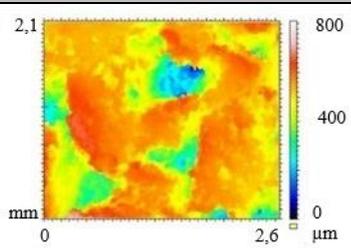
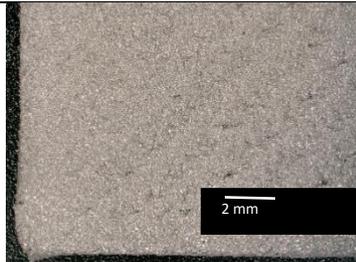
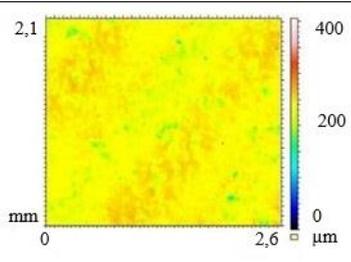
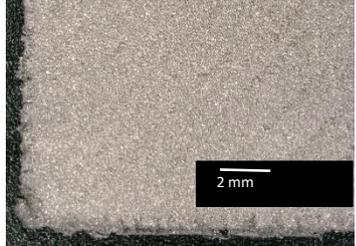
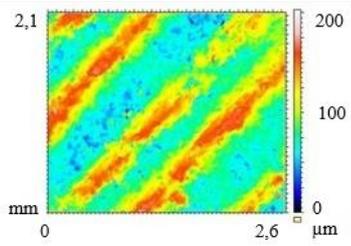
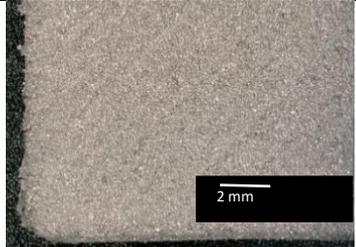
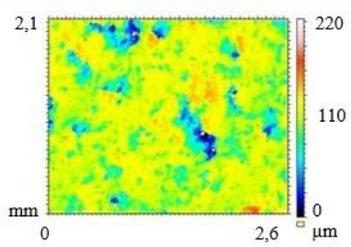
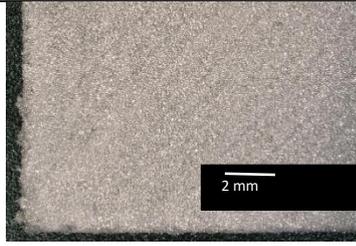
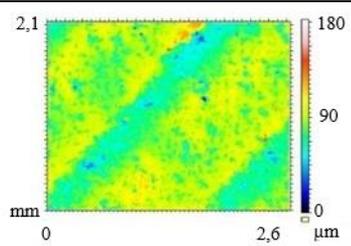
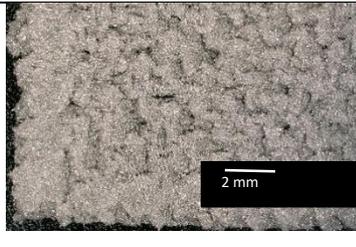
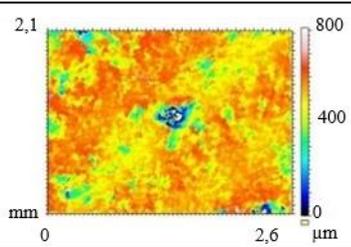
La synthèse de l'ensemble des essais est présentée au Tableau III-4. La formulation F1 est utilisée, la composition du mélange de la formulation F1 a été définie au chapitre précédent (Tableau II-6). La densité théorique, calculée, des composites F1 est de 3,43. Les densités associées à chaque test seront comparées avec la valeur de la densité théorique, dans l'objectif d'évaluer l'homogénéité massique des composites imprimés.

Comme le montre l'analyse des tests 1 à 4 avec la même vitesse d'impression imposée (Tableau III-4), l'augmentation de la température de la buse tend à améliorer la topographie de la surface du composite imprimé. Les températures de buse définies à 423 et 433 K (N°3 et N°4) conduisent à un meilleur état de surface imprimée et à des densités plus grandes que les tests 1 et 2.

Les essais N°2, N°5 et N°6 sont utilisés pour déterminer l'influence de la vitesse d'impression à une température de 413 K. Une dégradation de l'état de surface des composites imprimés lorsque la vitesse d'impression augmente est observée, qui peut s'expliquer par le gonflement de l'extrudât en sortie de filière.

Parmi les tests du Tableau III-4, les meilleurs paramètres d'impression correspondent au test N°5. En effet, l'étude de cas N°5 présente visuellement la meilleure surface imprimée avec moins de rugosité et la valeur de densité est identique à la valeur théorique calculée.

Tableau III-4 : Influence des paramètres d'impression sur la qualité des composites imprimés

N°	Vitesse d'impression (mm/s)	Température de buse (K)	Surface imprimée (Zoom optique, x15)	Surface topographique (2,75*2,15 mm ²)	Densité
1	20	403			3,03 ± 0,4
2	20	413			3,07 ± 0,4
3	20	423			3,12 ± 0,4
4	20	433			3,16 ± 0,4
5	10	413			3,43 ± 0,4
6	30	413			3,16 ± 0,4

III.5.2 Optimisation des propriétés d'impression par mesure topographique

La topographie de la surface est définie comme un champ de hauteur et elle caractérise la hauteur de la surface imprimée par rapport au plan de base d'impression. L'application d'une méthode itérative présentée à la Figure III-15 est utilisée pour optimiser le procédé de mise en forme par FGF. La rugosité et l'ondulation des surfaces imprimées sont les propriétés quantifiées dans cette étude, afin d'étudier l'influence des paramètres d'impression sur la qualité d'impression. Chaque composite imprimé est observé avec une caméra de métrologie optique (Alicona InfiniteFocus).

Le pas de hauteur défini sur l'axe z à une précision de 0,1 % pour 1 mm. Le balayage de chaque surface est ensuite effectué. Pour les résultats, un filtre de coupure sépare l'ondulation de la rugosité. Des deux propriétés résultantes, deux mesures sont extraites : la valeur moyenne arithmétique et la valeur maximale. Les données dans cette étude proviennent des échantillons présentés dans le Tableau III-4.

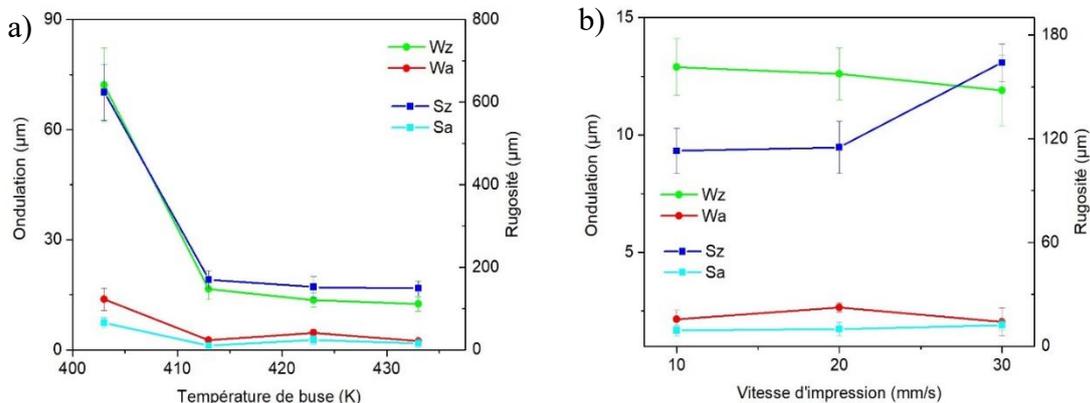


Figure III-15 : a) Effet de la température de buse sur l'ondulation et la rugosité ; b) Effet de la vitesse d'impression sur l'ondulation et la rugosité.

La qualité de la surface s'améliore avec l'augmentation de la température qui tend à faire baisser significativement l'ondulation et la rugosité. Ainsi, dans cette plage de température, la surface de la pièce sera plus plane lorsque la température de la buse augmentera. L'ondulation (qui caractérise les microporosités) Wz et Wa (moyenne arithmétique de l'ondulation) diminue avec la température de la buse, Figure III-15 a). La même influence de la température de la buse est observée sur la rugosité Sz et sa valeur arithmétique Sa.

La température de buse de 413 K est retenue pour l'impression. 413 K est avant tout la température de mise en forme du composite, mais la somme arithmétique de l'ondulation et de la rugosité à cette température est beaucoup plus faible. Une faible rugosité de surface est recommandée pour les composites. En effet, lors du passage du liquide caloporteur sur la surface du composite magnéto-calorique, il est possible de baisser ou de faire varier la conductivité thermique du composite à cause des irrégularités surfaciques.

L'augmentation de la vitesse d'impression tend à réduire la qualité d'impression. La topographie de surface est meilleure pour une vitesse d'impression réalisée à 10 mm/s. Tout comme dans l'étude de gonflement, la vitesse (10 mm/s) la plus faible sera retenue pour l'impression des matériaux composites.

La rugosité augmente avec la vitesse d'impression, Figure III-15 b). L'application de la méthode itérative sur les paramètres de vitesse et de température d'impression a permis de sélectionner les valeurs optimales de vitesse ($V=10$ mm/s) et de température (413 K) pour la réalisation d'un meilleur état de surface des composites imprimés. L'augmentation de la vitesse d'impression conduit à la dégradation de l'état de surface. Comme présenté dans la section précédente (III.4.3.3), le gonflement augmente avec la vitesse d'impression et cela pourrait être la cause de la dégradation de l'état de surface. La quantification des valeurs de la rugosité et de l'ondulation des surfaces imprimées a permis de valider les valeurs de vitesse et de température retenues.

III.5.3 Caractérisation structurale au microscope électronique à balayage (MEB)

L'optimisation des paramètres d'impression ayant été effectuée, des composants magnéto-caloriques ont été imprimés à 413 K avec une vitesse d'impression de 10 mm/s. Pour s'assurer de la qualité d'impression (nombre de couches déposés, pores etc.) et l'homogénéité du mélange (pourcentage volumique des constituants), des analyses morphologiques et cartographiques sont effectuées au MEB. Les images MEB correspondant au composite imprimé sont présentées à la Figure III-16.

Les couches programmées dans le trancheur de l'application Repetier-Host pour l'impression sont au nombre de trois. Les trois couches déposées présentent chacune sur le côté une rugosité de surface due à l'incrustation des poudres (Figure III-16 a). Des micro-vides sont observés entre les couches imprimées en raison de leur superposition. Quelques pores de surface sont

présents dans chaque couche. Ils sont causés par le détachement des particules de poudre pendant le procédé d'impression.

La Figure III-16 b) présente l'image MEB de la section dans le plan de l'épaisseur du composant imprimé. Ce cliché est réalisé par un détecteur rétrodiffusé. Sur cette figure, les particules de poudre sont blanches (plus riche en électron) et le liant est de couleur plutôt grise (moins riche en électron), les particules de poudre sont parfaitement recouvertes par le liant, ce qui n'était pas évident à observer en topographie (Figure III-16 a). Une bonne compatibilité entre la poudre et le liant est observée, ce qui facilite la cohésion entre composants, comme l'atteste les travaux de J.M. Park et al., sur la caractérisation de composites chargés de poudre céramique [208].

Il est également observé que les particules de poudre sont distribuées de manière plutôt homogène dans le liant. Cette répartition est importante afin d'obtenir des propriétés magnétocaloriques homogènes dans les composites imprimés. Il y a autant de poudre présente que de liant présent, pour la formulation F1, cela suggère que le procédé FGF a conservé les propriétés d'homogénéité au cours du procédé de mélangeage.

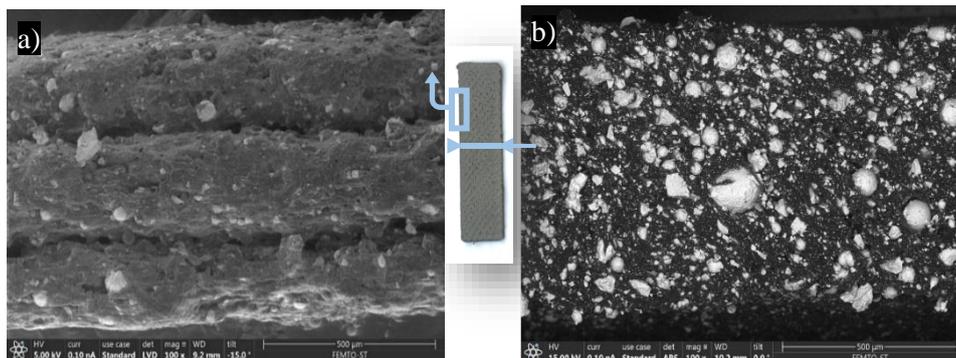


Figure III-16 : Observation au MEB du composite ; a) Observation topographique des couches imprimées ; b) Observation en image rétrodiffusée de la section du plan d'épaisseur du composite

Afin d'obtenir davantage d'informations sur les propriétés physiques des composites imprimés, une analyse de la composition chimique de la poudre et de la surface d'une section de composite est effectuée par spectroscopie de Rayon-X à dispersion d'énergie (EDX). Les résultats obtenus en cartographie sont présentés à la Figure III-17 a) et b).

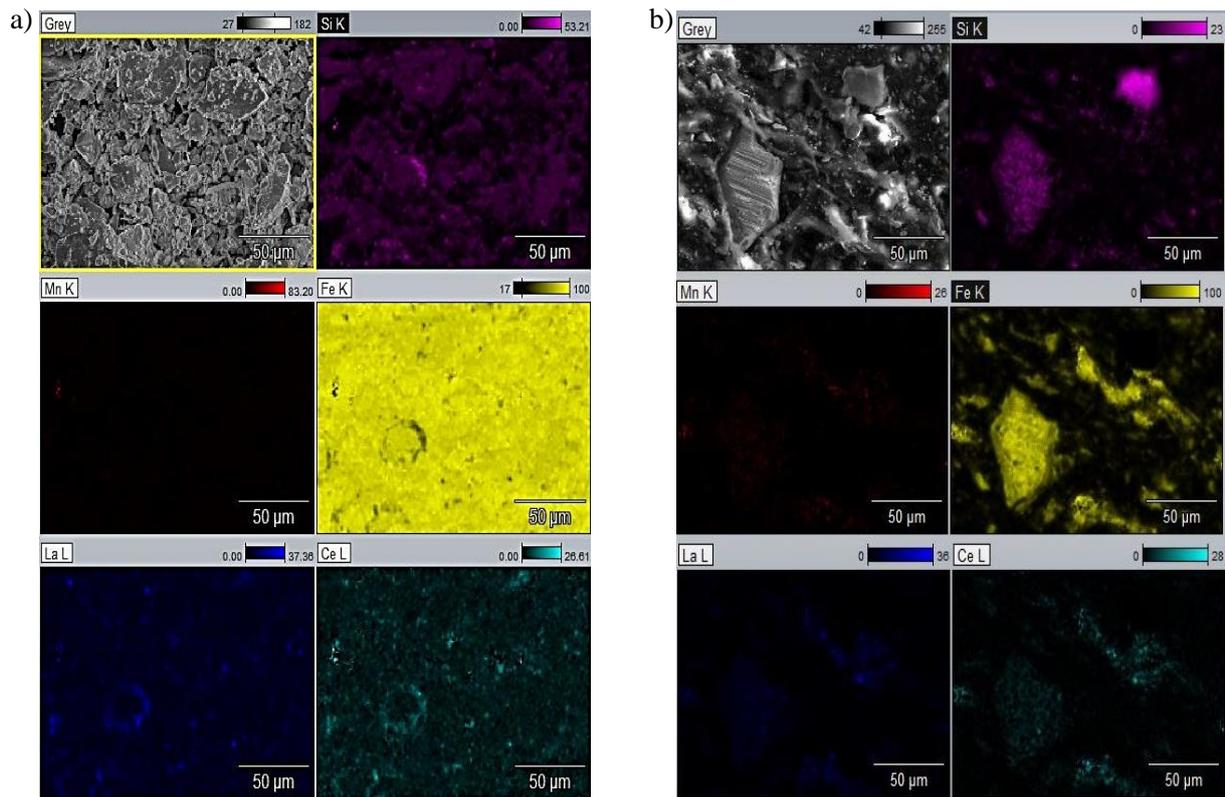


Figure III-17 : Caractérisation par cartographie EDX des éléments; a) La poudre; b) Le composite imprimé

La cartographie et l'analyse spectrale des deux composants (poudre et composite imprimé) montrent la présence des principaux éléments représentatifs de la poudre tels que le lanthane (La), le fer (Fe) et le silicium (Si). La présence d'autres éléments inclus lors de l'élaboration des poudres comme le Cérium (Ce) et le Manganèse (Mn) est également justifiée [172].

Sur la Figure III-17 a), la cartographie de la composition chimique présente une abondance en quantité de Fe dans la poudre. Les éléments comme La et Si sont localisés dans quelques zones avec quelques traces de Ce et Mn. Comme le montrent les travaux de K. Niitsu et al., les phases α -Fe et LaFeSi sont les deux phases majoritaires dans les alliages $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ [51]. Cette abondance en Fe et la faible présence de La et Si indique que la phase α -Fe est la phase prédominante dans la poudre.

Le composite imprimé fournit moins de signal à cause du polymère en présence. C'est pour cela qu'il a été métallisé avant de réaliser l'analyse EDX. Comme la figure précédente (Figure III-17 b) une abondance en Fe et des zones concentrées en silicium sont observées en faible

proportion. Dans les deux cas (poudre et composite imprimé), la phase α -Fe est la phase majoritaire à cause de la teneur en Fe.

Cependant, une distribution non-homogène du silicium dans les deux figures est observée. En effet, les taches violettes montrent qu'il y a une concentration locale d'éléments en silicium autant pour la poudre que pour le composite imprimé. Cette inhomogénéité en élément Si ne résulte pas du procédé FGF mais résulte probablement du procédé d'élaboration des poudres elle-même.

Afin de contrôler la conservation de matière des composants de la poudre tout au long du procédé de mise en forme, une statistique pour évaluer la quantité d'éléments est réalisée en utilisant l'amplitude de la réponse au balayage du mode EDX. Dans ce type d'analyse, est attendue une diminution de chaque quantité de matière dans le composite imprimé, à cause de l'ajout de polymère qui va diluer la concentration en poudre.

Le Tableau III-5 résume les résultats de quantité des principaux éléments présents dans les matériaux examinés. Compte tenu de la précision de l'analyse EDX de 5%, les quantités des éléments semblent ne pas avoir changer au vu des résultats de la poudre et du composite imprimé.

Tableau III-5 : Pourcentage de la teneur (% atomique) des éléments obtenus à partir des spectres EDX avec une erreur de 5 %.

Elements	La	Fe	Si	Ce + Mn	C+O
Poudre	4,9	82	9,6	3,2	0
Composite imprimé	5,2	79	6,8	3,1	5,7

III.5.4 Caractérisation de la densité et de la porosité des composites imprimés

III.5.4.1 Caractérisation de la densité par trois méthodes usuelles

III.5.4.1.1 Description des méthodes usuelles employées

Dans les procédés d'élaboration et de mise en forme, la densité des matériaux est un critère d'étude indispensable qui donne une information sur l'homogénéité et la porosité d'un matériau. L'un des équipements utilisés pour estimer avec précision la densité des matériaux

est le pycnomètre qui est constitué d'une cellule de mesure reliée à un réservoir de gaz neutre (Hélium). Son principe de fonctionnement est décrit en Annexe 2.

Prenant en compte les pores (ou les porosités du corps étudié), le pycnomètre fournit une estimation de la densité d'un corps de masse connue. Le volume du corps est déterminé avec le pycnomètre, et connaissant sa masse, la masse volumique est ainsi déduite. Le rapport de la masse volumique du corps étudié sur celle de l'eau fournit la densité correspondante. A partir du pycnomètre, le volume du matériau étudié est déduit par différence de pression suivant la relation ci-dessous :

$$V_{mat} = V_{cell0} - V_{cell1} = V_{cell0} - \frac{V_{exp}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad (\text{III-2})$$

où $V_{cell1} = \frac{V_{exp}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)}$

avec V_{mat} , V_{cell0} et V_{exp} qui sont respectivement le volume du matériau étudié, le volume de la cellule de mesure à vide, volume de la cellule contenant le matériau étudié.

Pour confirmer les valeurs obtenues avec le pycnomètre, une seconde méthode de calcul de densité utilisant la méthode de la double pesée est réalisée avec un kit de densité inséré dans une balance de précision. Le principe consiste à prélever un échantillon de matériau puis de le peser à l'air libre et ensuite dans un liquide (éthanol) de propriétés connues. La densité d_{hyd} est calculée par la relation suivante [105] :

$$d_{hyd} = \frac{0,7888W_a}{0,99983(W_a - W_f) - 0,0012} \quad (\text{III-3})$$

où W_a et W_f sont respectivement la masse du composite dans l'air et dans l'éthanol.

La troisième méthode utilisée est la méthode conventionnelle de calcul de densité. Elle consiste à mesurer les dimensions de la partie prélevée et d'en déduire le volume. Le rapport de la masse de l'échantillon prélevé sur son volume calculé donne la densité apparente d_{app} .

A partir des valeurs de densité obtenues au pycnomètre et par la méthode conventionnelle, la porosité P s'obtient par la relation :

$$P = 100 * \left(1 - \frac{d_{pyc}}{d_{app}}\right) \quad (\text{III-4})$$

III.5.4.1.2 Protocole de prélèvements et résultats obtenus

Pour estimer la porosité du composite imprimé, deux zones du composite imprimé ont été sélectionnées et étudiées, à savoir une partie en tête et une partie au milieu du composite imprimé. Les sections ont été arbitrairement dimensionnées en petits cubes. Afin de s'assurer de l'homogénéité des composites imprimés, un prélèvement sur trois différents composites imprimés a été effectué. Les zones prélevées sont présentées à la Figure III-18.

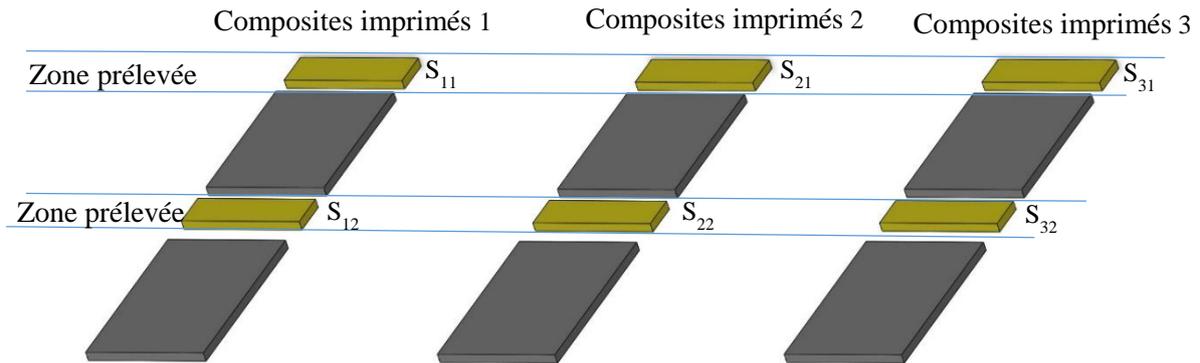


Figure III-18 : Notation des zones prélevées pour les mesures de porosité

Toutes les valeurs de densité et de porosité obtenues à partir des équations (III-2), (III-3) et (III-4) sont résumées au Tableau III-6. Les paramètres utilisés pour l'impression des trois composites sont ceux de l'essai N°5 (Tableau III-4). En effet, les paramètres de l'essai N°5 conduisent aux composants de meilleures qualités. La variation de densité est un peu plus importante avec les mesures réalisées par la méthode de la double pesée (avec 23 % contre 14 % et 12 % respectivement pour les valeurs d'écart-type obtenues au pycnomètre et la méthode conventionnelle). Ces variations sont généralement dues au temps limite d'absorption d'éthanol par la matière. Une densité moyenne de 3,36 est obtenue au pycnomètre contre 3,83 et 3,6 par la méthode de la double pesée et la méthode conventionnelle. Dans tous les cas, une légère variation de densité est obtenue, peu importe la méthode utilisée. L'application de la loi de mélange donnée par l'équation (III-5), conduit à une valeur de densité théorique de 3,43 pour la formulation F1.

$$\rho_{composite} = vol.\%(poudre) \cdot \rho_{poudre} + vol.\%(LDPE) \cdot \rho_{LDPE} + vol.\%(EVA) \cdot \rho_{EVA} + vol.\%(SA) \cdot \rho_{SA} \quad (III-5)$$

avec ρ_{poudre} , ρ_{LDPE} , ρ_{EVA} et ρ_{SA} la densité de la poudre $La(Fe,Si)_{13}H$, du LPDE, de l'EVA et du SA.

Cette valeur théorique de densité est proche de celles obtenues par les autres méthodes, d'où la conclusion de l'élaboration d'un mélange poudre/polymères fortement homogène. L'homogénéité des composites imprimés (densité identique sur chaque zone prélevé) mais aussi la reproductibilité des composites imprimés par le procédé FGF (avec des prélèvements dans plusieurs endroits) indiquent la robustesse de la chaîne de mise en forme déployée, instrumentée et des paramètres optimisés dans nos travaux.

Tableau III-6 : Comparaison des densités obtenues et de la porosité associée des sections de composites imprimés au moyen de 3 méthodes (pycnométrie, double pesée et conventionnelle) (erreur de mesure 0,05)

Section	d_{pyc}	d_{hyd}	d_{app}	Porosity P
S ₁₁	3,54	4,05	3,7	4,32 %
S ₁₂	3,48	4,21	3,58	2,79 %
S ₂₁	3,31	3,93	3,46	4,33 %
S ₂₂	3,11	3,72	3,49	10,89 %
S ₃₁	3,24	3,64	3,50	7,43 %
S ₃₂	3,50	3,46	3,87	9,56 %
Ecart-type (%)	14	23	12	

En conclusion : les granulés produits pour alimenter l'imprimante 3D sont homogènes à l'issue de l'étape de mélangeage par extrusion bi-vis, Figure II-8 b). La porosité moyenne enregistrée est de l'ordre de 6,45 %. Cette valeur sera comparée à celle obtenue par la tomographie à rayon X (qui est une technique de mesure de porosité beaucoup plus précise).

III.5.4.2 Caractérisation in situ par méthode tomographique à rayon X

III.5.4.2.1 Description de la mesure tomographique

La tomographie à rayon X est une technique d'imagerie non destructive capable de fournir des données sur l'état ou la structure d'un matériau sans altérer ses propriétés ou porter atteinte à son intégrité physique. C'est en effet un procédé de contrôle non destructif communément connu sous le sigle de CND. A partir de cette technique, il est possible d'obtenir la description des structures internes d'un objet puis de localiser finement les hétérogénéités, les inclusions et vides présents dans un matériau.

La tomographie à rayon X est utilisée dans la caractérisation des matériaux et la mise au point des procédés de mise en forme.

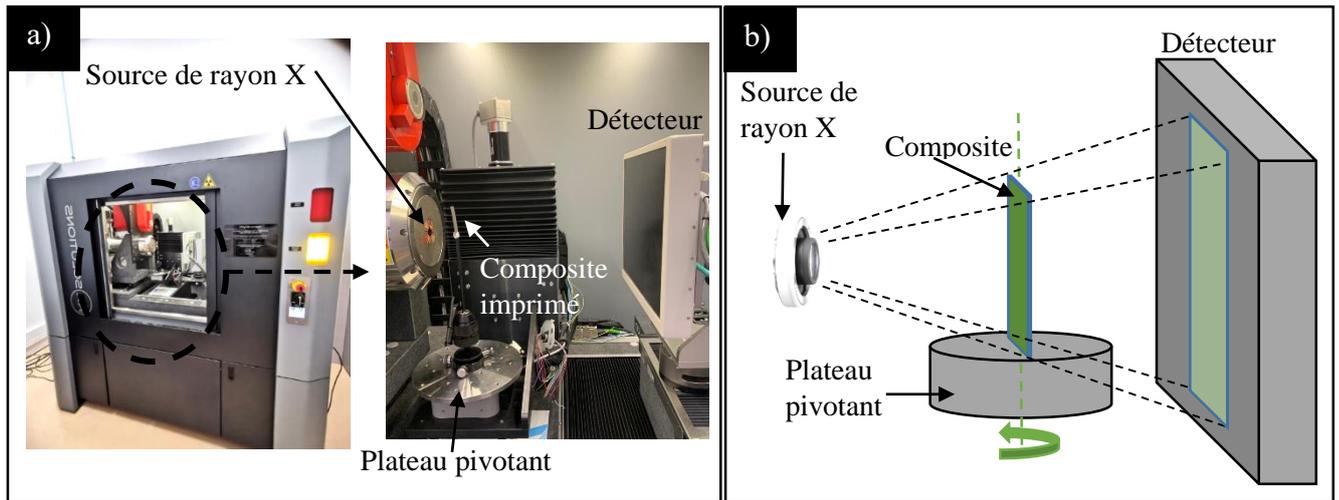


Figure III-19 : a) Tomographe à rayon X utilisé sur un composant magnétocalorique; b) Schéma de principe de tomographie à rayon X

L'analyseur utilisé est un tomographe RX Solution (Figure III-19 a) avec une résolution tomographique jusqu'à 5 μm et dispose d'un générateur de rayon X de 230 kV. Le principe repose sur l'atténuation de rayonnement. Ainsi à l'aide d'un éclairage à partir d'une source de rayon X, on reproduit l'ombre d'un matériau en deux dimensions. En effet, les rayons produits sont absorbés en partie par le matériau et seuls les rayons transmis forment une image 2D sur le détecteur situé derrière l'échantillon (Figure III-19 b).

L'absorption des rayons par le matériau dépend de la densité, de l'épaisseur et de la composition chimique du matériau. L'absorption est décrite par la loi de Beer-Lambert [209]. Ainsi, lorsqu'un faisceau X monochromatique d'intensité I traverse un matériau d'épaisseur infinitésimale dx , le rayonnement transmis est atténué de l'intensité dI tel que :

$$dI = I \cdot \mu \cdot dx \quad (\text{III-6})$$

avec μ le coefficient d'absorption

Cette forme conduit à la relation donnant l'intensité transmise I_x en fonction de l'épaisseur x et la densité ρ du matériau tel que :

$$I_x = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho x\right) \quad (\text{III-7})$$

où $\frac{\mu}{\rho}$ représente le coefficient massique d'absorption

III.5.4.2.2 Protocole et résultat de mesure

Afin d'avoir une reconstruction en trois dimensions, l'objet placé sur le plateau tournant est visualisé sur différents angles (de 0 à 180° puis de 180° à 0°), comme présenté à la Figure III-20, les clichés (700 à 3000 clichés) en deux dimensions sont enregistrés. Un algorithme va traiter ses clichés pour la reconstruction en 3 D du composant digitalisé. Le niveau de gris est fonction du niveau d'absorption plus le niveau de gris est sombre et moins la transmission est importante.

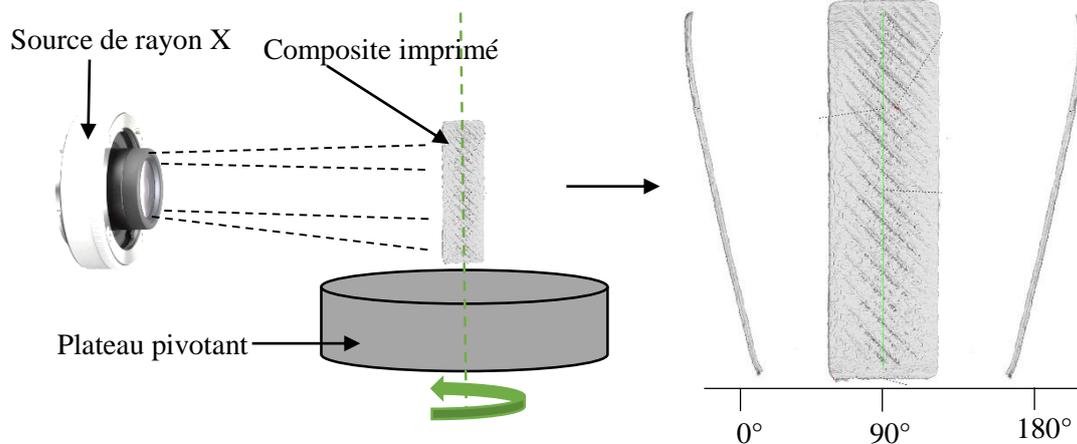


Figure III-20 : Acquisition des projections à différents angles du composite imprimé

Dans ce travail, la tomographie est utilisée pour observer la distribution ainsi que le niveau de porosité. Pour cette observation, un échantillon de dimension $10*10*3 \text{ mm}^3$ est imprimé. Il est censé être représentatif des composites imprimés, en effet, il est constitué par l'équivalent de 3 sections superposées. L'observation arbitraire de deux sections (imprimés par le procédé FGF avec la formulation F1, chargés à 50% en poudres volumiques) montre que le volume des pores est très faible ($2 \mu\text{m}^3$ maximales) et qu'ils sont distribués de manière homogènes, Figure III-21. Cela signifie que la fusion inter-couches est plutôt réussie. De plus l'algorithme a permis de quantifier le niveau maximum de volume de porosité à environ $7 \mu\text{m}^3$, ce qui est relativement faible. Au final, la tomographie réalisée sur tout le volume de l'échantillon observé donne une valeur de porosité totale indicative de $5,37 \pm 1 \%$, valeur qui correspond de près à la porosité mesurée avec le pycnomètre à hélium.

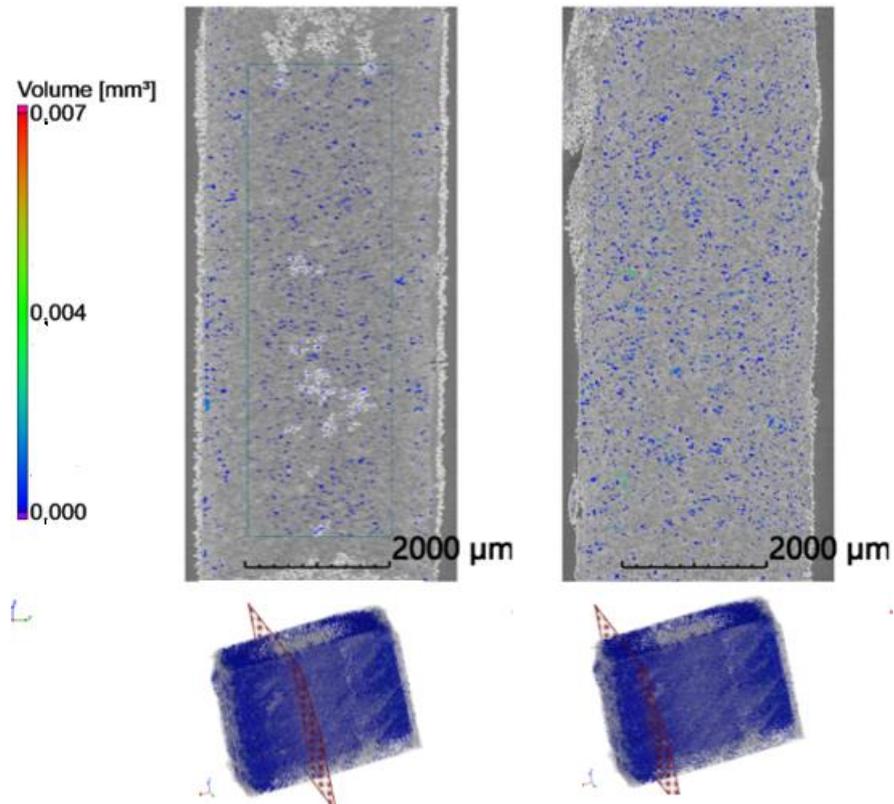


Figure III-21 : Tomographie de deux sections de l'échantillon imprimé

III.5.4.2.3 Conclusion partielle

Dans cette partie, les composants imprimés par le procédé innovant FGF chargés en poudres magnétocaloriques pour la formulation F1 ont été caractérisés du point de vue structural par différentes méthodes (MEB, tomographie, ...). Le procédé d'impression développé et utilisé avec les paramètres optimaux conduit à des composants, fortement chargés en poudres, homogènes reproductibles exempts de défauts et ayant une porosité faible (< 5%).

III.6 Post-traitement des composites imprimés

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la préparation des éprouvettes de qualité pour les caractérisations mécaniques et physiques en vue de la réalisation de tests magnétiques par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et d'essais mécaniques par essais de traction et de flexion à partir des composites imprimés. Pour cela, différents protocoles spécifiques vont être décrits dans les deux paragraphes ci-dessous.

III.6.1 Post-traitement des composites imprimés pour les mesures magnétiques

En magnétisme, l'aimantation est fonction du type et de la forme du matériau. La forme du matériau, elle-même est généralement associée à un champ dit champ démagnétisant. Le champ démagnétisant est dû à l'interaction des moments magnétiques des atomes éloignés. Ces interactions tendent à réduire la polarisation magnétique globale du matériau d'où l'expression du champ démagnétisant $H_d = -N_d M$. Ainsi, lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur à un matériau, le champ au sein du matériau est défini par la relation suivante :

$$H_{in} = H_{ex} - N_d M \quad (III-8)$$

où H_{in} , H_{ex} , N_d et M sont respectivement le champ intérieur au matériau, le champ extérieur appliqué, le coefficient démagnétisant et l'aimantation.

A partir de la relation (III-8), on montre que la présence de champ démagnétisant peut causer un décalage entre le champ appliqué et le champ mesuré. Le champ démagnétisant étant hétérogène, il influence dans une certaine mesure le champ interne [60]. Dans les matériaux de transition de premier ordre le champ démagnétisant est généralement faible [58]. Il est considérablement réduit lorsqu'on applique un champ extérieur fort. En effet, lorsque le champ est fort, on atteint plus vite l'aimantation à saturation et le champ démagnétisant devient une constante pendant que le champ extérieur ne cesse d'augmenter.

Dans nos travaux un champ faible est utilisé $< 2T$. Il est cependant possible de minimiser le champ démagnétisant pour des faibles champs magnétiques extérieurs, cela en jouant sur la forme des matériaux. Les formes elliptiques sont idéales à cause du fait que le champ démagnétisant y est quasiment uniforme. Les travaux de Cullity et Graham montrent que pour les formes cylindriques (ou rectangulaires) il est conseillé d'avoir un échantillon plus long que large (i.e longueur/largeur ≥ 5) afin de minimiser le champ démagnétisant [61].

Pour effectuer nos mesures magnétiques, une éprouvette rectangulaires de dimension $13*1*0,6$ mm³ a été retenue pour les mesures magnétiques qui respecte les dimensions de la forme de l'éprouvette d'essai spécifiquement mise au point pour réaliser les essais magnétiques dans le VSM à l'aide de nos matériaux composites à base de poudres magnétocaloriques, c'est-à-dire l'échantillon imprimé a été inséré dans la tige en silice, Figure III-22 a). Il a été prélevé dans le lot des composants précédemment imprimés avec les paramètres optimaux.

III.6.2 Post-traitement des composites imprimés pour les mesures mécaniques

Deux types de sollicitations mécaniques (tension et cisaillement) seront effectués pour caractériser nos composites imprimés. Elles seront réalisées avec l'analyseur DMA Bose. Une première mesure de flexion trois points (en situation non-homogène) sera pratiquée pour établir la relation entre la charge appliquée et la flèche afin d'estimer le module d'Young. Elle sera effectuée à plusieurs températures pour évaluer l'influence de la poudre magnétocalorique sur les propriétés mécaniques du composite. Le résultat de cette mesure de flexion permettra de dimensionner les essais en traction (en situation homogène) pour déterminer les limites d'élasticité et les limites à ruptures des composites imprimés, mais aussi pour identifier son comportement mécanique global.

Pour les mesures de flexion trois points, les éprouvettes de caractérisation sont réalisées à partir des composites imprimés avec les paramètres optimaux. Ils présentaient une surépaisseur par rapport aux dimensions attendues. Afin d'avoir les mêmes dimensions des parties utiles des éprouvettes de flexion, un lot de d'éprouvettes a été usiné par micro-fraisage ($3,5*40*8,5 \text{ mm}^3$), Figure III-22 b).

Les éprouvettes de traction sont tenues verticalement par des mors sur l'équipement de traction. Cependant, au cours des premiers tests de mesure, les composites imprimés chargés en poudres magnétocaloriques s'écrasaient sous la pression des mors ne permettant pas de mesurer le comportement mécanique. En effet, les éprouvettes sont trop souples pour résister à la charge des mors. Afin de résoudre ce problème, il a été décidé de développer et de mettre en place des renforts adaptés en aluminium pour consolider la tête de ces éprouvettes comme illustrée à la Figure III-22 c). Ces renforts protègent non seulement la tête de l'éprouvette mais ils répartissent la force appliquée dans sa partie utile centrale. L'éprouvette est fixée sur le renfort à l'aide d'une colle adaptée à cet effet. L'utilisation d'un extensomètre impliquait de modifier la géométrie de l'éprouvette pour cette mesure. Les dimensions sont données à la Figure III-22 c). Tout comme pour la première mesure mécanique, les éprouvettes sont usinées pour conserver la même section.

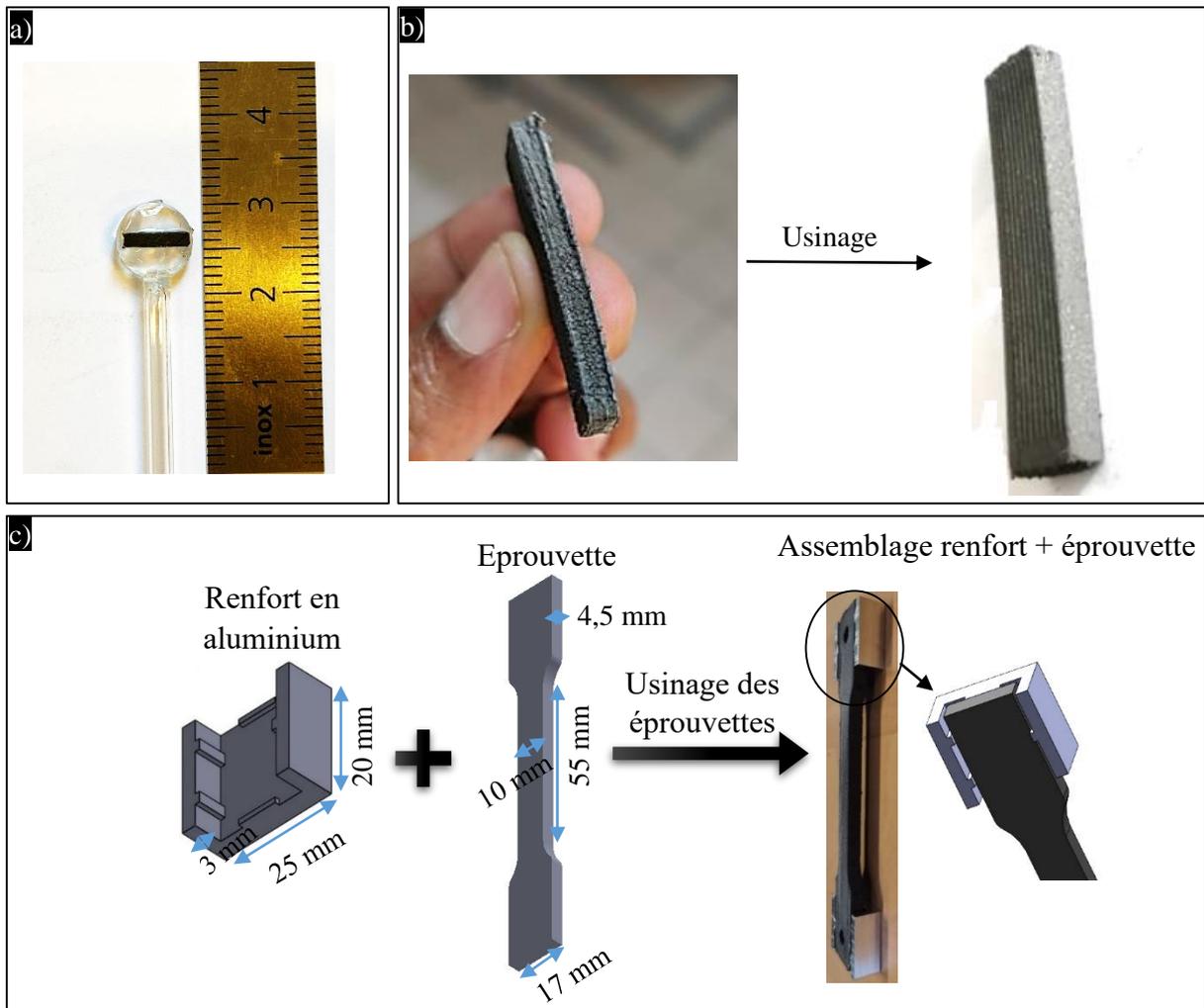


Figure III-22 : Post traitement des éprouvettes de : a) éprouvette imprimée mis dans le dispositif de mesure VSM ; b) éprouvette imprimée usinée pour essai de flexion 3 points ; c) éprouvette imprimée usinée équipée de ses renforts métalliques pour les essais de traction

III.7 Conclusion

Dans ces travaux la mise en forme des spécimens, chargés en poudres magnéto-caloriques par impression avec le procédé de dépôt fil fondu à base de granulés (FGF), dédiés à des futurs tests mécaniques et magnétiques, a été réalisée. Le déploiement d'une instrumentation spécifique a conduit aux paramètres technologiques optimaux permettant la réalisation de pièces ayant les propriétés mécaniques et magnéto-caloriques requises. Dans notre cas, les composants ont été réalisés par fabrication additive, sans outillage, à partir de granulés fortement chargés en poudres magnéto-caloriques avec un procédé très peu investigué au niveau de la littérature.

L'utilisation de ce procédé couplé à l'optimisation des paramètres procédés ont conduit à la réalisation de composants millimétriques, à partir de la formulation F1 précédemment étudiée, sans défauts et possédant un niveau faible de porosité.

Afin de mieux comprendre le procédé, l'instrumentation déployée avec la mise en place des caméras thermique et dynamique a permis la construction d'une base de données sur l'influence des paramètres de mise en forme et aussi d'investiguer le phénomène de gonflement en sortie de buse pour les 3 matériaux de l'étude (la matrice LDPE, le liant 1 et la formulation F1).

L'étude de l'effet du gonflement ces les trois matériaux a permis de choisir une buse de diamètre plus petite (0,8 mm) et une vitesse d'impression faible (10 mm/s) pour minimiser son effet. Une base de données conséquente a été construite avec l'incorporation de courbes 3D permettant de visualiser et de quantifier sur les trois matériaux étudiés l'effet de la vitesse d'impression, du diamètre de buse sur le taux de gonflement et la dissipation de chaleur pour les polymères et les polymères chargés en poudres magnéto-caloriques. En résumé, la valeur du gonflement augmente avec le diamètre de la buse et de la vitesse d'impression, il augmente lentement et fini par se stabiliser avec l'accroissement de la distance de l'extrudât. Le protocole déployé et instrumenté pour la mesure de gonflement fournit plus d'information sur l'extrudât.

La qualité structurale des composants a été contrôlée par tomographie à rayons X et des mesures sans contact (Alicona), ces contrôles montrent une très bonne reproductibilité dimensionnelle des composants imprimés, avec une bonne accroche des couches déposées constituées du liant polymérique et des poudres magnéto-caloriques, en utilisant les valeurs optimales de vitesse ($V=10$ mm/s) et de température (413 K).

La préparation des composants imprimés en éprouvettes de qualité pour les caractérisations mécaniques et physiques en vue de la réalisation de tests magnétiques par VSM et d'essais mécaniques par essais de traction et de flexion a été réalisée. Pour cela, différents protocoles de micro-usinage et collage ont été réalisés.

Les travaux de caractérisations des propriétés fonctionnelles réalisés au chapitre suivant ont pour objectif de valider les propriétés magnétiques et mécaniques adaptées à la réfrigération magnétique (une valeur de l'entropie supérieure à $5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ correspondante à la valeur du matériau de référence Gd et une valeur du module d'Young supérieure à 200 MPa) sont escomptées.

Chapitre IV. Caractérisation multi-physique des composites imprimés (base $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$) dédié à la réfrigération magnétique.

IV.1 Objectif du chapitre

De nos jours, le domaine de la magnétocalorie est très investigué et la plupart des recherches se concentrent sur la caractérisation des propriétés thermiques, magnétiques et mécaniques. Les mesures thermomagnétiques sont considérées comme des mesures indispensables pour la connaissance des transitions de phase et l'identification de l'ordre magnétique des matériaux magnétocaloriques. L'évaluation des effets magnétocaloriques a été largement investiguée avec l'émergence de méthodes, directe et indirecte, pour la détermination de leurs grandeurs caractéristiques et en particulier la variation d'entropie. Cette dernière caractérise la puissance de réfrigération des matériaux magnétocaloriques. Plus sa valeur est élevée et plus la puissance de réfrigération est importante. La caractérisation de cette grandeur au moyen d'une méthode directe nécessite de développer un appareillage spécifique, ce qui fait qu'à ce jour, la méthode indirecte (basé sur les lois de comportement magnétocaloriques) est la plus utilisée.

Dans la première partie de ce chapitre, les propriétés physiques des matériaux seront investiguées en termes d'aimantation, d'hystérésis thermique et magnétique à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Deux caractérisations magnétiques seront réalisées afin d'étudier l'évolution en fonction de la température de l'aimantation à champ magnétique constant et de la courbe d'aimantation à température constante. Les propriétés magnétiques dépendant du changement de phase, l'enthalpie de formation et la température de transition de phase seront aussi évaluées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Pour compléter la caractérisation des composites imprimés, la variation d'entropie basée sur une mesure indirecte sera utilisée pour évaluer celle de la poudre et du composite imprimé.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés mécaniques du composite imprimé à base de poudres magnétocaloriques. Des essais de caractérisation de type de flexions trois points et de traction seront effectués pour estimer la valeur du module de rigidité, ainsi que l'endommagement et la rupture. L'étude de l'influence de la fraction volumique de poudres dans le composite, de la température sur les propriétés mécaniques seront investiguées. Cette démarche doit permettre d'identifier le comportement mécanique globale du composite imprimé.

L'ensemble de ces caractérisations constituera une base de données pour les composites imprimés à base de poudre du type $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$. Ces données pourront être utilisées pour l'étude et le développement de futurs régénérateurs magnétocaloriques.

IV.2 Introduction

Le Gd est l'un des seuls matériaux pur employés en magnétocalorie possédant une température de Curie proche de la température ambiante. Afin d'améliorer ces effets magnétocaloriques, V. Tanjore et al., ajoute une petite quantité de bore (B) au Gd [210]. L'alliage présente une transition de phase du second ordre possédant une variation d'entropie magnétique de $5,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ obtenu sous un champ magnétique de 0 à 2 T. Une hystérésis magnétique négligeable a été observée dans ces alliages à base de Gd. Leurs propriétés magnétocaloriques sont intéressantes, mais leur utilisation est freinée, d'une part, par le coût très important du Gd et, d'autre part, par des effets magnétocaloriques géants (supérieur à $10 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) observé dans d'autres composés intermétalliques comme ceux à base de lanthane, fer et silicium, i.e. l'alliage $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ [43].

L'hydrogénation de composés intermétalliques a été étudiée par H.N. Bez et al. [211]. Ces travaux ont été appliqués à la nuance de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ afin d'ajuster sa température de transition de phase et de contribuer à l'amélioration de ces effets magnétocaloriques. Une augmentation de la largeur de la température adiabatique de 18 à 40 K selon le procédé d'hydrogénation est obtenue. Cependant, une déshydrogénation de l'alliage conduit à une baisse considérablement de son pic de température adiabatique de 2,64 à 1,57 K. D'autres travaux portant sur l'amélioration des effets magnétocaloriques des nuances de $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ ont été menés en utilisant le procédé de mise en forme par fusion laser sur un mélange de poudres de Fe et plusieurs composés de La_ySi_z . Le maximum de la variation de l'entropie magnétique pour l'échantillon avec $x = 0,91$ après recuit est de $-22 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour une variation du champ magnétique de 0 à 1 T, Figure IV-1 [212].

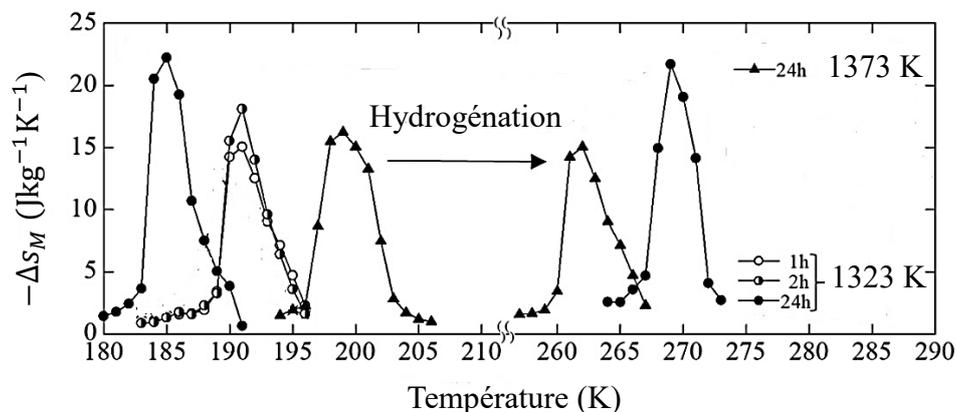


Figure IV-1 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique des nuances de poudres $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ sous une variation de champ magnétique de 0 à 1 T en fonction de la température de recuit à 1323 ou à 1723 K.

Pour répondre à la problématique de toxicité, du recyclage, du poids, de la corrosion et du coût des alliages magnéto-caloriques pour l'application de la réfrigération magnétique, J. Lanzarini a mené des travaux de recherche sur la mise en forme de composite magnéto-calorique à base de poudre de nuance $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$ et de liant polymérique conduisant à la réalisation de lames minces structurés par le procédé d'extrusion. Ils montrent qu'il est possible de conserver les propriétés de la poudre (e.g. sa température de transformation aussi nommée température de Curie dans ce travail et ses propriétés magnéto-caloriques). Les matériaux élaborés possèdent une fraction volumique de poudres de 51% [4]. Concernant les propriétés mécaniques, un module d'Young de 190 MPa a été mesuré à la température ambiante par des essais de traction sur une éprouvette composite injectée [87].

Ce chapitre est dédié à la détermination des propriétés physiques de nos matériaux imprimés à base du composite magnéto-calorique F1 issus des travaux du chapitre II et mis en forme par le procédé d'impression 3D décrit au chapitre III.

Les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques seront évaluées (dans la gamme de température allant de 230 à 340 K pour un champ magnétique appliqué compris entre 0 et 1 T) afin d'identifier l'ordre de la transition de phase magnétique, l'hystérésis thermique et magnétique, ainsi que l'entropie magnétique du composite imprimé. Un rappel concernant les principales caractéristiques magnétiques et magnéto-caloriques sera abordé. La description du protocole opératoire utilisé avec le magnétomètre à échantillon vibrant ou VSM (i.e. l'acronyme de la traduction anglaise : Vibrating Sample Magnetometer) et avec la DSC afin de réaliser l'ensemble de ces caractérisations magnétiques comparatives depuis les poudres employées jusqu'aux matériaux imprimés sera aussi décrite.

IV.3 Caractérisation magnétique et magnéto-calorique

Les matériaux magnéto-caloriques font l'objet de variations d'aimantation ΔM , d'hystérésis thermique ΔT_{hys} , de température de transition ΔT_{tr} et d'entropie Δs lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Afin d'évaluer les variations de ces grandeurs, il est nécessaire d'effectuer des mesures magnétiques et de quantifier l'effet magnéto-calorique des composants imprimés.

En général, dans un alliage magnétique avec une transition du premier ordre, la phase stable à haute température et celle stable à basse température peuvent coexister dans un petit domaine autour de la température de transition. La phase la plus magnétique correspond à une phase

ferromagnétique et la phase la moins magnétique à une phase paramagnétique ou antiferromagnétique. Chacune d'elles présentent une température de début et de fin de transition ou de transformation. L'hystérésis thermique est alors définie par [213] :

$$\Delta T_{hys} = \frac{P_s + P_f - (F_s + F_f)}{2} \quad (IV-1)$$

où F_s, F_f, P_s et P_f sont la température de début de transformation de la phase ferromagnétique, sa température de fin de transformation, la température de début de transformation de la phase paramagnétique et sa température de fin de transformation.

La relation obtenue à partir de mesure DSC présenté dans les travaux de W. Ito et al. [33] sera utilisée par la suite et s'exprime par :

$$\Delta S = \frac{-\mu_0 \Delta M \Delta H_{field}}{\Delta T_{tr0}} \quad (IV-2)$$

où $\Delta M, \mu_0, \Delta H_{field}$ et $\Delta T_{tr0} = (P_s + F_f)/2$ sont respectivement la variation de l'aimantation entre la phase ferromagnétique et la phase paramagnétique, la perméabilité magnétique, la variation de champ magnétique entre la phase ferromagnétique et celle paramagnétique, la variation de la température de transformation de phase induite par ΔH_{field} .

IV.3.1 Principe de mesure du VSM

Le principe est décrit par V. I. Nizhankovskii [214] et consiste à placer un échantillon dans un champ magnétique externe constant et uniforme à une température donnée. La vibration de l'échantillon magnétisé génère une variation de flux magnétique dépendant de l'aimantation. L'expression du flux magnétique suivant un axe z pour un échantillon de moment magnétique M_z est donné par :

$$\phi_z = \frac{\mu_0 N m_z}{2s} V(z, r_0) \quad (IV-3)$$

où s est la section de la bobine de nombre de spire N , r_0 est le rayon de déplacement du moment magnétique relatif par rapport à z du système. $V(z, R_0)$ est une fonction non linéaire de la position $z(t)$ de l'échantillon.

Le flux ϕ_z est détecté sous forme de tension induite dans les bobines magnétiques placées près de l'échantillon vibrant. Le flux détecté, proportionnel au moment magnétique, est mesuré en utilisant une technique de détection synchrone à une fréquence de vibration fixé à 75 Hz dans notre cas. La variation de flux magnétique induit une tension U (dans les bobines) d'intensité donnée par la relation (IV-4). La tension à la sortie du détecteur synchrone est enregistrée pour ensuite déterminer la valeur de l'aimantation du matériau étudié. Le principe est largement décrit dans les travaux de L. P. Carignan [215].

$$U = \frac{d\phi_z}{dt} \quad (\text{IV-4})$$

où U , ϕ_z , d/dt correspondent respectivement à la tension, au flux magnétique et à la dérivée temporelle.

IV.3.2 Description du protocole de mesure employé sur le VSM

Dans ce paragraphe, deux caractérisations magnétiques sont effectuées afin d'étudier l'évolution de l'aimantation en fonction de la température à champ magnétique constant et de la courbe d'aimantation à température constante. Les courbes magnétiques en fonction de la température $M(T)$ et en fonction du champ magnétique $M(B)$ seront mesurées pour la poudre seule et pour le composant imprimé, puis, seront comparées. L'objectif comparatif de ces essais est de quantifier les températures de transition magnétiques T_{tr} , l'hystérésis thermique ΔT_{hys} , l'ordre magnétique de transition et l'entropie Δs . L'ensemble de ces mesures seront réalisées à l'aide d'un VSM (Modèle : EasyVSM de la marque : MicroSense). Il est constitué d'une armoire de contrôle (courant I , fréquence F et température T), d'une tête VSM sur circuit magnétique et d'un réservoir d'azote liquide dédié à la gestion de la température de l'échantillon, Figure IV-2.

Le centrage de l'échantillon à caractériser dans le VSM se fait à une température fixée à 253 K, c'est -à-dire bien inférieure à sa température de transition magnétique de 293 K, afin que la variation de son aimantation reste faible sous l'effet de sa légère fluctuation de température. Avant chaque caractérisation magnétique, l'échantillon est réinitialisé "magnétiquement" (i.e. l'histoire magnétique vue par l'échantillon est ainsi effacée) en l'amenant dans sa phase paramagnétique pour laquelle le matériau possède une aimantation presque nulle. Dans le cas de nos échantillons, cette température de réinitialisation est de 323 K.

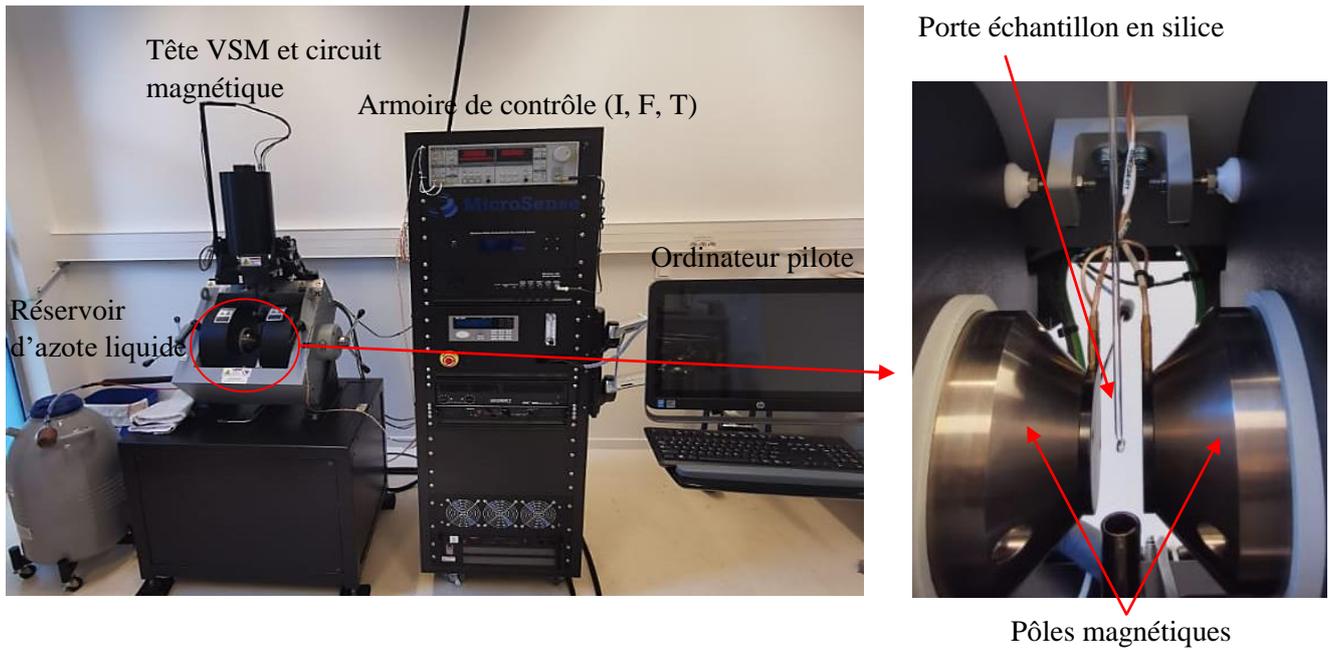


Figure IV-2 : Description du VSM employé dans nos essais de caractérisation

Le maximal du champ magnétique applicable est de 2T. Sa gamme de température varie de - 170 °C à 650 °C. En mode champ statique, l'échantillon est placé dans un creuset en silice puis maintenu sur une tige en silice (cf. Figure IV-3).



Figure IV-3 : Poudres introduites dans le creuset en silice pour la caractérisation magnétique.

Afin d'obtenir la courbe de dépendance de l'aimantation avec la température $M(T)$, le cycle adopté en température lors des mesures en montée et en descente est représenté à la Figure IV-4 a). Entre 225 K à 300 K, correspondant à la zone de présence de la transition magnétique, la vitesse est réduite à 2K/min afin de mieux identifier cette température de transition de phase magnétique. Différentes valeurs du champ magnétique ($7 \cdot 10^{-3}$, 0,4 et 1 T) seront imposées sur la poudre ainsi que sur l'éprouvette imprimée.

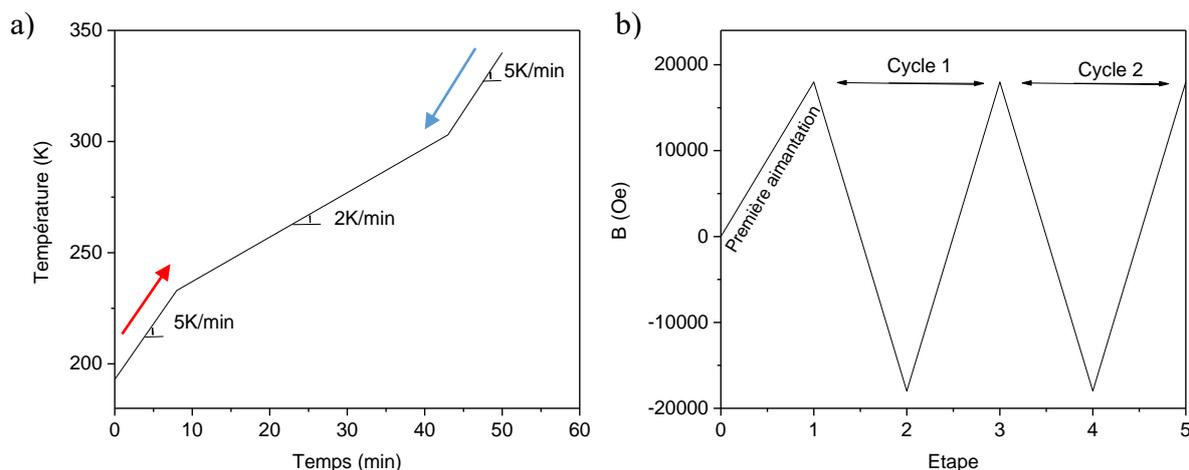


Figure IV-4 : a) Cycle monotone imposé pour la mesure de la courbe $M(T)$; b) Cycle alterné imposé pour la mesure de la courbe $M(B)$.

La dépendance de l'aimantation avec le champ magnétique $M(B)$ est effectuée sur une gamme de champ allant de -18k à 18kOe (où Oe correspond à l'unité du champ magnétique en \AA ersteds) avec une vitesse de 200 Oe/min. Les cycles de mesure comprennent 5 étapes et sont décrits à la Figure IV-4 b) incluant une première montée en champ magnétique suivie par deux cycles alternés. Elles sont réalisées à température constante entre 0 et 10 K avec un pas de 2 K. La mesure de $M(B)$ servira à déterminer l'évolution du champs critique de saturation d'aimantation et l'hystérésis magnétique. Ces deux types de mesures $M(T)$ et $M(B)$ sont réalisés pour quantifier l'impact des procédés de mélangeage et d'impression sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques finales comparativement à la poudre initiale.

IV.3.3 Résultats de mesure d'aimantation $M(T)$ et $M(B)$

IV.3.3.1 Mesure d'aimantation isochamp $M(T)$

Les résultats de caractérisation magnétique, effectuée au VSM, comprenant l'ensemble des courbes d'aimantation de la poudre et de l'échantillon imprimé, désigné S1, en fonction des champs imposés sont représentés à la Figure IV-5. Les températures caractéristiques F_s , F_f , P_s et P_f obtenues, précédemment définies au paragraphe (IV.3), ont été aussi quantifiées.

Pour les 3 valeurs du champ magnétique imposées, la courbe d'aimantation liée au composant imprimé est toujours inférieure à celle de la poudre. Cela est dû à l'effet de dilution des propriétés magnétiques de la poudre dans le liant polymérique. E. M. Palmero et al. [216] observent aussi une dégradation de leurs propriétés magnétiques d'une nuance de poudre MnAlC dans une matrice polymérique à base d'ABS après les étapes de mise en forme du composite par mélangeage et impression.

Les deux études comparatives menées sur la poudre et le composite imprimée indiquent la présence d'une hystérésis de l'aimantation avec la température, Figure IV-5. En effet, les courbes d'aimantation pendant la montée et la descente en température, montrent un léger écart autour d'une température critique dite température de transition de phase magnétique T_{tr} . Pour chacune des courbes concernées la valeur de la T_{tr} correspond au minimum de la dérivée de l'aimantation avec la température (dM/dT).

Les autres températures caractéristiques (F_s , F_f , P_s et P_f) conduisent à la détermination de l'hystérésis thermique et sont aussi utilisés pour déduire l'ordre de la transition magnétique du matériau. Dans notre cas, l'allure des courbes obtenues montre une évolution brusque de l'aimantation autour de la température de transition qui évolue très rapidement avec l'augmentation de la température. Cette allure est typique d'un comportement magnétique possédant une transition du premier ordre [9,217] obtenue aussi bien sur la poudre que sur le matériau composite imprimé. Au voisinage de cette température, les variations d'aimantation sont très importantes et se traduisent par de fortes évolutions de l'entropie magnétique. L'allure typique correspondant au changement brutale de l'aimantation observée sur les courbes est liée à l'apparition d'une transition métamagnétique entre la phase paramagnétique et ferromagnétique qui conduit au grande valeur de l'effet magnétocalorique [218].

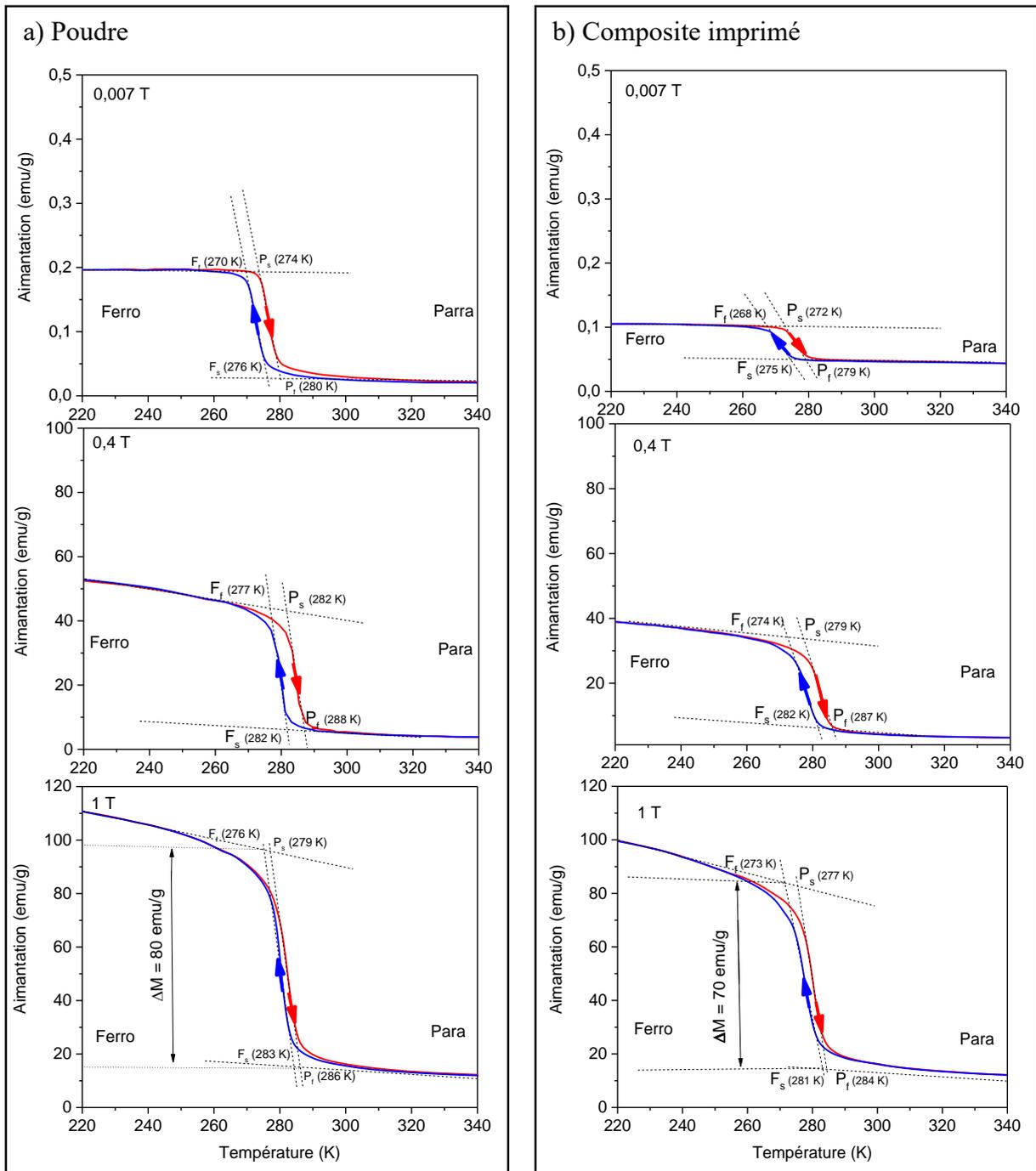


Figure IV-5 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température (i.e. à 220 K, 340K, et aux champs magnétiques de $7 \cdot 10^{-3}$, 0,4 et 1T) : a) Ensemble des courbes de magnétisation de la poudre ; b) Ensemble des courbes de magnétisation du composant imprimé S1.

IV.3.3.2 Conclusion partielle

Les courbes d'aimantation en fonction de la température à différents niveaux de champs confirment que l'aimantation du composite dépend de sa fraction massique de poudre. En effet,

l'aimantation de la poudre à un champ donné est supérieure à celle du composite imprimé. Le procédé de mise en forme par impression ne modifie pas l'ordre magnétique de la poudre dans le liant, c'est-à-dire la poudre et le composite imprimé possède tous les deux un comportement magnétique du premier ordre.

IV.3.3.3 Hystérésis thermique et magnétique

Dans ces alliages avec une transformation de phase (du premier ordre) à l'état solide, l'hystérésis observée lors d'une montée puis une redescente en température et/ou en champ magnétique est principalement la manifestation de l'irréversibilité de la transition de phase entre l'Austénite paramagnétique qui est la phase stable à haute température et la Martensite ferromagnétique qui est la phase stable à basse température comme indiqué dans les travaux de K. P. Skokov et al. [43]. Cette hystérésis correspond à l'énergie prise à la source qui est ensuite dissipée dans le matériau principalement sous la forme de chaleur. Une grande hystérésis est néfaste pour la réfrigération magnétique, il est donc recommandé dans la mesure du possible de la minimiser.

Dans le cas de notre matériau d'étude $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}$, les valeurs de l'hystérésis thermique et magnétique sont généralement faibles. Les résultats des travaux de J. Lyubina et al. [59] utilisant la même nuance indique des valeurs d'hystérésis thermique est d'environ 2 K.

IV.3.3.3.1 Détermination d'hystérésis thermique

Il existe généralement, deux manières de calculer l'hystérésis thermique :

- La première méthode, notée méthode 1, consiste à identifier les températures caractéristiques de la transition de phase ferromagnétiques et paramagnétique. Pour cela, l'intersection de la ligne de base et de la ligne tangente aux courbes d'aimantation est utilisée. Ainsi, à la descente de la température (formation de la phase paramagnétique), les valeurs P_s et P_f sont obtenus. Lors de la montée en température (formation de la phase ferromagnétique) les deux autres valeurs F_s et F_f sont déterminées, comme présenté à la Figure IV-5.

La largeur de l'hystérésis thermique ΔT_{hys} est déterminée à partir de l'équation (IV-1). L'ensemble des valeurs obtenues pour la poudre et le composant imprimé en fonction de l'aimantation imposée est t récapitulé au Tableau IV-1.

Pour les deux composants, l'augmentation des valeurs du champ magnétique tend à déplacer les températures caractéristiques (F_s , F_f , P_s et P_f) vers les hautes températures. En effet, l'augmentation du champ magnétique tend à stabiliser la phase la plus magnétique (i.e. la phase ferromagnétique possédant ainsi un domaine beaucoup plus important que celui de la phase paramagnétique). Le déplacement de ces températures vers les hautes température signifie que l'effet magnéto-calorique est conventionnelle (c'est-à-dire que l'échantillon se réchauffe quand on applique un champ magnétique) [219].

- La deuxième méthode désignée la méthode différentielle qui est appelée méthode 2 dans cette étude. L'hystérésis est définie par la différence entre la montée et la descente en température des valeurs de la température de transition T_{tr} qui correspond au point d'inflexion des courbes d'évolution de l'aimantation en fonction de la température présentées en Figure IV-5, c'est-à-dire :

$$\Delta T_{hys} = T_{tr(chaud)} - T_{tr(froid)} \quad (IV-5)$$

Le point d'inflexion de la courbe d'évolution de l'aimantation en fonction de la température est obtenu en dérivant l'aimantation par rapport à la température et en cherchant son minimum. Les deux courbes de variation (dM/dT) correspondant à la poudre et au composant imprimé sont représentées à la Figure IV-6 pour un champ magnétique appliqué de $7 \cdot 10^{-3}$ T. La courbe en bleu correspond au refroidissement et la température correspondant au sommet du pic est la température de transition de phase $T_{tr(froid)}$ caractérisant le passage du comportement paramagnétique vers celui ferromagnétique. La courbe rouge a quant à elle un pic à la température de transition $T_{tr(chaud)}$ qui caractérise le changement de comportement en sens inverse.

L'ensemble des valeurs de ΔT_{hys} identifiées par cette seconde méthode est récapitulé au Tableau IV-1 pour chacun des champs magnétiques appliqués. Il est à remarquer que ces valeurs de ΔT_{hys} sont presque les mêmes (~ 4 K) pour chacun des deux composants et sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature (voir, par exemple, [220]).

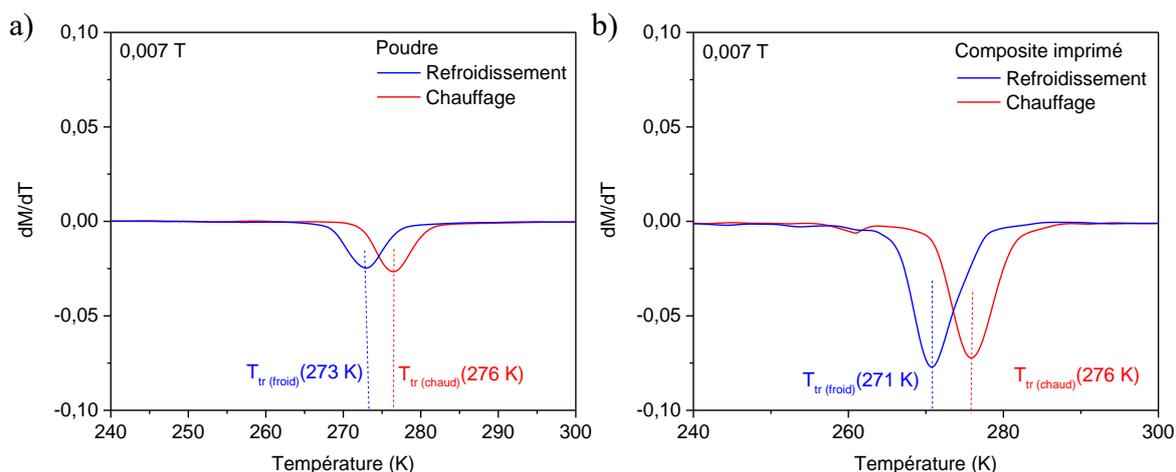


Figure IV-6 : Dérivée de l'aimantation par rapport à la température en fonction de la température sous champ magnétique de $7 \cdot 10^{-3}$ T afin de déterminer la température de transition T_{tr} de : a) poudre ; b) composant imprimé S1.

Tableau IV-1 : Tableau comparatif des valeurs identifiées de ΔT_{hys} à différents niveaux de champs magnétiques appliqués avec les méthodes 1 et 2

Champ magnétique (T)	Poudre (ΔT_{hys}) K \pm 1		Composite imprimé (ΔT_{hys}) K \pm 1	
	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 1	Méthode 2
$7 \cdot 10^{-3}$	4	3	4	5
0,4	5	4	5	2
1	3	3	3	3

La comparaison des deux méthodes utilisées montre que la méthode 1 est plus difficile à mettre en œuvre car elle est beaucoup moins objective, c'est-à-dire, qu'elle dépend de l'opérateur pour la détermination des valeurs des pentes afin d'identifier les valeurs des quatre températures caractéristiques. En revanche, la méthode 2 qui est basée sur une dérivée et la recherche d'un extrémum conduit à un résultat plus objectif mais permet d'estimer seulement deux températures T_{tr} (froid et chaud) au lieu des 4 valeurs (i.e. F_s , F_f , P_s et P_f) obtenues par la méthode 1.

IV.3.3.3.2 Conclusion partielle

Les valeurs d'hystérésis thermique ΔT_{hys} identifiées par chacune des deux méthodes conduisent à des valeurs relativement faibles d'environ 4 K pour la poudre et le composant imprimé (cf. Tableau IV-1). L'allure typique des courbes d'aimantation avec une chute brutale observée pour la poudre et du composant imprimé S1 au voisinage de la température de transition T_{tr} (cf. Figure IV-5) indique une transition magnétique du premier ordre (voir, par exemple, [220]). Ces résultats confirment une fois de plus que l'ordre magnétique de la poudre n'a pas été modifié par le procédé de mise en forme lors de l'élaboration du composite ou de sa mise en forme par impression 3D.

IV.3.3.3.3 Détermination d'hystérésis magnétique

Les mesures isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique sont représentées à la Figure IV-7 a et b) pour les deux cas étudiés correspondant à la poudre et au composant imprimé. L'exploitation de ces courbes conduit à l'estimation de l'hystérésis magnétique correspondant à l'écart entre les courbes d'aimantation ascendantes et descendantes à induction nulle. Pour chaque température, la courbe de première aimantation, le premier cycle et le second cycle d'aimantation se superposent dans les deux cas.

L'augmentation de la température imposée tend à diminuer l'aimantation des deux cas étudiés. En effet, l'augmentation de la température favorise un désordre des spins magnétiques favorisant la formation de la phase paramagnétique.

A une température donnée, la valeur de saturation de l'aimantation du composant imprimé diminue légèrement par rapport à celle de la poudre, probablement en raison de l'effet de dilution des propriétés magnétiques causé par le liant polymérique dans le composite. Comme dans les travaux de X. Chen, l'hystérésis magnétique est beaucoup plus prononcée lorsqu'on s'approche de la température de transition de phase magnétique T_{tr} [220].

La dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique (dM/dB) est effectuée à 283 K correspondant à la température d'hystérésis magnétique la plus visible sur les courbes d'aimantation isotherme de la poudre et du composite imprimé. Sur la Figure IV-7 c et d) les isothermes d'aimantation et de désaimantation de la poudre et du composant imprimé montrent

un comportement quasi-réversible superposable sur toute la gamme de champ magnétique, ce qui suppose une hystérésis magnétique négligeable.

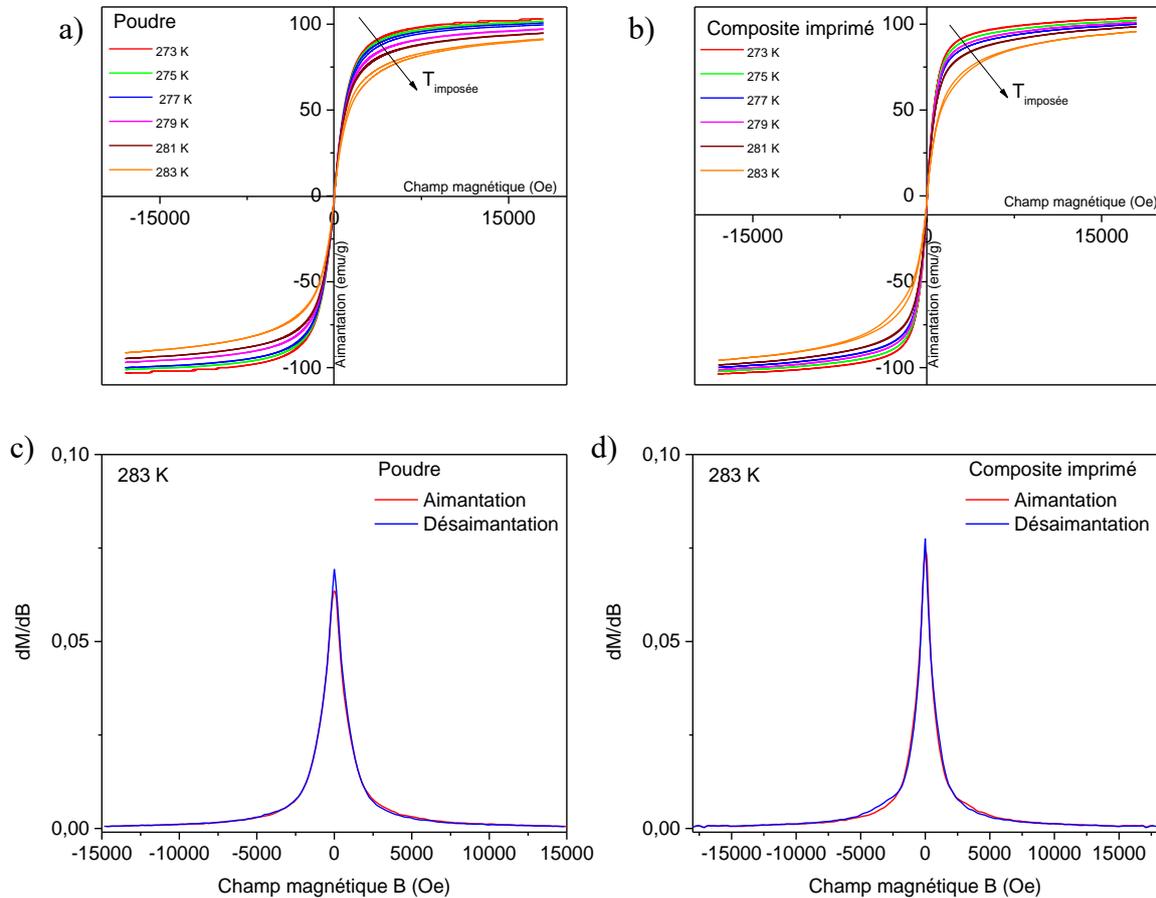


Figure IV-7 : Ensemble des courbes d'aimantation isotherme de 273 K à 283 K pour a) la poudre; b) le composite imprimé S1 ; Estimation de l'hystérésis magnétique par la dérivée (dM/dB) à 283 K pour c) la poudre; d) le composite imprimé S1

IV.3.3.3.4 Conclusion partielle

Les mesures d'aimantation présentent une faible valeur d'hystérésis magnétique, i.e. du champ coercitif, ce qui est recommandée pour les applications à champ alternatif comme la magnéto-calorie [221]. Les courbes $M(B)$ et (dM/dB) obtenues en fonction du champ magnétique sur la poudre et le composant imprimé possèdent les mêmes allures et présentent une faible hystérésis magnétique avec un ordre de transition du premier ordre. Cela montre que l'ordre magnétique de la poudre n'a pas été modifié par le procédé d'impression.

IV.3.4 Résultats de mesure magnétocalorique

Le protocole utilisé pour quantifier la variation de l'entropie Δs est basé sur l'exploitation des résultats des courbes d'aimantation $M(T)$. Les mesures d'aimantation ont été réalisées sous un champ magnétique variant de $7 \cdot 10^{-3}$ T à 1 T et sont présentées à la Figure IV-5. Ces mesures mettent en évidence les températures caractéristiques de transition de phase et des valeurs d'aimantation nécessaires pour déterminer par une méthode indirecte la variation de l'entropie en utilisant la relation (IV-2).

Les températures de transition, ainsi que la variation d'aimantation ΔM nécessaire pour déterminer la variation de l'entropie Δs pour deux valeurs du champ magnétique appliqués (i.e. $7 \cdot 10^{-3}$ T et 1 T) sont récapitulées au Tableau IV-2. Elles conduisent à la détermination des valeurs de l'entropie Δs qui sont aussi données au Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Évaluation des propriétés magnétocaloriques de la poudre et du composite imprimé S1 pour un champ magnétique appliqué de $7 \cdot 10^{-3}$ T et de 1T

		H = $7 \cdot 10^{-3}$ T	H = 1T	$\Delta M(\text{emu/g}) \pm 1$	$\Delta s (\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}) \pm 1$ entre 0,007-1 T
Poudre	$F_f(\text{K})$	270	276	80	14,4
	$P_s(\text{K})$	274	279		
	$T_{tr0}(\text{K})$	272	277,5		
Composite imprimé S1	$F_f(\text{K})$	268	274	70	12,6
	$P_s(\text{K})$	272	277		
	$T_{tr0}(\text{K})$	270	275,5		

La valeur absolue de Δs obtenue pour la poudre et le composant imprimé, sous un champ magnétique de $7 \cdot 10^{-3}$ T et 1 T, est de $14,4 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $12,6 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. La valeur de Δs de la poudre est supérieure à celle donnée par le fournisseur (i.e. de 11 J/kg.K pour une variation de champ de 0 à 1 T). Elle reste du même ordre de grandeur que celle proposée dans la littérature pour l'alliage $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}\text{H}$ avec une variation de champ de 0 à 1T [219]. Cette différence de valeur peut être due au mode d'exploitation des courbes d'aimantation.

La valeur de variation d'entropie Δs du composant imprimé se rapproche du composite magnétocalorique mise en forme par le procédé d'extrusion du fournisseur de poudre (i.e. la Société Erasteel).

Cette variation d'entropie du composite imprimé représente environ 88 % de la valeur de celle de la poudre, ce qui correspond à 50 %.vol de poudres dans le liant (i.e. une fraction massique

d'environ 89 %). Bien que les valeurs de Δs de la poudre soit élevées par rapport à la littérature, le rapport de masse est respecté par rapport au composant imprimé. En effet, les mesures d'aimantation pour la détermination de la variation de l'entropie dépendent de la précision de la mesure du champ magnétique, de la température et de l'aimantation. Selon les travaux de V.K. Pecharsky sur l'étude de variation de l'entropie du Gd et des alliages ErAl_2 , les valeurs de Δs sont estimées à plus de 20% au-dessus de la température de transition magnétique des matériaux [222]. Les travaux de L. Caron et al. sur des alliages de transition de premier ordre, présente une dépendance totale de la variation de l'entropie avec la précision des mesures de transition. Il montre que les erreurs de mesure sur la variation d'entropie ne proviennent pas de la relation de Maxwell mais plutôt de l'imprécision sur la valeur des températures caractéristiques de transition de phase [32]. Ainsi, l'utilisation de la méthode indirecte de détermination de la variation d'entropie conduit à des valeurs sous-estimées ou surestimées.

A titre de comparaison, une mesure complémentaire basée sur les propriétés de calorimétrie différentielle des matériaux sera effectuée. Cette approche estime les propriétés thermiques (i.e. l'enthalpie de formation et les températures de transition de phase) et ainsi que la valeur de la variation d'entropie. Afin de vérifier l'évolution de T_{tr} pendant le procédé de mise en forme du procédé d'impression, une mesure T_{tr} à chaque étape du procédé est effectuée. Les T_{tr} de la poudre, du composite F1 élaboré et du composant imprimé sont déterminées par DSC.

Les mesures DSC ont été réalisées avec une vitesse de chauffe de $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (cette vitesse a permis de retrouver la valeur de T_{tr} indiquée par le fournisseur) entre 253 et 303 K pour tous les composés. Les travaux de K. Ullakko et al. ont montré qu'il est possible d'évaluer Δs à travers l'expression suivante [33] :

$$\Delta s = \frac{\Delta H_{enthalpie}}{T_{tr}} \quad (\text{IV-6})$$

où $\Delta H_{enthalpie}$ représente la valeur de l'enthalpie de formation des matériaux.

Le cycle de mesure imposé pour la DSC est présenté à la Figure IV-8 a) où un palier à 253 K permet d'initialiser le matériau avant la mesure. La dépendance du flux de chaleur avec la température, mesurée à une vitesse de chauffage constante de 3 K/min, est présentée aux Figure IV-8 b), c) et d) pour les trois composants (poudre, composite F1 et composite imprimé).

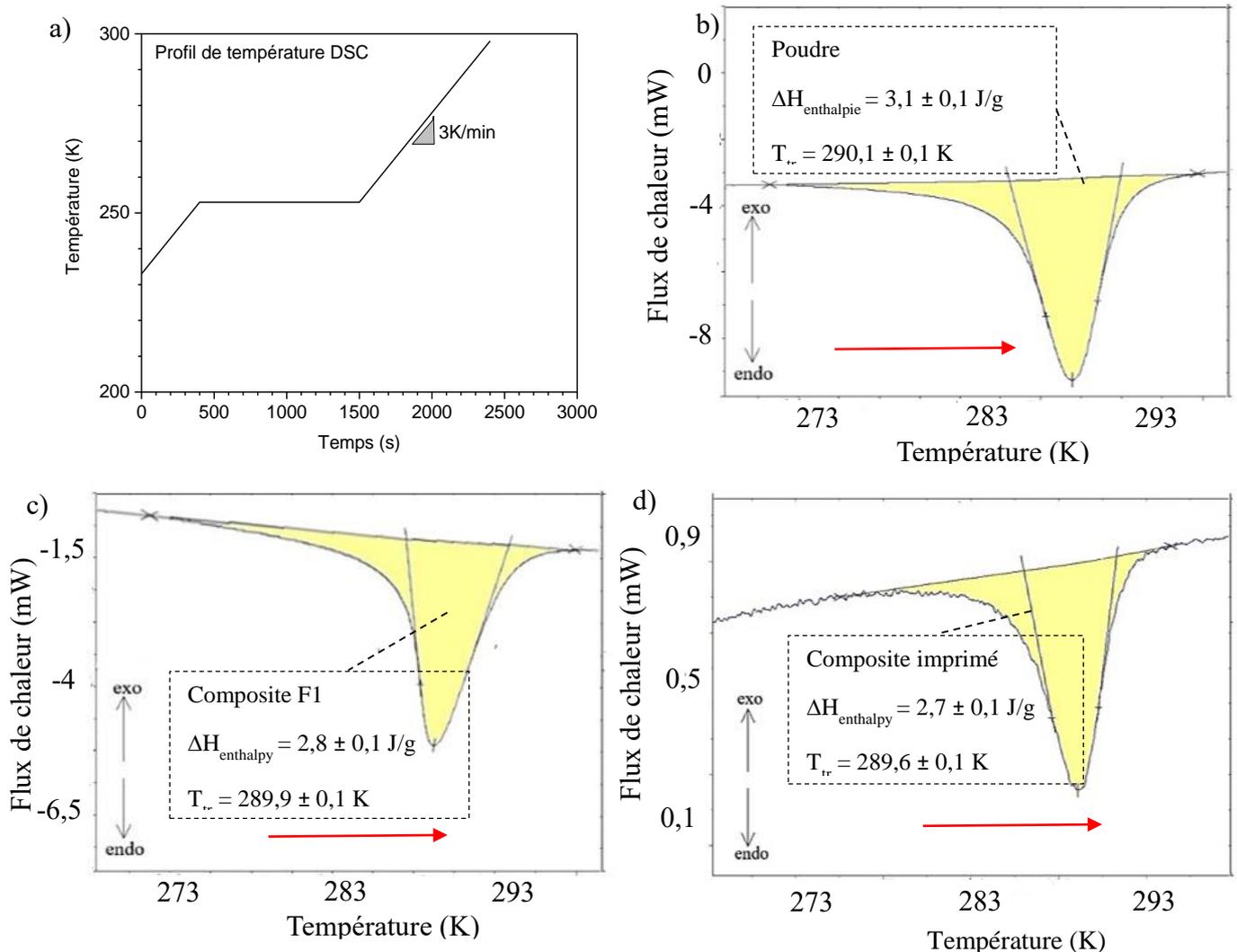


Figure IV-8 : Cycle de mesure DSC, i.e. la température imposée en fonction du temps a) ; Résultat de mesures DSC, i.e. le flux de chaleur en fonction de la température imposée de b) poudre 1 ; c) composite F1 et d) composite imprimé.

La courbe de la poudre présente un étalement de la transformation magnétique qui débute vers 273 K et se termine vers 293 K, avec un pic de transition située à environ 290 K. La tendance de la courbe est la même pour le composite F1 et le composant imprimé. Par conséquent, l'étalement de la transformation magnétique n'est pas influencé par la présence du liant ainsi que par le procédé de mise en forme par impression.

L'enthalpie de transformation est fonction du flux thermique échangée avec la matière. Ce flux est également fonction de la quantité de matière et il augmente avec la quantité de matière. Ceci explique une valeur plus faible de $\Delta H_{enthalpie}$ pour le composite F1 que pour le composant

imprimé, qui contiennent moins de poudre : 90 % en masse pour le composite F1 et 87 % en masse pour le composant imprimé contre 89 % en masse attendu.

La valeur des variations d'entropie obtenues de la poudre au composant imprimé sont reportés au Tableau IV-3. La valeur obtenue pour la poudre est en accord avec celle de la littérature [156, 162]. Les faibles valeurs de variation d'entropie du composite et du composant imprimé s'expliquent par le fait que le composant imprimé contient 50 % en volume (≈ 89 % en masse) de poudre. Cela signifie que l'effet magnétocalorique dépend de la quantité de poudre contenue dans le composite lors du procédé de mise en forme. L'entropie du composant imprimé représente environ 87 % de la valeur de la poudre 1 et de ce fait le procédé mise en place de l'extrusion et d'impression conduit à un matériau prometteur pour la réfrigération magnétique.

Tableau IV-3 : Évaluation des propriétés magnétocaloriques de la poudre, du composite F1 et du composite imprimé par DSC

Matériaux	$\Delta H_{enthalpie}$ (Jkg ⁻¹) ± 100	Δs (Jkg ⁻¹ K ⁻¹) $\pm 0,1$
Poudre	3100	10,7
Composite F1	2800	9,6
Composite imprimé S1	2700	9,3

IV.3.5 Conclusion partielle

Les valeurs de l'entropie de la poudre et du composite imprimé ont été déterminées par deux mesures différentes : une mesure d'aimantation par VSM et une exploitation via l'équation (IV-2), et, une mesure par DSC et une exploitation via l'équation (IV-6). Les valeurs obtenues de la variation d'entropie de la poudre sont supérieures à celles du composite imprimé traduisant une dépendance de la variation d'entropie avec la quantité de poudre. Pour le même composant (poudre ou composite imprimé), les valeurs de Δs obtenues avec le VSM sont nettement supérieures à celles obtenues par la mesure par DSC, cette différence est attribuée au mode d'exploitation des courbes d'aimantation avec la température. Les valeurs de variation d'entropie issue de l'identification par DSC sont plus proches des valeurs présentes dans la littérature et seront conservées pour la suite des travaux.

IV.3.6 Comparaison de la variation d'entropie du composite avec celles la littérature

Les travaux sur le développement des matériaux magnéto-caloriques à base de polymère chargé de poudres magnéto-caloriques sont très peu investigués, surtout les polymères chargés de poudres de nuances de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$ limitant la comparaison des propriétés magnéto-caloriques.

La Société Erasteel, spécialisé dans la métallurgie des poudres, a développé des composites à base de résine chargé en poudres du type $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$. L'équipe du Pr. O. Gutfleisch (Université de Darmstadt, Allemagne) a mis en forme un composite à base de résine chargée de cette poudre avec environ 50 %.vol (soit environ 88 % en masse) [223]. Même si le procédé de mise en forme n'est pas indiqué, la variation de l'entropie obtenue servira de valeur de référence par la suite, Tableau IV-4.

F. Russo dans ses travaux réalisés sur les effets des matériaux multicaloriques emploie aussi les poudres issues des développements d'Eramet Erasteel) Un composite innovant à base de matrice polymérique de polypropylène avec 7 %.vol (soit environ 50 % en masse) de poudres de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$. Son protocole de mesure des propriétés magnéto-caloriques est basée sur une méthode indirecte [223]. La variation d'entropie mesurée est indiquée au Tableau IV-4.

J. Lanzarini a élaboré des microcomposants fonctionnels à base de poudres magnéto-calorique en utilisant un procédé d'extrusion. Des lames minces microstructurées de composition de 49 %.vol de LDPE et 51 %.vol (soit 92 % en masse) de poudres de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$ ont été réalisées [4]. Une méthode directe pour la caractérisation de ses matériaux est effectuée. Il a établi un critère d'évaluation des propriétés magnéto-caloriques, basé sur le rapport de variation de la température adiabatique du composite extrudé sur celle de la poudre employée, pour quantifier l'efficacité de son procédé. Ce critère d'évaluation des propriétés magnéto-caloriques est aussi appelé critère de performance P_M et est défini par la relation suivante :

$$P_M = \frac{\Delta s_{\text{composite}}}{\Delta s_{\text{poudre}}} \quad (\text{IV-7})$$

où les Δs correspondent à des valeurs massiques soit en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ce critère permet de montrer le lien qui existe entre les propriétés magnéto-caloriques et la fraction massique de poudre. Ainsi, plus P_M est proche de la fraction massique de poudre, moins le liant a un effet sur les propriétés magnéto-caloriques.

D'après Lanzarini, cette expression de P_M peut être approximée par la forme ci-après dans le cas où les capacités calorifiques C_p de la poudre et du composite sont voisines :

$$P_M \approx \frac{\Delta T_{ad-composite}}{\Delta T_{ad-poudre}} \quad (IV-8)$$

Dans les travaux de J. Lanzarini, ce critère de performance est retenu pour justifier du rapport massique de la poudre contenue dans les composites injectés sur la valeur de la poudre utilisée [100, 164].

Tableau IV-4 : Bilan des propriétés magnétocaloriques (i.e. température de transition, variation d'entropie et critère de performance magnétocalorique P_M) de composites à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}$ en fonction du liant, du procédé de mise en forme, de la méthode de mesure et des fractions de poudre.

Référence	Polymère utilisé comme liant	Procédé de mise en forme / Méthode de mesure	Fractions de poudre (%.vol - %.mass)	Température de transition (K)	Δs ($\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) sous $\Delta H = 1\text{T}$	P_M (%)
Erasteel Allemagne [223]	Résine	Injection / Directe	50 - 88	293	11,7	NC
F. Russo [223]	Polypropylène	Injection / Indirecte	7 - 50	293	2,3	23
DMA [4]	LDPE	Extrusion / Directe	51 - 92	293	-	92
Á. Díaz-García et al. [67]	PLA	Impression / Directe	- 55	289	-	45
Ces travaux	LDPE + EVA + SA	Impression / DSC	50 - 88	290	9,3	87

Dans ce travail de thèse, les granulés sont élaborés par un procédé de mélangeage, à partir de formulation de polymères (LDPE + EVA + SA), chargé de 50 %. vol. (soit 88 % en masse) en poudres de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}$, mis en forme par un procédé innovant, déployé et instrumenté pour la fabrication additive à base de granulés.

La variation d'entropie et le critère de performance P_M à travers ($\Delta s_{composite}/\Delta s_{poudre}$) obtenus dans ces travaux est comparé aux valeurs de la littérature dans le Tableau IV-4 et permettent d'évaluer l'efficacité des différents procédés de mise en forme.

En résumé, les résultats de ces travaux comparés à ceux présents dans la littérature conduisent à des températures de transition magnétique similaires. Les travaux réalisés par la Société Erasteel indiquent une valeur de Δs du composite injecté de ($11,7 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) supérieure à celle de la poudre brute ($10 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) ne permettant pas de conclure sur le critère de performance du

procédé [223] car, l'ajout d'un liant dans le composite tend à diluer les propriétés magnéto-caloriques.

Les mesures réalisées à l'Institut Néel sur les poudres de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$ mélangé avec une matrice de polypropylène, ont montré une variation d'entropie de $2,3 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ avec une poudre de variation $10 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [223]. Ces valeurs obtenues ne permettent pas de justifier du rapport massique de poudre contenue dans la matrice polymère. En effet, la variation d'entropie obtenue ($2,3 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celle attendue.

Dans tous les cas, le résultat des mesures de variation de l'entropie indique que les procédés ont une dépendance avec la fraction massique de poudre. En effet, l'aimantation et l'enthalpie de formation, qui interviennent dans la détermination de la variation d'entropie, sont dépendant de la fraction volumique de poudre utilisée. Plus cette valeur augmente et plus ces grandeurs auront des valeurs de propriétés importantes.

IV.4 Conclusion Partielle

Les mesures d'aimantation isotherme $M(T)$ et isochose $M(B)$ de la poudre et du composant imprimé réalisées avec le VSM ont été décrites et analysées. Deux méthodes basées sur l'exploitation des courbes d'aimantation $M(T)$ ont permis d'estimer les valeurs de l'hystérésis thermique de la poudre et du composant imprimé. La valeur de l'hystérésis thermique obtenue à partir des deux méthodes est relativement faible d'environ 4 K en moyenne. L'allure typique des courbes d'aimantation en fonction de la température suggère que l'ordre magnétique de la poudre et du composite imprimé est du premier ordre.

L'analyse des courbes d'aimantation de $M(B)$ et de sa dérivée par rapport au champ magnétique (dM/dB) met en évidence une hystérésis magnétique négligeable pour les deux cas étudiés (poudre et composant imprimé). Les valeurs d'hystérésis thermique et magnétique obtenues sont faibles, ce qui est recommandée pour des applications à champ magnétique variable comme la réfrigération magnétique. Dans les deux cas étudiés expérimentalement des mesures de $M(T)$ et $M(B)$, l'aimantation de la poudre est supérieure à celle du composant imprimé. Les deux cas étudiés présentent les mêmes tendances magnétiques permettant d'illustrer que le procédé d'impression a permis de conserver l'ordre magnétique de la poudre dans le composite imprimé.

Les valeurs des mesures de la variation d'entropie obtenues à partir des courbes $M(T)$ sont probablement surévalués à cause de l'imprécision sur les températures de transition magnétiques (mais aussi à cause des données fournisseurs). Cependant, la valeur de la variation d'entropie obtenue à partir des mesures DSC pour la poudre sont proches des valeurs de la littérature et celle issue des données fournisseurs de la Société Eramet. Dans tous les cas, la valeur de la variation de l'entropie du composant imprimé montre une dépendance avec la fraction volumique de poudre. En effet, le liant a un effet inhibiteur sur les propriétés magnétocaloriques de la poudre dans le composite.

Le critère de performance P_M des composites imprimés (i.e. le rapport de la variation de l'entropie du composite sur celle de la poudre) justifie le rapport massique de la poudre contenue dans le composite par rapport à celui de la poudre employée validant que le composite imprimé dans cette étude est un matériau prometteur pour les applications de la magnétocalorique.

IV.5 Caractérisation du comportement mécanique

Il existe peu de données sur le comportement et les propriétés mécaniques des composites magnétocaloriques imprimés à matrice de LDPE. En effet, les matrices thermoplastiques les plus employées en impression 3D sont l'ABS et le PLA. Afin d'évaluer le comportement et les propriétés mécaniques des composants imprimés dans ce travail, un état de l'art sur quelques comportements mécaniques sera décrit dans un premier temps. Une attention particulière sera portée à l'influence de la fraction volumique de poudres et des températures sur les propriétés mécaniques en fonction des procédés de mise en forme.

Dans un second temps, les caractérisations mécaniques effectuées sous différentes sollicitations couplant des essais de flexion trois points et de traction seront investiguées à plusieurs températures. Les protocoles des essais réalisés en flexion et en traction seront également décrits. Des cycles imposés en déplacement monotone ou alternés seront effectués pour mettre en évidence les phénomènes de relaxation ou de fluage afin de quantifier le comportement mécanique du composant imprimée à base de poudres magnétocaloriques. Les résultats des essais mécaniques réalisés seront comparés aux résultats de la littérature, de plus, le chapitre sera clos par une synthèse comparative des propriétés mécaniques des composants obtenus par différents procédés de mise en forme.

IV.5.1 Principaux comportements mécaniques

Le comportement des matériaux est mis en évidence à partir d'essais de caractérisations mécaniques. Ces essais imposent des sollicitations en force ou en déplacement dans une zone utile du matériau pour générer des chargements uniaxiaux dont la réponse traduit le comportement global du matériau.

Trois principaux types de comportement mécanique sont regardés : le comportement élastique et pseudo-élastique (ou hyper-élastique), celui viscoélastique et celui élasto-plastique seront décrit synthétiquement dans les paragraphes suivants.

IV.5.1.1 Comportement pseudo-élastique ou hyper-élastique des Alliages à Mémoire de Forme

Ce comportement est généralement observé dans les Alliages à Mémoire de Forme ou AMF. Ces alliages présentent deux phases à l'état solide : la Martensite stable à basse température et l'Austénite stable à haute température. Un AMF à l'état Austénitique soumis à chargement purement mécanique à température constante est l'objet d'une transformation de phase renversible (et, généralement, irréversible du point de vue thermodynamique) entre ses deux phases Austénitique et Martensitique [44]. Ce mécanisme de transformation de phase sous contrainte mécanique se caractérise par une courbe de contrainte en fonction de sa déformation typique schématisée en Figure IV-9.

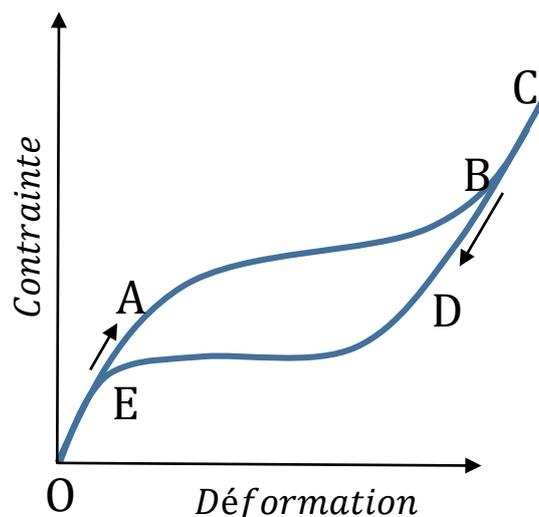


Figure IV-9 : Comportement pseudo-élastique ou hyper-élastique d'alliages à mémoire de forme [44] : Réponse en contrainte-déformation à température constante depuis son état Austénitique.

Sur cette Figure IV-9, la contrainte augmente du point O jusqu'au point C. La réponse élastique de la phase Austénitique est observée entre les points O et A. Entre les points A et B, la transformation de la phase d'Austénite en Martensite se produit et prend fin au point B. Entre les points B et C, on observe la réponse élastique de la phase Martensitique. Le comportement inverse est observé à la décharge mécanique entre les points D et E, jusqu'à la transformation totale de la phase Martensitique en phase initiale Austénite. Cette transformation de phase permet d'atteindre des niveaux très importants de déformation, c'est-à-dire de 5 à 20 % environ justifiant le terme d'hyper-élasticité des AMFs.

IV.5.1.2 Comportement viscoélastique

Le comportement viscoélastique combine une contribution élastique (où la contrainte est proportionnelle à la déformation) et une contribution visqueuse (où la contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation). Il est caractérisé par une boucle d'hystérésis au cours d'un chargement cyclique ou dynamique (cf. Figure IV-10 a), quasiment inexistant pour un matériau au comportement purement élastique [224].

Le modèle de Kelvin-Voigt est l'une des lois de comportement de viscoélasticité associant un ressort Hookéen de module E_0 et un amortisseur purement visqueux de viscosité η_0 (cf. Figure IV-10 b). Le ressort possède un comportement purement élastique défini par $\sigma^e = E_0 \varepsilon$ et l'amortisseur à un comportement visqueux défini par $\sigma^{an} = \eta_0 \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta_0 \dot{\varepsilon}$.

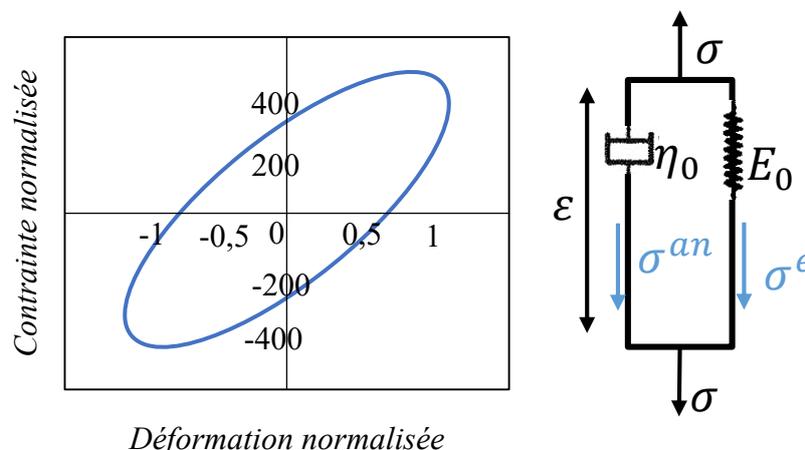


Figure IV-10 : a) Réponse normée de la contrainte et de la déformation en viscoélasticité du PMMA à 373 K; b) Description du modèle de Kelvin-Voigt [224].

La notion de temps intervient dans la relation de σ^{an} , en effet, le caractère visqueux est défini comme un coefficient de proportionnalité entre la contrainte et la vitesse de déformation. D'après le modèle de Kelvin-Voigt, la loi de comportement viscoélastique s'écrit :

$$\sigma = \sigma^e + \sigma^{an} = E_0 \varepsilon + \eta_0 \dot{\varepsilon} \quad (IV-9)$$

La résolution de l'équation (IV-9) permet d'identifier les paramètres associés aux propriétés dissipatives (fluage et relaxation). Ces phénomènes de fluage et de relaxation sont observés dans les matériaux polymères avec une particularité de dissiper l'énergie mécanique principalement sous la forme de chaleur [225]. Pour simplifier le problème d'identification des paramètres, une formulation fonctionnelle de la viscosité est définie et associée au fluage et à la relaxation. On parlera alors de fonction fluage $J(t)$ et de fonction relaxation $R(t)$. Ces fonctions seront utilisées dans la résolution de l'équation (IV-9).

Ainsi, pour un cas de fluage, une contrainte constante σ_0 est imposée et la déformation au cours du temps est enregistrée (cf. Figure IV-11 a)). Analytiquement, la déformation prend la forme :

$$\varepsilon(t) = J(t) \sigma_0 \quad (IV-10)$$

avec $J(t) = \frac{1}{E_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \mathcal{H}(t)$, $\mathcal{H}(t) = \begin{cases} 1, & \text{pour } t > 0 \\ 0, & \text{pour } t < 0 \end{cases}$, $\eta_0 = \theta E_0$

où E_0 et θ sont respectivement le module d'Young et le temps caractéristique du retard de déformation du matériau.

Dans le cas de la relaxation, la déformation constante ε_0 est imposée et la contrainte mécanique au cours du temps est enregistrée (cf. Figure IV-11 b)). Analytiquement, la contrainte mécanique prend la forme :

$$\sigma(t) = R(t) \varepsilon_0 \quad (IV-11)$$

avec $R(t) = E_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \mathcal{H}(t)$

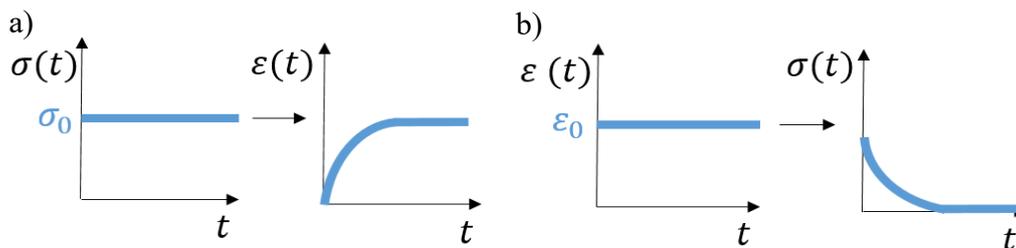


Figure IV-11 : a) Essai de fluage : réponse en déformation à contrainte constante ; b) Essai de relaxation : réponse en contrainte à la déformation constante.

Les matériaux polymères thermoplastiques combinent parfois tous ces comportements (élastique, plastique, visco-élastique, etc.).

IV.5.1.3 Comportement élasto-plastique

Ce comportement est généralement mis en évidence par un essai de traction sur un matériau à l'état solide. Pour une sollicitation uniaxiale, la réponse typique de ce type de comportement correspond à la courbe typique de contrainte-déformation qui est représentée à la Figure IV-12. La première partie de la courbe est définie par une contrainte σ inférieure à une contrainte seuil σ_0 , c'est-à-dire pour $\sigma < \sigma_0$. Dans ce domaine, il y a une réversibilité de la contrainte (proportionnelle à la déformation) au cours de la décharge, on parlera de domaine élastique défini par la relation $\sigma = E \varepsilon$ où E qui représente le module d'Young et ε la déformation.

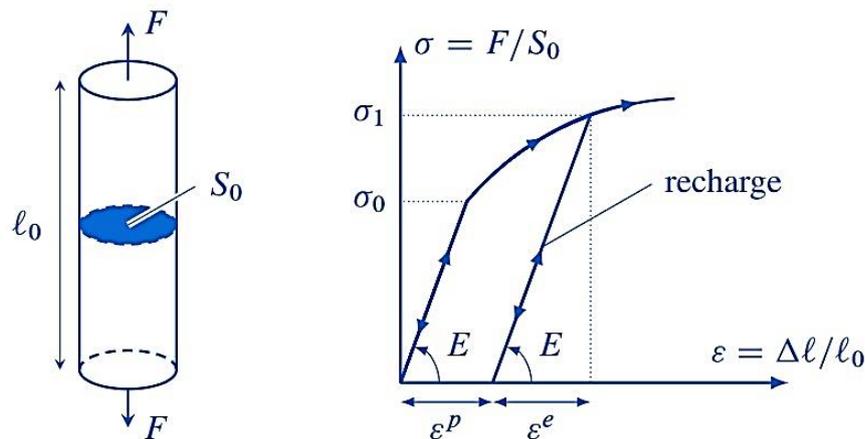


Figure IV-12 : Comportement élasto-plastique [226] : Réponse en contrainte-déformation avec plusieurs chargement et déchargement successifs.

La deuxième partie de la courbe au-delà de σ_0 (c'est-à-dire pour $\sigma > \sigma_0$) correspond au domaine plastique avec un comportement mécanique irréversible et une pente E est observée à la décharge (pour un matériau non endommageable). La déformation totale, notée ε , est traditionnellement décomposée en deux parties [226] : la partie élastique, notée ε^e , et celle plastique, notée ε^p , sont telle que, $\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^p$ avec une déformation élastique toujours proportionnelle à la contrainte, soit $\varepsilon^e = \frac{\sigma}{E}$.

IV.5.2 Influence de la charge et de la température sur les propriétés mécaniques des composites

Les composites à matrices polymères chargés de fibres ou de poudres ayant des propriétés fonctionnelles sont utilisés avec succès dans de nombreux secteurs d'activité. En effet, ils combinent des fonctionnalités qui ne peuvent être atteintes par un seul composant pur. Par exemple, les liants apportent de la flexibilité pour la mise en forme et les charges sont utilisées pour apporter des propriétés fonctionnelles thermique, mécanique, électrique, magnétique ou magnéto-calorique (dans notre cas). Généralement, ils sont mis en forme par des procédés d'estampage à chaud de polymère, d'extrusion bi-vis, de moulage par injection ou de la fabrication additive 3D.

Afin de vérifier l'influence de la charge en poudres de basalte sur les propriétés physiques, mécaniques et morphologiques du LDPE mise en forme par le procédé de moulage par injection, A. Akinci remarque que la teneur en pourcentage massique du basalte affecte l'intégrité structurale ainsi que les propriétés mécaniques du composite moulé. En résumé de leurs travaux, le basalte peut être ajouté aux polymères jusqu'à 30-70 % en masse pour augmenter la dureté, la résistance à la flexion, le module d'élasticité et la densité. L'augmentation de la fraction volumique de poudres dans le LDPE a conduit à une diminution de la déformation à la rupture [227].

M A. AlMaadeed et al. étudient un composite à matrice LDPE chargé de fibres naturelles. Ils utilisent un mélangeur bi-vis pour élaborer les composites chargés et ensuite le procédé d'estampage à chaud de polymère pour élaborer leurs éprouvettes de flexion. Les essais de flexion 3 points sont réalisés à température ambiante. La présence de la charge a amélioré la résistance à la flexion de 17,8 MPa pour le composite possédant une fraction volumique de 70 % est deux fois supérieure à celle du LDPE pur [228].

Afin d'imprimer des pièces céramiques et de montrer l'influence du taux de charge sur les propriétés d'impression et les propriétés mécaniques des pièces imprimées, D. Nötzel et al, ont optimiser la composition de leurs composites à base (Paraffine + LDPE + SA) chargé en poudres d'alumine Al_2O_3 . Ils montrent que l'augmentation de la fraction volumique de poudres améliore la rigidité du matériau. Un taux de charge de 50% en volume de poudres est le taux optimal conduisant à de bonne propriété rhéologique permettant au composite de posséder un excellent comportement de mise en forme lors de l'impression. L'augmentation du taux de charge au-delà de 50 % vol. ne leur permettent pas d'obtenir un mélange homogène et

imprimable par le procédé de dépôt de fil fondu, en effet, ils ont atteint le taux de charge critique en poudre qui se traduit par une valeur de viscosité qui tend vers l'infini [69].

J. Lanzarini dans ces travaux sur la caractérisation des propriétés mécanique des composites magnéto-caloriques montre l'influence de la fraction volumique de poudres magnéto-caloriques et de la température sur le module d'élasticité des composites. Les éprouvettes de caractérisation mécanique sont obtenues par moulage par injection. Les essais de caractérisation sont des tests de flexion trois points réalisés à 283, 293 et 333 K. Ses résultats montrent que le module d'Young augmente avec la fraction volumique de poudres et diminuent avec l'augmentation de la température [2].

H.L. Tekinalp et al. comparent l'influence des procédés de moulage par compression et d'impression par dépôt de fil fondu sur les propriétés mécaniques d'un composite à matrice polymère chargé de fibre de carbone. La résistance à la traction et le module d'Young des échantillons imprimés ont augmenté de ~115% et ~700%, respectivement. L'impression 3D a permis de réaliser des échantillons avec une orientation des fibres très élevée dans le sens de l'impression (jusqu'à 91,5 %), tandis que le procédé de compression a conduit à des échantillons avec une orientation des fibres nettement plus faible. Les composants comprimés possèdent une meilleure résistance mécanique sous sollicitation de type tension que ceux imprimés [229].

Les travaux de S. Spiller et al., sur le comportement mécanique des composites imprimés et la comparaison avec des procédés conventionnels de mise en forme, montrent que le principal avantage du procédé de fabrication additive par rapport à celui du procédé de moulage par injection est l'absence d'outillage dans la réalisation du composite imprimé. Ils montrent également que les composites imprimés présentent actuellement des propriétés de résistance mécanique beaucoup plus faibles que celles issues du procédé de moulage par injection. Ces faibles performances mécaniques observées dans les composites imprimés sont généralement causées par la présence de porosité résiduelle dans les éprouvettes testées [230].

IV.5.3 Conclusion partielle

L'état de l'art sur le comportement mécanique des matériaux polymères a permis d'illustrer les mécanismes mis en jeu au cours d'une sollicitation cyclique. Les polymères combinent plusieurs comportements mécaniques rendant parfois difficile la compréhension de leurs mécanismes de déformation.

L'analyse bibliographique sur l'influence de la fraction volumique et de la température sur les propriétés mécaniques des composites montre que ces deux facteurs influencent les propriétés mécaniques des composites. Le comportement mécanique est dépendant des procédés de mise en forme. Certaines propriétés mécaniques obtenues sont actuellement plus élevées lorsque que le composant est réalisé par un procédé de mise en forme conventionnelle (moulage par injection ou compression) que par fabrication additive. Les tests mécaniques seront effectués sur les composants imprimés fabriqués dans cette étude afin de valider ou non ces résultats.

IV.5.4 Tests mécaniques sur les composites imprimés

IV.5.4.1 Description des tests de flexion trois points

Afin de dimensionner les essais de traction et de mettre en évidence le phénomène de relaxation, des essais de caractérisation mécanique sont réalisés par des mesures de relaxations à différents niveaux en flexion trois points. Les dimensions de l'éprouvette de flexion et son dispositif spécifique normalisé (Bose Enduratec) sont présentés à la Figure IV-13. Le déplacement maximal du poinçon est de 6,5 mm. L'éprouvette de flexion est soutenue par deux appuis inférieurs d'entraxe 24 mm. Elle a été centrée sur le poinçon supérieur. Le capteur de force retenu à une capacité maximale de 2 N. Les essais seront réalisés à trois températures différentes, i.e. 253, 273 et 323 K et l'essai est piloté en déplacement.

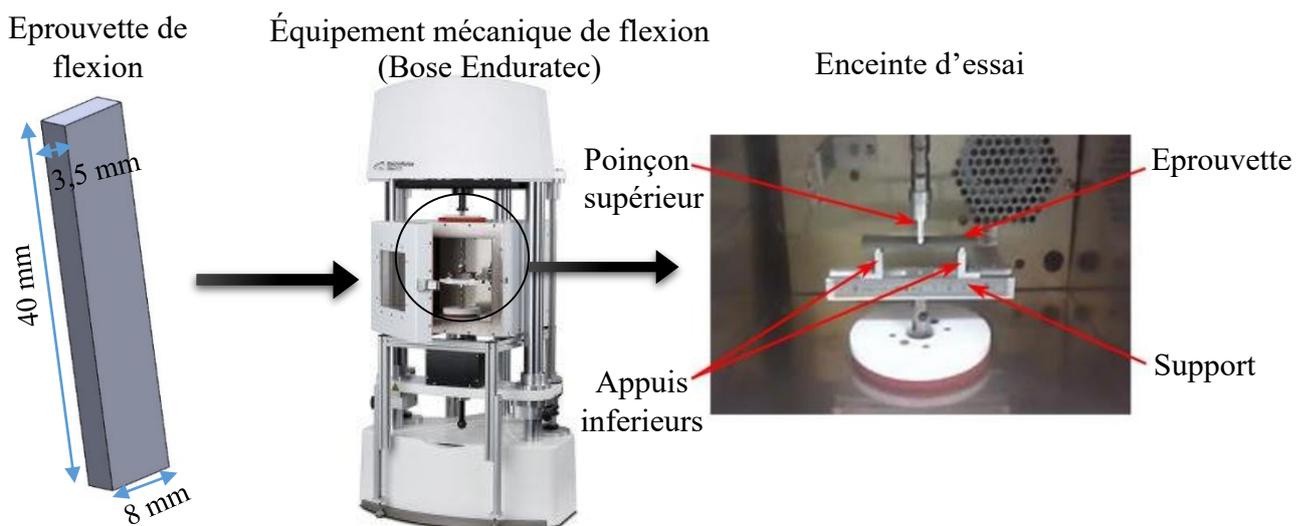


Figure IV-13 : Équipement mécanique en flexion trois points (Bose electroforce 3200).

Le principe de l'essai de flexion trois points est décrit à la Figure IV-14. Il détermine la résistance à la charge appliquée F par le poinçon supérieur sur un matériau posé sur les deux appuis inférieurs. L'appui du poinçon sur l'éprouvette favorise à la fois un gradient de contrainte de traction et de compression de part et d'autre de la fibre neutre (centre de gravité des sections droites). Le déplacement du poinçon qui résulte de cette mesure est utilisé pour déterminer la contrainte σ_f et la déformation ε_f de flexion sur la face en compression par les relations (IV-12) et (IV-13).

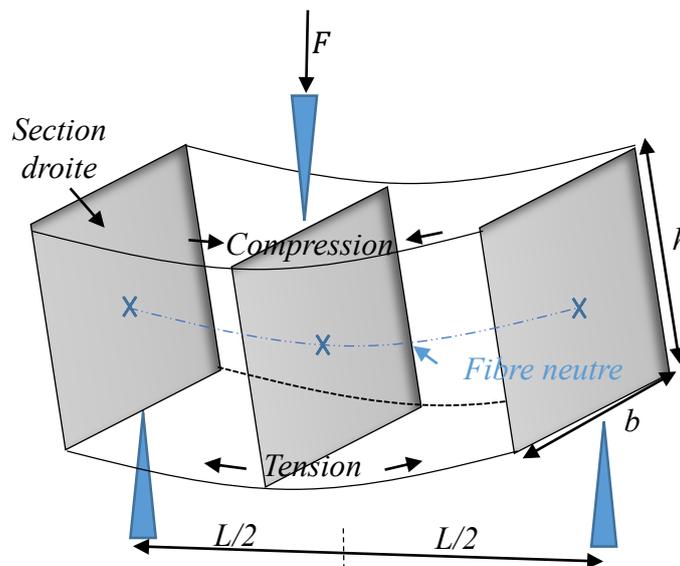


Figure IV-14 : Schéma de principe de la mesure de flexion trois points

$$\sigma_f = \frac{3 F L}{2 b h^2} \quad (\text{IV-12})$$

$$\varepsilon_f = \frac{6 y h}{L^2} \quad (\text{IV-13})$$

avec b , h , L , y et E représentant respectivement la largeur de l'éprouvette, la hauteur de l'éprouvette, la distance entre les deux appuis inférieurs, la flèche de la poutre (c'est-à-dire le déplacement imposé du poinçon supérieur lorsqu'il y a contact entre celui-ci et la poutre) et le module d'Young. Dans le cas d'un comportement élastique d'une éprouvette de section constante, cette flèche a pour expression : $y = \frac{F L^3}{48 E I}$ où $I = \frac{b h^3}{12}$ est le moment quadratique.

Afin de révéler le comportement viscoélastique de l'échantillon via sa relaxation, une sollicitation mécanique faite de paliers répétitifs en déplacement décroissant du poinçon est appliquée comme décrit à la Figure IV-15. Cette caractérisation est effectuée aussi bien pour le liant 1 que pour le composite imprimé. Le déplacement imposé induit une force (qu'oppose l'éprouvette par réaction au déplacement du poinçon) permettant de déterminer la valeur de la contrainte de compression due à la flexion σ_f . Dans cette analyse, la valeur de la contrainte correspond à la force exercée au-dessus de la fibre neutre.

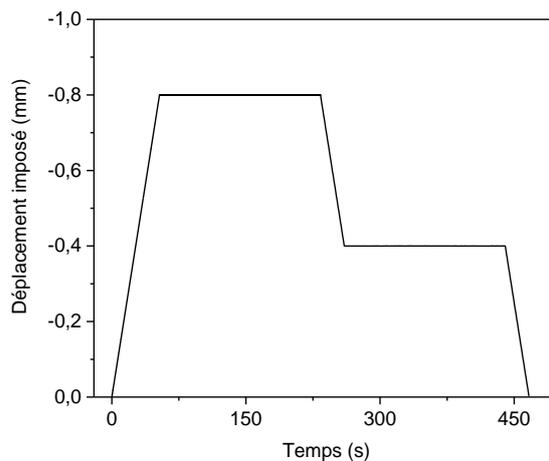


Figure IV-15 : Cycle imposé pour mettre en évidence le phénomène de relaxation

IV.5.4.2 Résultat des essais de flexion trois points

Les essais mécaniques sont réalisés afin de quantifier le comportement visco-élastique du liant 1 et du composite imprimé.

L'évolution des valeurs de la contrainte obtenue en fonction du temps, c'est-à-dire des courbes de relaxation obtenues pour le liant 1 en fonction du temps et à trois températures sont représentées à la Figure IV-16 a).

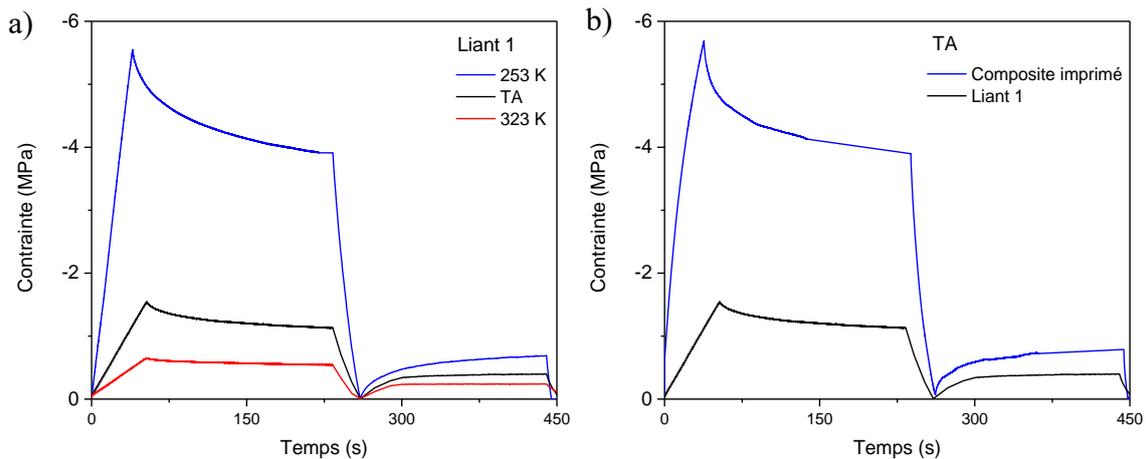


Figure IV-16 : a) Courbes de relaxation (évolution de la contrainte en fonction du temps) du liant obtenues à différentes températures ; b) Comparaison des courbes de relaxation du liant 1 et du composite imprimé.

Les courbes de relaxation obtenues (cf. Figure IV-16 a)) présentent une forte dépendance à la température sur la plage testée. Comme dans les travaux de D. Zakarian et al. [231], l'augmentation de la température a une influence importante sur les caractéristiques mécaniques, en occurrence sur le module d'Young. Dans notre cas, l'augmentation de la température tend à ramollir les liaisons polymériques qui deviennent plus faibles. Le poinçon a besoin d'une force plus faible durant l'essai pour déformer l'éprouvette thermoplastique en liant pur conduisant à une baisse de la résistance mécanique avec l'augmentation de la température (entre 253 et 323 K).

Sur la section des deux paliers (correspondant aux déplacements imposés constants), l'évolution de la contrainte obtenue, pour les trois températures, n'est pas constante par rapport à la consigne de déplacement imposé illustrant ainsi le phénomène de relaxation qui est représentée à la Figure IV-11. Le phénomène de relaxation est moins prononcé avec l'augmentation de la température, probablement dû au ramollissement du liant 1 pendant le chauffage.

Pour mettre en évidence l'influence de la fraction volumique de poudres dans le liant à température ambiante, les courbes de relaxation comparatives du liant 1 et du composite imprimé F1 sont illustrées à la Figure IV-16 b). Le phénomène de relaxation est observé dans les deux cas étudiés. Le composite imprimé est plus résistant et génère ainsi une valeur de contrainte beaucoup plus élevée que le liant à la même température ambiante. L'ajout de la

fraction volumique de poudres dans le liant augmente la rigidité du composite, la force exercée pour déformer le composite imprimé augmente générant l'augmentation de la contrainte du composite imprimé. K. Q. Xiao, dans ces travaux effectués sur les caractérisations mécaniques d'un composite à matrice LDPE chargé de nanotube de carbones dont les éprouvettes ont été obtenues par compression a constaté que le module d'Young et la résistance à la traction des composites peuvent augmenter de 89 % et 56 %, respectivement, lorsque la charge en nanotubes atteint 10 % en poids [232]. Il a également constaté que les composites étudiés connaissent une transition fluide-solide à la composition de 4,8 % en poids, au-delà de laquelle un réseau continu de MWNT (i.e. Multi-Walled carbon NanoTubes) se forme dans toute la matrice, ce qui favorise le renforcement du composite.

Sur la Figure IV-17, l'évolution de la courbe de déformation en fonction du temps du composite imprimé et du liant 1 à température ambiante traduit le fait que l'ajout de poudre dans la matrice rigidifie son comportement mécanique et réduit ainsi sa valeur de déformation. L'ajout de poudre dans le liant réduit l'élongation des chaînes polymériques [233]. L'effet de vitesse de déformation ($d\varepsilon/dt$) montre une courbe possédant une allure quasi-constante sur la section des deux paliers imposés traduisant un endommagement quasi-inexistant des deux nuances testées (i.e. le liant pur et le composite imprimé). Cela est surtout dû au fait que le pilotage se fait en déplacement (non en contrainte) et que celui-ci est piloté sur une faible gamme (-0,8 à 0 mm).

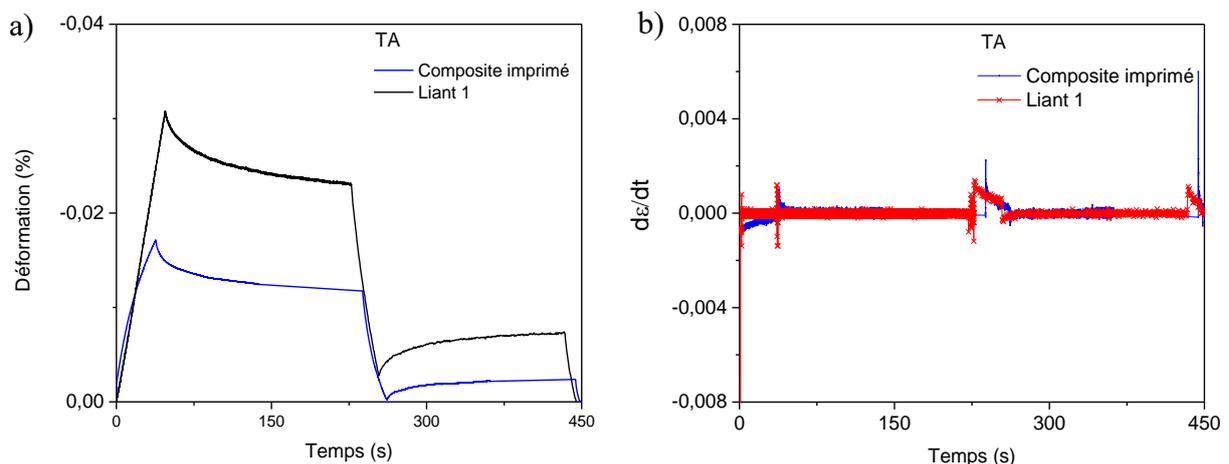


Figure IV-17 : a) Comparaison de la réponse en déformation du liant 1 et du composite imprimé en fonction du temps à température ambiante, b) Comparaison de la vitesse de déformation du liant 1 et du composite imprimé en fonction du temps à température ambiante.

Le composite imprimé est soumis à trois essais répétitifs réalisés en utilisant la même éprouvette à la température ambiante et de déplacement imposé (Figure IV-18). Il a pour objectif de mettre

en évidence l'effet de l'endommagement sur le composant testé. Les résultats de caractérisation mécanique obtenus sont illustrés à la Figure IV-18.

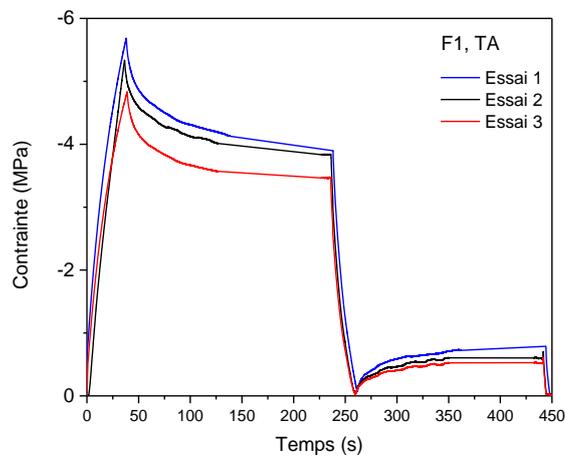


Figure IV-18 : Courbes de relaxation du composite imprimé pour les 3 essais répétitifs

Ils montrent que les valeurs des courbes de relaxation diminuent avec le nombre d'essai. Ce phénomène fait l'objet de nombreuses investigations et la plupart des travaux l'attribuent à l'endommagement du matériau. Il peut être causé par une rupture des chaînes polymériques entre deux particules de poudres magnétothermiques (ou à un glissement des chaînes à la surface des charges) fragilisant l'éprouvette composite après chaque sollicitation [15, 16].

IV.5.4.3 Conclusion partielle

Une sollicitation avec des rampes et deux paliers a mis en évidence l'effet de la viscoélasticité, du liant 1 et du composite imprimé F1, à travers les courbes de relaxation. L'influence de la température et de la fraction volumique de poudre sur le comportement mécanique du liant a été étudiée.

La contrainte de flexion du liant diminue avec la température et augmente avec la fraction volumique de poudres du composite imprimé. Les résultats des essais indiquent un effet d'endommagement du composite imprimé. Étant donné que les essais de flexion sont réalisés en situation non homogène et suivant l'hypothèse que les matériaux présentent un comportement élastique, ce qui n'est pas vrai pour les composites à matrice polymère, des caractérisations mécaniques utilisant des essais de traction seront effectuées afin de mieux évaluer les grandeurs mécaniques de chacun des composants (liant 1 et composite imprimé F1).

IV.5.4.4 Tests de traction

Comme décrit dans les tests de flexion, les composites chargés à matrice thermoplastique présente un comportement mécanique non linéaire lorsqu'ils sont soumis à des forces extérieures. La non-linéarité est dû à la dépendance du comportement mécanique avec la vitesse de déformation conduisant naturellement à une dégradation de la rigidité des matrices sous chargement mécanique. En effet, dans les travaux de K. A. Brown et al., sur un composite à matrice polypropylène chargé de verre, ils montrent que le module élastique augmente avec la vitesse de déformation et est amplifié avec l'ajout de charge. Il précise que la vitesse de déformation est elle-même dépendante des propriétés viscoélastiques de la matrice polymère et que la viscoélasticité est un paramètre important dans l'étude de l'endommagement [236].

Ainsi, les effets inélastique et viscoélastiques rendent difficile l'étude des propriétés mécaniques des composites à matrice polymère. Certains auteurs mènent des études d'endommagement, basé généralement sur des cycles répétés pour décrire le comportement non-linéaire des matériaux. Cependant, pour la plupart des cas, les déformations plastiques sont négligées et seules les déformations viscoélastiques sont pris en compte, ce qui ne reflète pas l'ensemble du comportement mécanique des polymères ou composites chargés, comme évoqué dans les travaux de R. Böhm et al. [237].

Pour prendre en compte toutes les déformations, P. Ladevèze et al. utilisent une méthode basée sur des cycles alternés progressifs pour déterminer séparément l'évolution de l'endommagement et l'évolution de la déformation inélastique. Son approche intéressante met en lumière les propriétés élastique, plastique et viscoélastique tout en identifiant le module de rigidité et les limites à rupture du matériau [238]. Dans ces travaux, la même méthodologie est utilisée pour caractériser les propriétés du liant 1 et du composite imprimé. L'étude du comportement mécanique est réalisée en situation homogène à partir d'essai de traction. En effet, contrairement aux essais de flexion, seule la partie utile est sollicitée et les déformations sont mesurées avec un extensomètre. En plus de la construction de la base de données, l'objectif des essais est de déterminer les valeurs du module d'Young et de la contrainte à rupture, ainsi que de caractériser le comportement inélastique et viscoélastique des matériaux étudiés. La comparaison des propriétés inélastiques obtenues pour le liant 1 et du composant imprimé sera réalisée en vue de mettre l'influence de la fraction volumique de poudre dans le liant.

IV.5.4.4.1 Protocole de mesure d'endommagement et de déformation plastique

Le protocole employé est basé sur les travaux P. Ladevèze et al. qui réalisent des cycles alternés progressifs pour mettre en évidence l'endommagement du matériau [238]. Il est caractérisé par une perte de rigidité du matériau et révélé par une variation du module d'Young. Sa valeur est déterminée en prenant en compte la droite correspondante à la contrainte maximale et la déformation associée à chaque cycle, comme représenté à la Figure IV-19. Ainsi, pour le premier cycle imposé comme décrit à la Figure IV-19 a), E_0 correspond au module d'Young du premier chargement. Le cycle 1 décrit une ellipse de valeur maximum σ_{max1} et de valeur minimum associé à la déformation plastique ε_1^p . La droite reliant ces deux points (σ_{max1} et ε_1^p) permet de déterminer le module d'Young associé E_1 . Avec le même raisonnement, E_n est associé à la déformation ε_n^p et à la contrainte maximum σ_{maxn} correspond au module d'Young du n^{ième} cycle (Figure IV-19 b). La plasticité et la viscoélasticité seront représentée par la non-linéarité des courbes et l'apparition de déformation permanente ε^p de sorte que la déformation totale mesurée soit la somme des déformations permanentes engendrées par chaque cycle, Figure IV-19.

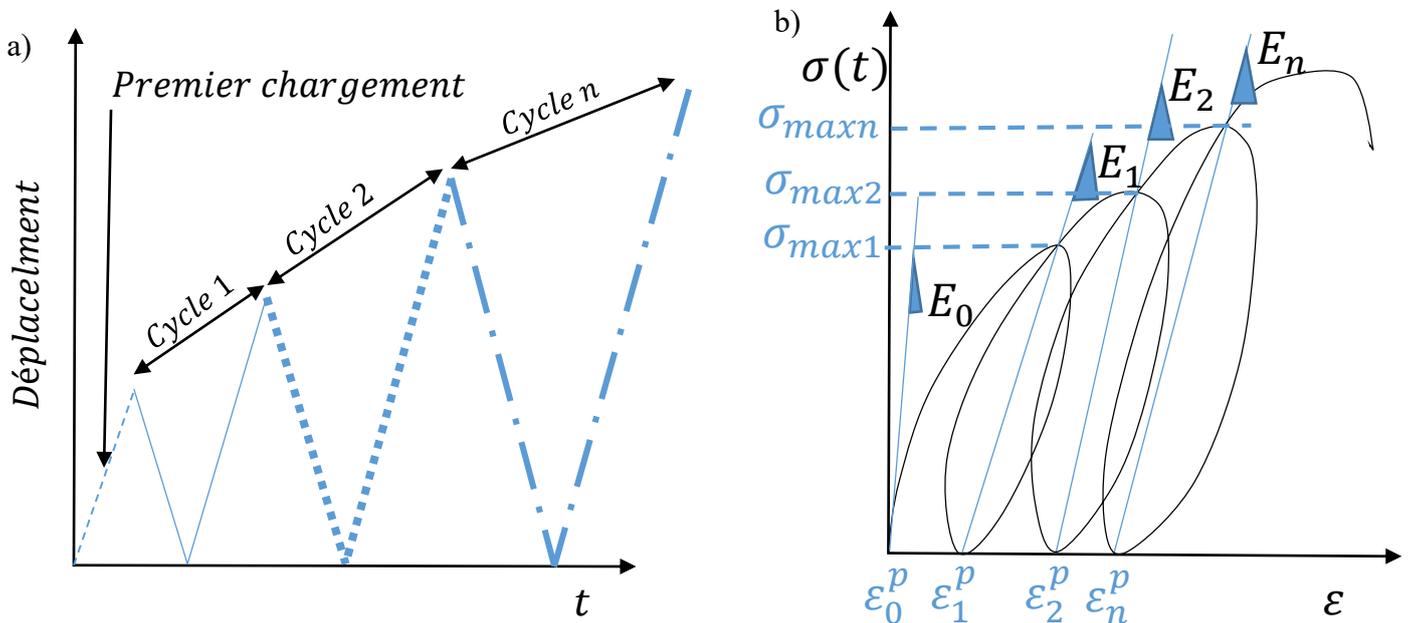


Figure IV-19 : a) Cycles imposés de charge-décharge en déplacement ; b) Mesure d'endommagement et de déformation plastique (n cycles sont représentés sur cette figure).

Dans les travaux de P. Ladevèze et al., les cycles imposés lors des essais mécaniques ne doivent pas dépasser six afin de rester dans le domaine où les phénomènes de fatigue restent négligeables [238].

Dans notre travail, les cycles alternés sont constitués de 10 cycles suivi d'une rampe monotone imposant un déplacement maximal de 10 mm afin d'obtenir la rupture de la pièce imprimée. La charge et la décharge sont réalisées avec une vitesse constante de 0,1 mm/min. Afin de mettre en exergue le comportement non-linéaire des matériaux, un temps de relaxation imposé par palier de 30 s (après une charge et une décharge) est effectué. La description du cycle imposé entier pour la mesure mécanique de l'essai de traction est décrite à la Figure IV-20. La réponse du matériau par rapport au cycle imposé devra mettre en évidence le comportement mécanique non-linéaire et estimer l'endommagement des matériaux magnétothermiques étudiés.

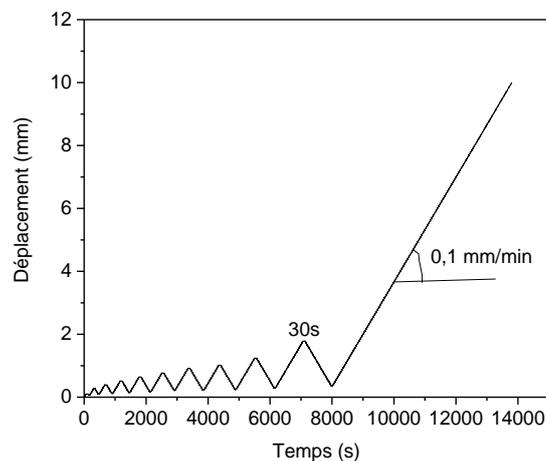


Figure IV-20 : Cycle imposé pour les essais de traction effectués

L'équipement Instron Electropuls® E10000 est une presse électrohydraulique asservie utilisée pour réaliser les essais mécaniques de traction. Elle est capable de générer des forces de forte capacité allant de 100 à 2000 kN avec une précision de mesure de 0,5%. Ces essais sont réalisés à la température ambiante sur le liant 1 et le composite imprimé. Le protocole de mise en forme des éprouvettes imprimées et leurs préparations préalables en vue de l'essai mécanique sont décrits précédemment au chapitre III. Les têtes sont renforcées par des supports métalliques afin d'éviter leur écrasement dans les mors et transmettre la force à la partie utile qui est centrale (cf. Figure IV-21 a)). L'éprouvette renforcée est installée verticalement entre les deux mors de la machine (cf. Figure IV-21 b)).

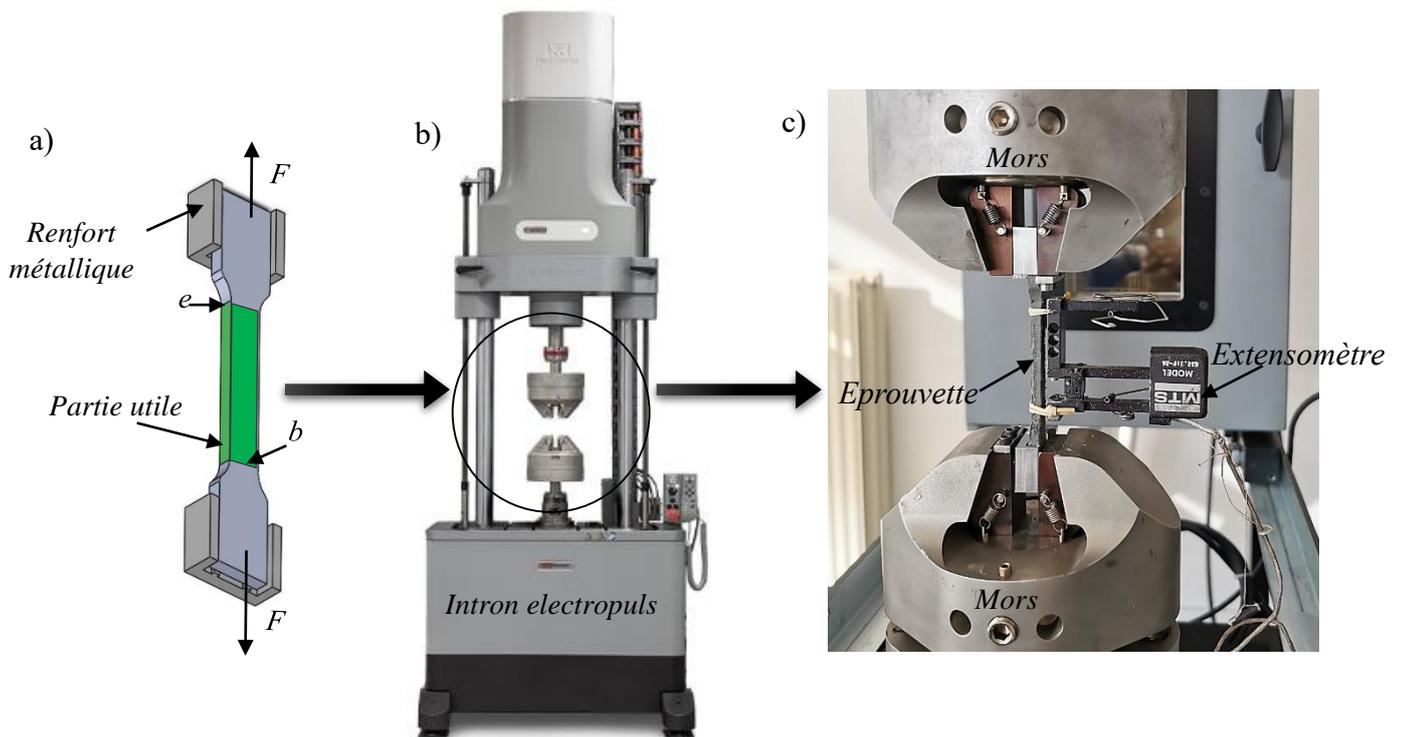


Figure IV-21 : a) Schéma de l'éprouvette renforcée au niveau des têtes par deux renforts métalliques ; b) Équipement de traction-compression utilisé ; c) Photo de l'éprouvette équipé d'un extensomètre et montée dans les mors de la machine d'essai.

IV.5.4.4.2 Résultats des essais de traction

IV.5.4.4.2.1 Détermination des propriétés mécaniques du composite imprimé

Les résultats des courbes contrainte-déformation obtenues en utilisant l'éprouvette et son renfort illustré à la Figure IV-21 a) suivant le cycle imposé pour le liant 1 et le composite imprimé les courbes sont illustrées aux Figure IV-22 et Figure IV-23.

La valeur de la contrainte est déterminée au moyen de la relation (IV-14) et la valeur de la déformation associée est directement mesurée au moyen d'un extensomètre longitudinale.

$$\sigma_T = \frac{F}{e b} \quad (IV-14)$$

où σ_T , F , e et b représente les valeurs respectivement de la contrainte de traction, de la force de traction, de l'épaisseur et de la largeur de l'éprouvette.

Le déplacement imposé de 10 mm n'a pas suffi pour rompre l'éprouvette polymérique de liant 1, Figure IV-22 a). La déformation limite est conventionnellement définie comme étant le point où la courbe contrainte-déformation atteint sa valeur maximale de déformation [239].

Sur cette courbe représentée à la Figure IV-22 a), un important étirement de l'éprouvette polymérique en liant est observé. Une valeur de déformation limite supérieure à 22 % est atteinte correspondant à une valeur de contrainte maximale de 3,7 MPa. Une rigidification du liant est observée autour de 17,5 % de déformation (en rouge). Un agrandissement sur la partie des cycles (en marron) illustre la réponse non-linéaire de la contrainte par rapport au cycle imposé permettant de mettre en évidence les comportements inélastiques (viscoélasticité et plasticité) du liant 1, Figure IV-22 b). Pour les 10 premiers cycles, la valeur de la contrainte maximale est d'environ 1,6 MPa.

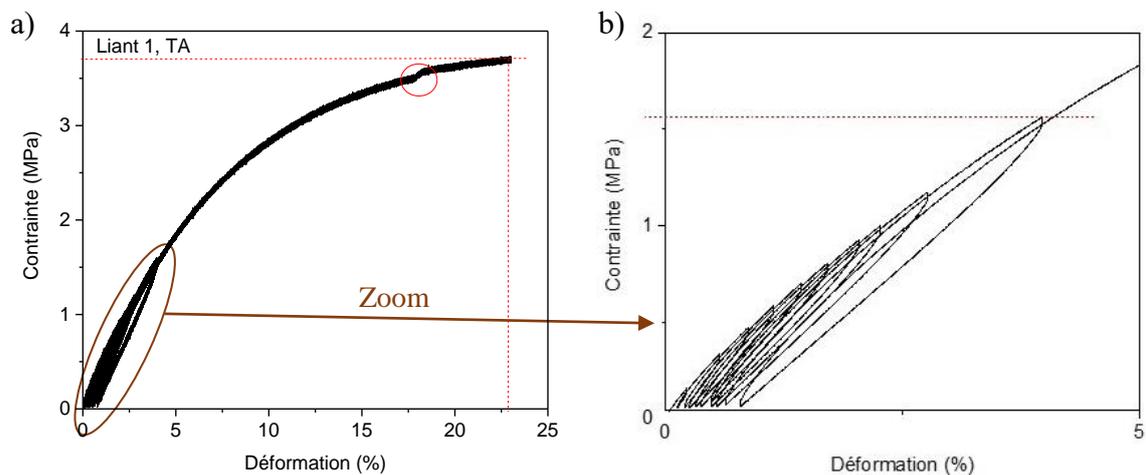


Figure IV-22 : a) Courbe de contrainte déformation du liant 1 ; b) agrandissement pour observer la réponse cycle de la contrainte

La courbe de contrainte-déformation obtenue pour le composite imprimée est présentée à la Figure IV-23 a) illustrant un comportement non-linéaire. Comme dans le cas du liant 1, l'évolution de la contrainte met en évidence une hystérésis de plus en plus importante à chaque cycle. Sa déformation limite est de 4,6 % soit plus de 5 fois moins que celle obtenue avec le liant polymérique non chargé. Un faciès de rupture ductile est observé traduisant la présence d'une déformation plastique, Figure IV-23 b).

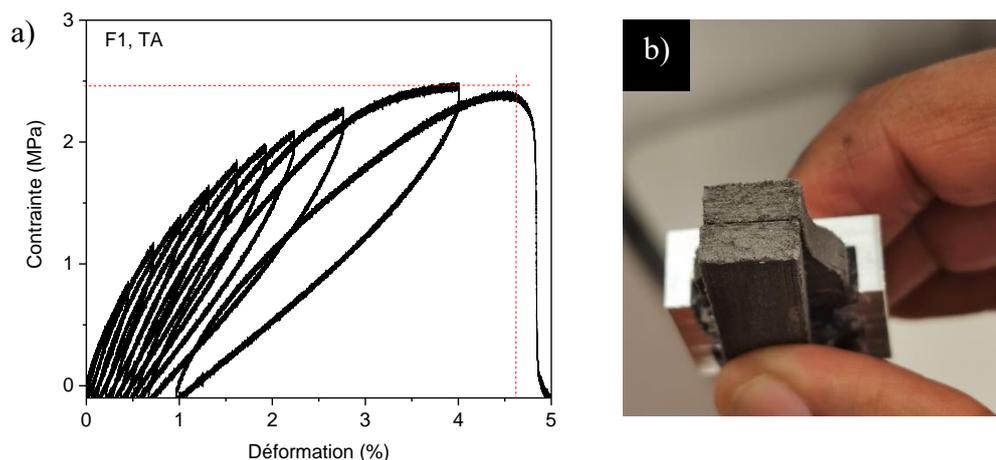


Figure IV-23 : a) Courbe de contrainte déformation du composite imprimé F1 ; b) Faciès de rupture de l'éprouvette du composite F1

La déformation limite diminue avec l'ajout de poudre comme observé dans les travaux de I. Kupra et al. sur un composite HDPE chargé de poudre de graphite [240]. La contrainte maximale observée à rupture pour les 10 premiers cycles est d'environ 2,2 MPa soit 72 % plus important que celui du liant 1 (qui est de 1,5 MPa). La charge de poudre a donc un effet de renforcement mécanique dans le liant, comme évoqué dans la littérature, e.g. [8, 9, 11].

L'exploitation des courbes du liant 1 et du composite imprimé obtenue à la température ambiante (Figure IV-22 et Figure IV-23), en utilisant la même méthodologie que les travaux de P. Ladevèze et al., conduit à la détermination de l'évolution du module d'élasticité apparent E_{app} (E_1 , E_2 , E_n) présentés en Figure IV-19 b) et de la déformation plastique ε_p fonction de la contrainte maximum des deux matériaux étudiés [238].

Les cycles répétés favorisent l'endommagement des éprouvettes de caractérisation testées, comme observé sur la Figure IV-24. En effet, les deux matériaux étudiés présentent une décroissance du module d'Young apparent E_{app} en fonction de la contrainte maximale.

L'évolution de la déformation plastique permet d'identifier la valeur de la contrainte limite élastique maximum à 0,2 % de déformation, estimée à environ 0,3 MPa pour le liant et à 0,7 MPa pour le composite imprimé à la température ambiante. Ces valeurs de contrainte limite élastique maximum sont très faibles par rapport aux valeurs des polymères et composites employés habituellement comme matériaux de structure, et cela peut constituer un obstacle pour une application industrielle [66,241,242].

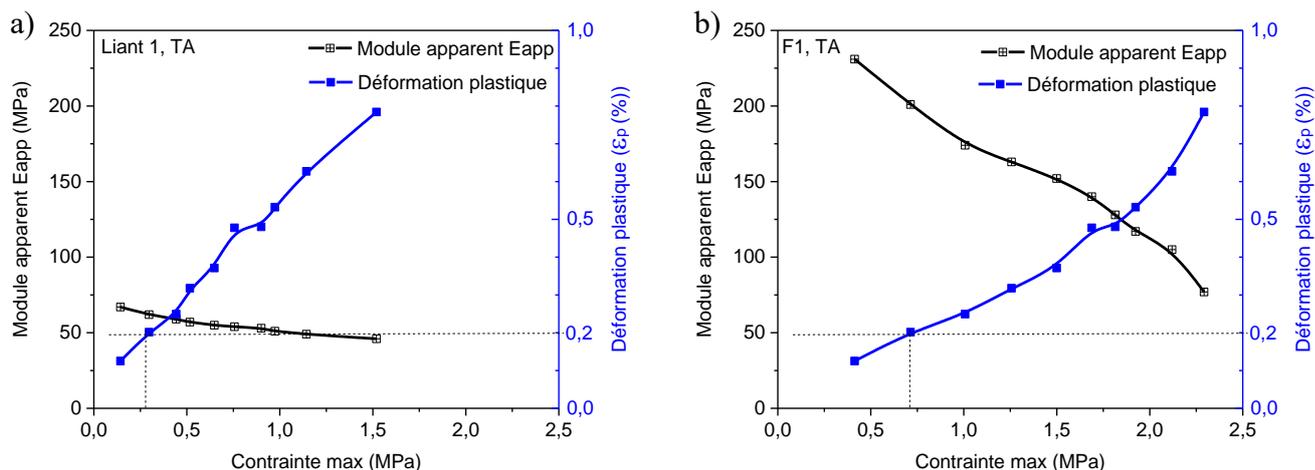


Figure IV-24 : Évolution du module d'Young apparent et de la déformation plastique en fonction de la contrainte maximum à la température ambiante : a) Liant 1 ; b) Composite imprimé F1.

IV.5.4.4.2.2 Caractérisation de l'endommagement du composite imprimé en fonction de la température

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire l'évolution de l'endommagement : L. Ye [243], Ladevèze-Le Dantec [238], W. Van Paeppegem et J. Degrieck [244], etc. Le modèle monodimensionnel de H. Q. Chang [245] est retenu dans ces travaux, il est applicable à un matériau composite à matrice polymérique sous sollicitation cyclique et décrit par l'équation suivante :

$$E_{app} = (1 - d_n) E_0 \quad (IV-15)$$

où E_{app} , d_n et E_0 sont respectivement le module d'Young apparent correspondant au $n^{\text{ième}}$ cycle, l'endommagement correspondant au même cycle, et le module d'Young initial.

Afin de montrer l'influence de la température sur l'évolution des modules d'Young apparents E_{app} des composites imprimés, leurs évolutions en fonction de la valeur de la contrainte maximale à différentes températures (i.e. 253 K, la température ambiante et 323 K) sont données à la Figure IV-25 a) au cours de charge-décharges répétitives d'amplitudes croissantes.

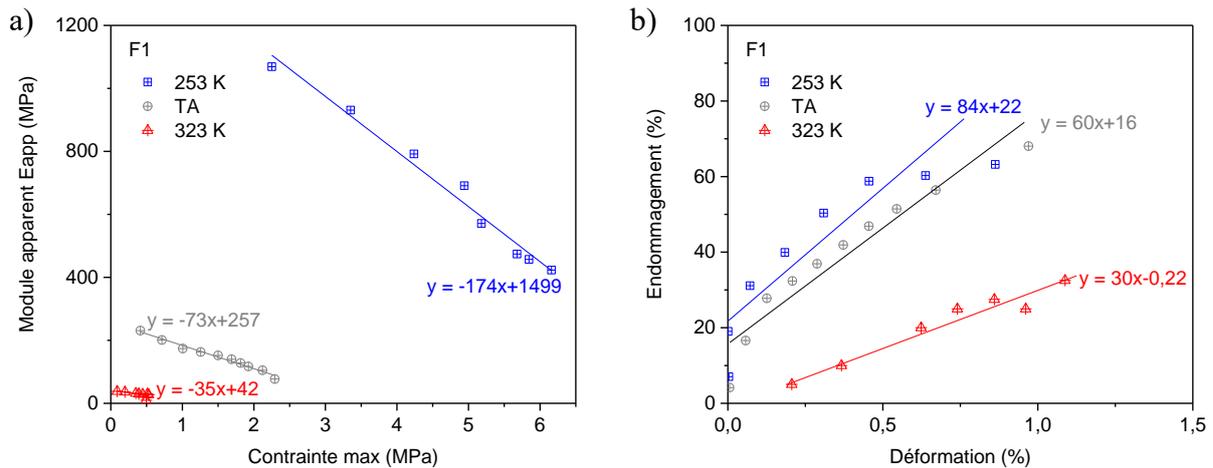


Figure IV-25 : Composite imprimée : a) Évolution de son module d'Young apparent en fonction de la contrainte maximale ; b) Évolution de son endommagement en fonction de la déformation au cours de charge-décharges répétitives d'amplitudes croissantes pour trois températures (253, 273 et 323 K).

L'évolution des modules d'Young apparents E_{app} des composites imprimés diminuent très fortement avec l'augmentation de la température ce qui traduit que l'endommagement (caractérisé par l'évolution de E_{app}) apparait moins vite aux températures plus élevées. Une régression linéaire est utilisée pour estimer la pente de cette évolution à chacune des trois températures.

Afin d'évaluer le niveau d'endommagement du composite imprimé, l'évolution de l'endommagement d_n est présentée à la Figure IV-25 b) en fonction de son niveau de déformation au cours des charge-décharges répétitives d'amplitudes croissantes pour chacune des températures (i.e. 253, 273 et 323 K). Cette figure montre l'augmentation de l'endommagement avec le niveau de déformation du composite imprimé comme observé dans la littérature (e.g. [245]), mais aussi sa décroissance avec l'augmentation de la température. Comme dans le cas précédent, une régression linéaire détermine la vitesse avec laquelle cet endommagement varie avec la température. Elle est utilisée pour estimer une valeur d'endommagement critique d_{crit} à ne pas atteindre afin d'éviter la rupture du composite imprimé. Autrement dit, la condition suivante doit être satisfaite :

$d_{inf} < d_{crit} < d_{sup}$ où d_{inf} et d_{sup} correspondent respectivement aux valeurs minimale et maximale de d_n identifiées sur la Figure IV-25 b) à une température donnée. Le composite imprimé sera alors totalement endommagé pour un nombre de cycle donné lorsque $d_{crit} = d_{sup}$. Le Tableau IV-5 regroupe l'ensemble des valeurs d'endommagement identifiées où l'on a choisi de prendre $d_{crit} = d_{sup}/3$ afin d'éviter des valeurs d'endommagement trop élevées.

Tableau IV-5 : Ensemble des valeurs des endommagements inférieur, supérieur et critique identifiées sur le composite imprimé aux températures : 253, 273 et 323 K.

Endommagement (%)	d_{inf}	d_{sup}	d_{crit}
253 K	7	63	21
TA = 273 K	4	68	23
323 K	5	32	11

L'étude de l'endommagement du composite imprimé permet de prédire son évolution avec la température. Son endommagement à déformation constante ainsi que sa rigidité augmentent lorsque sa température diminue. Les valeurs de d_{crit} identifiées pourront servir par la suite pour la prédiction et la simulation de l'endommagement de ces composite.

IV.5.4.5 Comparaison des propriétés mécaniques des composants imprimés avec des lames magnéto-caloriques extrudées

Afin de comparer les propriétés mécaniques des composites élaborés et imprimés dans ce travail de thèse avec celles des lames magnéto-caloriques obtenues par extrusion bi-vis dans les travaux de thèse de J. Lanzarini [2], des essais de traction mécanique ont été réalisés sur ces lames dans les mêmes conditions que ci-dessus. Le montage des lames ainsi que les résultats à température ambiante sont présentés à la Figure IV-26 où l'éprouvette est constitué de la superposition de 6 lames de sorte que la section soit identique à celle du composite imprimé. Les essais sont réalisés suivant le même protocole (cf. § IV.5.4.4.1). A partir de la courbe de contrainte-déformation de la Figure IV-26 b), la contrainte limite à rupture à température ambiante est identifiée à 5,3 MPa soit environ 2,4 fois plus grande que celle du composite imprimé avec une déformation limite à rupture quasi identique.

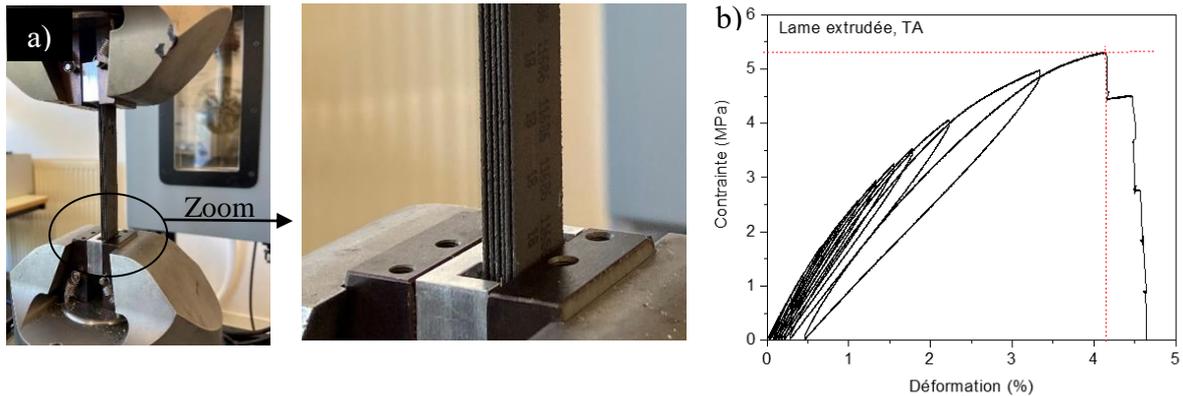


Figure IV-26 : a) Photos de 6 lames extrudées superposées et mise en place dans les mors de la machine d’essai de traction ; b) Courbe de la contrainte mécanique en fonction de la déformation mesurée sur les 6 lames extrudées par des charge-décharges répétées progressives jusqu’à la rupture à température ambiante.

L’évolution du module d’Young apparent et de la déformation plastique en fonction de la contrainte maximale révèle un effet d’endommagement des lames extrudées en fonction des charge-décharges répétées progressives jusqu’à la rupture. La valeur de la limite élastique (correspondant à un niveau de déformation plastique de 0,2%) des lames est de 3,4 MPa soit 4 fois supérieures à celle du composite imprimé (cf. Figure IV-27 a)). L’évolution de l’endommagement en fonction de la déformation conduit à un endommagement critique d_{crit} d’environ 14 % qui est nettement inférieur à celui du composite imprimé (cf. Figure IV-27 b)).

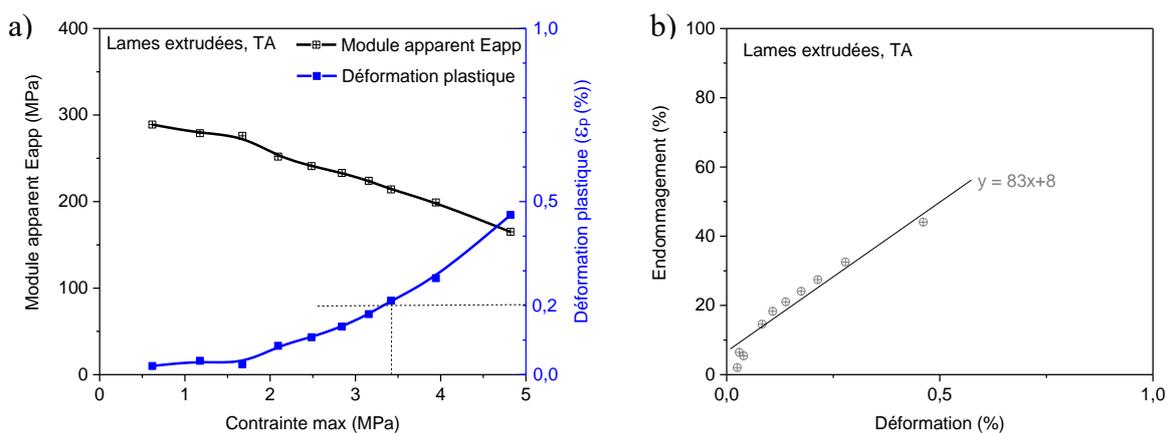


Figure IV-27 : Lames extrudées à température ambiante : a) Évolution du module d’Young apparent et de la déformation plastique en fonction de la contrainte maximum ; b) Évolution de l’endommagement en fonction de la déformation

La plupart des résultats montre que les composants caractérisés issus des procédés de mise en forme par estampage à chaud de polymère [10, 24] ou par moulage par injection [28, 29] présentent de meilleures propriétés mécaniques que les composites imprimés. Dans ces travaux, les résultats de caractérisation mécanique montrent que les lames minces extrudées présentent des valeurs de propriétés mécaniques nettement supérieures à celle des composites imprimés à base de poudres. Par rapport aux procédés de mise en forme conventionnels, les propriétés mécaniques des composites obtenus par fabrication additive restent faibles à cause des défauts engendrés par les procédés d'impression, notamment la présence de porosité comme le montre H. L. Tekinalp et al. [229]. Une optimisation des paramètres d'impression peut être envisagée pour minimiser le taux de porosité et leur répartition afin d'accroître significativement les propriétés structurales des composites imprimés.

IV.5.4.6 Synthèse des propriétés mécaniques des composants obtenus par fabrication additive et par injection

Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse de J. Lanzarini. Il a réalisé des essais de flexion trois points à trois températures (263, TA = 273K et 333 K) sur des éprouvettes injectées pour évaluer leurs tenues mécaniques. Elles possèdent la même formulation de liants et un taux de charge identiques que ceux utilisés dans ces travaux avec des dimensions de 80*15*3,5 mm³ (soit deux fois plus grandes que celle utilisées dans ce travail). L'évolution des contraintes mécaniques en fonction des déformations mesurées pour des charge-décharges répétées progressives ont conduit à la détermination de l'évolution du module d'Young en fonction de la température pour chacun des composites imprimés et injectés [2].

Afin de comparer les propriétés mécaniques en flexion 3 points, des composants imprimés avec celles des pièces injectées, les essais ont été réalisés à 253, température ambiante (i.e. 273 K) et 323 K. Les résultats sont représentés à la Figure IV-28. Comme dans les travaux de J. Lanzarini, les modules d'Young obtenus décroissent avec l'augmentation de la température. La comparaison du module d'Young à température ambiante pour le composite injecté possède des propriétés mécaniques supérieures à celui du composite imprimé. Cette propriété suit la même tendance pour des composites chargés d'après la littérature (voir, par exemple, [229]).

La synthèse comparative des propriétés mécaniques obtenues en traction, du liant polymérique et du composite imprimés, effectué en fonction de la température (253, TA = 273 K et 323 K) est récapitulée au Tableau I-1.

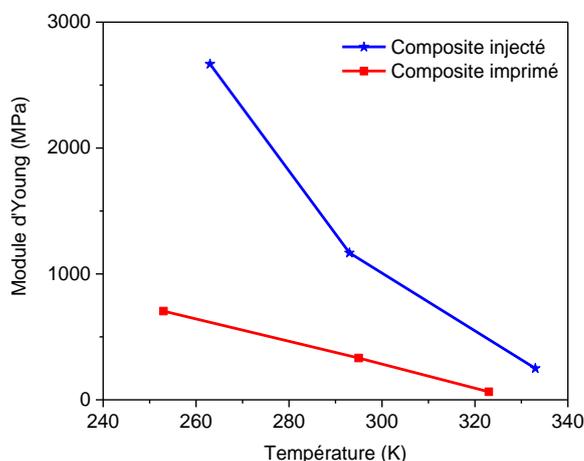


Figure IV-28 : Évolution comparative des modules d'Young obtenus en flexion trois points pour le composite injecté [2] et imprimé dans ces travaux pour trois températures.

Les deux procédés de mise en forme conduisent à des composants avec des propriétés mécaniques très dépendant de la température. Pour une température donnée, l'ajout de poudres magnétocaloriques réduit les performances mécaniques en termes de contrainte maximale et de déformation limite. Cependant, l'augmentation de fraction de poudre dans la matrice améliore la rigidité (i.e. le module d'Young) et la limite élastique à 0,2 % de déformation plastique quel que soit la valeur de la température choisie.

Tableau IV-6 : Synthèse des propriétés mécaniques en traction du liant 1 et du composite imprimé aux trois températures étudiées (253, température ambiante et 323 K)

Température (K)	Liant polymérique 1			Composite imprimé		
	253	TA	323	253	TA	323
Contrainte max. (MPa)	10	3,6	1	7	2,2	0,7
Déformation limite (%)	> 22	> 20	17	2,9	4,6	3,2
Contrainte limite élastique à $\epsilon^p = 0,2$ % (MPa)	2,6	0,3	-	4,9	0,7	0,1
Module d'Young E (MPa)	279	71	11	1150	241	40

IV.5.4.7 Conclusion partielle

Les essais de traction réalisés sur des éprouvettes du composite imprimés F1, ont permis de déterminer les propriétés mécaniques et de comprendre l'effet d'endommagement en situation quasi-statique (mais pas en fatigue). Les courbes de contrainte-déformation présentent des hystérésis qui augmentent à chaque nouveau cycle mettant en évidence les comportements inélastiques du composant imprimé. Les propriétés à rupture comme la contrainte limite et la déformation limite sont fonction de la fraction volumique de poudre et de la température. La décroissance du module d'Young apparent E_{app} montre un effet d'endommagement du composant imprimé par rapport lors des charge-décharges répétées progressives. La nuance de composite étudié présente un comportement visco-élasto-plastique endommageable. Ainsi, l'ajout de poudre dans le liant réduit la contrainte maximale et la déformation limite du composite, mais contribue à l'augmentation de la contrainte limite à 0,2 % de déformation plastique. Dans tous les cas, les propriétés mécaniques obtenues dans ce travail par fabrication additive et le procédé de dépôt de fil fondu sont très faibles par rapport à celles obtenues avec les autres procédés conventionnels de mise en forme (i.e. le moulage par injection et l'extrusion) constituant actuellement une limite pour une application en réfrigération magnétique.

IV.6 Conclusion

Ce chapitre a permis dans un premier temps de mettre en lumière les caractéristiques magnétiques de la poudre magnéto-calorique utilisée et du composite imprimé. Basé sur un protocole bien défini, les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques de la poudre et du composite imprimé ont été évaluées par VSM pour identifier les propriétés d'ordre magnétique (i.e. premier ou second ordre), l'hystérésis thermique et magnétique et l'entropie magnétique.

Les courbes d'aimantation obtenues à partir d'un cycle imposé, pour la poudre et le composite imprimé présentent une perte importante d'aimantation avec l'accroissement de la température traduisant un comportement magnétique du premier ordre. Pour un champ magnétique donnée, la courbe d'aimantation du composite imprimé est plus faible que celle de la poudre. Cela est dû à un effet de dilution des propriétés magnétiques de la poudre par le liant polymérique. Les deux méthodes de la détermination de la valeur de l'hystérésis ont conduit à des valeurs d'hystérésis thermique faible (~4 K contre ~30 K pour les matériaux du second ordre) pour la poudre et le composite imprimé. Les courbes isothermes d'aimantation en fonction du champ

(à l'aimantation et à la désaimantation) sont utilisées pour mesurer l'hystérésis magnétique. La dérivée de l'aimantation sur le champ magnétique (dM/dB), à 283 K (valeur de température pour laquelle l'hystérésis magnétique était visible), présente une superposition des courbes, à l'aimantation et à la désaimantation, indiquant une hystérésis magnétique négligeable pour les deux composés.

Le protocole de mesure de la variation d'entropie est basé sur l'exploitation des courbes d'aimantation mesuré à l'aide d'un VSM. Ainsi à partir de la méthode de calcul indirect, l'intégration de la relation de Maxwell (i.e relation (I-8)) et Clausius-Clapeyron (i.e relation (IV-2)) permettent d'estimer la valeur de la variation d'entropie. Les valeurs obtenues par cette méthode montrent que l'entropie est surévaluée et cela peut être attribué au mode d'exploitation des courbes d'aimantation dans la détermination de la variation d'aimantation ΔM . Une comparaison de ces valeurs, basées sur les propriétés de calorimétrie différentielle des matériaux étudiés, est effectuée par DSC. La valeur de variation d'entropie obtenue pour la poudre correspond à celle donnée par le fournisseur et aux valeurs présentes dans la littérature. La comparaison des valeurs de variation d'entropie du composite avec celles de la littérature montre que dans tous les cas de mesures (VSM ou DSC) et toutes les méthodes employées (directe ou indirecte), la variation d'entropie du composite est proportionnelle à la masse de poudre dans le liant.

Ainsi dans cette première partie, il est démontré à travers les mesures d'aimantation, d'entropie et P_M que le procédé déployé et instrumenté pour la mise en forme des composites magnétocaloriques n'affecte pas les propriétés magnétiques comme l'ordre magnétique, l'hystérésis thermique et magnétique sauf les propriétés extensives comme l'entropie, l'aimantation, le flux de chaleur qui dépendent de la quantité de matière fonctionnelle.

La deuxième partie de ce chapitre met un accent sur les propriétés mécaniques du liant 1 et du composite imprimé. Les essais de comportement mécaniques réalisées en situation non-homogènes utilisant la flexion trois points met en évidence le comportement mécanique non-linéaire des nuances de matériau étudiées. Le protocole employé comprend des cycles avec des paliers décroissants met en évidence les phénomènes de relaxation (associés aux comportements inélastiques) pour le liant 1 et le composite imprimé. La contrainte mécanique diminue considérablement avec l'augmentation de la température et croît avec l'ajout de poudre. Les mêmes essais répétés sur le composite imprimé montrent un effet d'endommagement du composant testé.

Pour mieux évaluer l'effet de l'endommagement, des essais réalisés en situation homogène avec des tests de traction ont été effectués. Le protocole employé dans nos travaux est basé sur la méthodologie proposée par P. Ladevèze et al., mais étendu à un nombre de cycles plus importants afin de déterminer les propriétés à rupture du composite étudié [238]. Les courbes d'évolution des contraintes-déformations illustrent les propriétés non-linéaires traduites par la présence d'hystérésis dont les tailles deviennent de plus en plus importantes à chaque nouveau cycle. Cette augmentation de l'hystérésis constitue l'apparition d'une composante visqueuse dans le comportement des matériaux. Les limites à ruptures du liant 1 et du composite imprimé (en contrainte et déformation) indiquent que l'ajout de poudre dans le liant réduit la mobilité des chaînes polymériques mais contribue à l'augmentation de la rigidité du composite.

La décroissance du module d'Young apparent E_{app} en fonction de la contrainte maximale illustre l'effet de l'endommagement. L'évolution de la déformation plastique avec la contrainte maximale fournit la valeur de la contrainte limite élastique maximale à 0,2 % de déformation plastique. Le résultat de ces données est trop faible par rapport aux données de la littérature pouvant constituer un obstacle pour l'application à la magnétocalorie en termes de tenue mécanique en service. L'évolution de la température en fonction de la déformation montre que la vitesse d'endommagement diminue avec l'accroissement de la température pour le composite imprimé. L'étude de l'endommagement conduit à définir une valeur d'endommagement critique, notée d_{crit} , utilisable dans le cas de sollicitations quasi-statiques en fatigue afin d'éviter la rupture des composants. Dans ce travail, l'endommagement critique est défini à $d_{crit} = d_{sup}/3$. Les valeurs des propriétés mécaniques des composants imprimés obtenues dans nos travaux sont trop faibles par rapport aux valeurs issues des procédés conventionnels de mise en forme (moulage par injection, extrusion ...).

Ce travail montre que les composites imprimés ont un comportement visco-élasto-plastique endommageable. L'ajout de poudre contribue à améliorer la contrainte limite élastique à 0,2 % de déformation plastique mais réduit considérablement la déformation limite à rupture. Ainsi, les valeurs du module d'Young et de la contrainte limite élastique sont trop faibles comparées aux valeurs de la littérature. Cela est dû surtout à la présence de porosité dans les composants imprimés. Cependant, il est possible d'améliorer encore les performances des composants imprimés, rendant ce procédé compétitif par rapport aux procédés conventionnels, pour la production de petites séries. Il faudra pour cela, étudier d'autres matériaux polymères et/ou magnétocaloriques, définir un plan d'expérience pour optimiser les paramètres d'impression ou encore penser à ajouter des fibres dans la matrice.

Conclusion générale et perspective

Ce mémoire de thèse a été consacré à l'étude de faisabilité sur la mise en forme de composites magnéto-caloriques à partir d'un procédé de fabrication additive par impression 3D. Une attention particulière a été portée sur l'analyse approfondie des propriétés magnéto-caloriques et mécaniques des composites imprimés.

Les composites sont élaborés à partir d'un mélange de polymère thermoplastique (LDPE+EVA+SA et PLA+EVA+SA) et de poudres magnéto-caloriques de types $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}$. Le choix des polymères est basé sur la facilité de mise en forme et celui de la poudre est basé sur son fort pouvoir magnéto-calorique et sur les limites des autres matériaux en termes de toxicité et de coût. Le choix de mettre en forme ces composites par un procédé de fabrication additive à base de granulé est dû au prix conséquent des outillages des procédés de mise en forme conventionnels de moulage par injection ou extrusion.

L'étude thermo-rhéologique des poudres et des liants a permis d'élaborer deux formulations de composite (F1 et F2). Les niveaux de viscosité de 200 à 1000 s^{-1} sont compatibles avec le procédé d'impression. Pour optimiser le procédé de mise en forme, des indicateurs de compatibilité (basés sur les paramètres de mélangeage, les modèles rhéologiques et l'indice d'imprimabilité) ont été proposés et ont servi à sélectionner la formulation F1 (LDPE+EVA+SA +Poudre) comme celle qui est la plus adaptée au procédé d'impression pour une température d'élaboration de 413 K. Les travaux réalisés ont permis d'aboutir à une formulation F1 contenant 50% en volume de poudre soit 89% en masse. Les granules de type F1 ont été élaborés en quantité suffisante par une extrudeuse bi-vis. Des études de viscoélasticités in-situ sur le rhéomètre cône ont été menées afin de déterminer le temps de relaxation et prévoir le gonflement des polymères et du composite. Les résultats ont montré que le liant 1 prévoit un taux de gonflement plus grand que le LDPE seul. Cependant, la présence de poudre dans le liant 1 met en évidence un comportement atypique qui ne permet pas de se prononcer sur son gonflement.

L'instrumentation déployée sur l'imprimante, c'est-à-dire l'utilisation des caméras in-situ (thermique et dynamique), ont permis de quantifier précisément le gonflement des polymères aux composites imprimés. La présence de poudre dans le liant réduit considérablement l'effet du gonflement du mélange. Bien que cet effet augmente avec le diamètre de la buse, une valeur de 0,8 mm a été choisie dans ce travail. Afin d'optimiser les paramètres d'impression

(température, vitesse), une méthode itérative a été adoptée. La caractérisation structurale des composites imprimés (par des mesures de densité, de microscopie optique, électronique et tomographie X) montre une bonne homogénéité de la répartition de la poudre dans le liant présentant un pourcentage de porosité relativement faible ($\approx 6\%$). La caractérisation magnétiques, magnétocaloriques et mécaniques des composites imprimés ont nécessité le déploiement d'un protocole expérimental, par exemple, les éprouvettes de formes spécifiques, renforcement des têtes des éprouvettes mécaniques, empilement des lames magnétocaloriques extrudées.

Un protocole de mesure a été mis en place pour corriger la non répétabilité des mesures d'aimantation de la poudre et du composite imprimé à température et à champs magnétique constant. Ces mesures présentent une faible hystérésis thermique et magnétique pour les deux composants (poudre et composite imprimé). Les mesures magnétocaloriques sont basées sur une méthode indirecte utilisant les relations de Maxwell et la mesure DSC pour déterminer leur entropie. Le calcul de l'entropie montre que la variation d'entropie du composite est proportionnelle à la quantité de poudre dans le liant. Le procédé déployé d'impression 3D des composites magnétocaloriques n'affecte pas les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la poudre.

Les caractérisations mécaniques en flexion trois points et en traction mettent en évidence le comportement mécanique viscoélastique des matériaux étudiées (composites imprimés et liant). Les limites à rupture comme la contrainte mécanique diminuent considérablement avec l'augmentation de la température et augmente avec l'ajout de poudre. Les déformations à rupture sont plus de cinq fois plus importantes dans le liant pur que dans le composite. La diminution du module d'Young apparent en fonction des chargement-déchargements répétés imposés illustre l'effet de l'endommagement du composite imprimé. L'étude de la déformation plastique en fonction de la contrainte maximale permet d'identifier la valeur de la limite élastique pour 0,2 % de déformation plastique. La valeur obtenue de 0,7 MPa à température ambiante est trop faible pour employer le composite imprimé comme matériau de structure, ce qui peut constituer un obstacle pour l'application à la magnétocalorie.

Au terme de cette étude, il est important de souligner que la méthodologie déployée et instrumentée pour la mise en forme de composite magnétocalorique est transposable pour d'autre liants plus résistant mécaniquement à température ambiante. Elle permet de mettre en forme des composites fonctionnels présentant des propriétés magnétocaloriques proches de celles de la poudre brute.

Les perspectives à ce travail sont les suivantes : D'un point de vue mécanique, les propriétés mécaniques comme la contrainte limite élastique à 0,2% de déformation plastique devrait être supérieure d'un facteur 10 pour atteindre environ 7 MPa pour assurer une meilleure tenue mécanique. Une solution pour améliorer les performances mécaniques, serait de repenser les formulations en rajoutant des fibres courtes (verre, carbone, kevlar) dans le mélange. Cependant, cela devrait diminuer la quantité de poudre magnéto-calorique. Il faudra pour cela trouver le bon compromis.

L'hydrogène contenu dans la structure de type NaZn_{13} permet d'ajuster la température de transition de l'alliage $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}$ et d'améliorer ces performances magnéto-caloriques. Cependant, cela constitue une limite pour le procédé d'élaboration. En effet, lorsqu'on est au-delà d'une certaine température limite (453 K dans notre cas), le composé perd son hydrogène, ce qui induit une instabilité de la température de transition et réduit considérablement ses propriétés fonctionnelles. Cette température limite ne permet pas d'utiliser certains polymères (qui ont des températures d'élaboration supérieures à 453 K) qui présentent de meilleures propriétés mécaniques compatibles avec l'impression 3D, comme l'ABS, le PC ou le Polystyrène. Une solution envisageable serait d'utiliser une autre nuance de poudre qui présente de grande valeur magnéto-calorique, un coût raisonnable avec un faible impact environnemental et surtout avec une limite de température fonctionnel très élevée (> 550 K par exemple) comme l'alliage de Ni-Co-Mn-In [36].

Annexe 1 : Courbes DSC des polymères et du surfactant

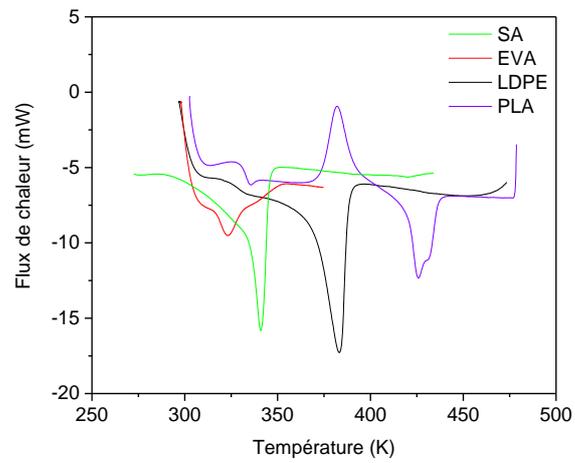


Figure A.1 : Courbes DSC des liants primaire, secondaire et du surfactant (acide stéarique)

Annexe 2 : Principe du pycnomètre à Hélium

Le principe consiste à injecter l'Hélium (avec une pression P_1 connue) dans la cellule d'analyse (cellule où se trouve le matériau à analyser). Une deuxième mesure de pression P_2 est effectuée après stabilisation du gaz d'Helium dans la cellule. Le principe est schématisé sur la Figure A.2 et expliqué par la suite.

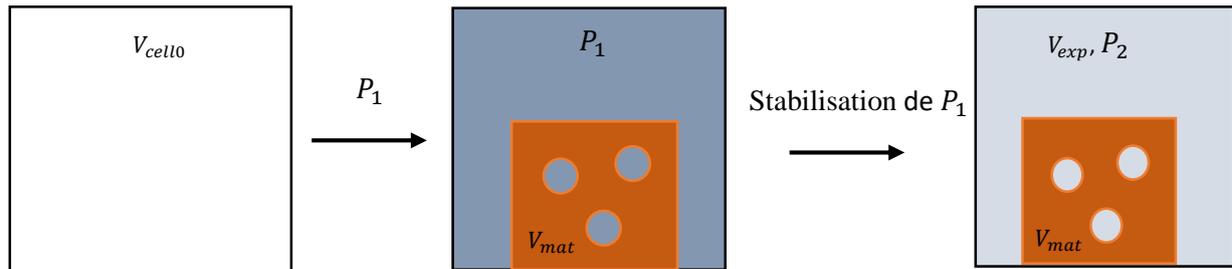


Figure A.2: Principe de mesure du pycnomètre

Le volume du matériau étudié est déduit par différence de pression suivant la relation ci-dessous :

$$V_{mat} = V_{cell0} - V_{cell1} = V_{cell0} - \frac{V_{exp}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad (\text{III-2})$$

où $V_{cell1} = \frac{V_{exp}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)}$

avec V_{mat} , V_{cell0} et V_{exp} qui sont respectivement le volume du matériau étudié, le volume de la cellule de mesure à vide, volume de la cellule contenant le matériau étudié.

Bibliographie

- [1] J. Buh, D. Arcon, The Magnetocaloric Effect and Magnetocaloric Materials, Material Seminar 4, in: 2010.
- [2] J. Lanzarini, Thèse : Élaboration et caractérisation thermophysique de microcomposants fonctionnels à base de poudres magnétocaloriques, Université de Franche-Comté, 2016.
- [3] A. Tura, K.K. Nielsen, A. Rowe, Experimental and modeling results of a parallel plate-based active magnetic regenerator, *International Journal of Refrigeration*. 35 (2012) 1518–1527. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.04.016>.
- [4] J. Lanzarini, M. Sahli, T. Barriere, A. Dubrez, C. Mayer, M. Pierronnet, P. Vikner, Experimental investigations on the process of forming functional microstructured blades from highly filled thermoplastic composites prepared with La(Fe, Si)₁₃ alloys, *Journal of Materials Processing Technology*. 273 (2019) 116244. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.05.025>.
- [5] P.G. Palafox-Alcantar, R. Khosla, C. McElroy, N. Miranda, Circular economy for cooling: A review to develop a systemic framework for production networks, *Journal of Cleaner Production*. 379 (2022) 134738. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134738>.
- [6] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, A. Conde, The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 305–342. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>.
- [7] A. Smith, Who discovered the magnetocaloric effect?: Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat, *EPJ H*. 38 (2013) 507–517. <https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9>.
- [8] Q. Gao, B.F. Yu, C.F. Wang, B. Zhang, D.X. Yang, Y. Zhang, Experimental investigation on refrigeration performance of a reciprocating active magnetic regenerator of room temperature magnetic refrigeration, *International Journal of Refrigeration*. 29 (2006) 1274–1285. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.12.015>.
- [9] O. Gutfleisch, T. Gottschall, M. Fries, D. Benke, I. Radulov, K.P. Skokov, H. Wende, M. Gruner, M. Acet, P. Entel, M. Farle, Mastering hysteresis in magnetocaloric materials, *Phil. Trans. R. Soc. A*. 374 (2016) 20150308. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0308>.
- [10] E. Brück, O. Tegus, L. Zhang, X.W. Li, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, Magnetic refrigeration near room temperature with Fe₂P-based compounds, *Journal of Alloys and Compounds*. 383 (2004) 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.042>.
- [11] P. S. Patil, R.R. Mudholkar, Cooling Techniques for a Spindle of Machine Tool, *International Journal Of Engineering And Computer Science*. 5 (2016) 19653–19656. <https://doi.org/10.18535/ijecs/v5i12.70>.
- [12] M. Meinshausen, N. Meinshausen, B. Hare, S. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. Frame, M. Allen, Greenhouse-Gas Emission Targets For Limiting Global Warming To 2°C, *Nature*. 458 (2009) 1158–62. <https://doi.org/10.1038/nature08017>.
- [13] M. Rosca, Thèse : Matériaux de type LaFe₁₃-xSix à fort pouvoir magnétocalorique - Synthèse et optimisation de composés massifs et hypertextempés - Caractérisations fondamentales, Institut Néel, CNRS, Grenoble, 2010.
- [14] C.J.L. Hermes, J.R. Barbosa, Thermodynamic comparison of Peltier, Stirling, and vapor compression portable coolers, *Applied Energy*. 91 (2012) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.043>.
- [15] S.A. Tassou, J.S. Lewis, Y.T. Ge, A. Hadawey, I. Chaer, A review of emerging technologies for food refrigeration applications, *Applied Thermal Engineering*. 30 (2010) 263–276. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.09.001>.
- [16] J. Steven Brown, P.A. Domanski, Review of alternative cooling technologies, *Applied Thermal Engineering*. 64 (2014) 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.12.014>.
- [17] J. Tušek, K. Engelbrecht, R. Millán-Solsona, L. Mañosa, E. Vives, L.P. Mikkelsen, N. Pryds, The Elastocaloric Effect: A Way to Cool Efficiently, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500361. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500361>.

- [18] K. Wang, K. Engelbrecht, C.R.H. Bahl, Additive manufactured thermoplastic elastomers for low-stress driven elastocaloric cooling, *Applied Materials Today*. 30 (2023) 101711. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101711>.
- [19] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner, M. Osborne, I. Anderson, Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator, in: P. Kittel (Ed.), *Advances in Cryogenic Engineering*, Springer US, Boston, MA, 1998: pp. 1759–1766. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9047-4_222.
- [20] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetic refrigeration materials (invited), *Journal of Applied Physics*. 85 (1999) 5365–5368. <https://doi.org/10.1063/1.369979>.
- [21] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, *Nature*. 415 (2002) 150–152. <https://doi.org/10.1038/415150a>.
- [22] H.R. El-Hana Bouchekara, M. Nahas, Magnetic Refrigeration Technology at Room Temperature, in: V. Barsan (Ed.), *Trends in Electromagnetism - From Fundamentals to Applications*, InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/33789>.
- [23] N.A. Mezaal, K.V. Osintsev, T.B. Zhirgalova, Review of magnetic refrigeration system as alternative to conventional refrigeration system, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 87 (2017) 032024. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/87/3/032024>.
- [24] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects, *International Journal of Refrigeration*. 31 (2008) 945–961. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004>.
- [25] V. Basso, C.P. Sasso, M. Küpferling, Entropy change at magnetic phase transitions of the first order and second order, *International Journal of Refrigeration*. 37 (2014) 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.07.021>.
- [26] J. Romero Gómez, R. Ferreira Garcia, A. De Miguel Catoira, M. Romero Gómez, Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 17 (2013) 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.027>.
- [27] A. Smith, C.R.H. Bahl, R. Bjørk, K. Engelbrecht, K.K. Nielsen, N. Pryds, Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 1288–1318. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200167>.
- [28] F. Guillou, G. Porcari, H. Yibole, N. van Dijk, E. Brück, Taming the First-Order Transition in Giant Magnetocaloric Materials, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2671–2675. <https://doi.org/10.1002/adma.201304788>.
- [29] M. Balli, D. Fruchart, O. Sari, D. Gignoux, J.H. Huang, J. Hu, P.W. Egolf, Direct measurement of the magnetocaloric effect on La(Fe_{13-x}Co_y)Six compounds near room temperature, *Journal of Applied Physics*. 106 (2009) 023902. <https://doi.org/10.1063/1.3172927>.
- [30] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde, Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices, *Progress in Materials Science*. 93 (2018) 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.
- [31] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetocaloric Materials, *Annual Review of Materials Science*. 30 (2000) 387–429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>.
- [32] L. Caron, Z.Q. Ou, T.T. Nguyen, D.T. Cam Thanh, O. Tegus, E. Brück, On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321 (2009) 3559–3566. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.06.086>.
- [33] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, K. Ishida, Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys, *Metall and Mat Trans A*. 38 (2007) 759–766. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9094-9>.
- [34] O. Fouché, Thèse : Cinétiques photo-induites à l'échelle nanoseconde de composés à transition d'état de spin et propriétés optiques de nanoparticules à transition d'état de spin, Université de Bordeaux 1, 2009.
- [35] J. Yan, K. Shi, S. Deng, W. Zhao, H. Lu, Y. Sun, Y. Chen, C. Wang, The influence of combination of the first-order and second-order phase transitions on magnetocaloric effects in

- Mn₃Cu_{1-x}Fe_xN, *Solid State Communications*. 282 (2018) 33–37. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.07.012>.
- [36] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde, Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices, *Progress in Materials Science*. 93 (2018) 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.
- [37] S. Lionte, Thèse : Caractérisation d'un système de réfrigération magnétique à point de Curie proche de la température ambiante—influence de la vitesse d'écoulement et de la géométrie de régénérateur, Université de Strasbourg, 2015.
- [38] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *Journal of Applied Physics*. 86 (1999) 565–575. <https://doi.org/10.1063/1.370767>.
- [39] J. Tušek, A. Kitanovski, S. Zupan, I. Prebil, A. Poredoš, A comprehensive experimental analysis of gadolinium active magnetic regenerators, *Applied Thermal Engineering*. 53 (2013) 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.01.015>.
- [40] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1479–1539. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>.
- [41] A. Waske, M.E. Gruner, T. Gottschall, O. Gutfleisch, Magnetocaloric materials for refrigeration near room temperature, *MRS Bull.* 43 (2018) 269–273. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.69>.
- [42] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂), *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494–4497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>.
- [43] K.P. Skokov, V.V. Khovaylo, K.-H. Müller, J.D. Moore, J. Liu, O. Gutfleisch, Magnetocaloric materials with first-order phase transition: thermal and magnetic hysteresis in LaFe_{11.8}Si_{1.2} and Ni_{2.21}Mn_{0.77}Ga_{1.02} (invited), *Journal of Applied Physics*. 111 (2012) 07A910. <https://doi.org/10.1063/1.3670987>.
- [44] N. Creton, Thèse: Etude du comportement magnéto-mécanique des alliages à mémoire de forme de type Heusler Ni-Mn-Ga, Thèse, Université de Besançon, 2004.
- [45] T. Gottschall, A. Gràcia-Condal, M. Fries, A. Taubel, L. Pfeuffer, L. Mañosa, A. Planes, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis, *Nature Mater.* 17 (2018) 929–934. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0166-6>.
- [46] F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao, X. Zhang, Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3675–3677. <https://doi.org/10.1063/1.1375836>.
- [47] F. Wang, G. Wang, F. Hu, A. Kurbakov, B. Shen, Z. Cheng, Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}: a neutron diffraction study, *J. Phys.: Condens. Matter*. 15 (2003) 5269–5278. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/30/309>.
- [48] S. Fu, Y. Long, Y. Sun, J. Hu, Microstructural evolution and phase transition dependent on annealing temperature and carbon content for LaFe_{11.5}Si_{1.5}C_x compounds prepared by arc-melting, *Intermetallics*. 39 (2013) 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.022>.
- [49] X. Hou, P. Lampen-Kelley, Y. Xue, C. Liu, H. Xu, N. Han, C. Ma, H. Srikanth, M.-H. Phan, Formation mechanisms of NaZn₁₃-type phase in giant magnetocaloric La–Fe–Si compounds during rapid solidification and annealing, *Journal of Alloys and Compounds*. 646 (2015) 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.173>.
- [50] X. Chen, Y. Chen, D. Xiao, Y. Tang, Phase, microstructure, and magnetocaloric effect of the large disc LaFe_{11.6}Si_{1.4} alloy, *Journal of Rare Earths*. 33 (2015) 182–188. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60400-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60400-2).
- [51] K. Niitsu, R. Kainuma, Phase equilibria in the Fe–La–Si ternary system, *Intermetallics*. 20 (2012) 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.06.005>.
- [52] L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, M. Barrio, J.-L. Tamarit, I.S. Titov, M. Acet, A. Bhattacharyya, S. Majumdar, Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La–Fe–Si–Co compound, *Nat Commun.* 2 (2011) 595. <https://doi.org/10.1038/ncomms1606>.
- [53] F. Hu, B. Shen, J. Sun, G. Wang, Z. Cheng, Very large magnetic entropy change near room temperature in LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 826–828. <https://doi.org/10.1063/1.1447592>.

- [54] J. Hao, F. Hu, J.-T. Wang, F.-R. Shen, Z. Yu, H. Zhou, H. Wu, Q. Huang, K. Qiao, J. Wang, J. He, L. He, J.-R. Sun, B. Shen, Large Enhancement of Magnetocaloric and Barocaloric Effects by Hydrostatic Pressure in $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ with a NaZn_{13} -Type Structure, *Chem. Mater.* 32 (2020) 1807–1818. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03915>.
- [55] L. Jia, J.R. Sun, J. Shen, Q.Y. Dong, J.D. Zou, B. Gao, T.Y. Zhao, H.W. Zhang, F.X. Hu, B.G. Shen, Magnetocaloric effects in the $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ intermetallics doped by different elements, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 07A924. <https://doi.org/10.1063/1.3072021>.
- [56] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides, *Phys. Rev. B*. 67 (2003) 104416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104416>.
- [57] N.R. Ram, M. Prakash, U. Naresh, N.S. Kumar, T.S. Sarmash, T. Subbarao, R.J. Kumar, G.R. Kumar, K.C.B. Naidu, Review on Magnetocaloric Effect and Materials, *J Supercond Nov Magn*. 31 (2018) 1971–1979. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4666-z>.
- [58] G. Wang, Thèse : Magnetic and calorimetric study of the magnetocaloric effect in intermetallics exhibiting first-order magnetostructural transitions, University of Zaragoza, Spain, 2012.
- [59] J. Lyubina, R. Schäfer, N. Martin, L. Schultz, O. Gutfleisch, Novel Design of $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ Alloys Towards High Magnetic Refrigeration Performance, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3735–3739. <https://doi.org/10.1002/adma.201000177>.
- [60] M. Almanza, Thèse : La réfrigération magnétique : conceptualisation, caractérisation et simulation, Université de Grenoble, 2006.
- [61] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, 2. ed, IEEE Press, Piscataway, NJ, 2009.
- [62] R. M. German, A. Bose, Injection Moulding of Metals and Ceramics, Metals Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 1997. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techstreet.com/mpif/searches/35720771>.
- [63] C. Mayer, A. Dubrez, M. Pierronnet, P. Vikner, Towards the large scale production of $(\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z)(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{Si}_x)_{13}\text{Hn}$ products for room temperature refrigeration: Towards the large scale production of $(\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z)(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{Si}_x)_{13}\text{Hn}$ products for room temperature refrigeration, *Phys. Status Solidi C*. 11 (2014) 1059–1063. <https://doi.org/10.1002/pssc.201300650>.
- [64] R. el H. Ourahmoune, Thèse : Contribution à la compréhension de la fonctionnalisation mécanique de surface des composites à matrice thermoplastique (PEEK) destinés à l'assemblage par collage, Université de Lyon, 2012.
- [65] C.R.H. Bahl, Operational test of bonded magnetocaloric plates, *International Journal of Refrigeration*. 76 (2017) 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.02.016>.
- [66] O.S. Carneiro, A.F. Silva, R. Gomes, Fused deposition modeling with polypropylene, *Materials & Design*. 83 (2015) 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.053>.
- [67] Á. Díaz-García, J. Revuelta, L.M. Moreno-Ramírez, J.Y. Law, C. Mayer, V. Franco, Additive manufacturing of magnetocaloric $(\text{La,Ce})(\text{Fe,Mn,Si})_{13}\text{-H}$ particles via polymer-based composite filaments, *Composites Communications*. 35 (2022) 101352. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2022.101352>.
- [68] S.M. Whyman, Thèse : Design and development of a small-scale pellet extrusion system for 3D printing biopolymer materials and composites, Massey University, Auckland, 2018.
- [69] D. Nötzel, R. Eickhoff, T. Hanemann, Fused Filament Fabrication of Small Ceramic Components, *Materials*. 11 (2018) 1463. <https://doi.org/10.3390/ma11081463>.
- [70] J. Lanzarini, M. Sahli, T. Barriere, A. Dubrez, C. Mayer, M. Pierronnet, P. Vikner, Experimental investigations on the process of forming functional microstructured blades from highly filled thermoplastic composites prepared with $\text{La}(\text{Fe, Si})_{13}$ alloys, *Journal of Materials Processing Technology*. 273 (2019) 116244. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.05.025>.
- [71] B. Hausnerova, I. Kuritka, D. Bleyan, Polyolefin backbone substitution in binders for low temperature powder injection moulding feedstocks, *Molecules*. 19 (2014) 2748–2760. <https://doi.org/10.3390/molecules19032748>.
- [72] J. Wen, Z. Xie, W. Cao, X. Yang, Effects of different backbone binders on the characteristics of zirconia parts using wax-based binder system via ceramic injection molding, *J Adv Ceram*. 5 (2016) 321–328. <https://doi.org/10.1007/s40145-016-0205-1>.

- [73] E. Hnatkova, Thèse : Influence of binder composition on powder injection moulding process, Tomas Bata University, 2019.
- [74] A. Royer, Thèse : Etude, caractérisations et développement de mélanges de polymères biosourcés chargés de poudre d'Inconel 718 pour l'élaboration de composants et micro-composants via moulage par injection de poudres métalliques, Université de Franche-Comté, 2016.
- [75] J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota, C. Holzer, Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives, *Materials*. 11 (2018) 840. <https://doi.org/10.3390/ma11050840>.
- [76] M.K. Agarwala, R.V. Weeren, A. Bandyopadhyay, P.J. Whalen, A. Safari, Fused Deposition of Ceramics and Metals: An Overview, in: 1996: pp. 8–47. <https://doi.org/doi:10.15781/T2NK36Q96>.
- [77] Z.B. Mohamad, H. Ismail, R.C. Thevy, Characterization of epoxidized natural rubber/ethylene vinyl acetate (ENR-50/EVA) blend: Effect of blend ratio, *Journal of Applied Polymer Science*. 99 (2005) 1504–1515. <https://doi.org/doi:10.1002/app.22154>.
- [78] A. Psychès-Bach, Thèse : Interaction/Vin/Emballage/Environnement, Université de Montpellier, 2009.
- [79] B. Hausnerova, P. Saha, J. Kubat, Capillary flow of hard-metal carbide powder compounds, *Int. Polym. Process*. 14 (1999) 254–260. <https://doi.org/10.3139/217.1556>.
- [80] E. Papirer, J. Schultz, C. Turchi, Surface properties of a calcium carbonate filler treated with stearic acid, *European Polymer Journal*. 20 (1984) 1155–1158. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(84\)90181-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(84)90181-2).
- [81] T. Hanemann, R. Heldele, T. Mueller, J. Hausselt, Influence of Stearic Acid Concentration on the Processing of ZrO₂-Containing Feedstocks Suitable for Micropowder Injection Molding, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 8 (2011) 865–872. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02519.x>.
- [82] S. Lin, Interaction Between Binder and Powder in Injection Moulding of Alumina, *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 5207–5212. <https://doi.org/10.1007/BF01151118>.
- [83] S. Pal, K. Naskar, Influence of stearic acid in zinc based Maleated-EPM ionomer: A novel approach towards recyclability, *Composites Part B: Engineering*. 176 (2019) 107296. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107296>.
- [84] M.A. Omar, N. Hassan, Effect of stearic acid on the rheology and moulding behaviour of 316 L stainless steel powder using thermoplastic natural rubber (TPNR) binder, *Journal of Engineering Science*. 15 (2019) 83–95. <https://doi.org/10.21315/jes2019.15.2.6>.
- [85] D.F. Heaney, C.D. Greene, Molding of components in metal injection molding (MIM), in: *Handbook of Metal Injection Molding*, Elsevier, 2019: pp. 105–127. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102152-1.00008-8>.
- [86] G. Singh, J.-M. Missiaen, D. Bouvard, J.-M. Chaix, Additive manufacturing of 17–4 PH steel using metal injection molding feedstock: Analysis of 3D extrusion printing, debinding and sintering, *Additive Manufacturing*. 47 (2021) 102287. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102287>.
- [87] J. Lanzarini, Thèse : Élaboration et caractérisation thermophysique de microcomposants fonctionnels à base de poudres magnétocaloriques, Université de Franche-Comté, 2016.
- [88] S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar, *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*, John Wiley & Sons, 2014.
- [89] J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota, C. Holzer, Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives, *Materials*. 11 (2018) 840. <https://doi.org/10.3390/ma11050840>.
- [90] C. Mayer, A. Dubrez, M. Pierronnet, P. Vikner, Towards the large scale production of (La_{1-z}Ce_z)(Fe_{1-x-y}Mn_ySi_x)₁₃H_n products for room temperature refrigeration: Towards the large scale production of (La_{1-z}Ce_z)(Fe_{1-x-y}Mn_ySi_x)₁₃H_n products for room temperature refrigeration, *Phys. Status Solidi C*. 11 (2014) 1059–1063. <https://doi.org/10.1002/pssc.201300650>.

- [91] J. Lanzarini, T. Barriere, M. Sahli, J.C. Gelin, A. Dubrez, C. Mayer, M. Pierronnet, P. Vikner, Thermoplastic filled with magnetocaloric powder, *Materials & Design*. 87 (2015) 1022–1029. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.057>.
- [92] J.M.N.T. Gray, V.A. Chugunov, Particle-size segregation and diffusive remixing in shallow granular avalanches, *Journal of Fluid Mechanics*. 569 (2006) 365–398. <https://doi.org/10.1017/S0022112006002977>.
- [93] P. Mort, J.N. Michaels, R.P. Behringer, C.S. Campbell, L. Kondic, M. Kheiripour Langroudi, M. Shattuck, J. Tang, G.I. Tardos, C. Wassgren, Dense granular flow — A collaborative study, *Powder Technology*. 284 (2015) 571–584. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.06.006>.
- [94] M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga, K. Saleh, Characterization of flow properties of cohesive powders: A comparative study of traditional and new testing methods, *Powder Technology*. 253 (2014) 406–423. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.045>.
- [95] R. Freeman, Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders -A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell, *Powder Technology*. 174 (2007) 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.016>.
- [96] Z. Yan, S.K. Wilkinson, E.H. Stitt, M. Marigo, Investigating mixing and segregation using discrete element modelling (DEM) in the Freeman FT4 rheometer, *International Journal of Pharmaceutics*. 513 (2016) 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.08.065>.
- [97] Manuel d'utilisation de rhéologie poudre Freeman FT4, (2010).
- [98] R. Freeman, X. Fu, Characterisation of powder bulk, dynamic flow and shear properties in relation to die filling, *Powder Metallurgy*. 51 (2008) 196–201. <https://doi.org/10.1179/174329008X324115>.
- [99] R.S. Reddy, C.T. Ramachandra, S. Hiregoudar, U. Nidoni, J. Ram, M. Kammar, Influence of processing conditions on functional and reconstitution properties of milk powder made from Osmanabadi goat milk by spray drying, *Small Ruminant Research*. 119 (2014) 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2014.01.013>.
- [100] A.H. Shipar, A. Wadhwa, C. Varughese, N. Kaur, N. Thayaparan, Effect of particle size on weight and hadness variation, in: 2014: pp. 18–23.
- [101] B. Ludwig, T.F. Miller, Rheological and surface chemical characterization of alkoxysilane treated, fine aluminum powders showing enhanced flowability and fluidization behavior for delivery applications, *Powder Technology*. 283 (2015) 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.05.044>.
- [102] L.P. Lefebvre, J. Whiting, B. Njikovsky, S.E. Brika, H. Fayazfar, O. Lyckfeldt, Assessing the robustness of powder rheology and permeability measurements, *Additive Manufacturing*. 35 (2020) 101203. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101203>.
- [103] H. Lu, J. Cao, X. Guo, X. Gong, C. Luo, Evaluation of powder tensile strength by compression, shear and fluidization modules of the powder rheometer, *Chemical Engineering Research and Design*. 160 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.05.026>.
- [104] S. Fathollahi, E. Faulhammer, B.J. Glasser, J.G. Khinast, Impact of powder composition on processing-relevant properties of pharmaceutical materials: An experimental study, *Advanced Powder Technology*. 31 (2020) 2991–3003. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.05.027>.
- [105] S.E. Brika, M. Letenneur, C.A. Dion, V. Brailovski, Influence of particle morphology and size distribution on the powder flowability and laser powder bed fusion manufacturability of Ti-6Al-4V alloy, *Additive Manufacturing*. 31 (2020) 100929. <https://doi.org/doi:10.1016/j.addma.2019.100929>.
- [106] B. Chen, R. Davies, Y. Liu, N. Yi, D. Qiang, Y. Zhu, O. Ghita, Laser sintering of graphene nanoplatelets encapsulated polyamide powders, *Additive Manufacturing*. 35 (2020) 101363. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101363>.
- [107] S.P. Narra, Z. Wu, R. Patel, J. Capone, M. Paliwal, J. Beuth, A. Rollett, Use of non-spherical hydride-dehydride (HDH) powder in powder bed fusion additive manufacturing, *Additive Manufacturing*. 34 (2020) 101188. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101188>.
- [108] R. Groarke, C. Danilenkoff, S. Karam, E. McCarthy, B. Michel, A. Mussatto, J. Sloane, A. O' Neill, R. Raghavendra, D. Brabazon, 316L stainless steel powders for additive manufacturing: Relationships of powder rheology, size, size distribution to part properties, *Materials*. 13 (2020) 5537. <https://doi.org/10.3390/ma13235537>.

- [109] M. Llusa, E. Faulhammer, S. Biserni, V. Calzolari, S. Lawrence, M. Bresciani, J. Khinast, The effects of powder compressibility, speed of capsule filling and pre-compression on plug densification, *International Journal of Pharmaceutics*. 471 (2014) 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.04.073>.
- [110] H. Louati, X. Bednarek, S. Martin, A. Ndiaye, O. Bonnefoy, Qualitative and quantitative DEM analysis of cohesive granular material behaviour in FT4 shear tester, *Chemical Engineering Research and Design*. 148 (2019) 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.059>.
- [111] U. Zafar, C. Hare, G. Calvert, M. Ghadiri, R. Girimonte, B. Formisani, M.A.S. Quintanilla, J.M. Valverde, Comparison of cohesive powder flowability measured by Schulze Shear Cell, Raining Bed Method, Sevilla Powder Tester and new Ball Indentation Method, *Powder Technology*. 286 (2015) 807–816. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.010>.
- [112] M. Li, M. Leturia, K. Saleh, Analysis of the periodic motion in a powder rheometer and development of a new flowability testing method, *KONA*. 35 (2018) 160–171. <https://doi.org/10.14356/kona.2018002>.
- [113] S. Bakrani Balani, F. Chabert, V. Nassiet, A. Cantarel, Influence of printing parameters on the stability of deposited beads in fused filament fabrication of poly(lactic) acid, *Additive Manufacturing*. 25 (2019) 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.012>.
- [114] C. Dimitri, S. Mohamed, B. Thierry, G. Jean-Claude, Influence of particle-size distribution and temperature on the rheological properties of highly concentrated Inconel feedstock alloy 718, *Powder Technology*. 322 (2017) 273–289. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.049>.
- [115] B. Hausnerova, B.N. Mukund, D. Sanetnik, Rheological properties of gas and water atomized 17-4PH stainless steel MIM feedstocks: Effect of powder shape and size, *Powder Technology*. 312 (2017) 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.023>.
- [116] P.J. Carreau, Rheological Equations from Molecular Network Theories, *Transactions of the Society of Rheology*. 16 (1972) 99–127. <https://doi.org/10.1122/1.549276>.
- [117] R.K. Enneti, V.P. Onbattuvelli, O. Gulsoy, K.H. Kate, S.V. Atre, Powder-binder formulation and compound manufacture in metal injection molding (MIM), in: *Handbook of Metal Injection Molding*, Elsevier, 2019: pp. 57–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102152-1.00005-2>.
- [118] M. Wright, L.J. Hughes, S.H. Gressel, Rheological Characterization of Feedstocks for Metal Injection Molding, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 3 (1994) 300–306. <https://doi.org/10.1007/BF02645856>.
- [119] E. Hnatkova, Thèse : Influence of binder composition on powder injection moulding process, Tomas Bata University, 2019.
- [120] M. Zhao, L. Qiao, J. Zheng, Y. Ying, J. Yu, W. Li, S. Che, Investigation of the solvent debinding in the injection molding of ZrO₂ ceramics using LDEP, HDPE and wax binders, *Ceramics International*. 45 (2019) 3894–3901. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.062>.
- [121] S.T. Islam, S.K. Samanta, A.K. Lohar, A. Bandyopadhyay, Rheological study of alumina feedstock for a micro-powder injection moulding application, *Mater. Res. Express*. 6 (2019) 095204. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2ce6>.
- [122] G. Racineux, A. Poitou, F. Chinesta, Extrusion de supports de catalyseurs : Le problème de la caractérisation rhéologique des pâtes fortement chargées, *Mécanique & Industries*. 1 (2000) 151–164.
- [123] X. Kong, T. Barriere, J.C. Gelin, Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding, *Journal of Materials Processing Technology*. 212 (2012) 2173–2182. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.05.023>.
- [124] J. Gonzalez-Gutierrez, I. Duretek, C. Kukla, A. Poljšak, M. Bek, I. Emri, C. Holzer, Models to predict the viscosity of metal injection molding feedstock materials as function of their formulation, *Metals*. 6 (2016) 129. <https://doi.org/10.3390/met6060129>.
- [125] C. Karatas, A. Kocer, H.I. Ünal, S. Saritas, Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders, *Journal of Materials Processing Technology*. 152 (2004) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.03.009>.
- [126] C. Dimitri, Thèse : Modélisation et identification de lois rhéologiques de polymères chargés : Application au procédé de moulage par injection de poudres de superalliages, 2016.

- [127] L. Waalkes, J. Längerich, F. Holbe, C. Emmelmann, Feasibility study on piston-based feedstock fabrication with Ti-6Al-4V metal injection molding feedstock, *Additive Manufacturing*. 35 (2020) 101207. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101207>.
- [128] W.-W. Yang, K.-Y. Yang, M.J. de Hon, Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding feedstocks, in: 2003. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00203-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00203-1).
- [129] J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, T. Barriere, J.C. Gelin, J.M. Torralba, Capillary rheology studies of INVAR 36 feedstocks for powder injection moulding, *Powder Technology*. 273 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.027>.
- [130] C. Dimitri, S. Mohamed, B. Thierry, G. Jean-Claude, Influence of particle-size distribution and temperature on the rheological properties of highly concentrated Inconel feedstock alloy 718, *Powder Technology*. 322 (2017) 273–289. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.049>.
- [131] H. Djoudi, J.-C. Gelin, T. Barrière, Simulation numérique par éléments finis de l'écoulement dans un mélangeur bi-vis et l'interaction mélange-mélangeur, in: 2013.
- [132] C. Quinard, Thèse : expérimentation, modélisation et simulation dans le domaine de l'élaboration de micro-composants injectés à partir de poudres, Université de Franche-Comté, 2008.
- [133] M.M.H. Kuroda, C.E. Scott, Blade geometry effects on initial dispersion of chopped glass fibers, *Polymer Composites*. 23 (2002) 828–838. <https://doi.org/10.1002/pc.10481>.
- [134] F.M. Barreiros, M.T. Vieira, PIM of non-conventional particles, *Ceramics International*. 32 (2006) 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.006>.
- [135] N. Zainon, M.A. Omar, R. Sauti, M. Marzuki, Elucidating the influences of torque and energy in determining optimal loading, *Materials Today: Proceedings*. 16 (2019) 2144–2152. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.104>.
- [136] E. Hnatkova, B. Hausnerova, P. Filip, Evaluation of powder loading and flow properties of Al₂O₃ ceramic injection molding feedstocks treated with stearic acid, *Ceramics International*. 45 (2019) 20084–20090. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.273>.
- [137] J.R. Campanelli, C. Gurer, T.L. Rose, J.E. Varner, Dispersion, temperature and torque models for an internal mixer, *Polymer Engineering & Science*. 44 (2004) 1247–1257. <https://doi.org/10.1002/pen.20120>.
- [138] J.W. Oh, W.S. Lee, S.J. Park, Influence of nano powder on rheological behavior of bimodal feedstock in powder injection molding, *Powder Technology*. 311 (2017) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.081>.
- [139] J. Breitenbach, Melt extrusion: from process to drug delivery technology, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 54 (2002) 107–117. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(02\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(02)00061-9).
- [140] M. Maniruzzaman, J.S. Boateng, M.J. Snowden, D. Douroumis, A review of hot-melt extrusion: Process technology to pharmaceutical products, *ISRN Pharmaceutics*. 2012 (2012) 1–9. <https://doi.org/10.5402/2012/436763>.
- [141] S. Kuriakose, P. Parenti, M. Annoni, Micro extrusion of high aspect ratio bi-lumen tubes using 17-4PH stainless steel feedstock, *Journal of Manufacturing Processes*. 58 (2020) 443–457. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.07.059>.
- [142] D.A. Anderegg, H.A. Bryant, D.C. Ruffin, S.M. Skrip, J.J. Fallon, E.L. Gilmer, M.J. Bortner, In-situ monitoring of polymer flow temperature and pressure in extrusion based additive manufacturing, *Additive Manufacturing*. 26 (2019) 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.01.002>.
- [143] C.W. Gal, J.W. Oh, G.W. Song, D.S. Shin, S.J. Park, Rheological and thermal debinding behaviors of silicon nitride in powder injection molding, *Ceramics International*. 45 (2019) 16982–16991. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.247>.
- [144] F. Cuomo, S. Iacovino, G. Cinelli, M.C. Messia, E. Marconi, F. Lopez, Effect of additives on chia mucilage suspensions: A rheological approach, *Food Hydrocolloids*. 109 (2020) 106118. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106118>.
- [145] E. Hnatkova, B. Hausnerova, P. Filip, Evaluation of powder loading and flow properties of Al₂O₃ ceramic injection molding feedstocks treated with stearic acid, *Ceramics International*. 45 (2019) 20084–20090. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.273>.

- [146] Y. Li, B. Huang, X. Qu, Viscosity and melt rheology of metal injection moulding feedstocks, *Powder Metallurgy*. 42 (1999) 86–90. <https://doi.org/doi.org/10.1179/pom.1999.42.1.86>.
- [147] M.P. Serdeczny, R. Comminal, Md.T. Mollah, D.B. Pedersen, J. Spangenberg, Numerical modeling of the polymer flow through the hot-end in filament-based material extrusion additive manufacturing, *Additive Manufacturing*. 36 (2020) 101454. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101454>.
- [148] T. Honek, B. Hausnerova, P. Saha, Temperature dependent flow properties of powder injection moulding compounds, *Applied Rheology*. 12 (2002) 72–80. <https://doi.org/10.1515/arh-2002-0004>.
- [149] M.M. Rueda, M.-C. Auscher, R. Fulchiron, T. Périé, G. Martin, P. Sonntag, P. Cassagnau, Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding, *Progress in Polymer Science*. 66 (2017) 22–53. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.007>.
- [150] S.S.L. Chan, R.M. Pennings, L. Edwards, G.V. Franks, 3D printing of clay for decorative architectural applications: Effect of solids volume fraction on rheology and printability, *Additive Manufacturing*. 35 (2020) 101335. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101335>.
- [151] C. Chevalier, *Dynamique et instabilités des interfaces grains/fluide dans les suspensions non-Browniennes*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006.
- [152] G. Aggarwal, S.J. Park, I. Smid, Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 24 (2006) 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.06.003>.
- [153] Y. Zare, S.P. Park, K.Y. Rhee, Analysis of complex viscosity and shear thinning behavior in poly (lactic acid)/poly (ethylene oxide)/carbon nanotubes biosensor based on Carreau–Yasuda model, *Results in Physics*. 13 (2019) 102245. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102245>.
- [154] G. Schramm, *A practical approach to rheology and rheometry*, 2nd Edition, D-76227 karlsruhe, Dieselstrasse, 2000.
- [155] F.E. Weir, Moldability of plastics based on melt rheology. Part I?theoretical development, *Polym. Eng. Sci*. 3 (1963) 32–36. <https://doi.org/10.1002/pen.760030108>.
- [156] Hafizawati, Zakaria, Norhamidi, Muhamad, Abu Bakar, Sulong, Mohd Halim, Irwan, Farhana, Foudzi, Moldability characteristics of 3 mol% yttria stabilized zirconia feedstock for micro-powder injection molding process, *Sains Malaysiana*. 43 (2014) 129–136.
- [157] K. Wang, Description of extrudate swell for polymer nanocomposites, *Materials*. 3 (2010) 386–400. <https://doi.org/10.3390/ma3010386>.
- [158] A. Franck, *Viscoelasticity and dynamic mechanical testing*, New Castle, DE, USA, 1993.
- [159] H. Xia, J. Lu, G. Tryggvason, A numerical study of the effect of viscoelastic stresses in fused filament fabrication, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 346 (2019) 242–259. <https://doi.org/10.1016/j.cma.2018.11.031>.
- [160] S.S. Gupta, A. Meena, T. Parikh, A.T.M. Serajuddin, Investigation of thermal and viscoelastic properties of polymers relevant to hot melt extrusion - I: Polyvinylpyrrolidone and related polymers., 5 (2014) 32–45.
- [161] J. Aho, *Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing*, in: 2011.
- [162] H.A. Barnes, *A handbook of elementary rheology*, Institute of nonnewtonian fluid mechanics, University of Wales, 2000.
- [163] J.C. Domínguez, M. Oliet, M.V. Alonso, E. Rojo, F. Rodríguez, Structural, thermal and rheological behavior of a bio-based phenolic resin in relation to a commercial resol resin, *Industrial Crops and Products*. 42 (2013) 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.004>.
- [164] J. Wagner, *Multilayer flexible packaging*, Elsevier Science, Oxford, 2010.
- [165] T. Yamamoto, White–Metzner type viscoelastic model for cellulose nanofiber suspensions based on population balance equations for fiber floc aggregation-breakage, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 264 (2019) 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2018.10.006>.
- [166] K. Lamnawar, *Thèse : Rhéologie aux interfaces des matériaux polymères multicouches et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion*, 2007.

- [167] M. Mohammadi, A.A. Yousefi, M. Ehsani, Thermorheological analysis of blend of high- and low-density polyethylenes, *J Polym Res.* 19 (2012) 9798. <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9798-9>.
- [168] M. Zhang, E. Yang, J. Zeng, J. Ji, F. Tian, L. Li, Numerical study on oblique stretching of viscoelastic polymer film, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 295 (2021) 104597. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2021.104597>.
- [169] L. Casanellas, M.A. Alves, R.J. Poole, S. Lerouge, A. Lindner, The stabilizing effect of shear thinning on the onset of purely elastic instabilities in serpentine microflows, *Soft Matter.* 12 (2016) 6167–6175. <https://doi.org/10.1039/C6SM00326E>.
- [170] A. Carin, Thèse : Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide, Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [171] R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K.E. Knipling, M.A. Willard, Optimization of the refrigerant capacity in multiphase magnetocaloric materials, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 102505. <https://doi.org/doi:10.1063/1.3560445>.
- [172] C. Mayer, A. Dubrez, M. Pierronnet, P. Vikner, Towards the large scale production of (La_{1-z}Ce_z)(Fe_{1-x-y}Mn_ySi₆)₁₃Hn products for room temperature refrigeration: Towards the large scale production of (La_{1-z}Ce_z)(Fe_{1-x-y}Mn_ySi₆)₁₃Hn products for room temperature refrigeration, *Phys. Status Solidi C.* 11 (2014) 1059–1063. <https://doi.org/10.1002/pssc.201300650>.
- [173] L. Jian, Optimizing and fabricating magnetocaloric materials, *Chinese Physics B.* 23 (2014) 047503. <https://doi.org/doi:10.1088/1674-1056/23/4/047503>.
- [174] H. Zhang, J. Liu, M. Zhang, Y. Shao, Y. Li, A. Yan, LaFe_{11.6}Si_{1.4}Hy/Sn magnetocaloric composites by hot pressing, *Scripta Materialia.* 120 (2016) 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.04.021>.
- [175] C.R.H. Bahl, Operational test of bonded magnetocaloric plates, *International Journal of Refrigeration.* 76 (2017) 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.02.016>.
- [176] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites Part B: Engineering.* 143 (2018) 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- [177] T. Wohlers, C. Ian, O. Diegel, H. Ray, J. Kowen, 3D printing and additive manufacturing global state of the industry, (2019).
- [178] P. Parandoush, D. Lin, A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites, *Composite Structures.* 182 (2017) 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.088>.
- [179] H. Valkenaers, F. Vogeler, E. Ferraris, A. Voet, J.-P. Kruth, A novel approach to additive manufacturing: screw extrusion 3D-printing, 2013. <https://doi.org/10.3850/978-981-07-7247-5-359>.
- [180] Pl. Ramkumar, T. Rijwani, Additive manufacturing of metals and ceramics using hybrid fused filament fabrication, *J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 44 (2022) 455. <https://doi.org/10.1007/s40430-022-03762-x>.
- [181] K. Elkins, H.D. Nordby, C. Janak, R.W.G. Iv, J.H. Bohn, D.G. Baird, Soft elastomers for fused deposition modeling, in: 1997. <https://doi.org/10.15781/T2833NJ55>.
- [182] B.N. Turner, S.A. Gold, A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness, *Rapid Prototyping Journal.* 21 (2015) 250–261. <https://doi.org/doi:10.1108/rpj-02-2013-0017>.
- [183] F.S. Cerejo, D. Gatões, T. Vieira, Optimization of metallic powder filaments for Additive Manufacturing Extrusion (MEX), *Adv Manuf Technol.* 115 (2021) 2449–2464. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-168766/v1>.
- [184] A. Woern, J. Pearce, 3-D printable polymer pelletizer chopper for fused granular fabrication-based additive manufacturing, *Inventions.* 3 (2018) 78–95. <https://doi.org/10.3390/inventions3040078>.
- [185] C.G. Schirmeister, T. Hees, E.H. Licht, R. Mülhaupt, 3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication, *Additive Manufacturing.* 28 (2019) 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.003>.

- [186] K. Rane, M. Strano, A comprehensive review of extrusion-based additive manufacturing processes for rapid production of metallic and ceramic parts, *Adv. Manuf.* 7 (2019) 155–173. <https://doi.org/10.1007/s40436-019-00253-6>.
- [187] K. Rane, S. Petrò, M. Strano, Evolution of porosity and geometrical quality through the ceramic extrusion additive manufacturing process stages, *Additive Manufacturing.* 32 (2020) 101038. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101038>.
- [188] J. Edgar, S. Tint, Additive manufacturing technologies: 3d printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, *Johnson Matthey Technol Rev.* 59 (2015) 193–198. <https://doi.org/10.1595/205651315X688406>.
- [189] L. Chaunier, S. Guessasma, S. Belhabib, G. Della Valle, D. Lourdin, E. Leroy, Material extrusion of plant biopolymers: Opportunities & challenges for 3D printing, *Additive Manufacturing.* 21 (2018) 220–233. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.016>.
- [190] R. Song, C. Telenko, Causes of desktop FDM fabrication failures in an open studio environment, *Procedia CIRP.* 80 (2019) 494–499. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.12.007>.
- [191] C. Carrot, C. Binetruy, P. Charrier, C. Janin, P. Krawczak, M.-F. Lacrampe, J.-B. Le Cam, F. Pinsole, G. Villoutreix, R. Zitoune, *Propriétés générales des plastiques : Plastiques et composites*, Technique de l'ingénieur, 2003.
- [192] L. Dufrancatel-Veiller, Thèse : Etude du gonflement des polymères et de son incidence sur la précision dimensionnelle des profilés extrudés : Application aux polyuréthanes thermoplastiques, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1998.
- [193] A. Kalantar Mehrjerdi, T. Bashir, M. Skrifvars, Melt rheology and extrudate swell properties of talc filled polyethylene compounds, *Heliyon.* 6 (2020) e04060. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04060>.
- [194] W. Sinthavathavorn, M. Nithitanakul, B.P. Grady, R. Magaraphan, Melt rheology and die swell of PA6/LDPE blends by using lithium ionomer as a compatibilizer, *Polym. Bull.* 63 (2009) 23–35. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0063-x>.
- [195] X.-L. Luo, R.I. Tanner, Finite element simulation of long and short circular die extrusion experiments using integral models, *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 25 (1988) 9–22. <https://doi.org/10.1002/nme.1620250104>.
- [196] J.-Z. Liang, The elastic behaviour during capillary extrusion of LDPE/LLDPE blend melts, *Polymer Testing.* 21 (2002) 69–74. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00050-2).
- [197] P. Ketsuk, M. Lim, S.H. Baek, J. Jung, D. Kim, R.G. Malegowd, J. Seo, S.B. Khan, LDPE composite films incorporating ceramic powder emitting far-infrared radiation for advanced food-packaging applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 43102. <https://doi.org/10.1002/app.43102>.
- [198] M. Zhang, C.Z. Huang, G.W. Chen, Y.X. Jia, Experiment and Numerical Simulation of Extrudate Swell in the Polymer Extrusion Process, *AMR.* 314–316 (2011) 401–404. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.314-316.401>.
- [199] L. Lombardi, D. Tammaro, Effect of polymer swell in extrusion foaming of low-density polyethylene, *Physics of Fluids.* 33 (2021) 033104. <https://doi.org/10.1063/5.0035033>.
- [200] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory, *Progress in Polymer Science.* 61 (2016) 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001>.
- [201] V.K. Konaganti, E. Behzadfar, M. Ansari, E. Mitsoulis, S.G. Hatzikiriakos, Extrudate swell of high density polyethylenes in slit (flat) dies, *International Polymer Processing.* 31 (2016) 262–272. <https://doi.org/10.3139/217.3215>.
- [202] M. Edeleva, D. Tang, T.V. Waeleghe, F.H. Marchesini, L. Cardon, D.R. D'hooge, Testing the PTT rheological model for extrusion of virgin and composite materials in view of enhanced conductivity and mechanical recycling potential, *Processes.* 9 (2021) 11–1969. <https://doi.org/10.3390/pr9111969>.
- [203] N.M.B. Flichy, S.G. Kazarian, C.J. Lawrence, B.J. Briscoe, An ATR–IR study of poly (dimethylsiloxane) under high-pressure carbon dioxide: simultaneous measurement of sorption and swelling, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 754–759. <https://doi.org/10.1021/jp012597q>.

- [204] A. Lepoivre, N. Boyard, A. Levy, V. Sobotka, Heat transfer and adhesion study for the FFF additive manufacturing process, *Procedia Manufacturing*. 47 (2020) 948–955. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.291>.
- [205] A. Baeza-Campuzano, V.M. Castaño, The effect of printing velocity on the temperature and viscosity of the polymer thread at the nozzle exit in 3D printers, *Polimery*. 66 (2021) 127–138. <https://doi.org/10.14314/polimery.2021.2.6>.
- [206] M.P. Serdeczny, R. Comminal, D.B. Pedersen, J. Spangenberg, Experimental validation of a numerical model for the strand shape in material extrusion additive manufacturing, *Additive Manufacturing*. 24 (2018) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.022>.
- [207] B.V. Reddy, N.V. Reddy, A. Ghosh, Fused deposition modelling using direct extrusion, *Virtual and Physical Prototyping*. 2 (2007) 51–60. <https://doi.org/10.1080/17452750701336486>.
- [208] J.M. Park, J.S. Han, J.W. Oh, S.J. Park, Study on rheological behavior and mechanical properties of PMN–PZT ceramic feedstock, *Met. Mater. Int.* 27 (2019) 1069–1082. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00455-4>.
- [209] F. Peyrin, L. Garnero, I.E. Magnin, Introduction à l'imagerie tomographique 2D et 3D reposant sur la propagation en ligne droite. Cas de la tomographie par rayon X, par émission et par ultrasons, *Lavoisier*. 13 (1996) 381–413.
- [210] T.V. Jayaraman, M.A. Korten, J.E. Shield, Near room temperature magnetocaloric properties of melt-spun Gd_{100-x}Bx (x=0, 5, 10, 15, and 20at%) alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 323 (2011) 2037–2041. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.03.006>.
- [211] H.N. Bez, B.G.F. Eggert, J. Lozano, C.R.H. Bahl, J.R.B. Jr, C.S. Teixeira, P.A.P. Wendhausen, Magnetocaloric effect and H gradient in bulk La(Fe,Si)₁₃Hy magnetic refrigerants obtained by HDSH, *J MAGN MAGN MATER*. 386 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.068>.
- [212] K. Imaizumi, A. Fujita, A. Suzuki, M. Kobashi, K. Ozaki, Microstructure and magnetocaloric property of homogeneous La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds fabricated by laser fusion using a powder mixture of Fe and La₂Si₂ compounds, *Journal of Alloys and Compounds*. 901 (2022) 163706. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163706>.
- [213] J. Liu, X. You, B. Huang, I. Batashev, M. Maschek, Y. Gong, X. Miao, F. Xu, N. van Dijk, E. Brück, Reversible low-field magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-based Heusler alloys, *Phys. Rev. Materials*. 3 (2019) 084409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.084409>.
- [214] V.I. Nizhankovskii, L.B. Lugansky, Vibrating sample magnetometer with a step motor, *Meas. Sci. Technol.* 18 (2007) 1533–1537. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/5/044>.
- [215] L.-P. Carignan, R.W. Cochrane, D. Ménard, Design of a compensated signal rod for low magnetic moment sample measurements with a vibrating sample magnetometer, *Review of Scientific Instruments*. 79 (2008) 035107. <https://doi.org/10.1063/1.2901602>.
- [216] E.M. Palmero, D. Casaleiz, J. de Vicente, B. Skårman, H. Vidarsson, P.-O. Larsson, A. Bollero, Effect of particle size distribution on obtaining novel MnAlC-based permanent magnet composites and flexible filaments for 3D-printing, *Additive Manufacturing*. 33 (2020) 101179. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101179>.
- [217] K. Imaizumi, A. Fujita, A. Suzuki, M. Kobashi, K. Ozaki, Microstructure and magnetocaloric property of homogeneous La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds fabricated by laser fusion using a powder mixture of Fe and La₂Si₂ compounds, *Journal of Alloys and Compounds*. 901 (2022) 163706. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163706>.
- [218] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Large magnetocaloric effect in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ itinerant-electron metamagnetic compounds, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1276–1278. <https://doi.org/10.1063/1.1498148>.
- [219] O. Gutfleisch, T. Gottschall, M. Fries, D. Benke, I. Radulov, K.P. Skokov, H. Wende, M. Gruner, M. Acet, P. Entel, M. Farle, Mastering hysteresis in magnetocaloric materials, *Phil. Trans. R. Soc. A*. 374 (2016) 20150308. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0308>.
- [220] X. Chen, Y. Chen, D. Xiao, Y. Tang, Phase, microstructure, and magnetocaloric effect of the large disc LaFe_{11.6}Si_{1.4} alloy, *Journal of Rare Earths*. 33 (2015) 182–188. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60400-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60400-2).
- [221] K. El Maalam, Thèse : Propriétés magnétocaloriques des matériaux composites (La_{0.7x}Ndx)Sr_{0.3}MnO₃/CuO : De l'élaboration à l'application de la réfrigération magnétique, Université Mohammed V, 2016.

- [222] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *Journal of Applied Physics*. 86 (1999) 565–575. <https://doi.org/10.1063/1.370767>.
- [223] F. Russo, Thèse : Matériaux multicaloriques: Application a de nouveaux systèmes de refroidissement, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2015.
- [224] Jean Lemaître, Jean-Louis Chaboche, AHmed Benallal, *Mécanique des matériaux solides*, 2009.
- [225] H. Jrad, Thèse: Etude du comportement dynamique non linéaire des composants viscoélastiques: Caractérisation, modélisation et identification, Ecole Centrale Paris; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2014.
- [226] T. Heuzé, *Plasticité des structures*, Ecole Centrale de Nantes, 2015.
- [227] A. Akinçi, Mechanical and morphological properties of basalt filled polymer matrix composites, *Archives of Materials Science and Engineering*. 35 (2009) 29–32.
- [228] M.A. AlMaadeed, Z. Nógellová, M. Mičušík, I. Novák, I. Krupa, Mechanical, sorption and adhesive properties of composites based on low density polyethylene filled with date palm wood powder, *Materials & Design*. 53 (2014) 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.093>.
- [229] H.L. Tekinalp, V. Kunc, G.M. Velez-Garcia, C.E. Duty, L.J. Love, A.K. Naskar, C.A. Blue, S. Ozcan, Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing, *Composites Science and Technology*. 105 (2014) 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.009>.
- [230] S. Spiller, F. Berto, S.M. Javad Razavi, Mechanical behavior of Material Extrusion Additive Manufactured components: an overview, *Procedia Structural Integrity*. 41 (2022) 158–174. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.05.018>.
- [231] D. Zakarian, A. Khachatrian, S. Firstov, Universal temperature dependence of Young's modulus, *Metal Powder Report*. 74 (2019) 204–206. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.12.079>.
- [232] K. Xiao, L. Zhang, I. Zarudi, Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites, *Composites Science and Technology*. 67 (2007) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.027>.
- [233] T.B. Lewis, L.E. Nielsen, Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1449–1471. <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140604>.
- [234] L. Mullins, Effect of stretching on the properties of rubber, *Rubber Chemistry and Technology*. 2 (1948) 281–300. <https://doi.org/doi:10.5254/1.3546914>.
- [235] N. Saintier, Thèse : Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé: Mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 2001.
- [236] K.A. Brown, R. Brooks, N.A. Warrior, The static and high strain rate behaviour of a commingled E-glass/polypropylene woven fabric composite, *Composites Science and Technology*. 70 (2010) 272–283. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.10.018>.
- [237] R. Böhm, M. Gude, W. Hufenbach, A phenomenologically based damage model for textile composites with crimped reinforcement, *Composites Science and Technology*. 70 (2010) 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.008>.
- [238] P. Ladevèze, E. Ledantec, Damage modelling of the elementary ply for laminated composites, *Composites Science and Technology*. 43 (1992) 257–267. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(92\)90097-M](https://doi.org/10.1016/0266-3538(92)90097-M).
- [239] A.R. Plaza, E. Ramos, A. Manzur, R. Olayo, A. Escobar, Double yield points in triblend of LDPE, LLDPE and EPDM, *Journal of Materials Science*. 2 (1997) 549–554. <https://doi.org/doi:10.1023/a:1018554828007>.
- [240] I. Krupa, I. Chodák, Physical properties of thermoplastic/graphite composites, *European Polymer Journal*. 37 (2001) 2159–2168. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00115-X).
- [241] G.D. Goh, Y.L. Yap, H.K.J. Tan, S.L. Sing, G.L. Goh, W.Y. Yeong, Process–Structure–Properties in Polymer Additive Manufacturing via Material Extrusion: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 45 (2020) 113–133. <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1549977>.
- [242] C. G'Sell, *Plasticité et endommagement des polymères structuraux*, L'actualité chimique. (2002) 40–43.

- [243] L. Ye, On fatigue damage accumulation and material degradation in composite materials, *Composites Science and Technology*. 36 (1989) 339–350. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(89\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0266-3538(89)90046-8).
- [244] W. Van Paeppegem, J. Degrieck, A new coupled approach of residual stiffness and strength for fatigue of fibre-reinforced composites, *International Journal of Fatigue*. 24 (2002) 747–762. [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(01\)00194-3](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(01)00194-3).
- [245] H. Nouri, Thèse : Modélisation et identification de lois de comportement avec endommagement en fatigue polycyclique de matériaux composite a matrice thermoplastique, Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [246] E. Kim, Y.-J. Shin, S.-H. Ahn, The effects of moisture and temperature on the mechanical properties of additive manufacturing components: fused deposition modeling, *RPJ*. 22 (2016) 887–894. <https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2015-0095>.
- [247] C. Hérard, Thèse : Les effets de la température lors de la fabrication additive par FDM de composites thermoplastiques renforcés et leurs propriétés mécaniques, Université de Montréal, 2017.

Titre : Etude de composites hautement chargés de poudres magnétocaloriques et imprimés pour la réfrigération.

Mots clés : Composites, Fabrication additive, Propriétés magnétocaloriques, Rhéologie, Impression 3D, Propriétés mécaniques

Résumé : La fabrication additive est une alternative dans le domaine de la mise en forme des matériaux magnétocaloriques. En effet, les procédés de fabrication classiques présentent des limitations matérielles (outillages onéreux) et géométriques (formes standards). La fabrication de composites à base de liants thermoplastiques et de poudres magnétocaloriques conduit par un procédé innovant d'extrusion a été étudiée de manière approfondie. Pour mener à bien cette recherche, une attention particulière est accordée à l'homogénéité des composites et à la non-dégradation des propriétés magnétocaloriques durant le processus de fabrication. Les matériaux ont été étudiés en terme de formulation de matériaux, de propriétés thermo-physiques, rhéologique, magnétocalorique et mécanique.

La caractérisation rhéologique est axée sur l'exploitation des lois de comportement inélastique et l'identification des paramètres associés. Les influences de la température, du taux de cisaillement et du taux de charge en poudre sur les matériaux élaborés ont été analysées. Les effets de la température, de la vitesse d'impression sur la topologie et des propriétés physiques ont été étudiés. Des méthodes itératives ont été appliquées pour optimiser le processus de mise en forme (décrit à la figure I). La caractérisation de composites imprimés révèle des propriétés structurales et magnétocalorique favorables, telles qu'une faible porosité (~6%, mesurée par tomographie), une faible rugosité Sa (~10 µm), et un effet magnétocalorique intéressante (9,3 Jkg⁻¹K⁻¹). Cependant la tenue mécanique reste à améliorer.

Title : Study of highly powder filled magnetocaloric composites and printed for refrigeration.

Keywords : Composites, Additive manufacturing, Magnetocaloric properties, Rheology, 3D printed, Mechanical properties

Abstract : Additive manufacturing is an alternative in the field of magnetocaloric material shaping. Indeed, conventional manufacturing processes have material (expensive tools) and geometric (standard shapes) limitations. The fabrication of composites based on thermoplastic binders and magnetocaloric powders conducted by an innovative extrusion process has been studied in depth. To carry out this research, particular attention is paid to the homogeneity of the composites and the non-degradation of the magnetocaloric properties during the manufacturing process. The materials have been studied in terms of material formulation, thermo-physical, rheological, magnetocaloric and mechanical properties.

The rheological characterization is focused on the exploitation of inelastic behavior laws and the identification of associated parameters. The influences of temperature, shear rate and powder loading rate on the developed materials were analyzed. The effects of temperature, printing rate on the topology and physical properties were studied. Iterative methods were applied to optimize the forming process (described in Figure I). Characterization of printed composites reveals favorable structural and magnetocaloric properties, such as low porosity (~6%, measured by tomography), low roughness Sa (~10 µm), and interesting magnetocaloric effect (9.3 Jkg⁻¹-K⁻¹). The mechanical strength of the material remains to be improved.