



HAL
open science

Développement de composants métalliques par Digital Light Processing (DLP) - Application au cuivre pour le domaine de l'énergie

Adrien Resch

► **To cite this version:**

Adrien Resch. Développement de composants métalliques par Digital Light Processing (DLP) - Application au cuivre pour le domaine de l'énergie. Chemo-informatique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALI010 . tel-04659808

HAL Id: tel-04659808

<https://theses.hal.science/tel-04659808>

Submitted on 23 Jul 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Développement de composants métalliques par Digital Light Processing (DLP) - Application au cuivre pour le domaine de l'énergie

Development of metallic components by Digital Light Processing (DLP)-Copper for energy application

Présentée par :

Adrien RESCH

Direction de thèse :

Marilyne ROUMANIE

INGENIEURE CHERCHEURE, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

Céline CROUTXÉ-BARGHORN

Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires

Co-directrice de thèse

Rapporteurs :

Sophie GUILLEMET

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Occitanie Ouest

Stéphane PAROLA

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Ecole Normale Supérieure de Lyon

Thèse soutenue publiquement le **12 mars 2024**, devant le jury composé de :

Céline DARIE,

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Présidente

Marilyne ROUMANIE,

INGENIEURE DOCTEURE, CEA centre de Grenoble

Directrice de thèse

Céline CROUTXE-BARGHORN,

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université de Haute Alsace

Co-directrice de thèse

Sophie GUILLEMET,

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Occitanie Ouest

Rapporteuse

Stéphane PAROLA,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Ecole Normale Supérieure de Lyon

Rapporteur

Akos BANYASZ,

CHARGE DE RECHERCHE, CNRS délégation Rhône Auvergne

Examineur



*« Tout ce que nous devons décider, c'est que faire du
temps qui nous est imparti »*

Mithrandir

Remerciements

Ecrire les remerciements, c'est un peu revivre les meilleurs moments de ces quelques années et de mettre à l'honneur toutes les personnes qui sont derrière cette thèse.

Je souhaite commencer par remercier Stéphane Parola et Sophie Guillemet d'avoir accepté d'être rapporteur et d'évaluer ce manuscrit. Je remercie également Céline Darie et Akos Banyasz qui ont bien voulu participer à ce jury.

Je continuerai en remerciant sincèrement mes directrices de thèse, Marilyne Roumanie et Céline Croutxé-Barghorn pour avoir cru en moi et pour leur patience souvent mise à rude épreuve ! J'ai eu une chance incroyable de vous avoir eu à mes côtés pour m'accompagner dans ces travaux.

Céline, merci pour ces échanges scientifiques et pour avoir mis souvent le doigt sur des aspects que je n'arrivais pas à voir de prime abord parce que j'avais trop la tête dans le guidon. Ce n'était pas toujours simple de prendre du recul ou de se détacher personnellement, mais c'est en se remettant en cause et en persévérant qu'on arrive à des résultats prometteurs qui ont pu être publiés.

Marilyne, je te remercie de m'avoir supporté au quotidien, dans les réunions planifiées ou improvisées au détour d'un café, en se croisant dans le couloir, ou dans les environs de la V6000. Merci pour ta bonne humeur et pour ces temps partagés tant sur la science que sur le reste des sujets que nous avons pu aborder çà et là.

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes du bâtiment E pour votre bonne humeur, les différentes discussions montagnes, ski et autre que j'ai pu avoir avec vous tous : c'était simplement un plaisir d'aller venir travailler dans cette ambiance !

Plus particulièrement dans ces quelques lignes, je souhaite mettre en avant le travail de tous les techniciens sans qui tout cela n'aurait pas été possible puisque ce sont eux qui se plient en quatre lorsqu'il faut se faire former, calibrer un appareil, demander de l'aide lorsqu'on casse quelque chose. Merci à toi Jean pour l'aide sur l'IGA et pour ton humour piquant en salle café. Stéphane pour ses cours d'anglais décalé et pour le ELNIK. Merci à Mymy pour la dilato et ton rire communicatif, Tortuga et Xavier pour leur capacité à trouver des solutions rapides et efficaces. Et merci à toi Cécile, pour l'aide précieuse lors des différentes campagnes d'impressions, démontage, remontage, nettoyage sur la V6000.

Et que serait des remerciements, sans citer les personnes avec lesquels j'ai passé le plus de temps, c'est-à-dire les autres thésards et collègues : Blandine, Seb, Romain, Ryan, Anthony, mon « compatriote alsacien » Jérôme et tous les autres qui ont rejoint le collectif au fil des années. Merci pour tous les moments d'échanges qui ont eu lieu au CEA et lors des samedi mécaniques, de randos, de sorties bivouac, d'afterworks, de sessions roulage moto ou autour de cartes les dimanches pluvieux. De nombreux fous rires, des anecdotes, des phrases et des situations ubuesques gravés à jamais dans les mémoires !

Merci aux autres personnes que j'ai pu rencontrer sur le reste du centre de Grenoble et en dehors du travail avec qui le courant est très bien passé, je pense notamment à vous Marine et Arnaud.

Je souhaite également remercier de tout mon cœur celles et ceux qui m'ont permis de réaliser bon nombre de choses et sans qui je n'aurais pu être où je suis aujourd'hui : ma copine, mes parents, ma sœur Cécile, mes amis et toute la famille ! Merci Lucas pour m'avoir tenu éveillé au travers de tes sons lors des sessions de rédaction nocturnes. Je pense aussi particulièrement à vous Yann-Matthieu et Guiguise (Docteur Claude maintenant), qui avez été présents dans les bons et les moins bons moments.

Merci à toi Sophie, pour ton soutien, ton énergie et les sacrifices que tu as fait pour moi et pour me supporter au quotidien. Et enfin, merci aussi à tes parents qui m'ont toujours accueilli à bras ouvert dans le sud toujours avec un ricard ou un pac à l'eau bien frais !

A présent, il est temps de tourner la page et d'avancer vers de nouveaux horizons...

Table des matières

Introduction générale	15
------------------------------------	-----------

Chapitre 1. Etat de l'art sur le cuivre et sa mise en forme par fabrication additive.....21

1. Le cuivre.....	21
1.1. Applications et enjeux.....	21
1.1.1 Applications.....	21
1.1.1. Enjeux du cuivre.....	24
1.2. Elaboration du cuivre.....	29
1.2.1 Extraction et transformation des minerais.....	29
1.2.2 Raffinage électrolytique.....	32
1.3. Nuances de cuivre.....	32
1.3.1 Cuivre Pur.....	32
1.3.1. Ajouts d'éléments d'alliage.....	34
2. Mise en forme de poudres de cuivre pur par fabrication additive	37
2.1. Procédés mono-étape.....	39
2.1.1 Direct energy deposition (DED).....	39
2.1.2 Powder bed fusion (PBF).....	41
2.2. Procédés multi-étapes.....	43
2.2.1 Binder jetting.....	44
2.2.2 Extrusion métallique.....	47
2.2.3 SLA/DLP.....	50
3. Conclusion et positionnement de la thèse.....	55

Chapitre 2. Méthodes de caractérisation

1. Caractérisation des poudres	59
1.1. Analyse chimique par IGA et ICP.....	59
1.2. Distribution granulométrique par diffusion laser.....	61
1.3. Dilatométrie.....	62
1.4. Caractérisation de surface par XPS.....	64

1.5. Transmission UV des poudres.....	65
2. Caractérisation de la résine et des formulations	66
2.1. Absorption UV des différents constituants de la résine	66
2.2. Réactivité des formulations au rayonnement UV	68
2.3. Détermination des cinétiques de photopolymérisation	68
2.4. Rhéologie des formulations	70
3. Caractérisation des échantillons imprimés et traités thermiquement.....	73
3.1. Observations microscopiques	73
3.2. Analyses chimiques : diffraction des rayons X (DRX).....	73
3.3. Mesure de densité	74
3.4. Performances thermiques et électriques.....	75
3.4.1 Conductivité électrique.....	75
3.4.2 Conductivité thermique	76
4. Conclusion.....	77

Chapitre 3. Étude de la pénétration de la lumière actinique dans une formulation chargée en cuivre79

1. Approche théorique	81
2. Modélisation de la transmission lumineuse d'une formulation photopolymérisable chargée en particules de cuivre	88
3. Étude expérimentale de la transmission lumineuse d'une formulation photopolymérisable chargée en particules de cuivre	93
3.1. Sélection des poudres de cuivre les plus adaptées à l'impression 3D	94
3.1.1 Morphologie et distribution granulométrique.....	94
3.1.2 Composition chimique du matériau.....	96
3.1.3 Caractérisation de la chimie de surface des poudres	97
3.2. Étude de la transmission d'une suspension faiblement concentrée en particules de cuivre.....	101
3.3. Étude de la transmission d'une formulation photopolymérisable fortement chargée en particules de cuivre	105
3.3.1 Influence du diamètre des particules sur la pénétration des rayons UV	105
3.3.2 Influence de l'oxydation de surface des particules sur la pénétration des rayons UV ...	107
4. Conclusion.....	109

Chapitre 4. Développement de formulations photoréticulables compatibles avec l'impression de pièces par DLP..... 113

1. Sélection des constituants de la résine	114
1.1. Monomères-oligomères	115
1.2. Photoamorceur et agent rhéologique	117
1.2.1 Photoamorceur.....	117
1.2.2 Agent rhéologique	125
2. Étude de la stabilité des formulations chargées	132
2.1. Sélection d'une concentration idéale en agent rhéologique.....	132
2.1.1 Capacité de la pâte à être étalée.....	132
2.1.2 Evaluation de la sédimentation.....	133
2.2. Mesures rhéologiques	135
3. Fabrication de pièces	137
3.1. Limites d'impression	137
3.2. Préparation de formulation à grande échelle et paramètres d'impression	139
3.3. Fabrications de pièces	142
4. Conclusion.....	146

Chapitre 5. Impact des traitements thermiques de frittage et de déliantage sur les conductivités thermiques et électriques des objets imprimés par DLP 149

1. Performances des poudres de cuivre	150
1.1. Le frittage en phase solide	150
1.2. Etude dilatométrique sous hydrogène	152
1.3. Propriétés thermiques et électriques	154
2. Définition des cycles thermiques du matériau formulé	156
2.1. Définition des cycles de déliantage.....	156
2.1.1 ATG et cycle de déliantage.....	156
2.1.2 Cycles et variation dimensionnelle.....	159
2.2. Définition des cycles de frittage du cuivre délianté.....	159
2.2.1 Influence de la vitesse de chauffage sur la densification.....	160
2.2.2 Influence du temps de palier sur la densification	163
3. Propriétés finales des pièces.....	165

3.1. Etude de l'impact du frittage à déliantage fixe	166
3.1.1 Nature chimique et dimension des pièces.....	166
3.1.2 Propriétés des pièces.....	170
3.2. Etude de l'impact du déliantage à frittage fixe	174
3.2.1 Nature chimique et dimension des pièces.....	174
3.2.2 Propriétés des pièces.....	178
4. Conclusion.....	180

Conclusion générale et perspectives183

Bibliographie187

Productions scientifiques.....201

Introduction générale

Depuis quelques années, les technologies de fabrication additive ne sont plus simplement destinées au prototypage mais offrent des solutions pérennes pour la réalisation de pièces à usage fonctionnel [1]. Les différentes technologies disponibles permettent la mise en forme de différents matériaux (céramiques, polymères, métaux) et couvrent de fait une large palette d'applications.

La fabrication additive, qu'on retrouve communément sous la dénomination « d'impression en trois dimensions » ou « impression 3D », permet de former une pièce par un empilement de couches de matière. A l'aide d'un logiciel de conception assistée par ordinateur, un objet peut être créé de toute pièce puis découpé en tranches d'une certaine épaisseur qui seront reproduites et empilées lors du processus d'impression. La fabrication additive permet ainsi notamment de réduire les besoins en matière première au strict minimum et donne accès à de nouvelles formes géométriques. En fonction du procédé utilisé, l'impression d'objets de plus en plus petits et de mieux en mieux résolus s'est développée.

La première technique de fabrication additive à avoir vu le jour est la stéréolithographie (SLA) avec le dépôt d'un premier brevet en 1986 par Charles Hull [2]. L'addition de matière couche par couche s'effectue par la photopolymérisation d'une résine liquide sous l'action d'un balayage laser de longueur d'onde dans le domaine des ultraviolets (UV). A l'heure actuelle, c'est l'une des techniques d'impression qui présente la meilleure résolution spatiale [3]. Un an plus tard, en 1987 avec l'aide de Texas Instrument, Larry Hornbeck développera un dispositif d'affichage de projection appelé *Digital Light Processing* (DLP) [4]. Ce dernier est composé d'une source lumineuse et d'une puce DLP, elle-même constituée de milliers de micromiroirs orientables. Ainsi, la DLP permet d'insoler l'ensemble d'une surface en quelques secondes, ce qui réduit considérablement le temps de fabrication par rapport à la SLA. De fait, cette approche s'est considérablement développée ces dernières années.

Les premiers travaux de mise en forme de céramiques par DLP ont été envisagés dès 1994 [5]. Une fois la pièce obtenue, un post-traitement de déliantage thermique permet d'éliminer le photopolymère et d'obtenir une pièce composée uniquement de particules céramiques qui sera ensuite densifiée par frittage. Certains verrous technologiques conditionnent néanmoins cette approche de fabrication : le taux de charge élevé en particules nécessaires pour l'obtention de pièces denses implique leur stabilisation dans la formulation afin d'éviter une sédimentation

précoce lors de la mise en forme. L'élimination du polymère sacrificiel peut contaminer et modifier la composition chimique du matériau, impactant ainsi ses propriétés finales. Enfin, la transparence des charges à la longueur d'onde d'impression est à prendre en compte. Pour la plupart des céramiques, qui présentent une grande transparence dans le domaine des UV ce prérequis n'est pas un problème majeur.

Contrairement aux céramiques, la mise en forme des métaux par stéréolithographie est peu référencée dans la littérature. Leur densité plus élevée et leur forte absorbance sont d'importants facteurs limitants pour une mise en forme par DLP.

C'est donc avec une certaine curiosité que s'est organisé ce travail de thèse visant en l'impression 3D de particules de cuivre en utilisant la photopolymérisation. Celui-ci s'est déroulé au Laboratoire de Formulation des Matériaux (LFM) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) et en collaboration avec le Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM) de l'Université de Haute Alsace (UHA). Le CEA s'implique depuis plusieurs années dans la recherche et le développement de nouvelles technologies et se concentre sur de nombreux domaines clés tels que l'énergie solaire, le pilotage des réseaux, le stockage de l'hydrogène, le tout dans une logique d'efficacité énergétique et d'économie circulaire. Ces secteurs n'échappent pas à la recherche de performances toujours plus élevées qui se traduisent techniquement par la miniaturisation et à la complexification des dispositifs actuels. Aussi dans ce contexte, la mise en forme de poudres de cuivre par DLP suivie de traitements thermiques de déliantage et de frittage semble être une réponse appropriée à ces nouveaux besoins. A la suite d'un projet réalisé en amont sur le développement de composants métalliques par DLP, et après le déroulement de deux thèses sur la mise en forme de céramiques par cette même technologie, le LFM a pu démontrer la faisabilité de cette approche pour la fabrication de composants fonctionnels en cuivre présentant des conductivités thermiques et électriques modérées. Ce travail préliminaire a pu également mettre en lumière la nécessité de maîtriser et de comprendre :

- L'interaction complexe entre le rayonnement UV incident, les particules métalliques et la résine photosensible ;
- Le développement de nouvelles formulations ;
- L'impact des traitements thermiques sur les propriétés finales des pièces ;

C'est pour donner suite à ces premiers résultats qu'intervient cette thèse en co-direction avec le LPIM, laboratoire s'intéressant particulièrement aux interactions que peut avoir la lumière avec

la matière dans le but de développer des matériaux à hautes performances. Le LPIM a en effet une longue et solide expérience dans le domaine de la photochimie moléculaire et macromoléculaire. Les recherches menées sont à l'origine d'une activité partenariale très dynamique.

Cette thèse permet donc de s'inscrire dans une démarche de recherches exploratoires. Les travaux décrits dans ce manuscrit seront articulés autour de cinq chapitres.

Le premier présente tout d'abord une vue d'ensemble du cuivre, les différentes propriétés de ce métal, de ses principaux alliages et leurs utilisations. Il sera également fait mention des enjeux qu'il représente au travers de l'extraction de minerais, à leur transformation mais aussi au travers de son utilisation dans la dynamique de la transition écologique. Par la suite, les différentes technologies de fabrication additive utilisant des poudres métalliques seront décrites.

Dans le second chapitre, les méthodes de caractérisation mises en oeuvre dans cette étude seront abordées avec le détail des équipements utilisés pour l'évaluation des poudres, des formulations ainsi que pour les différentes mesures et observations réalisées sur des échantillons imprimés et traités thermiquement.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'interaction entre le rayonnement UV et les particules métalliques. Une approche théorique permettra dans un premier temps de comprendre l'importance de certaines caractéristiques des particules sur la propagation du rayonnement actinique. Les simulations obtenues ont ensuite été confrontées à des mesures expérimentales dans des conditions se rapprochant de celles rencontrées lors de l'impression de pièces.

Le quatrième chapitre est, quant à lui, dédié au développement de formulations photopolymérisables chargées à hauteur de 50 %vol en particules de cuivre. La caractérisation optique et rhéologique des formulations et des différents constituants de la résine (monomères, agents rhéologiques, photoamorceurs) est principalement développée. Ces travaux permettront de sélectionner des formulations imprimables afin de réaliser de premiers objets.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre concerne l'impact des traitements thermiques sur les propriétés finales des pièces imprimées. Une étude dilatométrique du matériau de départ permettra de définir les cycles de frittage les plus appropriées et de comparer les performances

des pièces obtenues. En parallèle, une étude sur l'étape de déliantage visera à optimiser le temps de traitement global des pièces, tout en assurant une dégradation suffisante du photopolymère afin d'atteindre les performances de conductivités les plus élevées.

Pour finir, une conclusion générale résumera l'ensemble des travaux réalisés et des perspectives de recherches associées seront évoquées.

Chapitre 1. Etat de l'art sur le cuivre et sa mise en forme par fabrication additive

Le cuivre est très largement utilisé dans de nombreux domaines pour ses propriétés de conduction thermique, électrique et son coût relativement faible.

Ce premier chapitre a pour objectif de positionner l'utilisation de ce métal et son importance dans notre société actuelle ainsi que de mettre en lumière les enjeux futurs de ce matériau avec notamment la nécessité de transformer nos moyens de transport, notre mode de consommation et notre production d'énergie. Après la description des deux voies de transformation de minerais en cuivre, les principales nuances de ce métal ainsi que les alliages couramment utilisés dans l'industrie seront présentées.

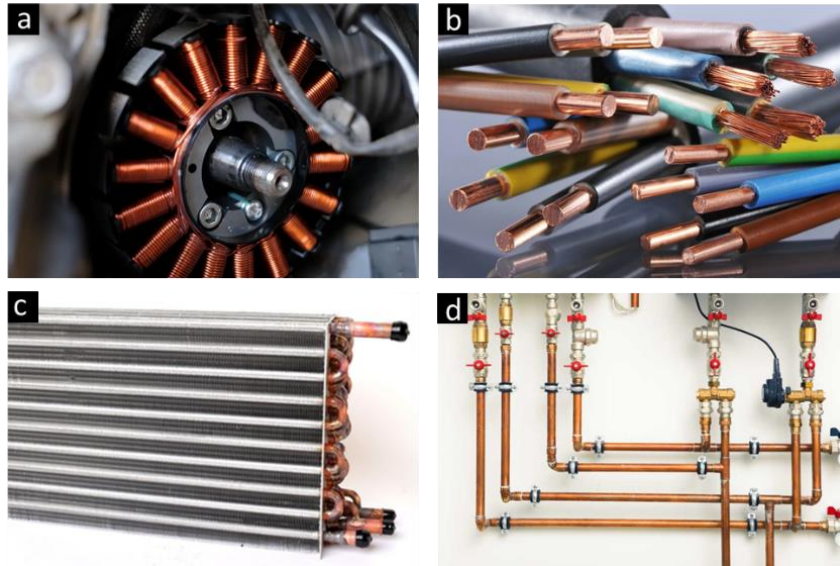
Enfin une étude bibliographique portant sur la mise en forme de poudres métalliques par fabrication additive sera exposée. Elle permettra d'avoir une vision d'ensemble des techniques de mise en forme, de comprendre leur utilisation, leurs avantages, leurs défauts ainsi que leurs implications dans la fabrication d'objets en cuivre à partir de poudres.

1. Le cuivre

1.1. Applications et enjeux

1.1.1 Applications

Le cuivre est un métal non ferreux reconnaissable à sa couleur orangée. Il est considéré comme un métal de base avec l'aluminium, le nickel, l'étain et le zinc [6]. Il se caractérise par une très bonne résistance à la corrosion, une grande ductilité ($HV = 44$ [7,8]) et de bonnes conductivités thermique ($\lambda_{\text{thermique}} = 394 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [9]) et électrique ($\sigma = 58 \text{ MS.m}^{-1}$ [9]). Ce matériau est omniprésent dans notre quotidien, il se retrouve par exemple dans nos moyens de locomotion au travers de bobinages dans un alternateur ou dans les moteurs électriques (Figure 1-1a). C'est principalement en cuivre que sont faits les fils qui permettent d'alimenter nos foyers en électricité (Figure 1-1b). Enfin, on le retrouve également comme constituants de certaines pièces de climatisation ou pompes à chaleur (Figure 1-1c) et dans l'acheminement de l'eau potable (Figure 1-1d).



*Figure 1-1: Exemples d'applications du cuivre et de ses alliages
a) Bobinage d'un alternateur - b) Câbles électriques pour le transport d'électricité
c) Condenseur de climatisation - d) Canalisations d'eau potables*

L'utilisation du cuivre est répartie dans de nombreux domaines variés comme le montre la Figure 1-2 avec comme secteurs principaux :

- le bâtiment (28,5 %) pour l'acheminement de l'eau et de l'électricité
- les infrastructures (16,5 %) pour l'acheminement de l'électricité par des lignes électriques
- le transport (12,6 %) pour la fabrication de certaines pièces d'automobiles (billes de roulement, circuits de freinage...)

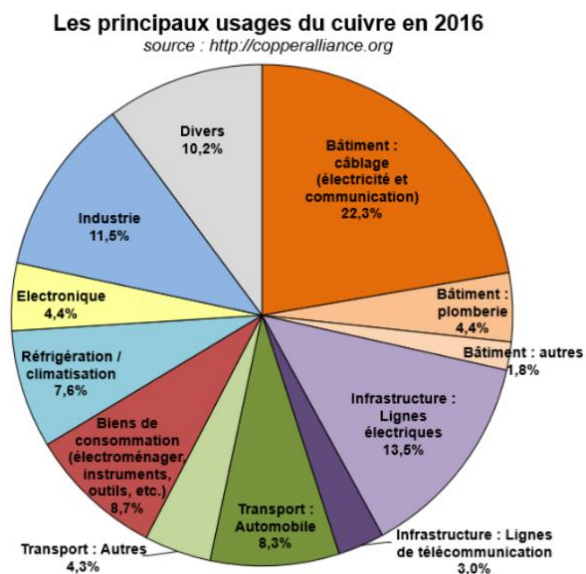


Figure 1-2 : Répartition des principaux secteurs d'activités où le cuivre est employé [10]

Ce métal est très vastement utilisé car ses propriétés permettent de répondre à des applications qui présentent un cahier des charges très exigeant. Dans le cas du transport de l'eau, le cuivre est tout indiqué dans ce domaine, car en plus d'être facilement étiré en tubes, il limite le développement de certaines bactéries [11] et permet de conserver une eau parfaitement potable dans un réseau durable puisqu'il n'est pas oxydé.

C'est également un matériau de choix pour des applications nécessitant des échanges thermiques comme dans des chauffe-eaux, pompes à chaleur, dissipateurs thermiques et surtout pour l'acheminement et la distribution de l'électricité. En effet, le cuivre est l'un des meilleurs conducteurs thermiques et électriques, meilleur que l'or ($\lambda_{\text{thermique}} = 315 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ - $\sigma = 41 \text{ MS.m}^{-1}$ [12]) mais moins que l'argent ($\lambda_{\text{thermique}} = 429 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ - $\sigma = 63 \text{ MS.m}^{-1}$ [12]). Cependant, le coût du cuivre est bien plus faible (8,4 \$.kg⁻¹ [13]) que celui de l'argent (858,3 \$.kg⁻¹ [14]) ce qui définit naturellement le cuivre comme métal de référence pour des applications dans le domaine de l'énergie.

Enfin, le cuivre est l'un des rares matériaux capables d'être recyclé à plusieurs reprises sans aucune perte de performance. En plus de contribuer à satisfaire à la demande annuelle, le recyclage permet de conserver des ressources naturelles précieuses, d'économiser de l'énergie et de réduire les émissions de CO₂ en diminuant l'activité minière [15]. La fermeture des boucles métalliques par une réutilisation et un recyclage accru améliore la productivité globale des ressources et représente donc l'un des éléments clés de la transition de la société vers des modes de production et de consommation plus durables. Néanmoins il subsiste quelques verrous qui ne permettent pas encore de fermer cette boucle [16].

Tout d'abord, la miniaturisation des produits ainsi que les compositions et combinaisons de matériaux contenant du cuivre tels que les déchets électroniques limitent le recyclage de ce métal. Par conséquent, des efforts en faveur du recyclage doivent être mis en œuvre dans la conception de nouveaux produits pour faciliter la récupération du métal lors des processus industriels pour augmenter les rendements globaux. De plus, les chaînes de recyclage du cuivre sont complexes et s'organisent tout comme sa production à l'échelle mondiale entre plusieurs acteurs ce qui peut entraîner des complications dans la gestion et le retraitement des déchets de cuivre.

Néanmoins, les politiques de recyclage doivent continuer à être encouragées avec la récupération du cuivre à tous les niveaux puisque la demande mondiale continuera d'augmenter en raison de la croissance démographique et industrielle de certains pays comme la Chine. Cette demande croissante s'observe clairement sur l'évolution du prix du cuivre (Figure 1-3) qui montre une flambée des prix depuis 2015 et nous questionne sur les enjeux futurs de ce métal, alors que son cours était auparavant décroissant.



Figure 1-3 : Evolution du prix du cuivre entre janvier 2010 et août 2023 [13]

1.1.1. Enjeux du cuivre

La croûte terrestre est relativement riche en cuivre, son abondance naturelle est d'environ 60 ppm [17], soit 60 grammes par tonne de roches extraites. Néanmoins, il ne se présente pas, ou très peu à l'état natif, mais plutôt sous la forme de minéraux. Il existe plus de 165 variétés de minéraux contenant du cuivre. Leur teneur est généralement comprise entre 0,3 %m et 2 %m, exceptionnellement jusqu'à 5 %m et peuvent être classées en deux catégories qui conditionnent leur traitement : les minerais sulfurés ou oxydés. Le Tableau 1-1 présente les principaux minerais exploités ainsi que leur formule chimique [18].

Tableau 1-1 : Principaux minerais de cuivre présents dans la croûte terrestre et leur formule chimique [10]

Catégorie	Minerai	Formule
Minerais Sulfurés	Chalcopryrite	CuFeS_2
	Chalcocite	Cu_2S
	Digénite	Cu_9S_5
	Covellite	CuS
	Bornite	Cu_5FeS_4
	Enargite	Cu_3AsS_4
Minerais Oxydés	Cuprite	Cu_2O
	Ténorite	CuO
	Chalcanthite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Antlérite	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
	Linarite	$\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$
	Malachite	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
	Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
	Liberthenite	$\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$
	Olivénite	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$

Depuis 1900, la production minière mondiale s'est accélérée exponentiellement, de sorte que l'humanité a extrait autant de minerais en 20 années (entre 1999 et 2018) que sur les 100 années précédentes (de 1900 à 1999), soit environ 320 Mt comme illustré sur la Figure 1-4. En 2021, la capacité mondiale de production de cuivre était de plus de 26 Mt dont seulement 818 kt issue de l'Union Européenne (Pologne, Espagne, Bulgarie, Suède...) [19].

De ce fait, et malgré son abondance, le cuivre est tout de même considéré en Europe comme modérément critique puisqu'il représente une importance stratégique forte pour l'industrie et que les risques d'une pénurie d'approvisionnement restent pour le moment modérés [17]. Mais sa criticité est amenée à être de plus en plus forte au fil des décennies à venir.

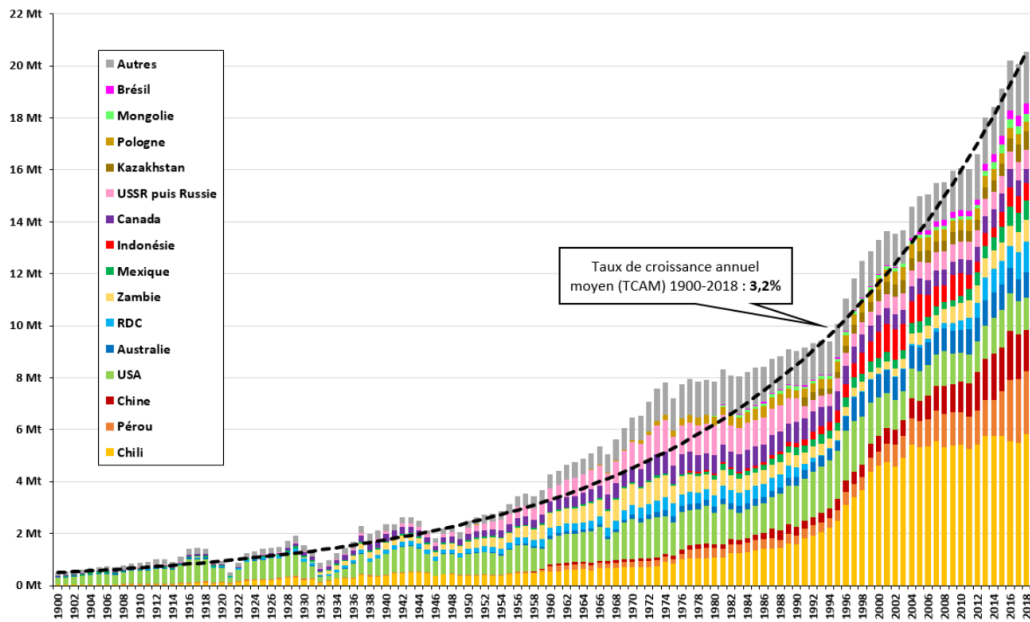


Figure 1-4 : Évolution de la production minière de cuivre depuis 1900 [17]

En effet, avec la transition énergétique, de plus en plus de technologies bas carbone sont encouragées afin de répondre aux objectifs climatiques internationaux et aux problématiques de pollutions de l'air. A l'heure actuelle, les deux principales sources de rejets atmosphériques de gaz à effet de serre proviennent du domaine des transports et la production d'énergie. Des alternatives et solutions au réchauffement climatiques ont été proposées. Elles concernent par exemple l'utilisation de véhicules électriques ainsi que l'enrichissement d'énergies renouvelables (solaire, éoliens, hydroélectrique...) et nucléaires dans le bouquet énergétique. Mais d'après les Figure 1-5 et Figure 1-6, ces alternatives sont très gourmandes en cuivre.

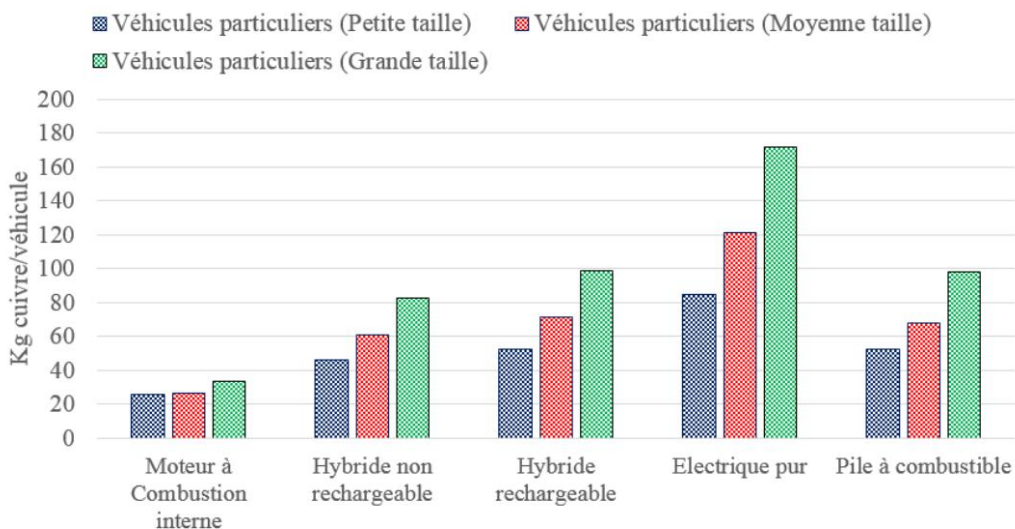
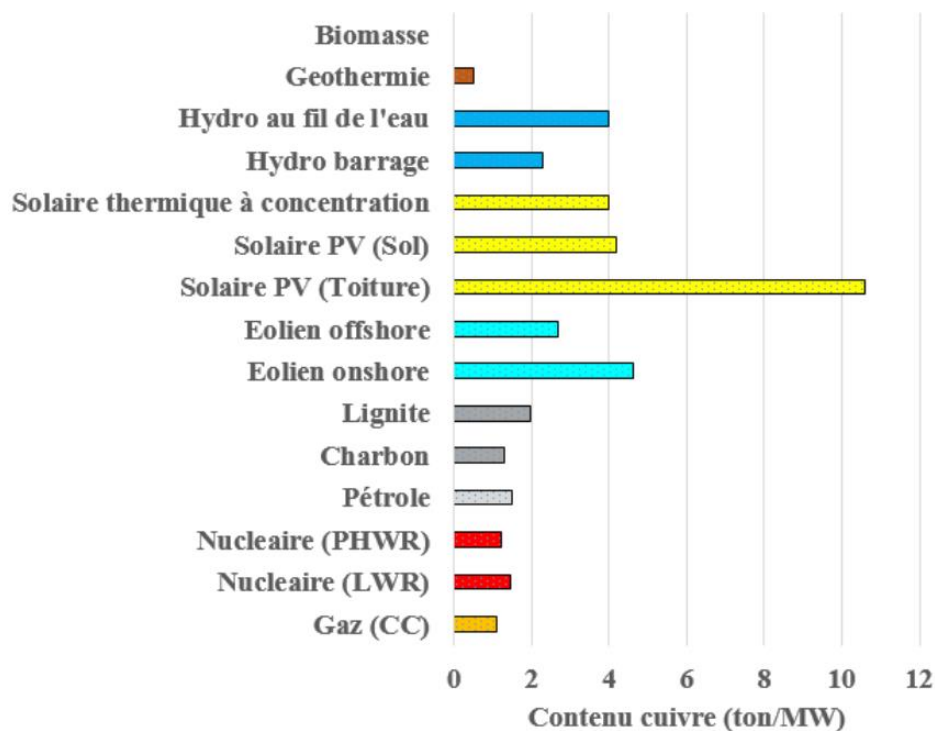


Figure 1-5 : Masse de cuivre présente dans un véhicule en fonction de sa taille et de sa source d'énergie [20]

On observe ainsi une augmentation marquée de l'utilisation du cuivre dans la production d'un véhicule utilisant une énergie alternative par rapport à un moteur à combustion interne et cela de manière croissante en fonction de la taille du véhicule. C'est le choix d'une motorisation 100% électrique qui nécessitera le plus de cette matière première. A taille équivalente, un véhicule électrique contient 2 à 3 fois plus de cuivre qu'une voiture fonctionnant au pétrole. Quant aux moyens de production d'énergie, de grandes quantités de cuivre sont également nécessaires pour faire diminuer la quantité de CO₂ émise tout en maintenant notre consommation énergétique actuelle. C'est l'exploitation des énergies renouvelables qui est le plus avide en cuivre. La production d'un mégawatt d'électricité par des panneaux photovoltaïques (PV) nécessite par exemple la mise à disposition de 4 à 11 tonnes de cuivre alors qu'avec des réacteurs à eau pressurisée (PHWR) moins de 2 tonnes sont nécessaires.



*Figure 1-6 : Contenu en cuivre des principaux moyens de production électrique [20]
 PHWR = Pressurized Heavy Water Reactor - LWR = Light Water Reactor
 CC = Cycle Complet - PV = Photovoltaïque*

En plus de ce besoin toujours croissant en cuivre, l'industrie minière se retrouve face à de nombreuses contraintes qui contribuent à des tensions sur le marché de ce métal. Les difficultés de financement des nouveaux projets, la diminution des teneurs des gisements, les tensions géopolitiques, les contraintes environnementales et les éventuelles oppositions sociétales sont des exemples parmi d'autres de complications qui pourraient tendre l'approvisionnement en

civre. Ces problématiques sont d'autant plus importantes que la production minière est concentrée en Amérique latine. D'après la Figure 1-7, le Chili, le Pérou et le Mexique représentent 43 % des pays producteurs en 2018. Ainsi, en cas de crise dans cette région du globe, les conséquences sur le marché pourraient se faire fortement ressentir. On remarque également l'apparition et l'importance de nouveaux états producteurs au fil des années comme la République Démocratique du Congo ou la Chine au détriment d'autres pays comme le Canada et les Etats-Unis.

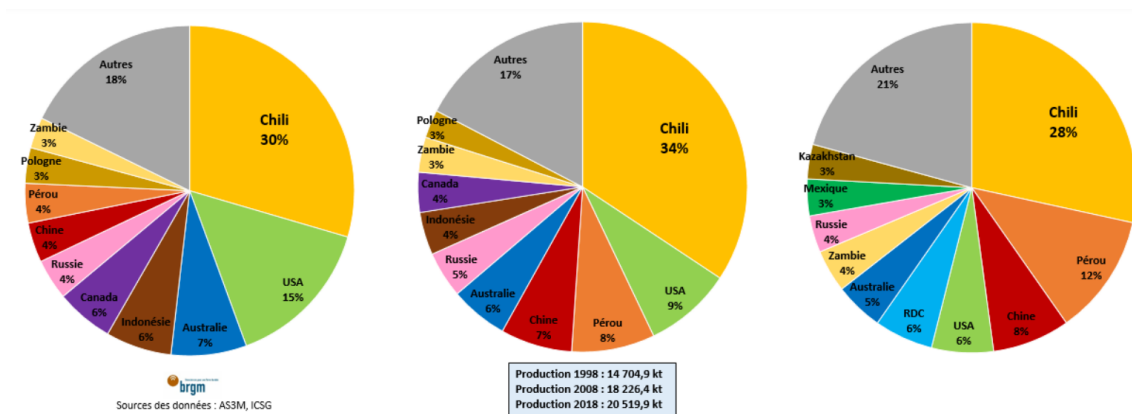


Figure 1-7 : Évolution de la répartition des productions minières de cuivre dans le monde entre 1998 et 2018 [10]

La répartition des acteurs sur l'extraction des minerais est différente des producteurs et des raffineurs. Il subsiste, comme le montre la Figure 1-8, un monopole principalement détenu par le continent Asiatique avec la Chine, puis l'Europe et l'Amérique.

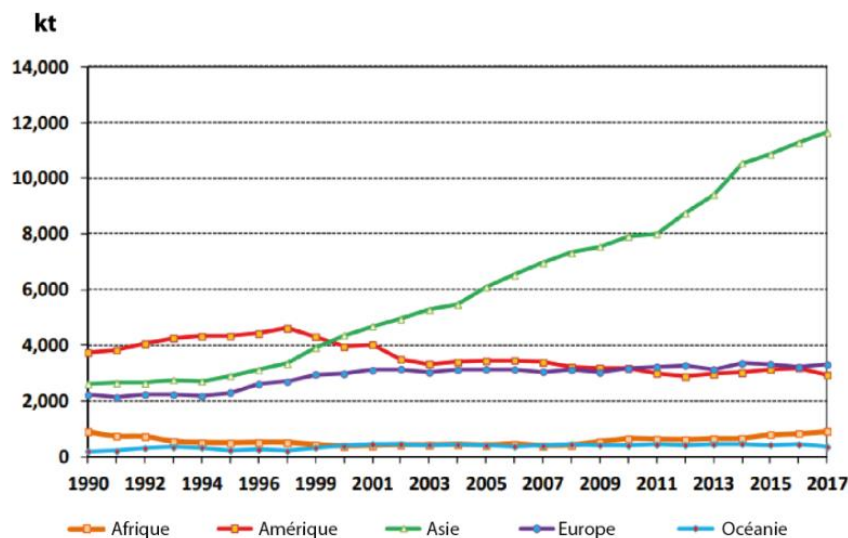


Figure 1-8 : Évolution de la production des fonderies de cuivre par continent de 1990 à 2017 [10]

Tout cela ajoute alors des maillons supplémentaires à la chaîne d’approvisionnement qui peut expliquer les variations du cours du cuivre et souligne la dépendance de certaines zones géographiques face aux différents acteurs de cette industrie.

1.2. Elaboration du cuivre

Les différentes étapes d’élaboration du cuivre comme l’extraction du minerai, sa transformation et sa purification seront détaillées dans la suite de ce document

1.2.1 Extraction et transformation des minerais

La transformation des minerais de cuivre est un procédé assez long et complexe. Elle diffère notamment suivant la nature chimique de ces derniers comme le montre la Figure 1-9.

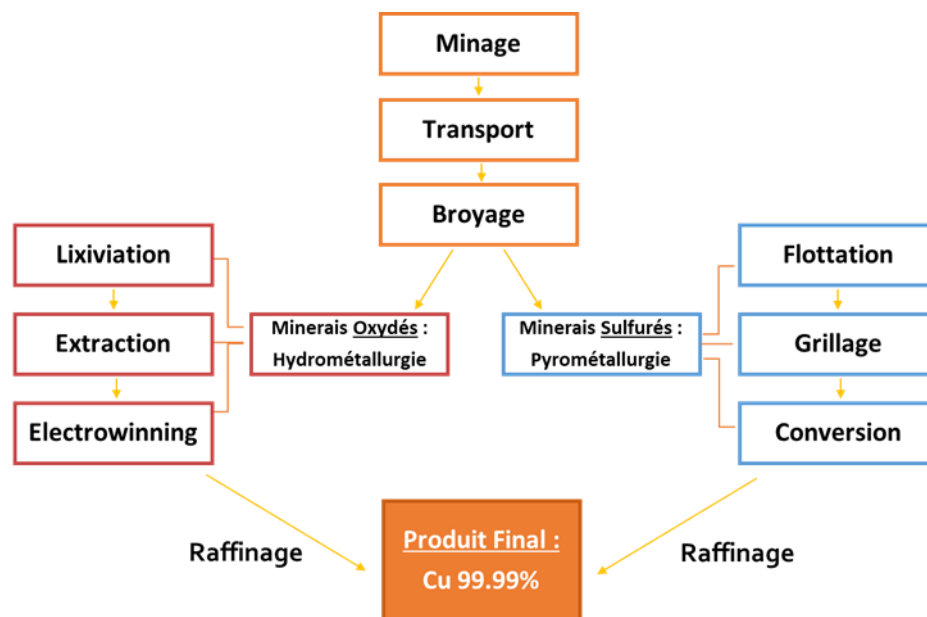


Figure 1-9 : Organigramme synthétique du traitement des minerais de cuivre

Les premières étapes sont cependant similaires et consistent en l’extraction (minage) et au transport jusqu’à l’usine de traitement de roches préalablement broyées sous forme de poudre d’environ 150 µm pour les minerais sulfurés ou de granulats de quelques millimètres à une dizaine de centimètres pour les minerais oxydés [18]. A partir de cette étape, les procédés de transformation diffèrent suivant la nature des espèces chimiques présentes : les minerais oxydés subissent un traitement hydrométallurgique alors que les minerais sulfurés subissent un traitement pyrométallurgique. Les deux procédés permettent enfin d’obtenir un cuivre brut qui sera finalement raffiné.

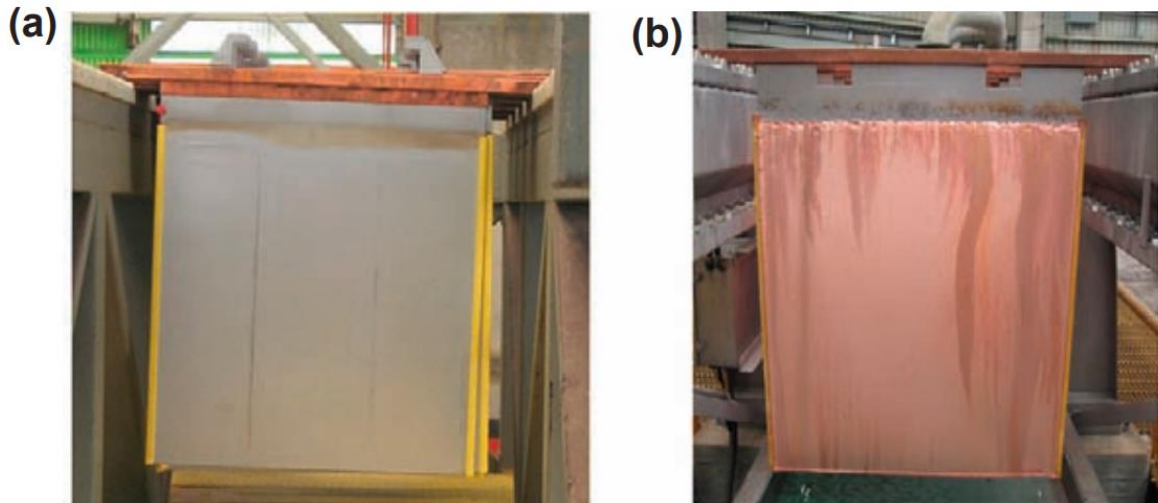
a) Procédé hydrométallurgique

Les minerais oxydés correspondent le plus souvent à la partie superficielle d'un gisement sulfuré. La teneur en cuivre dans ces derniers est généralement faible ($< 0,5 \text{ \%m}$). Toutefois, leur exploitation reste économiquement rentable du fait de leur accessibilité et de leur faible coût de traitement. L'extraction par hydrométallurgie s'effectue en trois étapes et aboutit à un cuivre contenant moins de 20 ppm d'impuretés.

La première étape est appelée lessivage ou lixiviation. Elle consiste à solubiliser les composants précieux d'un minerai titrant de $0,2 \text{ \%m}$ à $0,5 \text{ \%m}$ en cuivre dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. Ces procédés sont relativement lents, de quelques mois à quelques années. Ils permettent l'extraction continue de cuivre à un coût modéré puisqu'une partie de la solution d'acide sulfurique est recyclée au cours du processus. Les rendements finaux de lixiviation sont compris entre 50 % et 80 % [21].

La seconde étape est l'extraction par solvant. La solution de lixiviation est mélangée avec un solvant organique (hydrocarbures aliphatiques) nécessaire pour l'obtention de deux phases distinctes et pour faciliter la solubilisation de molécules extractrices. Une nouvelle phase aqueuse, concentrée en cuivre, est ensuite obtenue. Cette étape permet de rendre la solution compatible à l'électroextraction qui nécessite une forte concentration en cuivre ($[\text{Cu}] = 40\text{-}70 \text{ g.L}^{-1}$ [22]).

La dernière étape de la voie hydrométallurgique est l'électroextraction. Elle consiste à déposer le cuivre à partir de la solution ionique concentrée sur une plaque métallique en inox (Figure 1-10). La pureté des cathodes atteint $99,8 \text{ \%m}$ en cuivre avec un rendement de 75 % à 90% en appliquant une densité de courant d'environ 220 A.m^{-2} à une tension comprise entre 2 et 2,5 V [21]. A ce stade, ces cathodes peuvent être mises sur le marché et utilisées dans des alliages ou raffinées. Bien que ce procédé ne traite que d'un faible pourcentage de l'ensemble des minerais disponibles (environ 20 % [10]), la fabrication de cuivre par hydrométallurgie présente de certains avantages comme l'obtention d'un cuivre d'une pureté satisfaisante pour l'élaboration de certains alliages sans passer par une étape supplémentaire d'électroraffinage.



*Figure 1-10: Cathode en acier inoxydable 316L [22]
a) Avant dépôt électrolytique – b) Après dépôt électrolytique*

b) Procédé pyrométallurgique

Sur l'ensemble des minerais extraits, 80 % sont des minerais sulfurés présents plus en profondeur dans les sols. Ces derniers contiennent entre 0,5 %m à 2 %m en cuivre et sont traités par pyrométallurgie. La production de cuivre par ce procédé se déroule également en trois grandes étapes : la flottaison, une étape de grillage et de fonte puis la conversion de la matte de cuivre en blister [18].

La flottation par moussage est utilisée afin de se débarrasser de minéraux non désirés. Elle est rendue sélective par l'utilisation de tensioactifs (appelés aussi collecteurs). L'utilisation de xanthates, diphosphates ou thiols ont pour objectif d'activer la surface des minéraux à valoriser pour les rendre hydrophobes. Ces particules finement broyées (150 μm) sont alors séparées par une mousse formée par le brassage d'air dans la cuve. Le concentré de cuivre obtenu est ensuite séché et chauffé à des températures intermédiaires (entre 500°C à 600°C selon les impuretés présentes) sous un flux d'air contrôlé pour commencer à désulfurer le concentré. On parle dans ce cas de grillage [23]. Cette étape est nécessaire pour diminuer les quantités de dioxyde de soufre et de soufre élémentaire qui pourraient se dégager de manière irrégulière lors de l'étape de fonte et d'augmenter la concentration en cuivre. Ces concentrés sont ensuite chauffés à une température comprise entre 1100°C et 1200°C sous un flux d'air afin d'atteindre l'état fondu. Cette étape permet d'obtenir une matte [24]. Après fusion, la concentration en cuivre dans la matte atteint 45 %m à 75 %m.

La dernière étape de la voie pyrométallurgique est appelée le convertissage et a lieu vers 1300°C. Elle est assez similaire à l'opération de fusion et consiste à chauffer et traiter, toujours sous atmosphère oxydante les mattes de cuivre dans le but d'éliminer la majorité des impuretés métalliques par gravité et éliminer toutes traces de soufre [25]. Le cuivre obtenu, de coloration noire présente alors une pureté de 98 %m à 99 %m. A ce stade, le produit obtenu est appelé blister. Il devra être raffiné par la suite selon un processus électrolytique afin d'être finalement utilisable.

1.2.2 Raffinage électrolytique

Ce raffinage permet de débarrasser le cuivre des dernières traces d'impuretés afin d'obtenir un métal utilisable dans des applications nécessitant de hautes conductivités thermiques et électriques. Le protocole de raffinage utilisé se base sur l'électroextraction dont les détails ont été précisés dans la partie 1.2.1a). Cependant, pour ce raffinage, les anodes utilisées sont produites à partir de blister de cuivre fondus. Les cathodes obtenues après raffinage présentent une pureté variant de 99,95 % à 99,99 % en fonction des conditions opératoires (courants appliqués, taux de renouvellement de l'électrolyte [26]...).

1.3. Nuances de cuivre

1.3.1 Cuivre Pur

Le cuivre métallique obtenu sur les cathodes électroraffinées est à nouveau mis en fusion, pour fabriquer des produits semi-finis comme des lingots, des billettes ou des brames (*slab*). Ces derniers sont des barres ou des blocs de grandes sections qui seront par la suite laminés ou étirés afin de former des plaques, des fils ou des tubes. Les conditions opératoires de cette dernière fusion sont très importantes car elles conduisent aux nuances de cuivre formées. Si le traitement thermique est réalisé sous air, la nuance finale obtenue est référencée Cu11000 ([O] = 0,1%*m*). Si l'atmosphère est plutôt protectrice, les références de cuivre Cu10100 et Cu10200 seront élaborées. Il existe sur le marché, trois nuances de cuivre pur. Au fil des années et en fonction des pays, plusieurs dénominations ont été créées. Ces dernières sont reportées dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2: Dénomination des trois nuances de cuivre pur couramment utilisées en industrie

Iso 431-1981 [27]		UNS [28]	NFA-51050 [29]	DIN-1708 [30]	EN-12165 [31]
CuOFE	Oxygen-free electronic	C10100	Cu C2	OF CU	CW009A
CuOF	Oxygen-free	C10200	Cu C1		CW008A
Cu ETP	Electrolytic-tough-pitch	C11000	Cu A1	E-Cu58	CW004A

Bien que les normes Iso 431-1981, NFA-51050 et DIN-1708 ne soient plus d'actualité (remplacées par la norme européenne EN12165), il n'est pas rare de voir les différentes dénominations dans de nombreux ouvrages et publications. En ce qui concerne l'appellation UNS (*Unified Numbering System*), elle concerne directement les alliages acceptés en Amérique du Nord pour les produits en cuivre. L'UNS est co-gérée par l'ASTM (*American Society for Testing and Materials*) et la SAE (*Society of Automotive Engineers*). Ces trois nuances issues d'un raffinage électrolytique garantissent une conductivité électrique de 58 MS.m⁻¹ ou 100 %IACS (*International Annealed Copper Standard*). Cette unité empirique a été mise au point en 1914 aux Etats-Unis et est toujours utilisée aujourd'hui car elle permet de comparer rapidement la conductivité d'un alliage ou d'une nuance de cuivre à la valeur de référence [32]. Ces nuances diffèrent cependant sur la concentration et la nature des impuretés maximales garanties qui sont présentées dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Concentration en cuivre et en impuretés garanties par les normes UNS [33–35]

Nuance	[Cu] (min)	Impuretés (max)
Cu10100	99,99 %m	0,01% _m dont [Pb] = 0,0005 % _m ; [Zn] = 0,0001 % _m ; [Fe] = 0,0010 % _m [P] = 0,0003 % _m ; [Ag] = 0,0025 % _m ; [As] = 0,0005 % _m [O] = 0,0005 % _m ; [Sb] = 0,0004 % _m ; [Te] = 0,0002 % _m
Cu10200	99,95% _m	0,050 % _m dont [O] = 0,001 % _m
Cu11000	99,90% _m	0,100 % _m

1.3.1. Ajouts d'éléments d'alliage

Le cuivre peut être utilisé pur ou sous forme d'alliage pour améliorer ses performances électriques, mécaniques ou encore de résistance à la corrosion. Les principaux alliages de cuivre recensés et utilisés dans l'industrie sont classés en trois grandes catégories [36]. Ce sont les alliages monophasés, les alliages à durcissement par précipitation et les cuivres faiblement alliés.

a) Les alliages monophasés

Les alliages monophasés tels que les bronzes, les cupronickels et les laitons ont une teneur en éléments d'alliages pouvant aller jusqu'à 37 %m dans le cas du zinc [37]. La structure cubique face centrée du cuivre est conservée pour ces matériaux. Chaque élément additionné permet d'améliorer les propriétés mécaniques du cuivre tout en modifiant les propriétés physicochimiques comme la densité, la résistance à l'oxydation et surtout les conductivités thermique et électrique. Pour exemple, le cupronickel possède également des propriétés antisalissures ou *antifouling* [38] qui freinent la prolifération des coquillages, des crustacés et aussi des végétaux comme les algues. Cet alliage est donc d'intérêt pour des conduites d'eaux salées (bateaux, plates-formes *offshores*, etc.) dans le milieu marin et pour des systèmes de contrôle hydraulique.

b) Les alliages à durcissement par précipitation

Les alliages à durcissement par précipitation permettent d'obtenir un matériau hybride possédant des propriétés mécaniques intéressantes et des conductivités électrique et thermique très proches de celles du cuivre. Ce compromis est possible grâce à la formation des nano-précipités qui perturbent le mouvement des dislocations dans le métal. En effet, la déformation des métaux est due à ces défauts linéaires dans l'organisation cristalline. Le durcissement par précipitation consiste donc à ralentir ou verrouiller ces dislocations en introduisant des précipités. Ces derniers jouent le rôle d'obstacles que la dislocation peut soit traverser, soit contourner en se déformant ou en changeant de plan de glissement [39]. Parmi ces alliages, on retrouve des alliages à haute conductivité électrique et à caractéristiques mécaniques modérées tels que le CuCr ou le CuZr, des alliages à conductivité électrique et caractéristiques mécaniques moyennes comme le Cu-Ni₂Si ou le Cu-Co-Be et des alliages à faible conductivité électrique

et caractéristiques mécaniques élevées comme le CuBe₂. Le Tableau 1-4 met en lumière cette dualité en présentant les valeurs de conductivité électrique et de résistance à la rupture associées à ces alliages.

Tableau 1-4 : Caractéristiques mécaniques et électriques des principaux alliages cuivreux à durcissement par précipitation [40]

Alliages	CuCr	CuZr	CuNi ₂ Si	Cu-Co-Be	CuBe ₂
Conductivité électrique (%IACS)	85	95	40	48	22
Résistance à la rupture (MPa)	500	500	800	850	1400

c) Les cuivres faiblement alliés

Dans les cuivres faiblement alliés, les principaux additifs sont l'argent (Ag), le phosphore (P), le cadmium (Cd) ou le tellure (Te). Ils sont ajoutés au cuivre à des teneurs maximales de 1 %m. Bien que l'addition d'éléments d'alliages permette d'améliorer un grand nombre de propriétés physico-chimiques, ces derniers dégradent inéluctablement la conductivité électrique du cuivre comme illustré à la Figure 1-11. En effet, exception faite pour l'argent, jusqu' à environ 0,26 %m l'ajout d'éléments d'alliages ou la présence d'impuretés dans le cuivre entraîne une diminution de la conductivité électrique plus ou moins marquée. D'après la Figure 1-11, les trois éléments les plus néfastes à l'obtention de haute conductivité électrique sont le titane, le phosphore et le cobalt. Une concentration en impureté de 0,02 %m de ces éléments conduisent respectivement à une diminution de conductivité électrique de 31 %IACS, 17 %IACS et 12 %IACS.

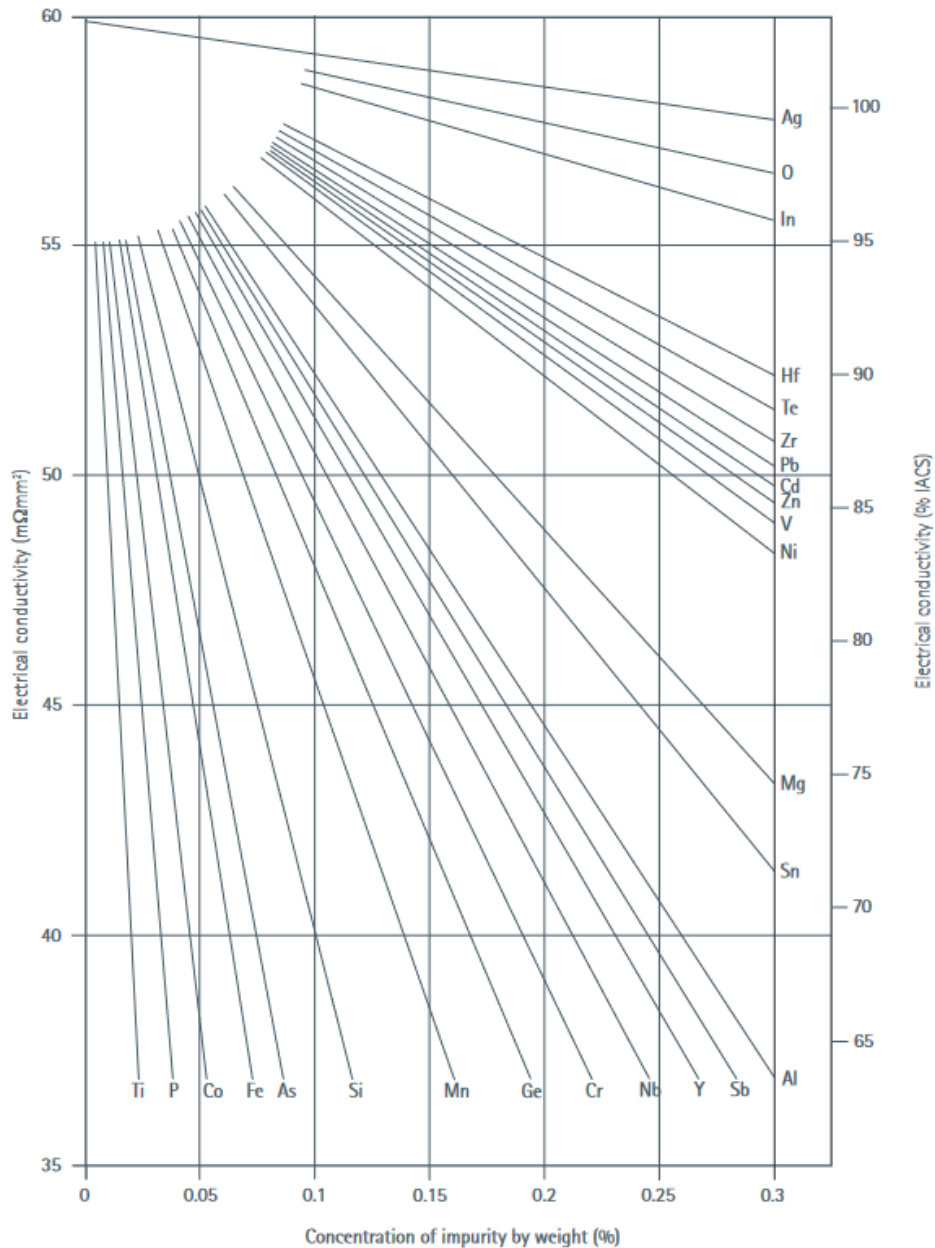


Figure 1-11 : Diminution de la conductivité électrique du cuivre en fonction de la teneur en impuretés [9]

L'oxydation du cuivre sous air est également impactant sur les propriétés de conduction du cuivre, dans une bien moindre mesure en comparaison des trois éléments cités précédemment, mais il est nécessaire de limiter sa concentration afin de pouvoir atteindre des valeurs de conductivité électrique les plus élevées et donc d'utiliser des nuances de cuivre pur, notamment les nuances Cu10100 et Cu10200. Ces observations sont également valables pour l'obtention des valeurs de conductivité thermique les plus élevées. En effet, d'après la loi de Wiedemann-Franz (équation (1-1)) le rapport de la conductivité thermique sur la conductivité électrique est

proportionnel au produit de la température (T en °K) par le nombre de Lorenz ($L = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W.S}^{-1}.\text{K}^{-2}$) [41].

$$\frac{\lambda_{\text{thermique}}}{\sigma} = L.T \quad (1-1)$$

Par conséquent, la présence d'impuretés telles que le titane, le phosphore ou le cobalt dans le matériau ainsi qu'une oxydation du cuivre conduira à une diminution des conceptions électriques et thermiques. Il est donc nécessaire de sélectionner la nuance de cuivre et veiller à ce que la composition chimique reste inchangée du raffinage jusqu'à l'élaboration du produit fini.

2. Mise en forme de poudres de cuivre pur par fabrication additive

A partir du matériau qu'est le cuivre, il est possible d'utiliser des produits finis comme des poudres pour la réalisation d'objets. Les technologies associées à la fabrication additive présentent de réels avantages en comparaison des méthodes de production conventionnelles. Elles donnent en effet une grande flexibilité de design puisque la pièce est construite par ajouts successifs de matière et non taillée depuis un bloc. Cela permet également d'obtenir des pièces de tailles plus réduites avec une résolution parfois supérieure au procédé d'usinage. L'impact environnemental et économique est également moindre puisque dans la plupart des procédés, la matière non utilisée peut être plus facilement recyclée. Enfin, la fabrication additive contribue à accélérer le développement en proposant une rapidité et une versatilité de création. En effet avec une seule imprimante, il est possible d'imprimer plusieurs prototypes différents en quelques dizaines de minutes à quelques heures.

Toutes ces qualités font que le développement de pièces métalliques par impression 3D est à présent ancré dans les moyens de production courants, notamment pour la fabrication d'échangeurs de chaleur [42], d'aubes de turbines dans l'aéronautique ou encore pour la fabrication de composants de réacteurs dans le domaine du nucléaire [43].

Il existe un grand nombre de technologies de fabrication additive qui peuvent être classées en fonction de la matière première utilisée : poudres, fils, plaques ou poudres mélangées à un liant.

La Figure 1-12 présente la répartition des principales technologies utilisées dans le cas des métaux [44,45].

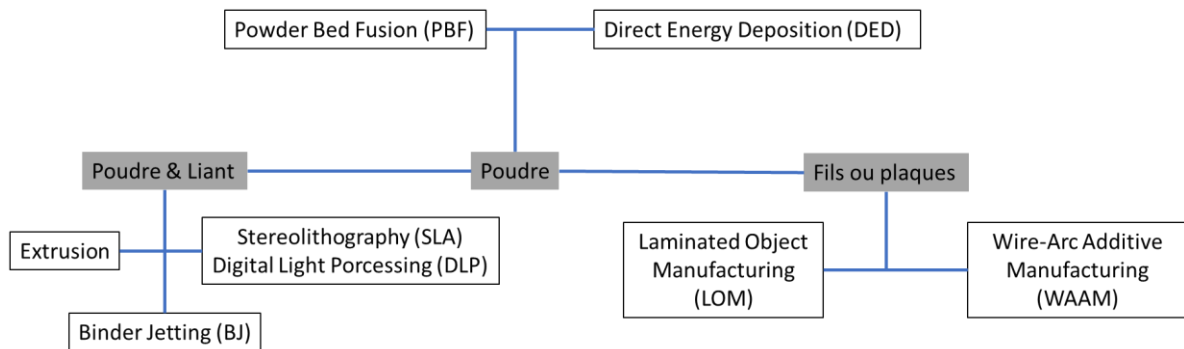


Figure 1-12 : Répartition des principales techniques de fabrication additive métallique en fonction de la nature la matière première utilisée

Néanmoins dans notre étude, les technologies présentées se focaliseront sur l'utilisation de poudres (avec ou sans liant), excluant ainsi les technologies de fabrication additive par fusion à l'arc (WAAM) et la fabrication d'objets laminés (LOM) qui en plus d'utiliser une forme de matière première différente de tous les autres procédés, présentent une résolution d'impression de l'ordre du millimètre [46] ce qui ne permet pas l'impression de structures de petite taille dans des conditions optimales.

Les techniques restantes peuvent donc être différenciées en fonction de l'utilisation de liant ou non. Le mélange de poudres métalliques avec une matrice organique implique des étapes supplémentaires de post-traitement de déliantage et de frittage afin d'éliminer le liant et de densifier le matériau métallique. Cette première catégorie de techniques peut être qualifiée de « multi-étapes » en opposition aux techniques dites « mono-étape » qui, comme décrit à la Figure 1-13, permettent l'obtention de la pièce finale en mettant directement en forme la poudre sans traitements thermiques supplémentaires.

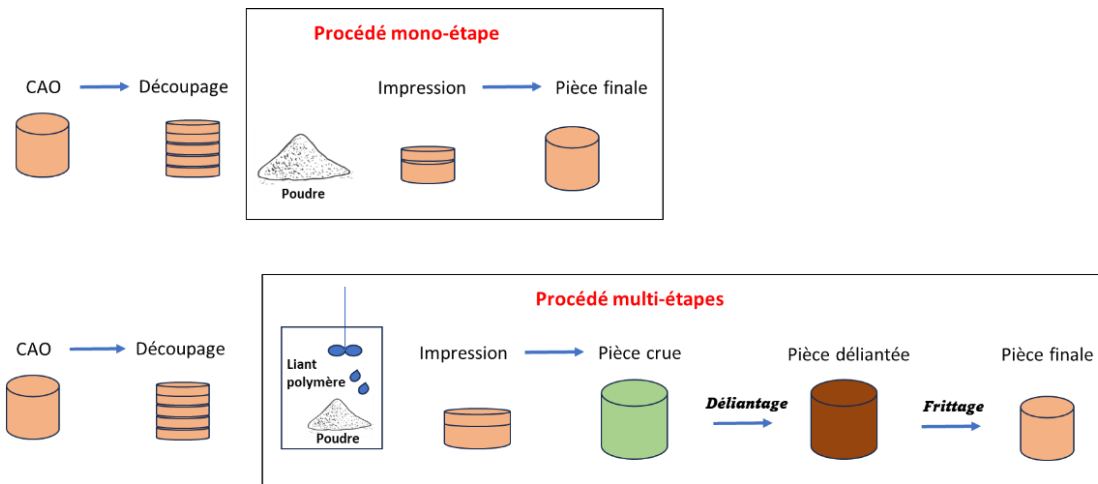


Figure 1-13 : Comparaison des procédés de mise en forme near net shape de poudres : procédés mono-étapes vs multi-étapes

Dans la suite de ce chapitre, les procédés mono-étape que regroupent la fabrication par dépôt direct (DED) et la fusion sur lit de poudre (PBF) seront décrits et comparés aux procédés multi-étapes qui regroupent la fabrication par extrusion, la fabrication par projection de liant et la fabrication par stéréolithographie (SLA/DLP).

2.1. Procédés mono-étape

2.1.1 Direct energy deposition (DED)

Ce procédé a été développé en 1996 aux Etats Unis [45] et s'appuie sur le phénomène de fusion. De la poudre métallique est injectée au point de focalisation d'un laser ou d'un faisceau d'électron, formant un bain de fusion qui peut être déplacé soit par le mouvement du substrat, soit par le mouvement de la buse (Figure 1-14). La poudre fondue se solidifie ensuite rapidement sous une atmosphère protectrice pour former une couche de matière et l'opération est ensuite répétée jusqu'à l'obtention de la forme désirée.

Ce procédé d'impression est bien documenté dans la littérature. La plupart des métaux peuvent être mis en forme par ce procédé. On retrouve notamment le titane et ses alliages, de l'inconel, de l'acier et des alliages d'aluminium [45,47]. C'est une technique qui permet de réaliser des objets relativement volumineux ($> 1000 \text{ mm}^3$) en un minimum de temps (vitesses du laser de 1000 mm.min^{-1}). L'impression DED peut être utilisée pour la réalisation de mousses métalliques [48], l'impression d'objets bi-composants en changeant la poudre métallique en

cours d'impression lorsque l'équipement utilisé le permet [49]. Néanmoins, la résolution d'impression est assez faible ($500\ \mu\text{m}$ à $1\ \text{mm}$) et nécessite d'utiliser des lasers de haute énergie pour fusionner les particules métalliques. De nombreux paramètres comme la vitesse de balayage ou le taux de recouvrement entre deux cordons de soudure impactent la microstructure, la densité et l'aspect final des pièces.

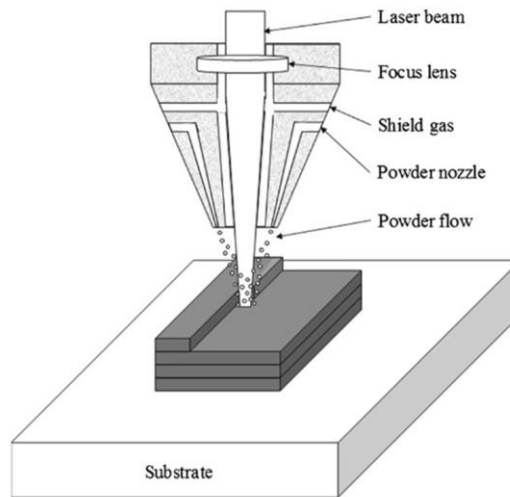
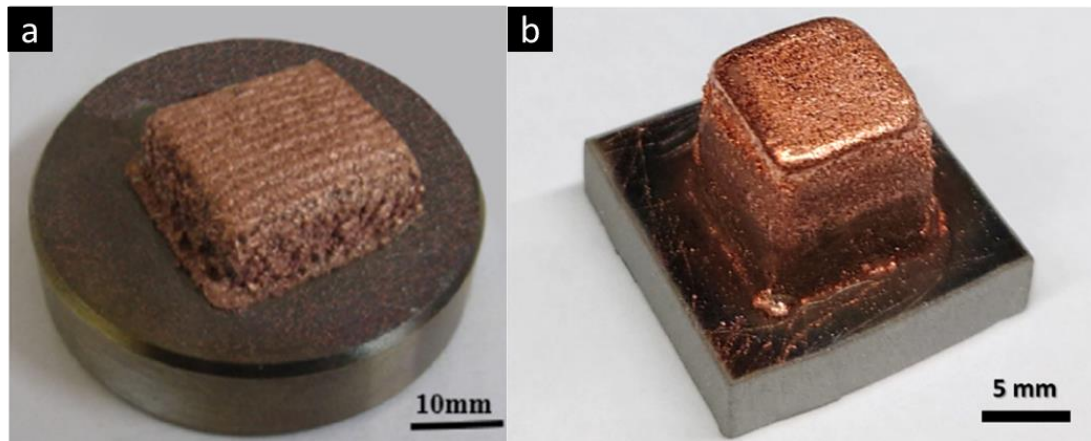


Figure 1-14 : Schéma du procédé d'impression par dépôt direct [45]

Dans le cas du cuivre, peu de données sont disponibles sur la mise en forme DED. Deux publications [50,51] mentionnent la fabrication de pièces par ce procédé. Dans leur étude, *Yadav et al.* [50] cherchent à comprendre l'influence des différents paramètres d'impression sur la microstructure et la résistance mécanique de cubes en cuivre (Figure 1-15a). *Liu et al.* [51] ont comparé l'utilisation d'un laser infra-rouge ($1070\ \text{nm}$) à celui d'un laser bleu ($450\ \text{nm}$). Ce changement de longueur d'onde permet notamment d'augmenter la résolution de l'impression (en diminuant la taille du spot laser) mais aussi de diminuer la consommation énergétique de l'impression puisqu'à $450\ \text{nm}$ l'absorption lumineuse du cuivre est d'environ $45\ \%$ contre $5\ \%$ à $1070\ \text{nm}$. A l'issue de ces travaux, des pièces présentant des densités relatives au cuivre de $99,6\ \%$ ont été obtenues (Figure 1-15b). Néanmoins, comme illustré sur les Figure 1-15a et b, la résolution des pièces reste relativement limitée.



*Figure 1-15 : Exemples d'impression de cubes en cuivre par DED
a) Yadav et al. [50] - b) Liu et al. [51]*

2.1.2 Powder bed fusion (PBF)

L'impression par fusion sur lit de poudre est une technique de fabrication additive mise au point vers les années 1990 [52] qui utilise une source laser (ou une source d'électron, on parle dans ce cas d'*electron beam melting* (EBM)) [53] pour fondre sélectivement des particules sur un lit de poudre métallique préalablement étalé à l'aide d'une racle comme illustré à la Figure 1-16. L'obtention d'une pièce est réalisée par le déplacement du faisceau sur le lit de poudre afin de fusionner sélectivement les particules métalliques selon le motif bidimensionnel préalablement défini par un logiciel de conception 3D. Après cela, la plateforme d'impression se déplace vers le bas et une fine couche de poudre d'épaisseur comprise entre 50 et 100 μm est étalée par la montée du piston du réservoir et le déplacement de la racle. Le cycle se répète jusqu'à l'obtention de la pièce finale qui est maintenue dans la poudre. Cette technique se rapproche de l'impression DED. Néanmoins, elle permet d'atteindre de bien meilleures résolutions (jusqu'à 50 μm [54] en EBM et environ 100 μm avec un laser classique (1080 nm)) [55].

De nombreux métaux sont mis en forme par ces procédés : cuivre, titane et ses alliages, aciers (17-4PH), superalliages base nickel et cobalt [53]. Les principaux avantages de l'EBM par rapport à la fusion laser est l'utilisation du faisceau d'électrons qui peut être déplacé à des vitesses plus élevées permettant d'appliquer des stratégies de balayage limitant les gradients de températures entre les différentes couches d'impression et minimisant ainsi les contraintes mécaniques dans la pièce finale.

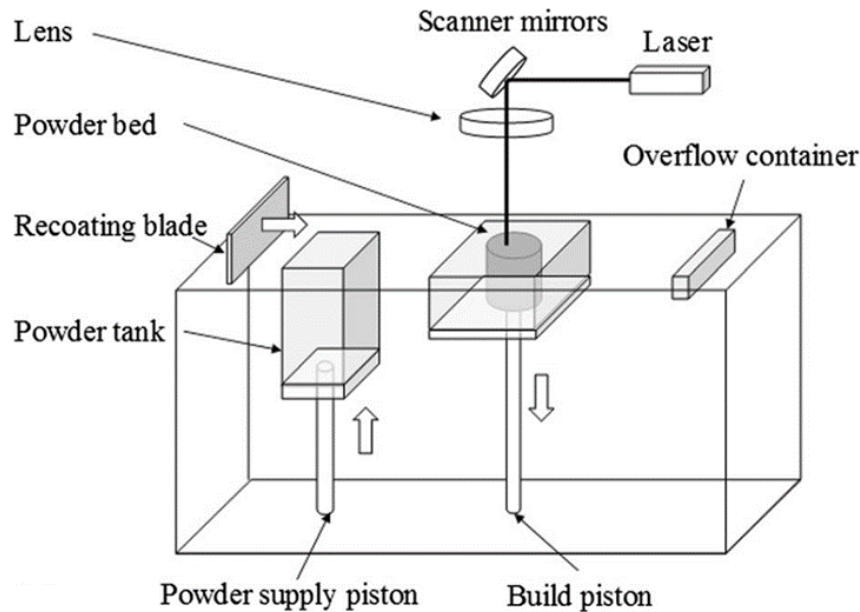


Figure 1-16: Schéma du procédé de fusion laser sur lit de poudre [45]

Cependant l'EBM est moins répandue que la fusion laser. En effet, un ultraviolet est nécessaire sans quoi le faisceau d'électrons serait absorbé entre sa source et le lit de poudre alors que pour le procédé de fusion sur lit de poudre, un balayage d'argon ou du diazote est suffisant lors de l'impression pour protéger le bain de fusion.

La fabrication d'objets en cuivre a été abordée, dans quelques études [55–58]. Certains prérequis et problématiques ont notamment été mis en évidence. Afin de garantir une pièce dense, la poudre utilisée doit être constituée de particules sphériques. De cette manière, la coulabilité de la poudre est augmentée ce qui permet un bon étalement sur la plateforme d'impression. Le cuivre présente une réflexion importante (95 % [59]) aux longueurs d'ondes des lasers les plus couramment utilisés dans les imprimantes (1080 nm) ce qui limite l'absorption lumineuse et donc la fusion lors de l'impression. L'EBM permet une mise en œuvre plus efficace puisque les mécanismes d'absorption et de réflexion des électrons sont différents de ceux des photons [56].

Pour pallier cette problématique en PBF, il est possible de jouer sur les paramètres machine, notamment en appliquant des stratégies de balayage [60] spécifiques pour permettre un apport d'énergie suffisante pour la fusion du matériau. D'autres travaux ont montré qu'il était possible de modifier la surface des particules de cuivre afin de diminuer la densité d'énergie nécessaire à la fusion des particules [61]. *Jadhav et al.* ont réalisé par exemple une diffusion de chrome en surface des particules (0,003 %m) d'un alliage de cuivre et de chrome (0,98 %m) qui a permis

de diminuer de 20 % la réflexion du cuivre. La même équipe a également mis en lumière que l'utilisation de 0,1 %m de nanoparticules de carbone permettait d'atteindre une absorption de l'ordre de 60 % de l'énergie lumineuse du laser à 1080 nm. Les pièces imprimées en cuivre ont une densité relative de 98% et une conductivité électrique de 22 MS.m⁻¹ [62]. Malgré cela, la faible conductivité observée s'explique par le choix de la poudre de cuivre contenant jusqu'à 0,17 %m de phosphore. Enfin, des travaux sur l'utilisation d'un laser vert (500 nm) permettraient de s'affranchir de la contrainte optique de réflexion du cuivre, car à cette longueur d'onde, la réflexion de ce métal n'est que de 60 % contre 95 % dans le domaine infra-rouge [63,64].

Avec ces deux procédés, des pièces de forme complexe, comme celles présentées sur la Figure 1-17, peuvent être obtenues [65]. Enfin les densités, les conductivités électrique et thermique de pièces en cuivre obtenues par ces procédés se situent respectivement autour des valeurs suivantes :

- Densité : 99,0 % - 99,9 % [56–58]
- $\sigma = 94 \text{ \%IACS} - 99 \text{ \%IACS}$ [56–58]
- $\lambda_{\text{thermique}} = 392 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} - 393 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [56–58]

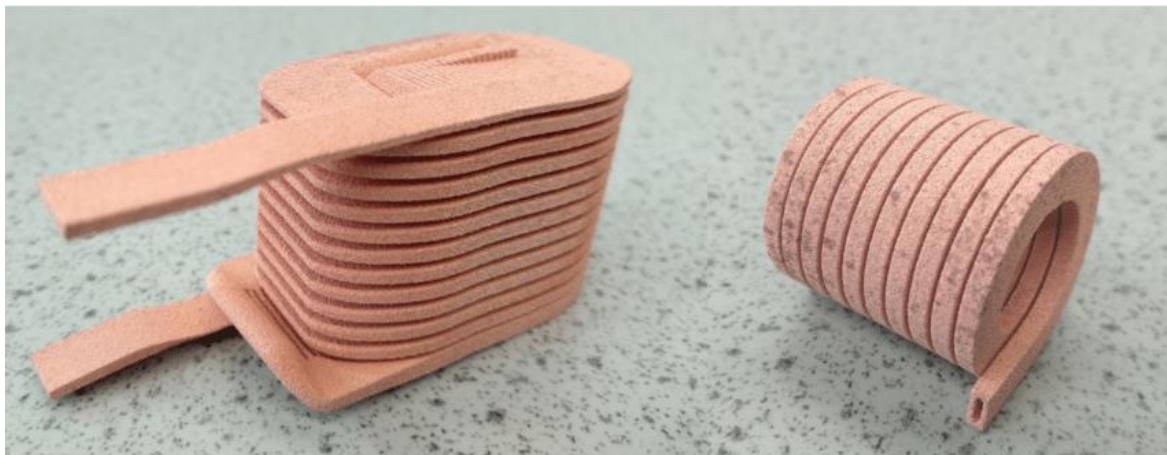


Figure 1-17 : Exemple de bobines creuses en cuivre réalisées par LPBF [65]

2.2. Procédés multi-étapes

Dans les procédés multi-étapes, l'utilisation d'un liant organique est nécessaire afin de mettre en forme les poudres. Les pièces crues c'est-à-dire les objets constitués de liant organique et de poudre métallique subissent par la suite un traitement de déliantage qui permet l'élimination du

liant. Un traitement de frittage vient ensuite densifier la pièce métallique. Ces procédés s'appuient sur des connaissances scientifiques déjà bien décrites dans la littérature scientifique sur la métallurgie des poudres.

Dans ces techniques, mise à part l'impression par binder jetting, le liant est directement mélangé à la poudre de départ. En fonction de la résine organique choisie, des déliantages chimiques et/ou thermiques pourront être suivis afin de garantir une élimination totale du liant organique et donc une pureté maximale du matériau métallique mis en forme. Cependant l'utilisation d'une matrice organique peut avoir pour conséquence de réduire la densité des pièces formées et cela d'autant plus que la proportion de cuivre est faible dans la pièce crue. La teneur en cuivre est donc un paramètre qu'il faudra prendre en compte dans la comparaison des propriétés finales des pièces par rapport aux performances du cuivre pur.

2.2.1 Binder jetting

L'impression par jet de liant ou *binder jetting* a été développée et brevetée en 1993 [66]. Tout comme la fusion sur lit de poudre, elle utilise un réservoir de poudre ainsi qu'une racle pour étaler les particules sur un plateau d'impression. Un motif bidimensionnel est ensuite formé cette fois non pas par fusion, mais par projection d'un liant organique sous forme de gouttelettes à l'aide d'une buse (Figure 1-18). Après projection, le plateau d'impression descend et une nouvelle couche de poudre est étalée. L'obtention de la pièce est rendue possible grâce au liant qui maintient les particules entre elles.

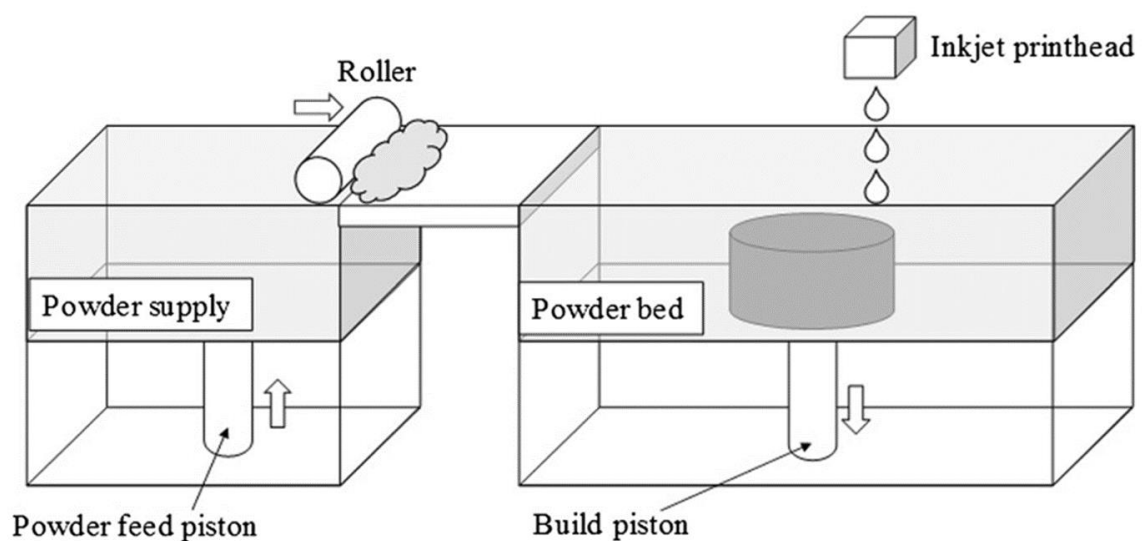


Figure 1-18 : Schéma du procédé d'impression par binder-jetting direct [45]

L'impression par binder jetting est assez bien documentée, notamment sur la mise en forme de métaux comme les aciers, les alliages de titane, d'aluminium, les superalliages (à base de nickel ou de cobalt) ainsi que sur le cuivre [67–69]. L'imprimabilité est directement liée à la morphologie de la poudre ainsi qu'au liant utilisé. Les particules utilisées doivent également être sphériques afin de garantir une bonne coulabilité de la poudre lors de sa mise en œuvre par la racle. L'utilisation de granulométries bimodales est un moyen d'augmenter cette coulabilité tout comme la compaction initiale du lit de poudre qui permettra d'accroître les propriétés finales des pièces obtenues. Dans leur étude, *Bai et al.* [70] ont montré que l'utilisation d'une granulométrie bimodale a permis d'élever la densité de la pièce crue de 9 %. Outre cette amélioration de densité, le choix d'un liant efficace est également la clé d'une impression par binder jetting réussi. Ce dernier doit être de faible viscosité ce qui permet la formation d'un flux de gouttelettes capables de se détacher de la buse. La nature du liant peut varier en fonction du matériau à imprimer [68], c'est principalement un polymère thermodurcissable ou thermoplastique projeté en très petite quantité ce qui permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de la centaine de micromètres [68,71]. De plus, la faible quantité de liant dans la pièce avant les post traitements nécessaires permet de combiner le cycle de déliantage et de frittage en une seule étape.

Enfin, bien que l'impression par binder jetting soit plus longue par la nécessité d'opérer le post traitement des pièces, cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux procédés mono-étape comme l'absence de contraintes résiduelles dans les pièces, un plus grand volume de construction ou la réalisation d'objets sans supports d'impression. Il existe un certain nombre d'études portant sur le développement de pièces architecturées comme par exemple des mousses métalliques (Figure 1-19).



Figure 1-19 : Exemple structure creuse réalisée en cuivre par Binder Jetting [71]

Lorsque les géométries le permettent, les pièces imprimées et frittées peuvent encore subir un pressage isostatique à chaud (*hot isostatic pressing (HIP)*) afin d'augmenter la densité finale des pièces et donc leurs performances finales. Cependant, les pressions appliquées lors de ce post-traitement (jusqu'à 3000 bars [72]) peuvent conduire à la destruction de l'architecture de la pièce imprimée. Néanmoins, en utilisant des formes moins complexes comme des disques, il a été possible de comparer l'effet d'un traitement HIP sur les propriétés finales des pièces. C'est notamment ce qu'ont fait *Kumar et al.* en utilisant deux poudres de cuivre composées de particules monomodales ou bimodales [73,74]. Les performances des pièces imprimées, déliantées vers 450°C puis frittées à 1075°C sont présentées dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-5 : Comparaison des densités, des performances de conduction thermique et électrique de différentes pièces imprimées par binder jetting [73]

Poudre utilisée	Densité relative (%)	$\lambda_{\text{thermique}} (\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	σ (%IACS)
25 μm monomodal	78	246	52
25 μm monomodal + HIP	82	257	63
17 μm monomodal	84	262	66
17 μm monomodal + HIP	86	266	64
(30 + 5) μm bimodal	91	293	81
(30 + 5) μm bimodal + HIP	97	327	90

2.2.2 Extrusion métallique

Plusieurs technologies s'appuient sur l'extrusion d'un mélange de polymères thermoplastiques et de poudres pour la fabrication de pièces métalliques. Bien qu'elle ne soit pas une technique de fabrication additive, le moulage par injection de poudre (*Metal Injection Molding (MIM)*) comprend des problématiques similaires aux procédés multi-étapes de mise en forme de poudres de cuivre par fabrication additive. La poudre métallique est mélangée avec un liant, un polymère thermoplastiques [75] pour former des granulés (*pellets*) dont la concentration en poudre varie de 50 %vol à 70 %vol. Ces derniers sont ensuite extrudés et injectés dans un moule permettant de former en une seule étape des pièces complexes à des cadences élevées (Figure 1-20).

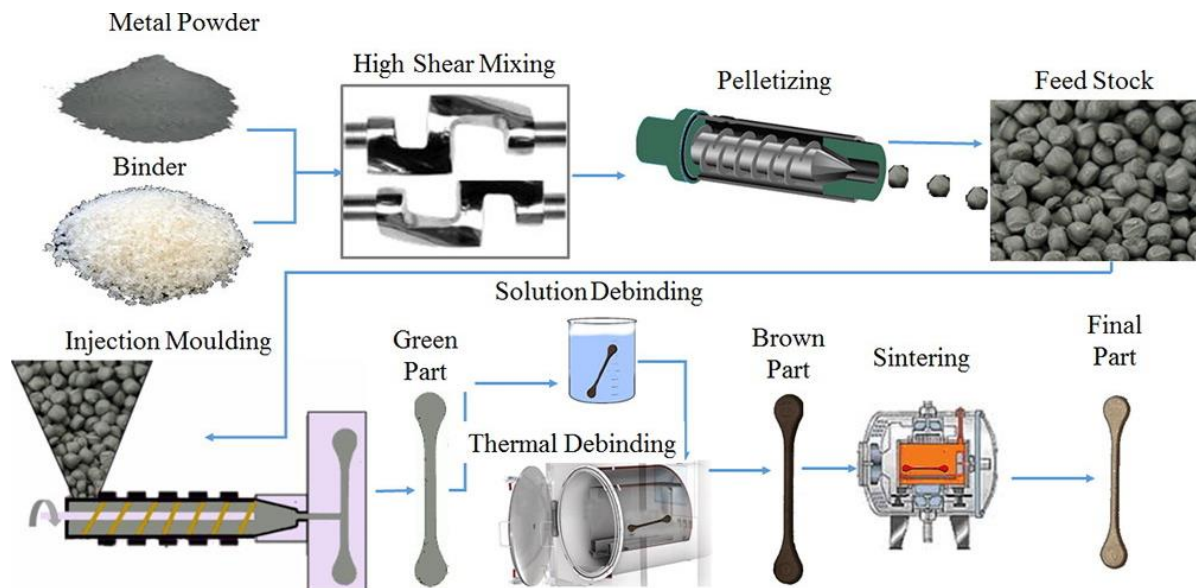


Figure 1-20 : Etapes du procédé de fabrication du moulage par injection de poudre [76]

Après moulage, la pièce subit une opération de déliantage chimique ce qui permet la dissolution partielle du liant (généralement un mélange de cires, d'acide stéarique et de polyéthylène) afin de réduire la durée du déliantage thermique. Enfin les pièces sont densifiées en subissant un frittage.

Le MIM est utilisé depuis les années 1900 et permet notamment la fabrication de composants en acier, tungstène et titane, principalement pour le domaine automobile, médical et aérospatial. Concernant le cuivre, cette technique est notamment utilisée pour la fabrication de dissipateurs thermiques dans le domaine de l'électronique [75]. Cependant, l'utilisation d'un moule ne rend la technologie financièrement viable que lorsque le nombre de pièces produites est élevé. Cette

technologie n'est donc pas adaptée dans la fabrication de pièces en cuivre en très petite série ou pour du prototypage. Depuis une dizaine d'années, l'utilisation de granulés et d'un système d'extrusion vertical (Figure 1-21) est reporté dans la littérature [77–80]. On parle de *pellet additive manufacturing* (PAM). Dans ce procédé, la matière première qui se présente sous la forme de granules de cuivre commerciaux ou formés par mélange de poudres métalliques et de liants est transportée et chauffée simultanément dans une vis sans fin jusqu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse du liant. Le matériau est ensuite déposé au travers d'une buse pour former le motif bidimensionnel souhaité après quoi la plateforme d'impression descend pour que la nouvelle couche soit imprimée et l'opération est répétée jusqu'à la formation de l'objet final.

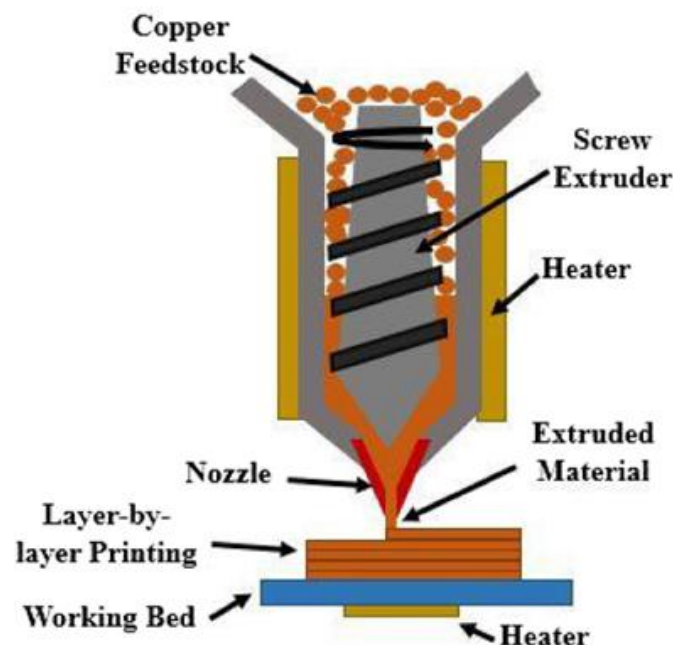


Figure 1-21 : Représentation schématique d'une imprimante par extrusion [77]

A partir des granulés précédemment élaborés pour les technologies MIM et PAM, il est possible d'extruder des filaments qui sont utilisés en impression 3D par dépôt de fil fondu (*Fused deposition modeling* (FDM)). Le filament est chauffé et extrudé au travers d'une buse mobile et déposé sur une platine d'impression. La tête d'impression est ensuite déplacée sous contrôle informatique pour imprimer le motif bidimensionnel qui est ensuite répété pour former la pièce finale (Figure 1-22). L'impression par FDM nécessite la production de filaments homogènes et de diamètre régulier. Ainsi, la qualité de ces derniers impactent directement les propriétés finales de l'objet [81]. Néanmoins, aucuns travaux sur la mise en forme de cuivre n'ont été reportés.

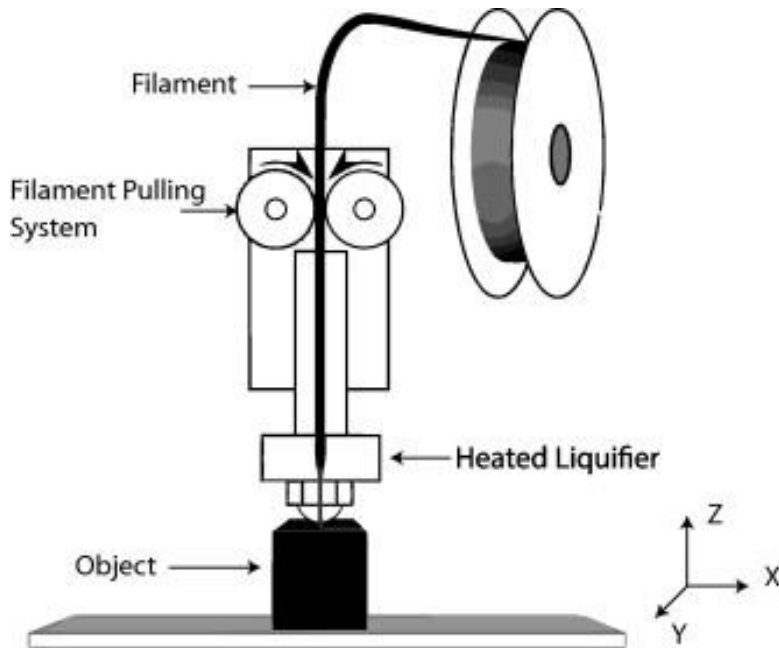


Figure 1-22 : Schéma du procédé d'impression par dépôt de fil fondu [82]

Que ce soit par PAM ou FDM, la composition chimique des matières utilisées sont semblables, excepté pour le taux de charge en particules qui est plus élevé avec le PAM. Pour des formulations à base de cuivre, on retrouve ainsi des polymères thermoplastiques comme des paraffines, du polypropylène, de l'acide polylactique (PLA) ou du polyethylene glycol (PEG) qui sont solubles. L'utilisation de ce type de polymères permet d'utiliser des solvants comme, le cyclohexane ou l'eau pour déliant chimiquement les pièces, diminuant ainsi le temps du traitement du déliantage thermique et limitant les risques de fissuration des pièces. *Ren et al.* [83] ont développé des compositions de granulés avec un taux de charge en cuivre de 65 %vol et réalisé de premières impressions. La Figure 1-23 présente les impressions réalisées avec une machine PAM.

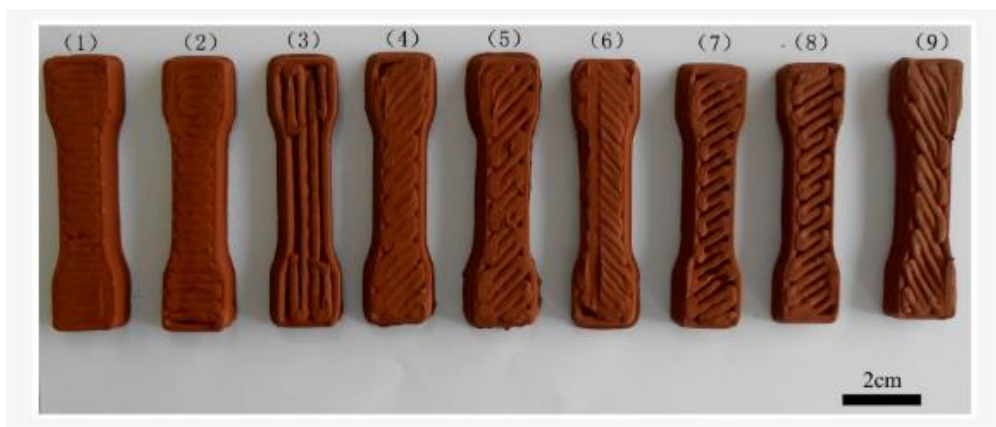


Figure 1-23 : Pièces crues imprimées par PAM selon différents paramètres machine [83]

Les paramètres d'impression (épaisseur de couche, température et vitesse d'extrusion) jouent un rôle crucial dans la fabrication de pièces en cuivre denses sans défaut. *Singh et al.* [77,78] du laboratoire SIMAP, affilié à l'université de Grenoble, ont été les premiers à travailler sur les paramètres d'impression afin d'obtenir des pièces en cuivre denses hautement résolues par PAM (Figure 1-24). D'après ces études, il semble que le choix d'une épaisseur de couche faible ($50\ \mu\text{m}$) couplé d'une vitesse d'extrusion faible ($20\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) permet un dépôt homogène, de réduire la porosité liée à l'extrusion (au sein d'une couche d'impression) ainsi que la porosité entre chaque couche. Après un double traitement de déliantage (chimique : 10 h dans de l'eau à 60°C et thermique : 450°C - 1 h) et une étape de frittage (1050°C - 3 h sous un flux d'hélium hydrogéné (96 % He + 4 % H₂)) la densité relative maximale des pièces atteint 94,5 % ce qui reste plus faible en comparaison des autres techniques d'impression présentées jusqu'à présent. Concernant les performances de conduction thermique et électrique, elles n'ont pas été précisées mais à la vue des densités atteintes, il semble cohérent d'imaginer des valeurs plus faibles en comparaison de pièces obtenues par les procédés précédents.



Figure 1-24 : Exemple de pièces fabriquées par PAM dans les travaux de Singh et al.[77]

2.2.3 SLA/DLP

La stéréolithographie peut également être utilisée pour la mise en forme de particules métalliques. L'objet est construit en couches successives en utilisant un laser qui balaye la surface d'une couche de formulation photosensible, composée de résine photoréticulable et de poudre métallique. Une couche de résine chargée est d'abord étalée sur la plateforme de fabrication à l'aide d'une racle. L'épaisseur de couche est généralement comprise entre 10 et

50 μm . Cette épaisseur est définie selon la réactivité de la résine vis-à-vis de la longueur d'onde d'insolation utilisée. Après dépôt, le laser ou une LED (*light-emitting diode*) UV insole la couche selon le motif souhaité. La plateforme de fabrication descend de l'épaisseur d'une couche puis les étapes sont répétées jusqu'à l'obtention de la pièce finale (Figure 1-25).

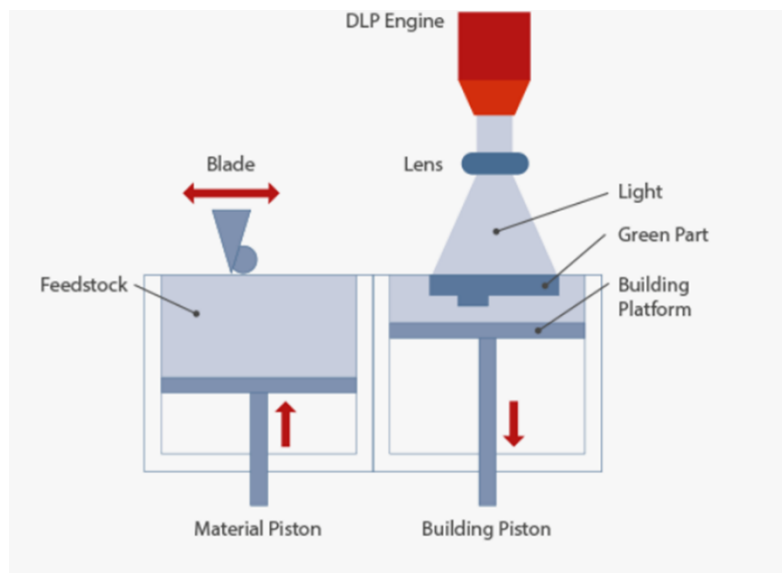


Figure 1-25 : Représentation schématique du procédé d'impression DLP [84]

Les zones insolées sont alors polymérisées, maintenant les particules métalliques emprisonnées dans le réseau organique. L'objet obtenu subit ensuite un traitement thermique de déliantage afin d'éliminer le polymère puis l'objet délianté est densifié par frittage. Certains équipements peuvent utiliser un système DLP qui permet la projection directe de la zone à insoler pour construire couche par couche l'objet. Cette technologie repose sur l'utilisation de miroirs orientables et permet de réduire le temps d'insolation à quelques secondes par couche en comparaison de l'utilisation d'un laser qui doit balayer l'ensemble du motif.

Cette méthode de fabrication présente de nombreux avantages comme la fabrication de plusieurs pièces simultanées avec l'utilisation d'un système DLP. Dans ce cas, il permet de réduire les temps de fabrication en comparaison d'autres techniques de fabrication. En effet, pour un même temps d'insolation par couche, le système DLP permet la fabrication de différentes pièces aux géométries variées. Un autre avantage concerne le recyclage de la matière non insolée lors de la fabrication. En effet, à la fin du procédé, la résine chargée non insolée peut être récupérée et réutilisée directement dans le procédé. Ce recyclage permet de réduire considérablement la perte de matière.

Néanmoins, bien que la stéréolithographie ait été longuement étudiée depuis son invention dans les années 1980, ce type d'impression reste très peu développé dans le domaine des métaux, car ils absorbent et réfléchissent les rayonnements UV [61,85,86]. En effet, la lumière UV doit suffisamment pénétrer dans la formulation afin d'amorcer une réaction de polymérisation. Cette pénétration lumineuse peut être réduite par des phénomènes optiques comme l'absorption ou la réflexion. D'autres matériaux comme des céramiques (SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4) ont été largement mis en forme par cette technique car les phénomènes optiques rencontrés entre les particules et le rayonnement incident sont mieux maîtrisés [87,88].

Afin de surmonter ce principal problème, *Li et al.* [89] ont récemment démontré l'utilisation de précurseurs de métaux comme des sulfates de cuivre ou de nickel moins absorbants que les poudres métalliques. Après une étape de déliantage thermique, la pièce est encore consolidée par frittage pour obtenir l'objet final. Dans leur étude *Saccone et al.* [90] ont rapporté une autre stratégie qui consiste à imprégner un hydrogel imprimé en 3D par photopolymérisation avec une solution de sel métallique (nitrate de cuivre et nitrate de nickel). Après imprégnation, la partie imprimée est calcinée à 700°C sous air, puis frittée sous atmosphère réductrice ($95\% \text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$) à 900°C . Bien que ces approches soient intéressantes, la teneur en carbone des pièces imprimées reste élevée (environ 7 %m [83]). Ceci affecte fortement les propriétés finales des pièces et surtout les densités qui sont réduites par rapport à l'utilisation directe de poudres métalliques.

Une autre problématique concerne la stabilisation des particules dans le système photosensible. En effet, la haute densité des métaux peut provoquer une séparation de phase au sein même de la formulation préalablement stockée dans le piston d'impression ce qui peut conduire à un gradient de matière dans la pièce finale. Cette formulation nécessite également d'avoir des caractéristiques rhéologiques adaptées quel que soit la charge intégrée dans la résine :

- Un comportement rhéofluidifiant pour que sa viscosité diminue et permette un étalement lisse et homogène sous contrainte de la racle
- Un comportement thixotrope : lorsque la formulation n'est plus soumise à un cisaillement, c'est-à-dire après l'étalement sur le plateau d'impression, sa viscosité doit revenir à son état initial.

Enfin, la formation de polymères thermodurcissables pour la mise en forme de pièces nécessite l'adaptation des conditions de déliantage et de frittage afin de limiter la concentration en carbone après traitements thermiques, le déliantage chimique n'étant que très peu efficace car les polymères thermodurcissables sont insolubles et infusibles.

Actuellement seulement quelques travaux sur l'impression DLP avec des poudres métalliques (cuivre et acier 316L) sont reportés dans la littérature [91–95]. Plus particulièrement pour le cuivre, c'est tout d'abord, en 2006 que *Lee* et son équipe [91] ont imprimé des formulations chargées en cuivre (30 %vol). Les pièces obtenues après déliantage et frittage (Figure 1-26) présentent des conductivités 10 fois inférieures à celles du cuivre. Compte tenu des conditions de fabrication, il est probable que cette faible conductivité s'explique par un taux de cuivre dans la résine trop faible, un niveau élevé de carbone, la présence d'autres impuretés résiduelles lié à la mauvaise dégradation du liant organique et vraisemblablement aussi de l'oxydation des particules.

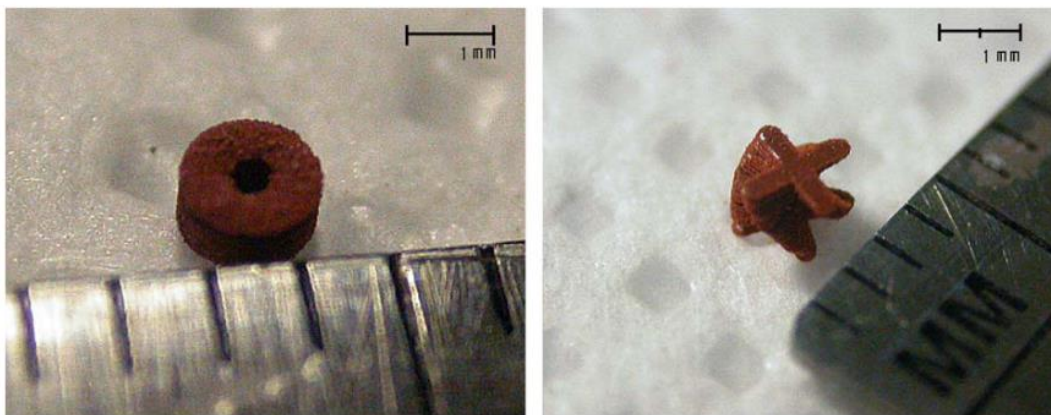


Figure 1-26 : Exemple de pièces fabriquées par SLA dans les travaux de Lee et al. [91]

Par la suite, *Sano et Kirihara* [92,93] ont décrit la fabrication de cristaux photoniques métalliques. Bien que le taux de charge de cuivre soit élevé dans ces formulations (54 %vol), les épaisseurs imprimées ne sont que de 10 μm . Le choix d'un développement de pièces avec de telles épaisseurs peut être néanmoins expliqué par la faible profondeur de pénétration UV dans la couche.

La dernière étude menée par *Roumanie et al.* [94] met en évidence le développement de formulations chargées à 50 %vol en cuivre pour l'impression de pièces avec des épaisseurs de couche de 25 à 100 μm . Après déliantage et frittage, des pièces présentant des densités relatives au cuivre de 93 % et une conductivité thermique de 270 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ont été obtenues. Dans ces travaux, la poudre de cuivre utilisée contenait du phosphore ce qui, comme observé à la Figure 1-11, diminue les propriétés de conduction électrique et donc la conductivité thermique du matériau. Il est également à noter que trois entreprises principales se positionnent actuellement sur le marché de la fabrication additive par SLA/DLP. Ces trois entreprises sont :

- **Incus**, une filiale de Lithoz, une entreprise issue de la *Technische Universität* de Vienne en Autriche. Elle a notamment développé une imprimante capable d'imprimer des épaisseurs de 10 μm ce qui est la plus haute résolution existante sur le marché. L'appareil est également doté d'une racle chauffante permettant la fusion d'une résine photosensible solide à température ambiante. De cette manière, après passage de la racle, les particules de cuivre sont toujours maintenues dans la résine non isolée.
- **Admatec**, une entreprise néerlandaise. Elle a développé une imprimante permettant d'imprimer des pièces avec des épaisseurs de 25 μm et de recycler la formulation non utilisée pendant l'impression. De cette manière, l'impression de pièces nécessite la préparation d'un faible volume de formulation contrairement aux imprimantes classiques. Cette imprimante utilise pour cela, une bande transparente aux UV sur laquelle une épaisseur de formulation est déposée de manière continue (Figure 1-27). Après impression, la formulation non utilisée est pompée puis mélangée à nouveau dans le réservoir. Cette stratégie permet également de garder continuellement les particules en suspension ce qui limite le phénomène de sédimentation.

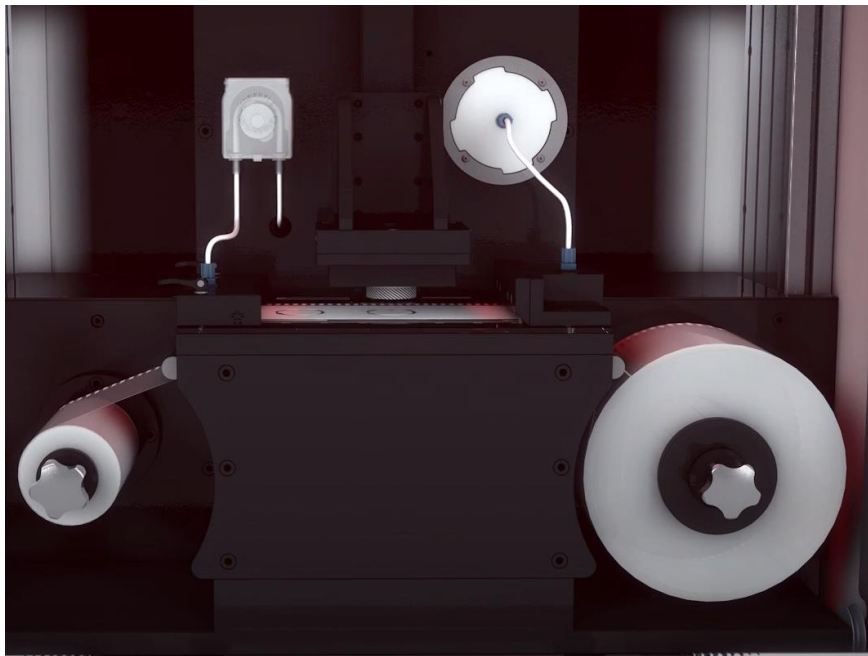


Figure 1-27: Schémas de l'imprimante Admaflex 130 évolution de chez Admatec [96]

- **Holo**, une entreprise américaine qui a mis au point ses propres équipements, formulations et traitements thermiques permettant la fabrication de pièces architecturées

(Figure 1-28) et dont la résolution peut atteindre les 50 μm avec une pureté finale de 99,9 % en cuivre.



Figure 1-28 : Exemple de pièce (dissipateur thermique) fabriquée par l'entreprise Holo après des traitements thermiques de déliantage et frittage [97]

3. Conclusion et positionnement de la thèse

Le cuivre est un métal nécessaire à la fabrication de nombreux éléments nous permettant de vivre et de profiter d'un certain confort. Il est notamment présent dans nos foyers sous forme de câbles ou de tuyaux pour le transport et l'accès à l'électricité et à l'eau potable. Il se retrouve également dans nos voitures actuelles et sera de plus en plus présent dans les modes de transport et les moyens de production d'énergie de demain ce qui accentue en Europe, le risque de tensions entre les différents acteurs du marché. En effet, avec la transition écologique, ce métal risque d'être surexploité. Les principaux gisements de cuivre et infrastructures de traitement étant tous centralisés en Amérique latine, en Afrique et en Chine, le risque d'un déséquilibre entre la demande croissante en ce métal et sa production dans les années à venir n'est pas à exclure surtout au regard de certaines situations géopolitiques.

Dans ce contexte, l'utilisation de technologies de fabrication additive pourrait permettre de réduire la consommation en cuivre par rapport aux procédés conventionnels. Ces méthodes permettent en effet la miniaturisation de certains dispositifs, et même d'augmenter leurs

performances en développant des structures spécifiques, inaccessibles avec les méthodes de productions actuelles. Ces procédés de fabrication additive présentent certains avantages et défauts qui sont répertoriés dans le Tableau 1-6. En fonction du cahier des charges des pièces à produire, une technologie peut être favorisée et d'autres exclues.

Dans l'ensemble, l'impression de pièces métalliques par SLA/DLP est la plus récente et la moins développée, ce qui en fait un sujet nouveau et pertinent à adresser au travers d'une thèse. Bien qu'elle soit déjà utilisée par certains industriels, des verrous scientifiques subsistent comme la compréhension de l'interaction entre la lumière UV et les particules de cuivre ou le développement de formulations à haut taux de charge qui permettraient l'impression de pièces présentant des conductivités thermiques et électriques proches de celles du matériau de départ. A la vue des récents travaux réalisés par *Roumanie et al.* [94] sur le développement de résine photoréticulables, une étude sur ce procédé de fabrication a été envisagée en séparant d'une part la compréhension de l'interaction lumière UV-particules de cuivre avec les parties de formulations, d'impression et de traitements thermiques. C'est dans ce contexte et avec cette démarche que s'inscrivent ces travaux de thèse.

Tableau 1-6 : Avantages et inconvénients des procédés de mise en forme par fabrication additive

Procédé & Résolution	Avantages	Inconvénients
DED (0,5 mm-1 mm)	<p>Pas de post traitements</p> <p>Grands volumes d'impression</p> <p>Vitesse d'impression élevée</p>	<p>Précision dimensionnelle faible</p> <p>Utilisation de gaz protecteur</p> <p>Cout de l'équipement</p>
PBF (50 µm-100 µm)	<p>Réutilisation de la poudre non liée</p> <p>Vitesses d'impression élevée</p> <p>Très hautes densités atteintes (>98%)</p>	<p>Utilisation de gaz protecteur</p> <p>Consommation énergétique élevée</p> <p>Contraintes résiduelles dans les pièces imprimées</p>
Binder Jetting (50 µm-100 µm)	<p>Supports d'impression non nécessaires</p> <p>Réutilisation de la poudre non liée</p> <p>Faible coût de production</p> <p>Production rapide</p> <p>Capacité à produire de grandes pièces</p> <p>Pas d'atmosphères de travail spécifiques nécessaire</p>	<p>Manipulation de poudres volatiles</p> <p>Etapes de déliantage thermique</p> <p>Frittage thermique</p>
Extrusion (100 µm-500 µm)	<p>Déliantage chimique possible</p> <p>Faibles coûts d'installation et de fonctionnement</p> <p>Recyclage des essais d'impression</p> <p>Approvisionnement en continu de l'imprimante</p>	<p>Vitesse limitée par le débit d'extrusion</p> <p>Etapes de déliantage</p> <p>Frittage thermique</p>
SLA/DLP (10 µm-100 µm)	<p>Temps de fabrication court</p> <p>Productivité élevée (utilisation de la technologie DLP)</p> <p>Réutilisation de la résine</p>	<p>Absorption et diffusion de la lumière par la poudre</p> <p>Etapes de déliantage thermique</p> <p>Frittage thermique</p> <p>Stockage et manipulation : zone sans UV</p>

Chapitre 2. Méthodes de caractérisation

L'objectif de ce chapitre est de présenter les moyens de caractérisation utilisés dans ces travaux de thèse. La première partie concerne essentiellement la qualification des poudres de cuivre qui serviront de matériaux de base dans l'élaboration de pièces imprimées par DLP. Les méthodes décrites dans la seconde partie sont utilisées pour la sélection des constituants de la résine, notamment avec la détermination des coefficients d'absorption molaire, afin d'obtenir une formulation compatible avec l'imprimante du laboratoire. Enfin, les techniques de caractérisation du comportement thermique et électrique du matériau imprimé, délianté et fritté, seront présentées dans la dernière partie.

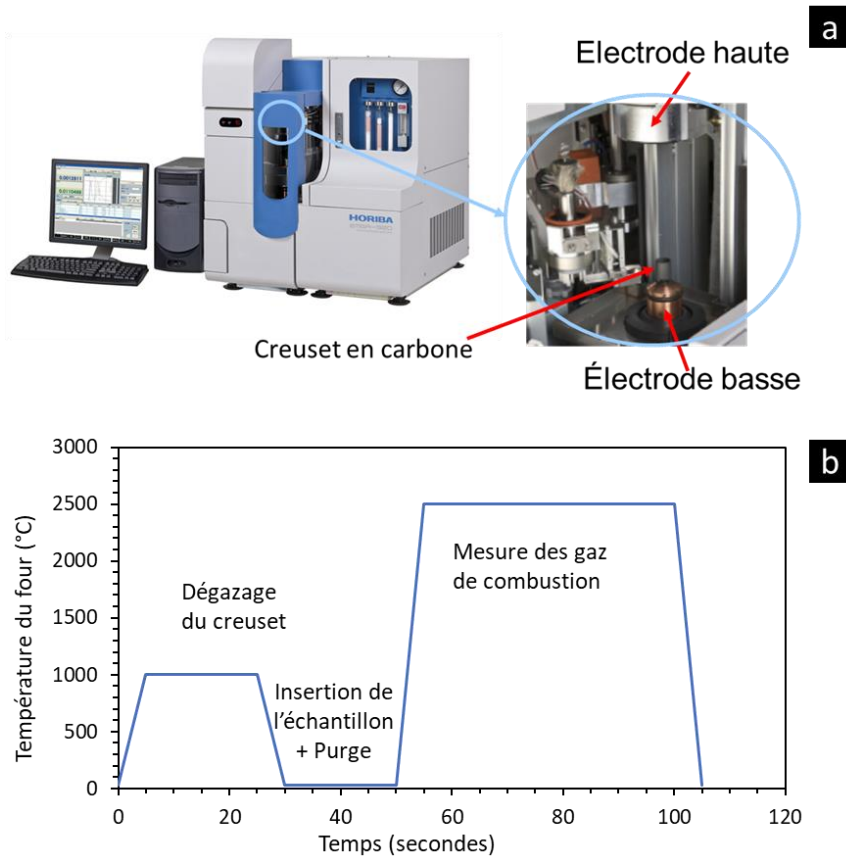
1. Caractérisation des poudres

1.1. Analyse chimique par IGA et ICP

L'analyse instrumentale des gaz, ou *Instrumental gas analysis* en anglais (IGA), permet de déterminer la concentration de certains éléments légers, comme le carbone (C), l'hydrogène (H), l'azote (N), l'oxygène (O) ou le soufre (S), dans les matériaux. Les équipements utilisés dans ces travaux sont l'EMIA-Pro (Horiba) pour la mesure des concentrations en carbone et l'EMGA-930 (Horiba, Figure 2-1a) pour la mesure des concentrations en oxygène. Afin d'assurer une mesure quantitative, chaque appareil a été préalablement étalonné en utilisant des échantillons de calibration fournies par le constructeur dont la concentration en élément à doser est comprise entre 0,004 %m et 0,600 %m.

Dans notre cas d'étude, les taux de carbone et d'oxygène sont mesurés. Pour la mesure du taux d'oxygène sur les poudres, la masse utilisée est comprise entre 200 mg et 600 mg. Ces poudres sont introduites dans une capsule de nickel, jouant le rôle de fondant et permettant de garantir une répartition homogène de la chaleur lors de la mesure. Dans le cas de pastilles massives et de pièces imprimées, une masse de 800 mg est engagée. Ces échantillons sont préalablement découpés afin d'obtenir de la grenaille d'environ 2 mm. Afin d'assurer la complète conversion de l'oxygène présent dans l'échantillon, une source de carbone est nécessaire. Cet apport est fourni par le creuset de mesure lui-même, en carbone (Figure 2-1a) dans lequel sera placé la capsule en nickel. Ce creuset est préalablement dégazé dans le four à 1000°C sous un flux

d'hélium puis la température diminue avant l'introduction de l'échantillon. L'échantillon est ensuite traité thermiquement jusqu'à une température de 2500°C, pendant 55 secondes, ce qui correspond au temps d'analyse (Figure 2-1b).



*Figure 2-1 : Mesure de la concentration en oxygène
a) Aperçu de l'équipement utilisé (EMIA930, Horiba) - b) Cycle thermique utilisé*

Pour la mesure du taux de carbone, le protocole est similaire à l'exception des creusets qui sont en céramique. Ces creusets sont préalablement calcinés à 1500°C durant une heure sous air dans un four à moufle afin d'éliminer toutes traces de carbone externes à l'échantillon. Les masses engagées dans ces mesures sont les mêmes que pour la détermination du taux d'oxygène. Un mélange d'étain (0,3 g), de tungstène (1,5 g) et de fer (0,5 g) est ajouté comme fondant puis le creuset est placé dans le four de l'équipement. Après une période de purge sous un flux de dioxygène, la température de l'enceinte est portée à 2500°C pendant 55 secondes.

La spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ou ICP-OES*) permet d'analyser la composition d'un matériau en éléments plus lourds. Cette méthode exige de pouvoir mettre en solution

l'échantillon à étudier, ce qui est possible pour le cuivre. La solution est ensuite pulvérisée en aérosol dans un plasma d'argon (Figure 2-2). L'aérosol subit un processus complexe dans le plasma permettant aux ions argon d'exciter les éléments qu'il contient. Lors de leur désexcitation, ceux-ci vont émettre des photons caractéristiques. La longueur d'onde des photons émis est ensuite analysée par spectrométrie d'émission optique (OES), permettant de déterminer la concentration de chacun des éléments présents et cela, même lorsque ces derniers sont présents en quantités très faibles, de l'ordre de 0,001 %m.

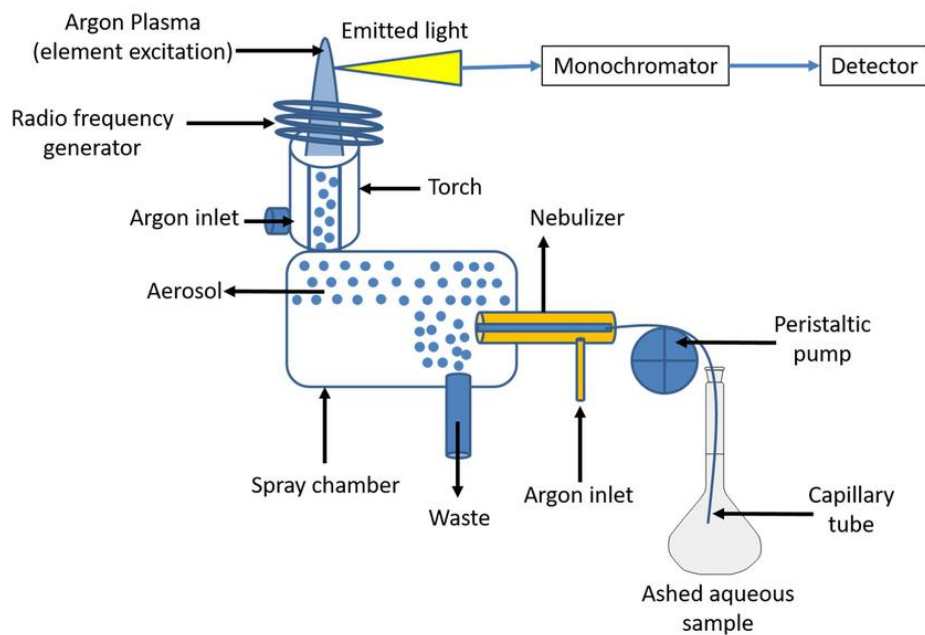


Figure 2-2 : Schéma de fonctionnement d'un dispositif de spectroscopie d'émission optique plasma à couplage inductif [98]

Les analyses par ICP-OES ont été réalisées pour quantifier les impuretés présentes dans les poudres sélectionnées et qui pourraient impacter les propriétés finales. Ces analyses ont été faites en sous-traitance par l'entreprise Electrowerk. Les éléments mesurés sont le fer (Fe), l'arsenic (As), le silicium (Si), le phosphore (P), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le titane (Ti).

1.2. Distribution granulométrique par diffusion laser

La détermination des distributions granulométriques des poudres a été effectuée avec un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical). La poudre est dispersée à l'aide d'ultrason dans l'éthanol pendant 5 minutes, puis la mesure est réalisée par l'appareil.

La distribution granulométrique d'une poudre est caractérisée en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées (Figure 2-3). Les grosses particules diffusent la lumière aux petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction.

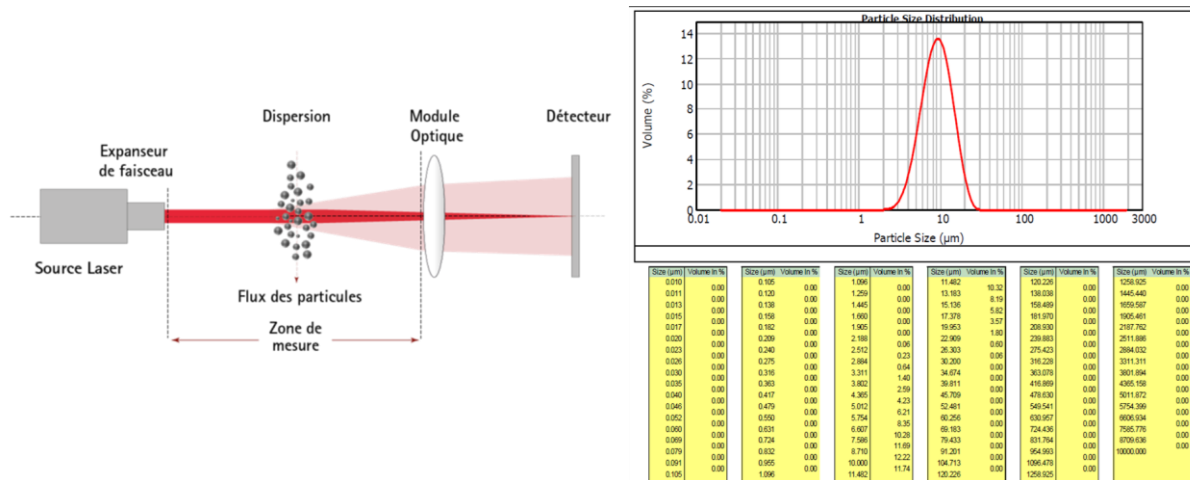


Figure 2-3 : Principe de la mesure d'une poudre par diffraction laser dans un granulomètre et exemple de résultat obtenu pour la mesure d'une poudre de cuivre

La taille des particules représente le diamètre de la sphère équivalente ayant le même volume que la particule. Des détecteurs localisés à certains angles remarquables définissent des classes granulométriques. Lorsque plusieurs particules détectées font la même taille, elles envoient un signal plus intense. Cette mesure permet d'obtenir une distribution en taille (ou en nombre) des particules. La distribution granulométrique d'une poudre est caractérisée par des valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} qui correspondent aux diamètres limites pour lesquels, 10 %, 50 % et 90 % de la population totale des particules présentent un diamètre inférieur ou égal à cette limite. Plus les valeurs d_{10} , d_{50} et d_{90} sont proches, plus la distribution granulométrique est resserrée.

1.3. Dilatométrie

Le dilatomètre est un appareil permettant de mesurer des variations dimensionnelles de manière très précise (de l'ordre d'une centaine de nanomètres) d'un échantillon subissant un traitement thermique et est utilisé dans le cadre de cette thèse, pour déterminer le comportement du matériau lors du frittage. A partir de ces variations, il est possible de remonter à la densité

instantanée de l'échantillon en fonction de la température. Le détail de ce calcul sera présenté dans le Chapitre 5. Les études dilatométriques ont été réalisées dans un premier temps sur poudre à l'aide du dilatomètre Setsys Evolution (Setaram, Figure 2-4). Il est composé d'un four tubulaire étanche dans lequel se loge un porte échantillon en alumine ainsi qu'un palpeur. De manière conventionnelle, la densification des poudres est étudiée sur un échantillon mis en forme par compaction uni-axiale du matériau pulvérulent. Dans ces travaux, il a été décidé de réaliser ces analyses sur poudres de cuivre commerciales afin d'utiliser une approche plus en adéquation avec la mise en forme du procédé d'impression. 2,5 g de poudre ont donc été versées dans un creuset à fond plat. Afin de limiter la pollution du palpeur par l'échantillon, une cale en alumine du diamètre du creuset est ajoutée. La mesure est effectuée en appliquant une pression équivalente à une masse de 10 g sur la cale en alumine.

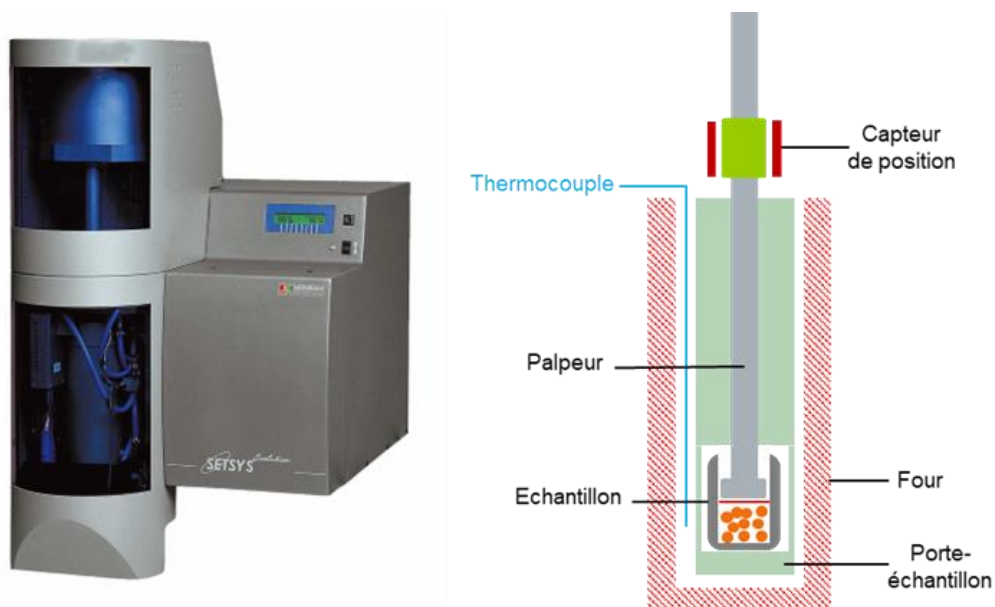
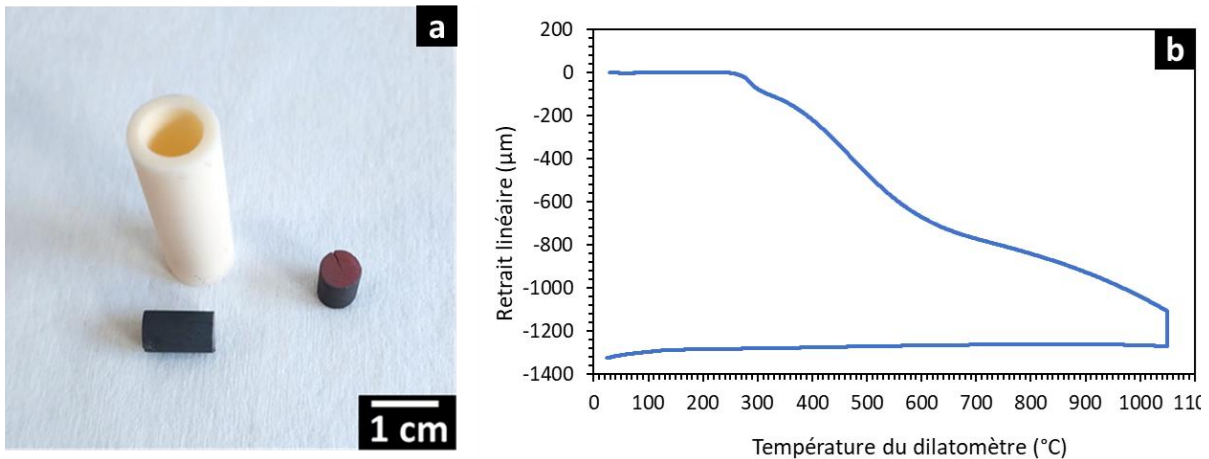


Figure 2-4 : Schéma de fonctionnement d'un dilatomètre

L'influence des conditions de frittage sur des poudres préalablement traitées avec un cycle de déliantage a également été analysée. Les échantillons sont préparés de la façon suivante :

- les poudres de cuivre sont versés dans des cylindres en alumine (Figure 2-5a)
- l'échantillon massif est découpé avec le creuset d'alumine puis démoulé.

La mesure est effectuée en plaçant cet échantillon cylindrique d'une longueur de 1,5 cm dans le dilatomètre entre deux cales en alumine, pour limiter les risques de pollution du porte échantillon et du palpeur. La Figure 2-5b présente une courbe obtenue de retrait linéaire en fonction de la température.



*Figure 2-5 : Spécificités de la dilatométrie sur poudre de cuivre déliantée
a) Creuset en alumine utilisé pour le traitement de poudres et échantillons obtenus après déliantage - b) Courbe obtenue lors de l'analyse dilatométrique d'échantillons de poudre déliantée*

1.4. Caractérisation de surface par XPS

L'analyse par spectrométrie photoélectronique par rayons X, ou *X-Ray photoelectron spectroscopy* en anglais (XPS), est une technique d'analyse de la chimie d'extrême surface des matériaux. L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X issus de la raie K_{α} de l'aluminium qui pénètre les premiers nanomètres de la matière et provoque l'émission de photoélectrons (Figure 2-6). Le signal réceptionné correspond aux photoélectrons ayant pu s'extraire du matériau sans perte d'énergie. Conjointement à l'éjection d'un photoélectron, une lacune est créée, et celle-ci peut être comblée par un électron d'un niveau supérieur, libérant une énergie susceptible d'être transférée à un troisième électron qui sera alors éjecté. Celui-ci est appelé électron Auger (Figure 2-6). L'énergie d'un photoélectron est propre à l'orbitale atomique de l'élément considéré, son analyse permet donc de remonter à sa nature chimique et également à son environnement de surface avec l'analyse des électrons Auger. La détermination des énergies de liaison repose sur le principe de la conversion de l'énergie du photon incident. L'analyseur d'un spectromètre XPS permet de mesurer l'énergie cinétique du photoélectron ($E_{\text{cinétique}}$), et l'énergie de liaison (E_{liaison}) est obtenue par l'équation (2-1) où $h\nu$ est l'énergie du faisceau incident (en eV), soit 1,486 keV en utilisant une source aluminium.

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}} \quad (2-1)$$

La plage en énergie des électrons Auger est la même que celle des photoélectrons, de même que la profondeur de laquelle ils sont issus. Ainsi, lors de l'acquisition, plusieurs spectres se superposent : les spectres correspondant aux énergies de liaisons et les spectres Auger. La taille de la zone analysée peut varier de quelques micromètres carrés à 500 μm^2 . Il est donc possible de choisir d'analyser la surface d'un ensemble de particules. Dans ces travaux, les analyses XPS sont réalisées sur un XPS Versaprobe II (Physical Electronics). Avec une surface de zone d'environ 200 μm^2 .

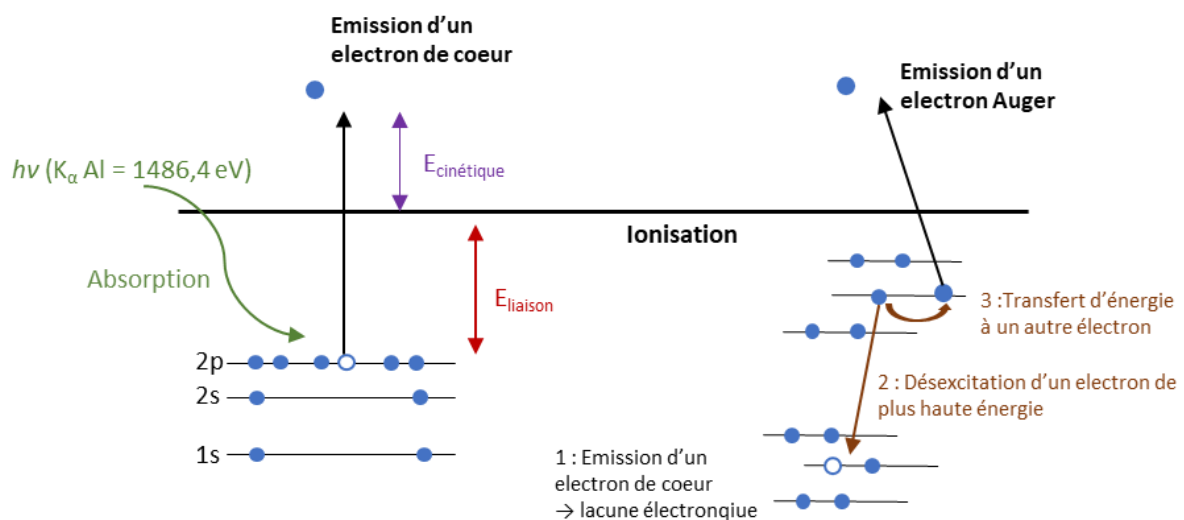


Figure 2-6 : Schéma de l'émission d'un électron après excitation de l'échantillon par rayonnement X et émission d'un électron Auger

1.5. Transmission UV des poudres

La mesure de transmission des poudres s'est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau Varian Cary 5000 (Agilent). La plage d'étude s'étend de 200 nm à 800 nm. Dans l'objectif de simuler au maximum des conditions d'impression, des cuves de mesure démontables (Starna Scientific) ont été utilisées. Elles sont composées de deux plaques de quartz dont l'une est usinée d'une cavité de 50 μm de profondeur comme présenté sur la Figure 2-7. La longueur du trajet optique de ces micro-cuvettes démontables est assurée par la profondeur de la cavité formée et par le porte échantillon équipé d'une lame en métal qui maintient les deux plaques de verre plaquées l'une contre l'autre.

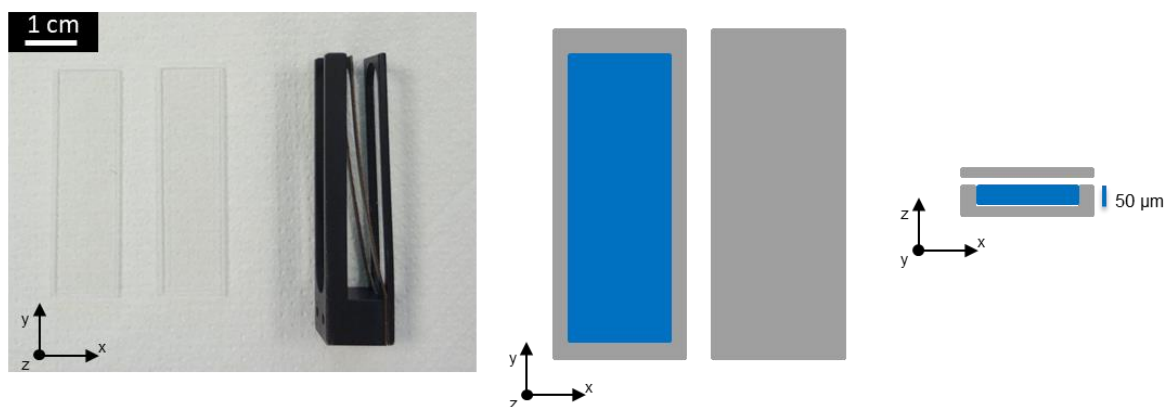


Figure 2-7 : Cuve démontable en quartz de 50 μm de trajet optique

Le spectrophotomètre mesure l'intensité lumineuse transmise après sa traversée dans l'échantillon. Cette grandeur physique est reliée à l'absorption et à la transmission par le biais de l'équation de Beer Lambert (équation (2-2)), avec I_0 l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité lumineuse transmise, A l'absorbance, T la transmission (en %), ϵ le coefficient d'absorption molaire (en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l l'épaisseur de cuve (en cm) et C la concentration de l'espèce absorbante ou de la fonction chimique mesurée (en mol.L^{-1}).

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon.l.C \quad (2-2)$$

2. Caractérisation de la résine et des formulations

2.1. Absorption UV des différents constituants de la résine

L'ensemble des spectres d'absorption des différents constituants de la résine (monomères, photoamorceurs, agents rhéologiques) ont été réalisés à l'aide de l'équipement décrit à la section 1.5. Pour la détermination expérimentale des coefficients d'absorption molaires des photoamorceurs (PA) et des agents rhéologiques (AR), des cuves en poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. Ces cuves en PMMA, bien que moins transparentes que celles en quartz ($A_{\text{PMMA}} = 0,1$ vs $A_{\text{quartz}} = 0,05$) sont beaucoup moins coûteuses (30 centimes vs 100 euros) et peuvent donc être jetées en cas de polymérisation de la résine lors de la mesure. Dans un premier temps, une gamme étalon de solutions de PA ou d'AR dans le mélange acrylique est préparée (concentrations variant de 0,1 %m à 0,8 %m), puis le spectre d'absorption de chaque solution est mesuré (Figure 2-8).

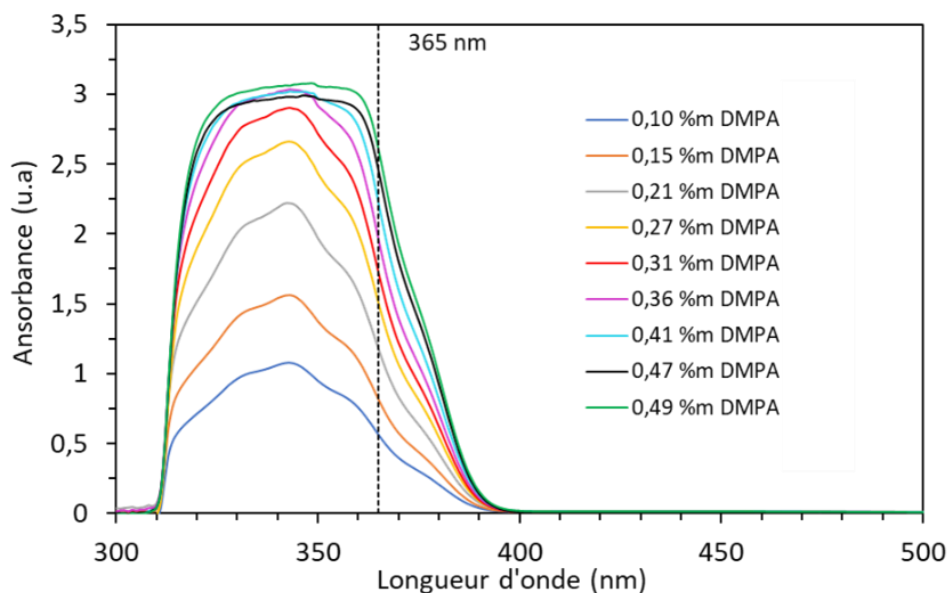


Figure 2-8 : Exemple de spectres d'absorption d'un photoamorceur, la 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone ou (DMPA) en fonction de sa concentration massique dans le mélange acrylique

En exprimant l'absorbance des solutions à la longueur d'onde de travail de l'imprimante (365 nm) en fonction de leur concentration molaire, il est possible d'extraire la valeur du coefficient d'extinction molaire qui correspond alors au coefficient directeur de la droite obtenue (Figure 2-9). La valeur finalement retenue est celle calculée après régression linéaire des points expérimentaux.

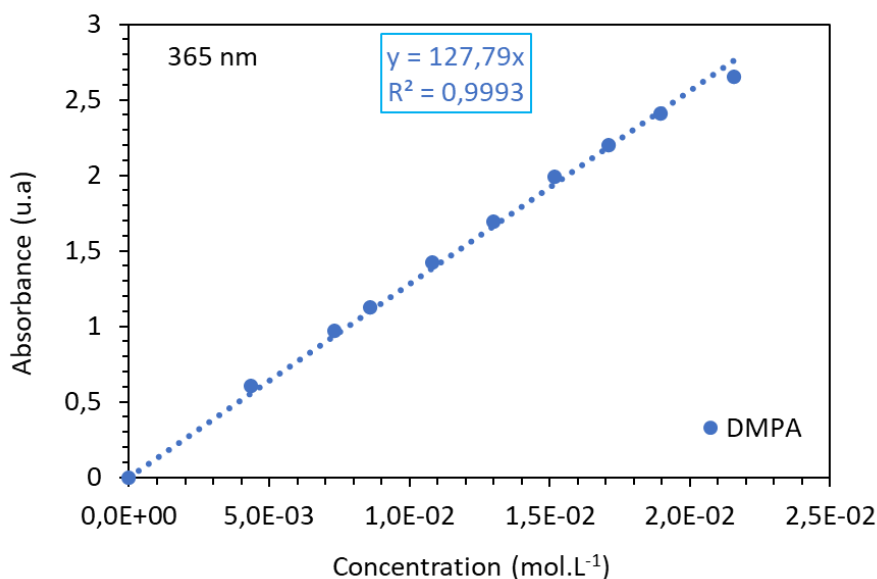


Figure 2-9 : Exemple de régression linéaire des points expérimentaux obtenus en relevant les absorbances à 365 nm des différentes solutions de photoamorceurs (DMPA) dans le mélange acrylique

2.2. Réactivité des formulations au rayonnement UV

Afin d'évaluer la réactivité des formulations, des monocouches de formulation ont été photopolymérisées et leurs épaisseurs ont été évaluées. Le protocole opératoire pour l'obtention de ces monocouches peut être résumé par la Figure 2-10.

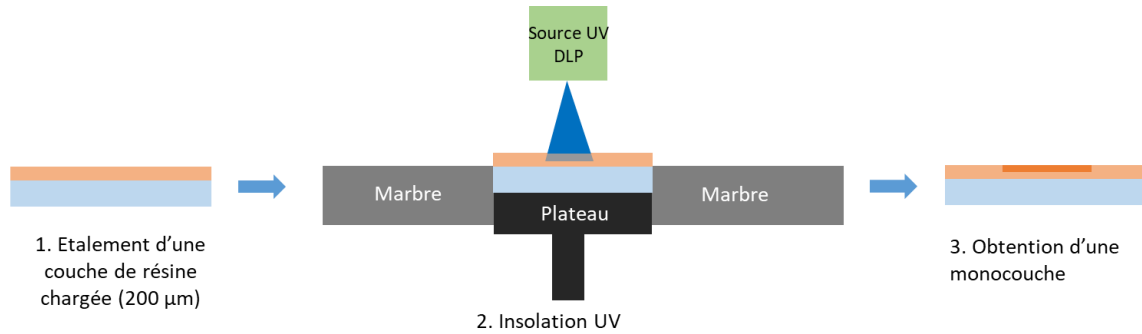


Figure 2-10 : Protocole expérimental pour la fabrication de monocouches photopolymérisées

Une épaisseur de 200 µm de formulation est étalée sur une lame de verre avec une râcle. A l'aide du projecteur DLP de l'imprimante, un carré de 15 mm de côté est projeté (densité surfacique de puissance de 85 mW.cm⁻² à 365 nm) à la surface de l'échantillon avec des temps d'insolation variant de 1 à 10 secondes. Après insolation, l'échantillon polymérisé est décollé, l'excès de formulation non réticulée est enlevé à l'aide de dipropylène glycol n-butyléther (DPnB) puis le carré réticulé est séché. La monocouche obtenue est ensuite placée entre deux feuilles de polypropylène (PP) de 75 µm d'épaisseur chacune pour faciliter la mesure. L'épaisseur de l'ensemble est finalement mesurée à l'aide d'une sonde à ultrasons (modèle 355 Elcometer) préalablement calibrée avec une cale étalon de 130 µm. La mesure est faite aux quatre coins de l'échantillon et en son centre. L'épaisseur de la couche réticulée est déduite en soustrayant l'épaisseur des feuilles de PP à la mesure. La valeur finalement retenue est la moyenne des 5 mesures réalisées sur une couche.

2.3. Détermination des cinétiques de photopolymérisation

La spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)) est une technique permettant de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques. Lorsqu'un composé est soumis à une irradiation IR, une partie de l'énergie lumineuse est absorbée par le composé et est convertie en énergie vibrationnelle. Cette énergie

de vibration est propre à chaque fonction chimique associée et quantifiable en utilisant la loi de Beer Lambert (équation (2-2)). Après exposition aux UV, les radicaux formés lors de la photolyse du PA déclenchent le début de la polymérisation. A partir de ce moment, des unités monomères acryliques sont consommées. Un montage spécifique (Figure 2-11) comprenant un spectromètre infrarouge Vertex 70 (Bruker), équipé d'un détecteur rapide MCT, d'une LED UV (Hamamatsu LCL1V5 - 365 nm) ainsi que d'un accessoire permettant de positionner l'échantillon horizontalement, est utilisé pour suivre l'évolution de la concentration en fonctions acryliques dans un échantillon. La LED étant couplée au spectrophotomètre, il est possible de synchroniser l'insolation UV de l'échantillon à l'acquisition de spectres IR. En fonction de la résolution sélectionnée et des paramètres d'acquisition, il est possible d'enregistrer plusieurs spectres par seconde.

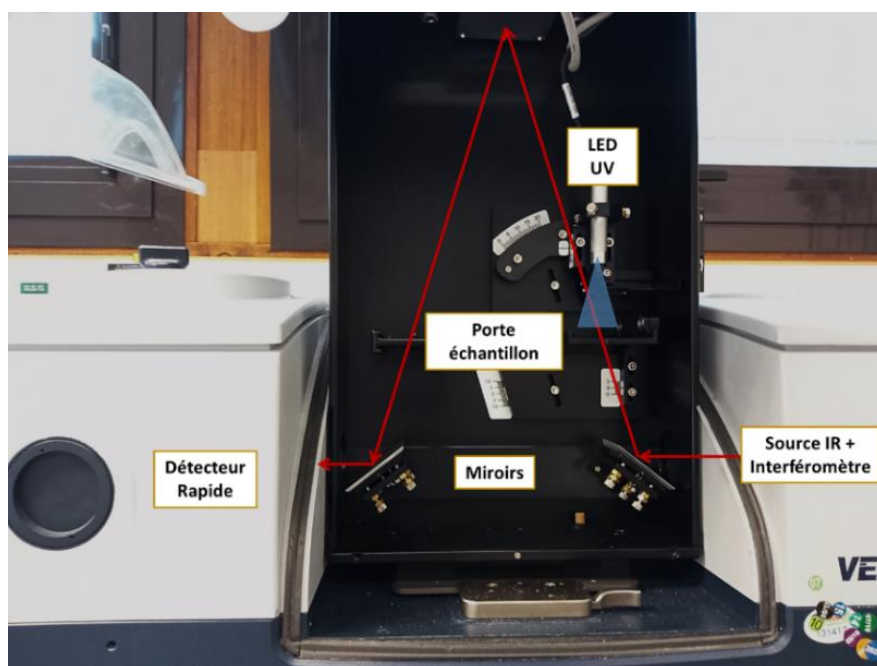


Figure 2-11 : Système de porte échantillon horizontal couplé à une LED UV (365nm) pour l'acquisition de spectre IR résolu dans le temps

Dans cette méthode, la double bande centrée à 1620 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'étirement de la double liaison C=C de la fonction acrylate est exploitée. Une autre bande vibratoire (centrée à 1410 cm^{-1}) de cette double liaison C=C est également observable. Elle ne sera cependant pas exploitée en raison de l'absorption du film de PP utilisé dans la préparation de l'échantillon (Figure 2-12). En intégrant l'aire sous la double bande avant irradiation (A_0), et en suivant sa décroissance en fonction du temps (A_t) sous exposition

lumineuse, il est possible de calculer la conversion des fonctions acrylates selon la formule (2-3).

$$\text{Conversion (\%)} = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100 \quad (2-3)$$

Pour que les résultats soient comparables entre eux, les épaisseurs des échantillons doivent être similaires. La résine liquide a donc été déposée avec un bar-coater calibré de 30 μm . Le dépôt est effectué entre deux feuilles de polypropylène (PP) de 25 μm d'épaisseur afin de limiter l'inhibition de l'oxygène. L'ensemble est enfin placé entre deux pastilles de CaF_2 (transparent aux IR) afin de maintenir le film à plat lors de la réticulation. L'utilisation de PP sacrificiel permet de préserver les pastilles de CaF_2 relativement onéreuses. Le polypropylène n'est pas totalement transparent aux infrarouges, néanmoins les bandes d'absorption n'interfèrent pas avec la zone d'intérêt qui se situe entre 1550 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} comme le montre la Figure 2-12.

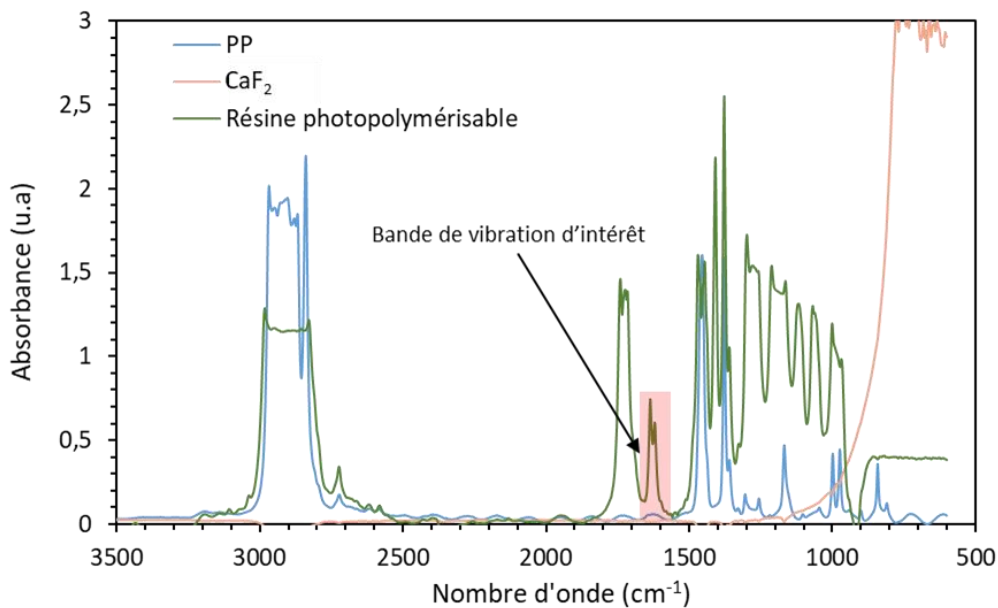


Figure 2-12 : Spectre d'absorption IR des différents constituants de l'échantillon

2.4. Rhéologie des formulations

Pour décrire le comportement rhéologique d'une suspension chargée en particules, notamment sa stabilité, la méthode dite « oscillatoire » est utilisée. Cette méthode est illustrée sur la Figure 2-13. L'équipement utilisé dans cette étude est un rhéomètre Kinexus pro+ (Netzsch) équipé d'un mobile plan de 20 mm de diamètre. Lors de la mesure, l'échantillon est soumis à une

contrainte (σ en Pa) sinusoïdale résultant de l'oscillation du mobile plan pour un entrefer donné et sa déformation (γ en %) est mesurée au cours du temps. Afin de limiter les frictions des particules sur le mobile plan et la platine, un entrefer à la fois supérieur à trois fois la valeur de d_{90} et dix fois la valeur de d_{50} de la poudre insérée dans la résine a été utilisé, soit une valeur d'entrefer de 500 μm pour l'ensemble des échantillons en raison d'une distribution granulométrique proches pour les trois poudres utilisées.

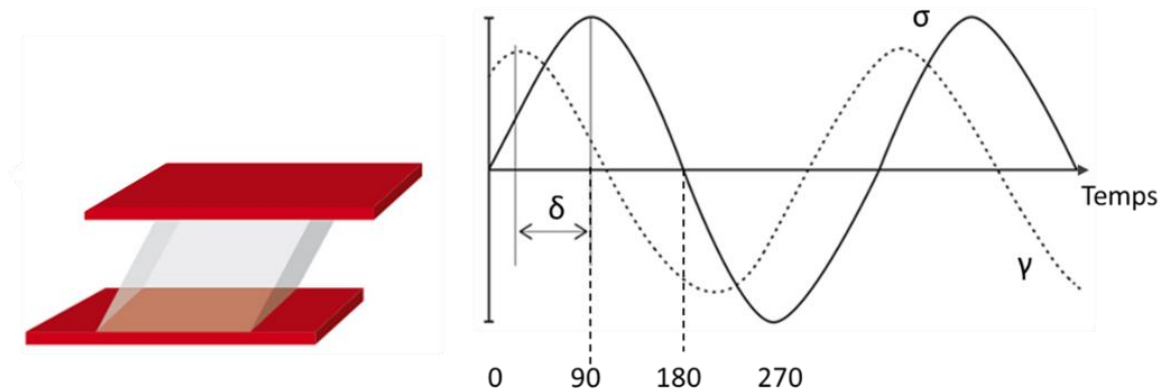


Figure 2-13 : Principe de caractérisation rhéologique par la méthode d'oscillation

Le module de cisaillement (G^* en Pa) est une grandeur physique intrinsèque à chaque matériau et permet la caractérisation des déformations. Il tient compte du caractère visqueux et élastique et est défini par le rapport de la contrainte appliquée sur la déformation selon l'équation (2-4) [99].

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2-4)$$

G^* est un module complexe qui comporte une composante élastique (G') et visqueuse (G''). Elles sont reliées par l'équation (2-5). Ces deux composantes sont reliées au déphasage par l'équation (2-6)

$$G^* = G' + i.G'' \quad (2-5)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2-6)$$

Les matériaux élastiques se déforment lorsqu'ils sont contraints, puis retournent rapidement à leur état d'origine une fois la contrainte retirée : la contrainte et la déformation sont alors en phase et δ , le déphasage (en degrés) est nul car il n'y a pas de décalage temporel contrairement à un fluide visqueux ou viscoélastique. La vérification de la stabilité des particules dans une suspension s'opère en deux temps. Pour commencer, l'échantillon est soumis à un balayage en amplitude, c'est-à-dire en lui faisant subir une série de déformations de plus en plus intenses mais espacées toujours du même temps afin de maintenir une fréquence constante de 1 Hz dans les mesures réalisées au laboratoire. Cette mesure permet d'identifier un plateau où $G' > G''$ et où la valeur des deux modules est constante. C'est le domaine viscoélastique linéaire (DVL) comme illustré à la Figure 2-14.

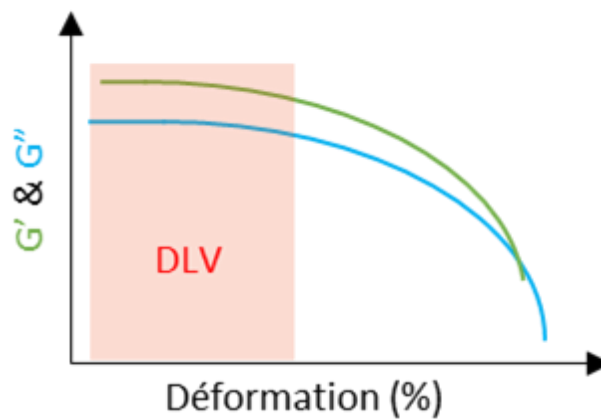


Figure 2-14 : Identification du domaine viscoélastique linéaire lors d'un balayage en déformation d'un échantillon

Comme le module élastique est supérieur au module visqueux, l'échantillon peut être considéré comme un gel plus ou moins fragile en fonction de la grandeur du DVL. Néanmoins cette structure n'est garantie qu'à une fréquence de 1 Hz. Afin de s'assurer de la stabilité dans le temps de la formulation, on fait subir à l'échantillon un nouveau balayage en fréquence avec une déformation fixe. En utilisant une valeur de déformation appartenant au DVL, on simule à basse fréquence la stabilité au stockage : l'échantillon est alors soumis à une faible déformation qui se répète très peu souvent. A l'inverse à plus haute fréquence, on peut par exemple simuler un cas de figure où l'échantillon est toujours soumis à une faible déformation mais de manière répétée comme lors d'un transport [100].

3. Caractérisation des échantillons imprimés et traités thermiquement

3.1. Observations microscopiques

Les clichés obtenus par microscopie optique sont réalisés à l'aide d'un microscope Leica DM200, équipé d'une caméra numérique. Ils sont ensuite successivement compilés manuellement sur PowerPoint afin d'obtenir une vue globale de l'échantillon. Les observations faites au microscope électronique à balayage (MEB) ont quant à elles été réalisées sur un microscope Leo 1550 (Zeiss) en utilisant les électrons secondaires, sous une tension d'accélération de 5 keV et un courant d'émission de 1,5 nA. Les poudres sont disposées sur un scotch conducteur, chargé en carbone pour éviter l'accumulation de charge dans la chambre d'observation du microscope. La préparation des échantillons massifs demande un soin tout particulier afin d'éviter les rayures résiduelles. Tout d'abord la pièce est coupée à l'aide d'une microtrancheuse équipée d'un disque en SiC. L'échantillon est ensuite enrobé à chaud dans une résine conductrice phénolique à l'aide de l'enrobeuse Mecapress3. L'enrobage s'effectue à 10 bars de pression sous 150°C pendant 5 minutes. Les plots formés sont ensuite polis à l'aide de papiers en SiC et d'eau sur une polisseuse automatique Tegramin (Struers). Dans un premier temps des papiers P1200, P2400 et P4000 sont utilisés à raison de 1 à 2 minutes. La force exercée sur les échantillons est de 5 daN sur un plateau tournant à une vitesse de 250 tours par minute. Entre chaque changement de papier, les échantillons sont placés dans une cuve à ultrasons remplie d'eau distillée pendant 2 minutes afin de libérer les porosités. Le polissage se poursuit avec des pâtes chargées en particules diamantées de taille décroissante : 9 µm, 6 µm, 3 µm, 1 µm puis 0,25 µm, par cycle de 2 minutes suivi d'un rinçage aux ultrasons. Enfin, l'échantillon est rincé à l'éthanol, séché puis mis sous vide dans un dessiccateur avec un desséchant durant la nuit.

3.2. Analyses chimiques : diffraction des rayons X (DRX)

Les phases des échantillons déliantés préalablement broyés ont été caractérisées par DRX. L'analyse DRX a été réalisée à l'aide d'un équipement Bruker D8 Advance (Figure 2-15) muni d'une source de rayons X (Cu-K α) de longueur d'onde 1,5406 Å et d'un détecteur LynxEye. L'acquisition est faite entre des valeurs d'angle 2 θ allant de 25° à 85° à raison d'un pas de 0,01°

avec un temps d'acquisition de 350 ms par point, soit un temps total d'environ 35 minutes. Le logiciel DIFFRAC. EVA (Bruker) et la base de données JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) ont été utilisés pour identifier les phases cristallines.



Figure 2-15 : Photo du montage expérimental du diffractomètre pour l'analyse par diffraction de rayons X sur poudre

3.3. Mesure de densité

La densité relative des échantillons est calculée en divisant la masse volumique mesurée par poussée d'Archimède par la masse volumique théorique du cuivre ($8,96 \text{ g.cm}^{-3}$) et est exprimée en pourcentage. Cette mesure a été faite dans l'éthanol anhydre. La détermination de la masse volumique de l'échantillon ($\rho_{\text{échantillon}}$) par poussée d'Archimède repose sur trois pesées consécutives (Figure 2-16) :

- pesée de l'échantillon sec (m_{sec}),
- pesée de l'échantillon humide (m_{humide})
- pesée de l'échantillon immergé ($m_{\text{immergée}}$).

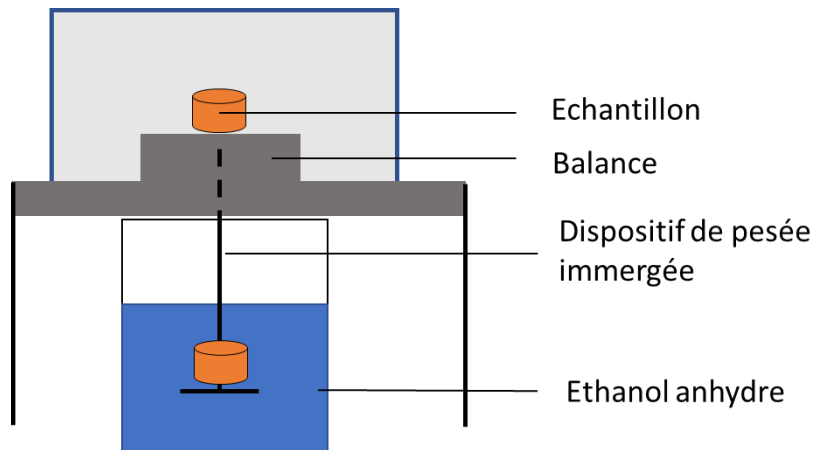


Figure 2-16 : Schéma de la mesure de la masse volumique par poussée d'Archimède

Dans un liquide de masse volumique connu (ρ_{liquide}) l'équation (2-7) reprend les données mesurées afin de calculer $\rho_{\text{échantillon}}$.

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{humide}} - m_{\text{immergée}}} \rho_{\text{liquide}} \quad (2-7)$$

3.4. Performances thermiques et électriques

3.4.1 Conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique des échantillons s'effectue par courant de Foucault. Cette mesure repose sur le phénomène d'induction électromagnétique. Un courant d'excitation alternatif est envoyé dans une première bobine approchée au contact de l'échantillon ce qui a pour conséquence la formation d'un champ magnétique à haute fréquence (en bleu sur la Figure 2-17). Ce champ magnétique induit au voisinage de la surface du matériau des courants électriques qui sont les courants de Foucault (en rouge sur la Figure 2-17). Ces derniers à leur tour génèrent un autre champ magnétique qui s'oppose au champ initial généré par la bobine d'excitation.

Une seconde bobine, placée elle aussi dans la sonde de mesure a pour but de mesurer le courant alternatif induit par le champ magnétique initial atténuée. La différence d'intensité ainsi que le déphasage entre le signal émis et le signal reçu dépendent de la distance entre la sonde et le substrat mais surtout de sa conductivité électrique. Ainsi, en calibrant un dispositif expérimental par la mesure au contact d'un échantillon dont la conductivité est précisément répertoriée,

l'appareil peut être alors utilisé pour déterminer les conductivités électriques de matériaux, à condition que les surfaces analysées présentent la même planéité sans défauts de surface.

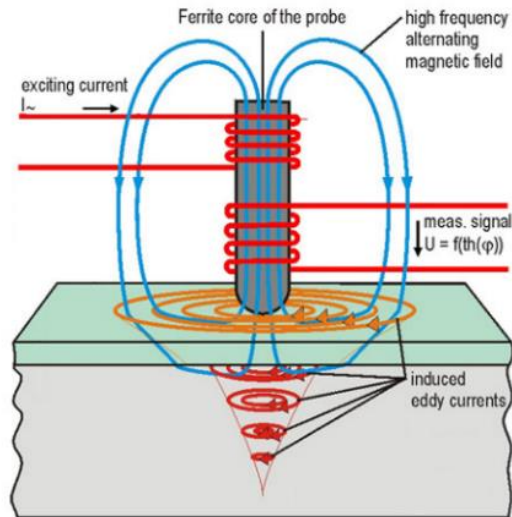


Figure 2-17 : Principe de fonctionnement de la mesure de conductivité électrique par courant de Foucault [101]

L'appareil utilisé dans cette étude est un Sigmascope SMP350 (Fischer) équipé d'une sonde de 60 kHz préalablement calibrée à 20°C avec un étalon de cuivre d'une conductivité de 100 %IACS, fourni par le constructeur. La valeur finale de conductivité d'une pièce représente une moyenne de 6 mesures effectuées. Cette mesure est sensible à l'état de surface. Aussi une attention particulière a été portée au cycle de polissage réalisé (similaire au traitement préalable des pièces enrobées pour les observations microscopiques) avant les mesures.

3.4.2 Conductivité thermique

La détermination de la conductivité thermique d'un matériau s'effectue indirectement par la mesure de sa diffusivité thermique (α en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), de sa capacité calorifique massique (C_p en $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) et de sa masse volumique ($\rho_{\text{échantillon}}$ en $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) selon l'équation (2-8) :

$$\lambda_{\text{thermique}} = \rho_{\text{échantillon}} \times C_p \times \alpha \quad (2-8)$$

La capacité calorifique utilisée est celle reportée dans la littérature pour le cuivre est $C_p = 0,385 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [102]. Enfin, la diffusivité thermique a été caractérisée à l'aide d'un diffusimètre LFA 457 (Netzsch) à 25°C. La diffusivité thermique représente la capacité d'un

matériau à transmettre la chaleur. Pour la mesurer, une méthode dite « Flash » est utilisée : à une température donnée, une quantité de chaleur est envoyée sur la face avant d'un échantillon plan d'épaisseur e (en mm) sous la forme d'un pulse électromagnétique (Figure 2-18).

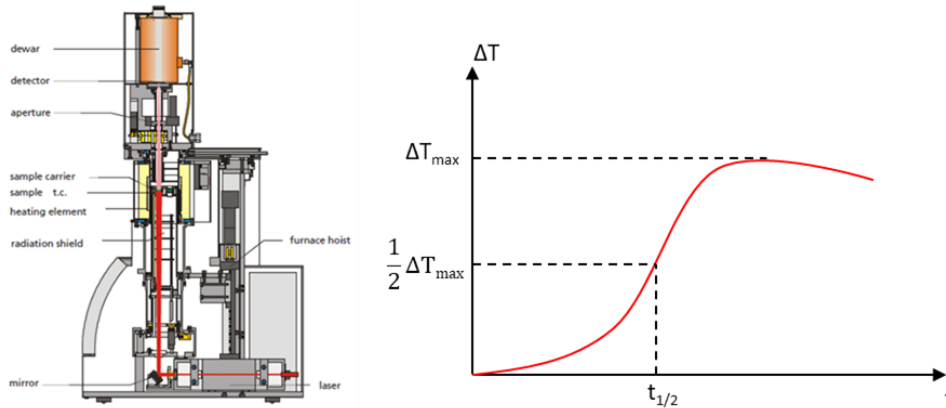


Figure 2-18 : Schéma de l'appareil de mesure de diffusivité thermique et exemple de courbe obtenue lors de la mesure de la température réponse à un flash laser[103]

Le changement de température sur la face opposée est mesuré avec un détecteur infrarouge et tracé en fonction du temps. La diffusivité se calcule alors selon la formule (2-9), où $t_{1/2}$ correspond au temps (en s) de mi-hauteur de la réponse en température.

$$\alpha = 0,1388 \times \frac{e^2}{t_{1/2}} \quad (2-9)$$

Les pastilles de cuivre polies sont recouvertes d'une couche de graphite déposée par spray. Cette couche empêche la réflexion du rayonnement par l'échantillon pendant la mesure. La valeur de diffusivité d'une pièce correspond à une moyenne de 3 mesures.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes méthodes de caractérisation déployées au cours de cette thèse ont été détaillées. Les protocoles expérimentaux mis en place ont permis de sélectionner des poudres de cuivre de façon à ce qu'elles soient compatibles avec le procédé d'impression. Ils ont également guidé le choix des constituants de la formulation afin qu'elle soit stable, suffisamment chargée mais également réactive sous exposition UV afin de permettre l'impression, le déliantage et le frittage de pièces en cuivre dans le but de les caractériser.

Chapitre 3. Étude de la pénétration de la lumière actinique dans une formulation chargée en cuivre

Ce chapitre a pour objectifs de comprendre les effets des particules métalliques de cuivre sur la pénétration d'un rayonnement ultraviolet (UV) dans une formulation photoréticulable chargée à hauteur de 50 %vol. Lors de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique incident et une particule, différents phénomènes se produisent. Une partie du faisceau incident peut être réfléchi, diffusé ou absorbé par la particule, l'autre partie est quant à elle transmise. L'impression d'une couche par digital light processing, est assurée par la réaction de photopolymérisation. Le photoamorceur dissous dans la résine, permet, après l'absorption de photons, de générer des espèces réactives (radicaux ou cations) capables d'amorcer la polymérisation de monomères. Cela permet la formation d'un réseau polymère tridimensionnel réticulé qui assurera le maintien des charges au sein de la zone polymérisée.

Dans un milieu non chargé, la profondeur de pénétration UV est directement liée à l'absorption intrinsèque du photoamorceur. Dans ce cas, la transmission décrit au mieux le mode de propagation lumineuse. Dans le cas d'une formulation chargée, l'interaction lumière-matière influence fortement la propagation de la lumière au sein de la formulation. Ainsi, une absorption partielle du rayon UV pourrait conduire à un ralentissement ou une inhibition de la polymérisation à un temps d'exposition donné. Il faudrait alors augmenter le temps d'exposition ou la puissance de la source lumineuse afin d'amorcer efficacement la polymérisation. Il a été montré que la diffusion était le mode de propagation lumineuse prédominant dans le cas de suspensions de particules céramiques [104]. Dans une moindre mesure, la diffusion peut également altérer la pénétration en profondeur du rayonnement lumineux. En comparaison avec la transmission, où le rayonnement initial suit une seule direction de propagation rectiligne lorsqu'il est diffusé, ce dernier se propage dans toutes les directions de l'espace. Ce phénomène peut s'observer macroscopiquement par la diminution de la résolution latérale des pièces imprimées. Lors de l'étape d'impression, à la limite du motif projeté, les rayons diffusés sont susceptibles d'entraîner une polymérisation non désirée. Ainsi, un décalage de 0,11 mm à 1 mm par rapport aux côtes initiales de l'objet a pu être observé en fonction de la nature chimique de la céramique [105].

Ces observations ont pu être corrélées aux diamètres des particules et à la différence d'indice de réfraction entre celui des particules n_1 et celui du milieu n_2 [87]. Ainsi plus la différence

d'indice est faible, plus la propagation du rayon incident se rapproche du cas de la transmission. De manière similaire, l'augmentation du diamètre des particules utilisées favorise la propagation du rayonnement. Ainsi pour deux particules de même nature, celle qui présentera le diamètre de particule le plus élevé limitera la diffusion. Néanmoins, l'effet de la différence d'indice de réfraction est prédominant par rapport à l'impact de la taille des particules comme le montrent les études de Gentry et Halloran [87,88].

De manière générale, l'indice de réfraction \bar{n} est composé d'une partie réelle représentée par n et d'une partie imaginaire k . Ainsi pour une particule céramique ou métallique placée dans un milieu, on note, $\bar{n}_1 = n_1 + ik_1$ pour l'indice des particules et $\bar{n}_2 = n_2 + ik_2$ pour celui du milieu. Contrairement à certaines céramiques comme Al_2O_3 ou ZrO_2 qui présentent des composantes imaginaires (k_1) faibles à 365 nm, les particules métalliques, et en particulier le cuivre, présentent des valeurs bien plus élevées [106] ce qui implique d'autres phénomènes optiques comme de l'absorption lumineuse. De ce fait, un comportement différent est observable entre des particules diffusantes [61,85], des particules absorbantes et réfléchissantes [86]. Ces propriétés intrinsèques conduisent à des épaisseurs polymérisées plus faibles de l'ordre de 20 à 50 μm pour les formulations chargées en particules métalliques en comparaison de celles obtenues avec des formulations chargées avec certaines céramiques pour des taux de charge similaires (40 %vol à 50 %vol). Ces valeurs d'épaisseurs sont néanmoins à mettre en contraste avec les capacités de certaines imprimantes fines, capables d'imprimer des pièces avec des épaisseurs de couches de 10 μm ce qui permet de mettre en œuvre des formulations métalliques pour l'impression de pièces avec une très bonne résolution spatiale. Dans notre cas d'étude, l'équipement du laboratoire nous permet d'imprimer des épaisseurs minimales de 25 μm .

Afin d'assurer l'obtention de monocouches polymérisées compatibles, une première approche théorique sur l'interaction lumière-matière sera tout d'abord détaillée. Cette dernière permettra de comprendre l'influence du diamètre de particules de cuivre et de leur oxydation de surface sur la transmission UV dans le cas de formulations faiblement chargées en particules. Cette étape permettra de guider la sélection de trois poudres de granulométries différentes qui seront utilisées pour confronter les simulations obtenues avec l'approche théorique dans le cas de suspensions faiblement chargées et dans les conditions réelles d'impression.

1. Approche théorique

La matière possède différentes propriétés optiques en fonction de sa nature chimique et de l'onde électromagnétique incidente qui entre en interaction avec elle. Ainsi, le rayon incident peut être absorbé, transmis, réfléchi ou diffusé par des particules comme l'illustre la Figure 3-1

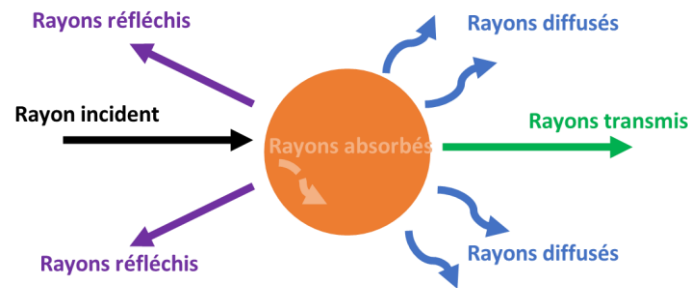


Figure 3-1 Représentation schématique des phénomènes optiques rencontrés lors de l'interaction entre un rayon incident et une particule de cuivre.

De manière pratique, il est possible de mesurer à l'aide d'un spectrophotomètre, la transmission (T) et la réflexion (R) pour en déduire mathématiquement l'absorption (A) avec l'équation (3-1).

$$1 = A + R + T \quad (3-1)$$

Dans l'étude de la compréhension de la propagation des UV dans la formulation, le rayonnement réfléchi peut être exclu puisque la majorité du rayonnement incident sera réfléchi par les particules de cuivre après avoir traversé seulement quelques micromètres de la formulation [107]. Une partie non réfléchi peut alors être absorbée, soit par les charges métalliques ce qui aura pour effet de stopper la propagation du rayonnement dans la formulation, soit par l'espèce photoactive du milieu, ce qui aura pour conséquence d'amorcer la polymérisation. Enfin, la transmission qui peut être décrite selon une composante spéculaire, dans ce cas l'angle formé entre le rayon incident et le rayon transmis est de 180° , et selon une composante diffuse dans le cas où le même angle formé présente une valeur différente à celle de 180° .

La diffusion peut être décrite comme le phénomène par lequel une onde électromagnétique incidente est déviée dans d'autres directions de l'espace par un objet ponctuel et peut être qualifiée d'isotrope (ou élastique) dans le cas où la répartition des ondes diffusées est homogène

sans variation d'énergie lumineuse. Dans le cas contraire, la diffusion est qualifiée d'anisotrope ou inélastique. Dans notre cas d'étude, chaque particule peut être considérée comme un objet ponctuel et donc peut absorber et diffuser la lumière ce qui peut réduire la pénétration des rayons UV dans la formulation. Il est donc nécessaire de mieux comprendre les mécanismes de déperdition de la lumière actinique pour orienter le choix des poudres utilisées dans la préparation de la formulation photopolymérisable.

Les premiers travaux sur la diffusion de la lumière remontent au XIX^e siècle avec notamment la découverte de Tyndall qui cherchait à reproduire la couleur bleu azur du ciel lié à la diffusion du spectre solaire par les molécules de diazote et de dioxygène [108]. Par la suite, une première approche théorique a été formulée par John William Strutt, appelé également Lord Rayleigh. Ce dernier proposera en 1871 une théorie selon laquelle, le rayonnement incident, composé de deux champs (électrique et magnétique) oscillant à la même fréquence, déformerait les nuages électroniques autour des noyaux des particules. De ce fait, un dipôle oscillant serait créé et c'est de ce dernier que viendrait le rayonnement diffus. Avec cette description, Rayleigh a établi une relation mathématique (équation (3-2)) permettant de corréler l'intensité lumineuse diffusée (I) lorsqu'un rayon incident de longueur d'onde (λ en nm) rencontre une particule sphérique de diamètre (D en m) et d'indice de réfraction \bar{n}_1 placée dans un milieu d'indice \bar{n}_2 .

$$I = \frac{8\pi^4 D^6}{R^2 \lambda^4} \times \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \times (1 + \cos^2 \theta) \quad (3-2)$$

Avec θ (en°), l'angle formé entre l'onde incidente, la particule et le point d'observation, R (en m) la distance entre la particule et le point d'observation et m le rapport d'indice relatif tel que $m = (\bar{n}_1 / \bar{n}_2)$. On voit d'après cette formule que de nombreux paramètres influencent l'intensité de diffusion avec un impact plus marqué sur le diamètre de particule, la longueur d'onde du rayonnement incident et le contraste entre les indices de réfraction du milieu et de la particule. En moyennant l'ensemble de ces intensités sur toutes les valeurs de θ , on obtient la surface spécifique de diffusion C_{scat} [109] :

$$C_{\text{scat}} = \frac{2\pi^5 D^6}{3\lambda^4} \times \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (3-3)$$

De manière analogue, la surface spécifique d'absorption C_{abs} est définie comme :

$$C_{\text{abs}} = -\frac{4\pi D}{\lambda} \times \text{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] \quad (3-4)$$

Ces deux termes une fois additionnés représentent la surface spécifique d'extinction C_{ext} selon l'équation (3-5)

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{scat}} + C_{\text{abs}} \quad (3-5)$$

C_{ext} représente donc l'atténuation du rayonnement lumineux incident qui peut s'effectuer soit par diffusion, soit par absorption. On peut l'interpréter comme une surface fictive interceptant un flux de lumière au rayonnement incident, comme présenté en vert sur la Figure 3-2.

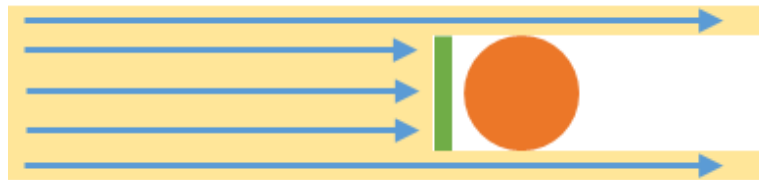


Figure 3-2 : Représentation schématique de la section efficace d'extinction (en vert) à la suite de l'interaction entre le rayon incident et une particule

A des fins de simplification, des efficacités d'extinction, de diffusion et d'absorption, respectivement Q_{ext} , Q_{scat} et Q_{abs} ont été définies. Ces variables sans unité correspondent au quotient de la surface spécifique associée à la surface géométrique apparente de la particule de diamètre D , soit un disque d'aire $\pi D^2/4$ et permettent la manipulation de nombres plus simples.

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{scat}} + Q_{\text{abs}} = (4C_{\text{ext}}/\pi D^2) = (4C_{\text{scat}}/\pi D^2) + (4C_{\text{abs}}/\pi D^2) \quad (3-6)$$

Cependant, l'approche de Rayleigh sur le calcul de C_{scat} et C_{abs} (équations (3-3 et (3-4)) n'est pas universelle. Ces équations ne sont valables que lorsque les hypothèses suivantes (3-7) et (3-8) sont vérifiées.

$$|m-1| \ll 1 \quad (3-7)$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} |m-1| \ll 1 \quad (3-8)$$

La condition (3-7) peut être interprétée comme la condition selon laquelle l'onde incidente n'est pas réfléchi à l'interface entre la particule et le milieu et la condition (3-8), selon le fait que l'onde incidente ne subisse pas de changements sensibles de phase ou d'amplitude à cette même interface.

Il faudra attendre 1908 pour obtenir une description mathématique exacte de la diffusion d'une onde monochromatique par une particule sphérique dans un milieu hôte en respectant les lois de l'électromagnétisme avec la théorie établie par Gustave Mie [110]. Ses travaux sont basés sur des suspensions de particules d'or de différents diamètres. Mie s'appuya également sur les travaux de Lorenz et de Maxwell pour décrire cette diffusion et propose le modèle d'un cas général. Cette dernière recoupe et valide le cas particulier développé par Rayleigh pour des particules de diamètre très inférieur à la longueur d'onde incidente. La solution mathématique proposée résout les équations de Maxwell et prend en compte, tout comme dans les travaux de Rayleigh, l'indice de réfraction complexe des particules (\bar{n}_1), leur diamètre et l'indice de réfraction du milieu dans lequel elles sont placées (\bar{n}_2). Comme le milieu est considéré comme non absorbant, la partie imaginaire (k_2) de l'indice est considérée comme nulle, donc $\bar{n}_2 = n_2$. Cette solution rigoureuse est assez complexe car elle fait intervenir des sommes polynomiales et des fonctions de Bessel dans le calcul des coefficients de diffusion (a_n et b_n). Ces derniers sont intrinsèquement liés à n_1 , n_2 , k_1 et peuvent être traités informatiquement pour accéder aux efficacités de diffusion (équation (3-9)) et d'absorption (équation (3-10)).

$$Q_{\text{scat}} = \frac{2\lambda^2}{\pi^2 D^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3-9)$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2\lambda^2}{\pi^2 D^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{\text{Re}(a_n + b_n)\} \quad (3-10)$$

Certains logiciels comme MiePlot développés par Philip Laven [111] permettent directement de calculer l'évolution de Q_{scat} , Q_{ext} et Q_{abs} avec l'équation (3-5) en fonction du diamètre de particule. La Figure 3-3 est un exemple de l'évolution de ces paramètres pour une particule d'or placée dans l'eau avec un rayonnement incident de 365 nm. Pour cet exemple, et de manière générale, on observe trois comportements distincts en fonction du diamètre.

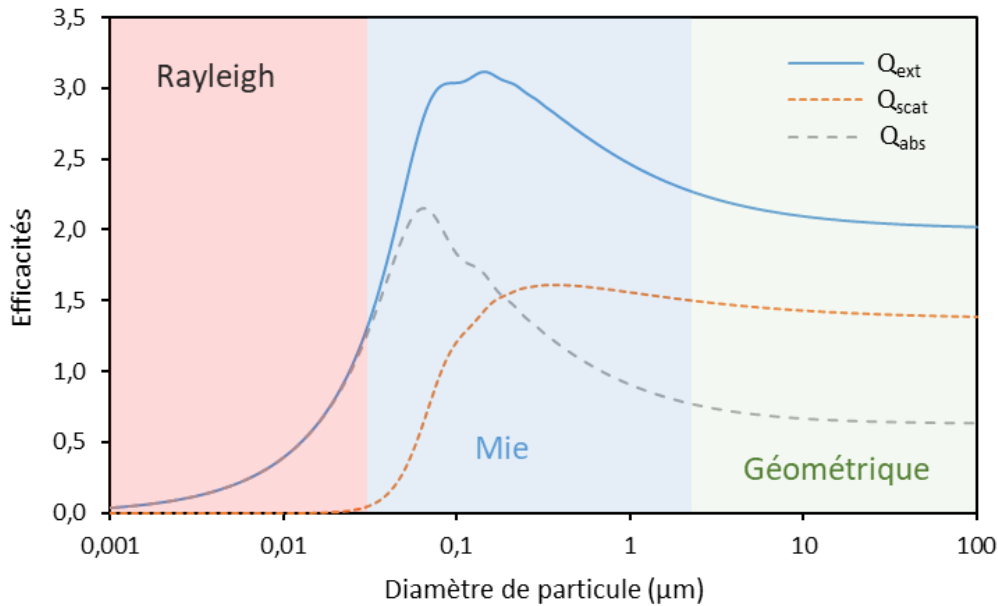


Figure 3-3 : Évolution des efficacités en fonction du diamètre d'une particule d'or ($n_1 = 1,484$; $k_1 = 1,889$) placée dans l'eau ($n_2 = 1,348$) et éclairée avec un faisceau incident d'une longueur d'onde de 365 nm

Ces comportements correspondent à 3 régimes de diffusion :

- **Le régime de Rayleigh (en rouge)** : Le diamètre de particule est très faible devant la longueur d'onde incidente. L'interaction lumière-matière est très faible, ce qui se traduit par une efficacité d'extinction inférieure à 1. De plus, dans ce régime, l'absorption est le mode de déperdition lumineuse prépondérant.
- **Le régime de Mie (en bleu)** : Le diamètre de particule et la longueur d'onde sont du même ordre de grandeur. Les interactions lumineuses sont les plus fortes et l'extinction est maximale.
- **Le régime Géométrique (en vert)** : Le diamètre de particule est très largement supérieur à la longueur d'onde de travail. L'extinction ne dépend plus des indices optiques et tend vers une valeur limite de 2. Ce phénomène, plutôt contre-intuitif de prime abord, peut s'expliquer par la décomposition de l'extinction en deux parties [112,113]. La première est liée à l'ombre de la particule, c'est-à-dire l'aire du faisceau qui est masquée par la section géométrique de cette dernière. L'autre partie de l'extinction proviendrait d'interférences entre le rayon incident et les rayons diffusés. D'après le principe de Babinet [114], ces interférences destructives contribueraient alors

à hauteur d'une seconde section géométrique de la particule, soit $C_{\text{ext}} = \pi D^2/2$, donc $Q_{\text{ext}} = 2$ selon l'équation (3-6). Cette théorie est cependant discutée dans la littérature. D'autres travaux expliquent le paradoxe de l'extinction par le fait que le rayon incident n'interagirait qu'avec la moitié de la surface globale de la particule sphérique [115] soit une surface d'interaction de $2\pi(D/2)$. L'efficacité d'extinction Q_{ext} est dans ce cas de 2.

A ces régimes sont associés des directions préférentielles de diffusion et des intensités lumineuses différentes. La Figure 3-4 représente la répartition du nuage de diffusion pour les trois régimes décrits précédemment. On remarque que pour le régime de Rayleigh, la réflexion diffuse (*Backscattering*) est plus importante comparé aux deux autres régimes. A l'inverse, pour des particules d'un diamètre du même ordre de grandeur ou très supérieur à la longueur d'onde, les directions de diffusion semblent être orientées préférentiellement dans le sens de propagation du faisceau incident.

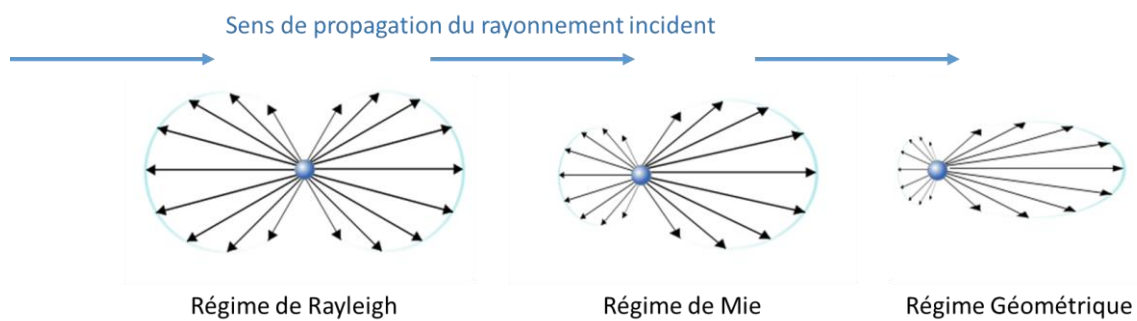


Figure 3-4 : Représentation schématique en deux dimensions du nuage de diffusion en fonction du régime d'appartenance de la particule

Ces observations ne sont néanmoins valables que dans le cas d'une particule unitaire sphérique placée dans un milieu. Afin d'utiliser cette théorie pour une population de particules identiques, certaines hypothèses doivent être vérifiées :

- Il ne doit pas y avoir d'interactions inter-particulaires
- La répartition des particules dans le milieu doit être aléatoire
- Chaque photon incident ne doit interagir qu'avec une particule

Pour s'assurer que ces conditions soient respectées, un faible taux de charge en particules doit être considéré. Une concentration en particules de 10 %vol garantit une distance moyenne minimale entre deux particules de 1,94 fois son diamètre si l'empilement de sphères est considéré comme compact, c'est-à-dire cubique face centré ou hexagonal centré [116].

Dans ce cas, l'énergie lumineuse du rayon incident sera atténuée d'une intensité initiale I_0 à une intensité transmise I en passant au travers une suspension de concentration N en particules (particules.m⁻³) selon un trajet optique L (en m) suivant l'équation (3-11) [117].

$$I = I_0 \exp\left(-N \cdot \frac{Q_{\text{ext}} \pi D^2}{4} \cdot L\right) \quad (3-11)$$

N peut être défini comme le rapport entre le nombre de particules, N_p et le volume total de la suspension V_t . N_p est calculé à l'aide du volume unitaire d'une sphère V_u et du volume occupé par les particules, V_p . En substituant V_p par la masse des particules m_p et leur masse volumique ρ_p on obtient alors :

$$N_p = \frac{V_p}{V_u} = \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{\frac{4\pi(D/2)^3}{3}} = \frac{6m_p}{\rho_p \pi D^3} \quad (3-12)$$

Le volume total V_t étant la somme de V_p avec le volume du solvant V_s , en utilisant m_s et ρ_s , respectivement la masse et la masse volumique du solvant, dans (3-12) on obtient :

$$N = \frac{N_p}{V_t} = \frac{\frac{6m_p}{\rho_p \pi D^3}}{V_p + V_s} = \frac{6}{\pi D^3} \times \frac{m_p \rho_s}{m_p \rho_s + m_s \rho_p} \quad (3-13)$$

En exprimant enfin la concentration volumique en particules (C_v) en fonction de m_p , m_s , ρ_p et ρ_s comme dans l'équation (3-14), l'équation (3-13) peut se simplifier en (3-15).

$$C_v = \frac{V_p}{V_p + V_{s_v}} = \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_s}{\rho_s}} = \frac{m_p \rho_s}{m_p \rho_s + \rho_p m_s} \quad (3-14)$$

$$N = \frac{6}{\pi D^3} \times \frac{m_p \rho_s}{m_p \rho_s + m_s \rho_p} = \frac{6C_v}{\pi D^3} \quad (3-15)$$

Ainsi en utilisant (3-15) dans l'équation initiale (3-11), on peut exprimer la transmission lumineuse T (en %) en fonction du taux de charge volumique, du diamètre de la particule, de la longueur du trajet optique parcouru et de la surface spécifique d'extinction (3-16).

$$T = \exp\left(-N \cdot \frac{Q_{\text{ext}} \pi D^2}{4} \cdot L\right) = \exp\left(-\frac{3C_v}{2D} \cdot L \cdot Q_{\text{ext}}\right) \quad (3-16)$$

On remarque qu'à concentration en particule C_v et à trajet optique fixes, ce sont Q_{ext} et le diamètre de particule qui influence sur la transmission. Le diamètre est d'autant plus influant qu'il est directement corrélé à Q_{ext} au travers de l'expression de l'efficacité d'extinction (équation (3-10)). Cette approche est intéressante à suivre car elle permet d'associer une transmission lumineuse à une profondeur dans la formulation en considérant la variable L. Or, lors de la mise en œuvre d'une formulation chargée en impression 3D, la concentration en particules ne varie pas, puisqu'elle dépend des quantités de résine et de poudre engagées dans la formulation. De la même manière, le trajet optique L est généralement fixé et ne peut pas être inférieur à l'épaisseur minimale imprimable via la technologie de la fabrication additive choisie. Autrement dit, l'épaisseur minimale imprimable par la machine. Ainsi, cette approche théorique ci-dessus peut être envisagée afin de mieux comprendre l'influence de la charge sur la pénétration des UV dans la formulation. Dans la suite de ce chapitre, l'équation (3-16) sera donc utilisée pour modéliser les variations de transmission en fonction de la nature chimique et du diamètre des particules. Ces modélisations seront ensuite comparées à des mesures expérimentales dans des conditions similaires.

2. Modélisation de la transmission lumineuse d'une formulation photopolymérisable chargée en particules de cuivre

A partir du logiciel MiePlot, les surfaces spécifiques d'extinction sont déterminées en renseignant les propriétés optiques des poudres (n_1 , k_1) et du milieu (n_2).

Le cuivre s'oxydant facilement au contact de l'oxygène et de l'humidité de l'air, il se forme alors une couche d'un ou plusieurs composés du métal qui présentent des propriétés optiques différentes. En effet, à pression et température ambiante, après exposition à l'air, il a été montré qu'une épaisseur d'oxyde de cuivre (I) se forme quasi instantanément au contact de

l'atmosphère [118]. Après une quarantaine de jours, l'oxyde de cuivre (I) en contact avec l'atmosphère se convertit en oxyde de cuivre (II) qui est également détecté en surface de la particule. Ce phénomène s'explique d'une part par un mécanisme complexe d'oxydation et de l'autre, par le fait que la réaction d'oxydation de Cu en Cu₂O présente une énergie libre de Gibbs plus faible comparée à la formation de CuO [119]. Pour étudier rigoureusement l'influence de cette oxydation de surface et en particulier l'influence de son épaisseur sur la transmission, il serait nécessaire de prendre en compte un modèle de particule cœur-coquilles. Cependant, l'approche réalisée dans ces travaux vise à comprendre l'effet de l'oxydation des particules sur la transmission UV de manière qualitative et non quantitative. Dans ce contexte, des particules de Cu, CuO et Cu₂O seront considérées avec des indices n₁ et k₁ dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 3-1. Concernant l'indice n₂ du milieu hôte, comme il varie fortement en fonction de la structure chimique de l'oligomère utilisé [120,121], une valeur moyenne de 1,49 a été choisie pour limiter le nombre de simulations dans le cas d'une résine acrylique.

Tableau 3-1 : Partie réelle (n_x) et imaginaire (k_x) des indices complexes de Cu, CuO, Cu₂O et d'une résine acrylique renseignées dans le logiciel MiePlot pour le calcul des coefficients de diffusions a_n et b_n et de C_{ext} à 365 nm (équation(3-10))
** Dépôt de film mince (30 nm) sur substrat en quartz [106] - ** Analyse sur matériaux massifs*

	n₁	k₁	n₂
Résine acrylique	-	-	1,4840-1,5510
Cu*	1,3622	1,9623	-
CuO**	2,2883	0,9609	-
Cu₂O**	2,6069	1,2496	-

La transmission en fonction du diamètre de particules dans le cas du cuivre, de Cu₂O et de CuO a donc été modélisée, pour un taux de charge de 10 %vol. La Figure 3-5, montre que l'efficacité d'extinction des trois composés augmente rapidement pour des diamètres de particules compris entre 0,01 µm et 0,10 µm jusqu'à atteindre un maximum pour des diamètres avoisinant les 0,13 µm. Dans cette zone, les valeurs concernant le cuivre sont cependant supérieures à celles de Cu₂O et CuO. Au-delà de 0,13 µm, les valeurs de Q_{ext} diminuent et lorsque les diamètres sont supérieurs à 2 µm, les trois courbes se superposent et tendent vers une valeur limite de 2. Dans ce cas, les particules appartiennent au régime géométrique, c'est donc leur diamètre qui régit l'extinction, qu'importe leur nature chimique. Quant à l'évolution du nombre de particules, ce

dernier diminue continuellement à mesure que le diamètre de particule augmente. D'après l'équation (3-16), la transmission dépend très fortement du diamètre de particules utilisé du fait de son apparition sous l'expression du nombre de particules N . Comme observé précédemment au travers de la Figure 3-3, la taille de particules conditionne également l'évolution de l'efficacité d'extinction et donc de Q_{ext} qui est également pris en compte dans l'équation. Comme ces deux grandeurs entrent toutes deux dans une fonction exponentielle négative, afin de maximiser la transmission, les valeurs de N et Q_{ext} doivent être les plus faibles possibles, et donc favoriser des particules de diamètre plus élevé.

Ainsi, pour maximiser la transmission lumineuse, deux zones d'intérêts présentant des minimas se dessinent :

- Une zone A pour laquelle le diamètre de particules est compris entre 0,01 et 2 μm où les efficacités d'extinction atteignent un minimum mais où les valeurs de N sont très élevées
- Une zone B pour laquelle le diamètre de particule est supérieur à 2 μm où les efficacités d'extinctions atteignent une valeur limite et où la concentration en particules est faible

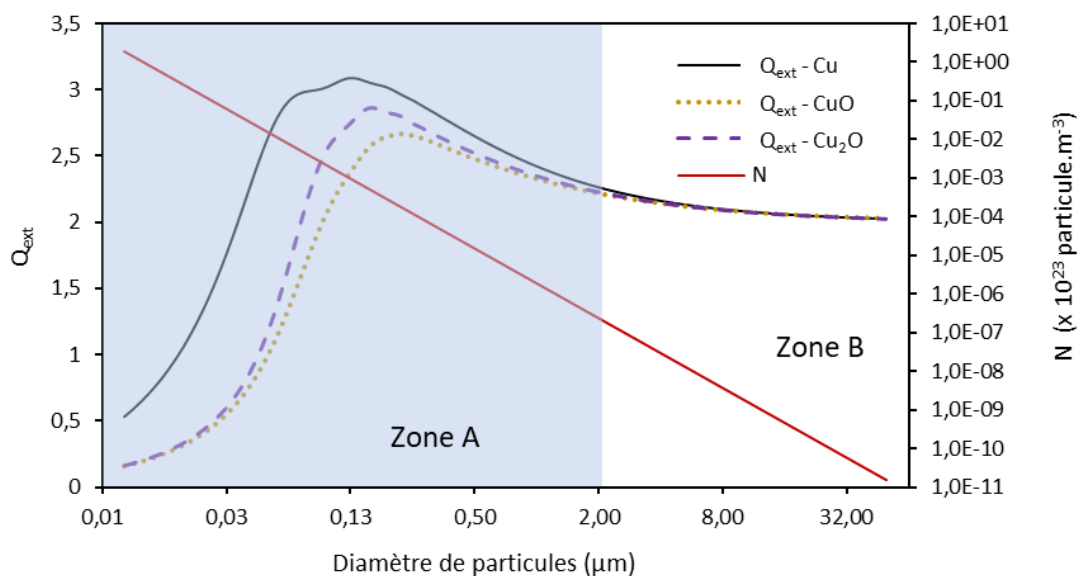


Figure 3-5 : Évolution du nombre de particules (N) et de l'efficacité d'extinction (Q_{ext}) en fonction du diamètre de particule dans le cas de Cu, CuO et Cu₂O à 365 nm pour une concentration en particule de 10 %vol

Au vu de l'échelle de N qui présente un écart de 12 ordres de grandeur, il est préférable d'utiliser des diamètres présents dans la zone B afin de favoriser la transmission. Néanmoins, même si l'utilisation de particules de diamètres supérieurs à 5 μm tend à limiter la surface spécifique

d'extinction, cela ne signifie pas que l'impact d'une particule de 5 μm sera le même que celui d'une particule de 20 μm .

Afin d'estimer cette différence, toujours en utilisant l'équation (3-16), l'évolution de la transmission en fonction du trajet optique parcouru a été modélisée pour des diamètres de particules de 2 μm , 10 μm , 20 μm et 30 μm et est reportée sur la Figure 3-6 dans le cas de Cu, CuO et Cu₂O.

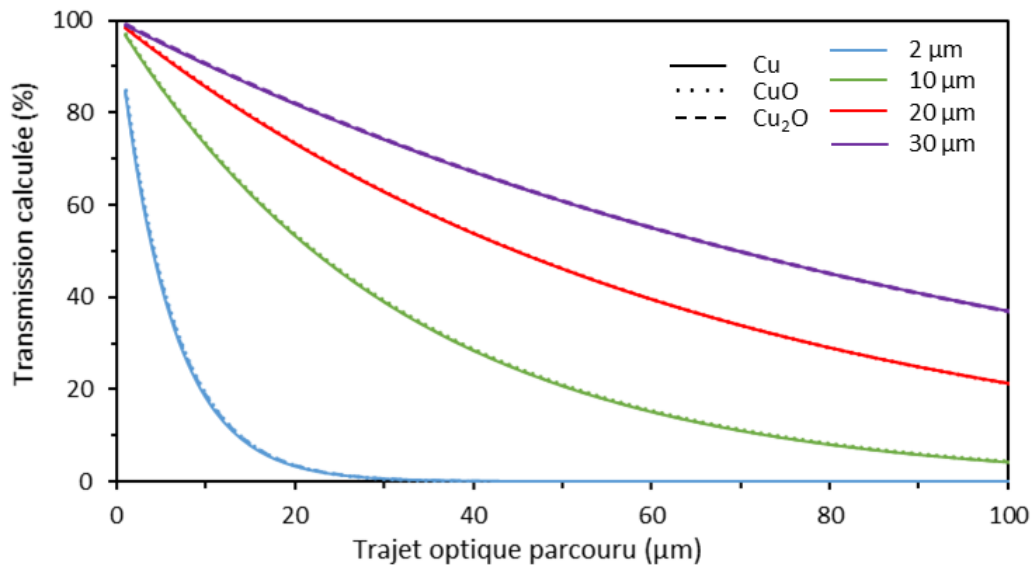


Figure 3-6 : Modélisation de la transmission lumineuse à 365 nm en fonction du trajet optique pour des particules de Cu, CuO, Cu₂O de différents diamètres concentrés à 10 %vol selon l'équation (3-16).

Les courbes correspondant aux deux oxydes (en pointillés) et celles correspondant au cuivre se superposent quel que soit le diamètre de particules. La transmission décroît à mesure que le trajet optique parcouru par le faisceau augmente et ce de manière plus marquée pour des particules se rapprochant de la limite basse de la plage de diamètre d'intérêt (2 μm). Comme attendu, à diamètre de particules constant, la transmission ne varie pas en fonction de la nature chimique de la particule du fait de la sélection de diamètres appartenant au régime géométrique. Dans ce cas, les efficacités d'extinction, composées pour rappel, de l'efficacité de diffusion et d'absorption, tendent vers la même valeur de 2 (Figure 3-5). Pour autant, la proportion entre absorption et diffusion n'est pas systématiquement identique pour les trois composés. Le cuivre et ses oxydes présentent des composantes réelles et imaginaires différentes dans leur indice de réfraction. Comme ces derniers interviennent dans le calcul des efficacités d'extinction et de diffusion (par le biais des coefficients a_n et b_n – équations (3-9) et (3-10)). Cela signifie que le

mécanisme de déperdition lumineuse impliqué peut être différent, malgré une transmission constante.

Pour confirmer cela, l'évolution du rapport d'efficacité entre la diffusion et l'absorption (Q_{scat}/Q_{abs}) dans le cas du cuivre, de l'oxyde de cuivre (I) et (II) a été modélisée via le logiciel MiePlot. La Figure 3-7 représente cette évolution en fonction du diamètre de particules. Pour des diamètres compris entre 10 nm et 30 nm, le rapport entre l'efficacité de diffusion sur l'efficacité d'absorption est nul pour le cuivre et ses oxydes. Dans cette zone, l'interaction lumière-matière suit le régime de Rayleigh où l'absorption est prépondérante et la diffusion très faible. Puis, lorsque le diamètre augmente, le ratio augmente également pour atteindre la valeur symbolique de 1. Dans le cas de particules de cuivre, ce ratio est atteint pour un diamètre de 0,17 μm alors que dans le cas des oxydes, cette valeur est atteinte à des diamètres supérieurs et d'environ 0,50 μm . A ce moment, l'absorption et la diffusion sont en proportions égales. Enfin, le rapport d'efficacité croît encore avec le diamètre de particule jusqu'à tendre vers une valeur limite. L'asymptote observée entre 2 μm et 32 μm pour le cuivre et ses oxydes s'explique par le fait que l'extinction globale tend vers une valeur de 2. Néanmoins, le cuivre métallique semble avoir une composante diffuse bien supérieure aux oxydes qui présentent au contraire une absorption majoritaire.

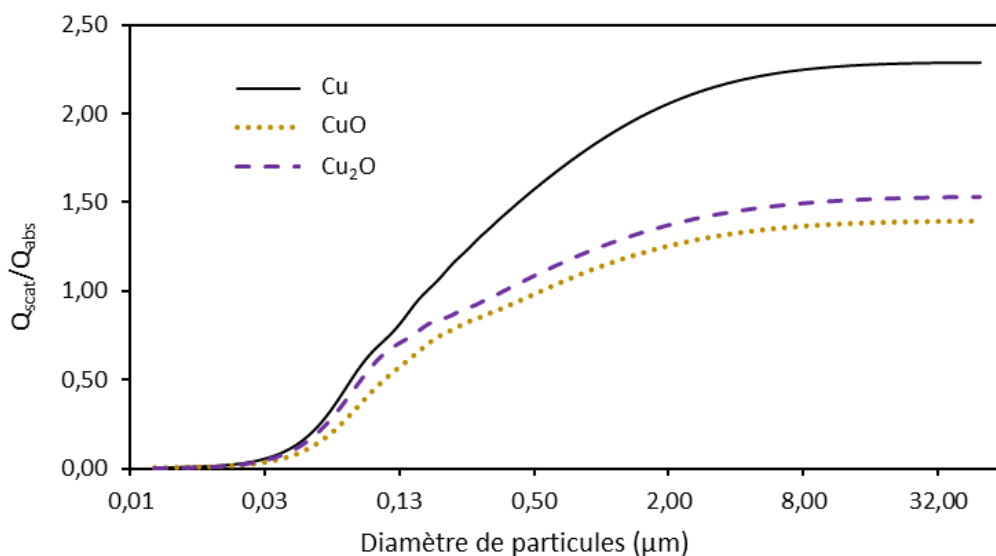


Figure 3-7 : Variation du rapport Q_{scat}/Q_{abs} en fonction du diamètre de particules dans le cas de Cu, CuO et Cu₂O à 365 nm concentrées à 10 %vol

Ainsi, d'après ces modélisations, le trajet optique parcouru et le diamètre de particules impactent fortement la transmission UV dans le cas d'une suspension faiblement concentrée à 10 %vol de particules. L'utilisation de particules de diamètre supérieur à 2 μm semble favoriser

la transmission UV. Dans ces conditions, elle n'est pas impactée par l'oxydation des particules car l'extinction est directement reliée au diamètre de ces dernières. En revanche, le mécanisme de déperdition lumineuse change entre le métal et ses oxydes. Dans le cas du cuivre, l'extinction lumineuse est majoritairement due à la diffusion alors que dans le cas de CuO et Cu₂O, elle est principalement liée à l'absorption de la particule.

Lors d'impressions de pièces par DLP, l'absorption d'énergie lumineuse par des particules pourrait directement concurrencer l'absorption du photoamorceur. Cela réduirait la concentration initiale en radicaux dans la couche durant l'insolation ce qui conduirait à des épaisseurs de monocouches polymérisées plus faibles et à de plus faible conversion en monomères, donc à une fragilité mécanique.

L'utilisation de ces simulations a permis de définir la granulométrie et le taux d'oxydation des poudres de cuivre comme critères de sélection pour favoriser la pénétration du rayon lumineux dans la formulation. Trois poudres avec des diamètres de particules supérieurs à 2 µm et des concentrations faibles en oxygène ont été sélectionnées et approvisionnées. Néanmoins, les paramètres de ces simulations ne représentent pas le procédé d'impression qui met en œuvre des poudres métalliques à des taux de charge bien supérieurs à 10 %vol. Par ailleurs, ces poudres peuvent présenter une certaine morphologie avec des distributions granulométriques contrairement à l'ensemble de particules parfaitement sphériques de même diamètre qui étaient considérées jusqu'à présent. Voilà pourquoi la caractérisation de ces trois poudres et leur utilisation dans une étude expérimentale sont le sujet de la suite de ce chapitre.

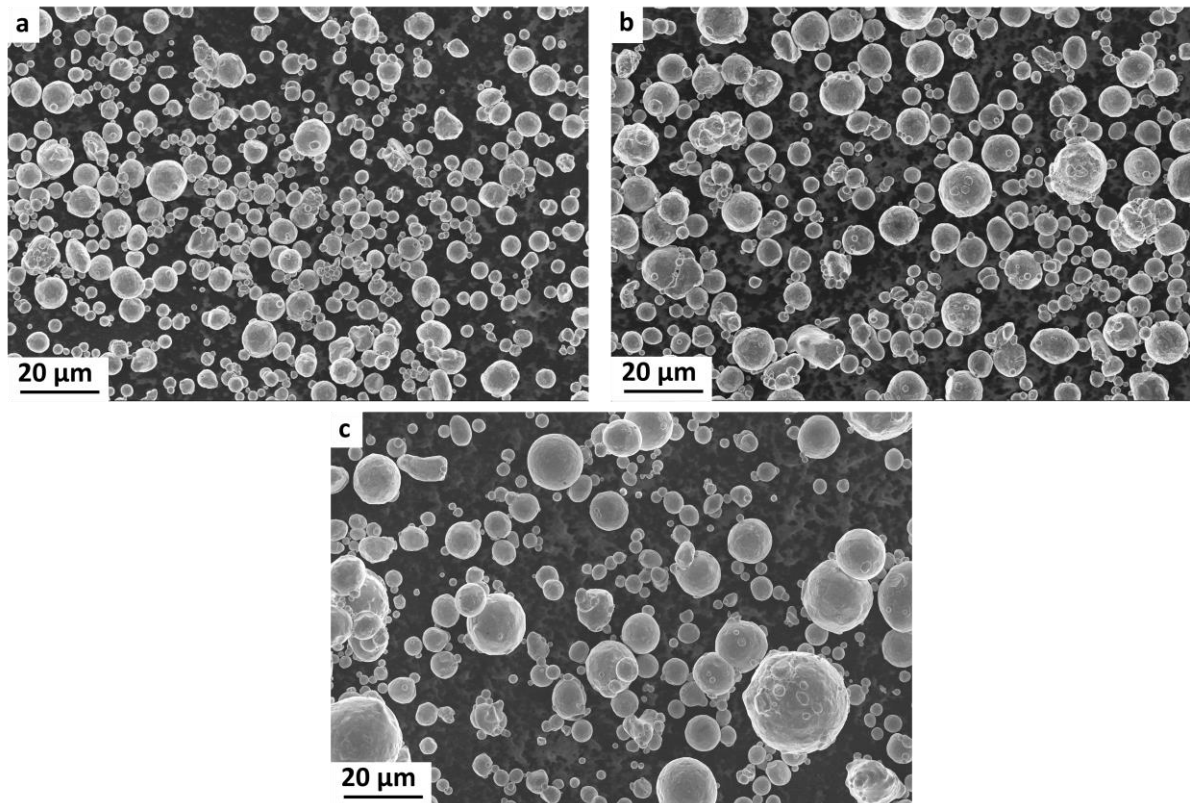
3. Étude expérimentale de la transmission lumineuse d'une formulation photopolymérisable chargée en particules de cuivre

L'objectif de cette troisième partie est de vérifier expérimentalement les observations établies à l'aide de l'approche théorique. Pour cela, trois poudres de cuivres ont été sélectionnées. Les principaux critères de sélection ont été la morphologie des particules, leur distribution granulométrique ainsi que la pureté du cuivre qui les composent. Après une présentation de leurs caractéristiques, elles seront utilisées afin de vérifier l'influence du diamètre de particule et de l'oxydation de surface sur la pénétration des UV au sein de la formulation.

3.1. Sélection des poudres de cuivre les plus adaptées à l'impression 3D

3.1.1 Morphologie et distribution granulométrique

Dans les précédents calculs, l'ensemble des particules est considéré de forme sphérique. Afin de mener au mieux cette étude expérimentale, des poudres produites par atomisation sous gaz neutre (diazote) et commercialisées par Sandvik ont sélectionnées. Cette méthode permet, comme le montrent les clichés (Figure 3-8) réalisés par microscopie électronique à balayage, d'obtenir des particules sphériques pour les trois poudres qui seront nommées respectivement poudre 1, poudre 2 et poudre 3 dans la suite de ces travaux.



*Figure 3-8 : Observations au microscope électronique à balayage des trois poudres de cuivre
a) Poudre1 - b) Poudre 2 - c) Poudre 3*

La seconde hypothèse cruciale qui permet d'accéder au calcul de la transmission est le fait que toutes les particules du milieu soient considérées comme identiques. Cependant dans le cas d'une poudre, c'est un ensemble de diamètres qui est représenté. Les distributions

granulométriques en volume (DV) et en nombre (DN) des trois poudres sont respectivement présentées sur les Figure 3-9a et b.

Concernant les granulométries en volume, les mesures obtenues sont conformes avec les données transmises par le fournisseur. Concernant les granulométries en nombre, aucune donnée de référence n'est disponible. Les particules présentent des distributions granulométriques en nombre monomodales, centrées qui sont très proches. La queue de distribution nous renseigne sur la proportion des plus grandes particules.

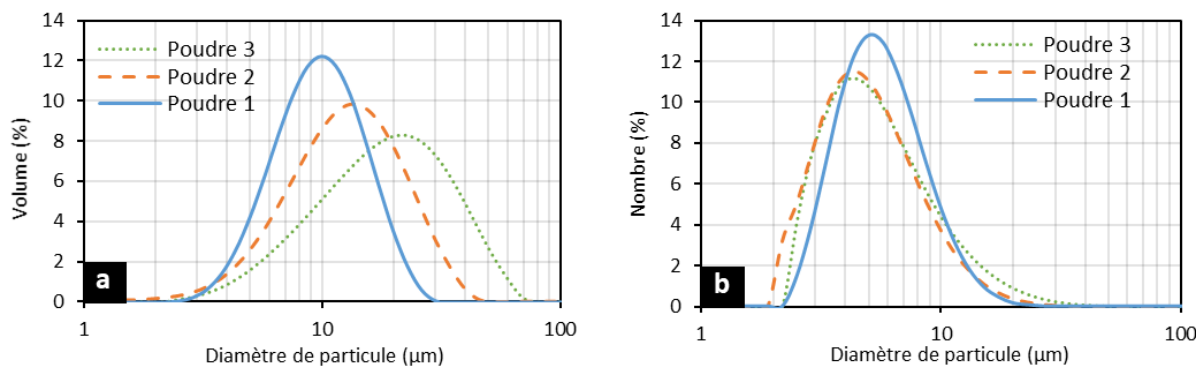


Figure 3-9 : Distribution granulométrique des trois poudres de cuivre sélectionnées
 a) Distribution granulométrique en volume - b) Distribution granulométrique en nombre

Il semblerait que la poudre 3 comporte une plus grande proportion de grandes particules en comparaison à la poudre 1 et la poudre 2. Cette différence est d'autant plus visible sur la Figure 3-9a. La proportion de ces grandes particules occupe un volume plus important, ce qui explique la séparation plus marquée dans cette représentation. Néanmoins, c'est la granulométrie en nombre qui est utilisée dans le calcul de la transmission. Dans la suite de ce chapitre, et afin de pouvoir calculer une transmission à partir de l'équation (3-16), on utilisera les valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} des distributions granulométriques qui sont reportées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Valeurs des d_{10} , d_{50} et d_{90} des distributions granulométriques en nombre et en volumes des trois poudres sélectionnées

		Distribution granulométrique (en nombre)	Distribution granulométrique (en volume)
Poudre 1	d_{10} (μm)	3,2	5,1
	d_{50} (μm)	5,1	9,1
	d_{90} (μm)	8,8	15,7
Poudre 2	d_{10} (μm)	2,6	5,5
	d_{50} (μm)	4,5	11,9
	d_{90} (μm)	9,0	22,9
Poudre 3	d_{10} (μm)	2,8	7,0
	d_{50} (μm)	4,8	17,7
	d_{90} (μm)	10,6	38,0

3.1.2 Composition chimique du matériau

La pureté et la composition du matériau sélectionné est tout aussi importante que la morphologie et la distribution granulométrique des particules car elle a un impact direct sur les propriétés de conduction thermique et électrique. Les trois poudres précédemment décrites ont donc également été choisies parce qu'elles ont été produites à partir de cuivre Cu10200 qui garantit une concentration maximale en impuretés de 0,050 %m dont 0,001 %m en oxygène. Néanmoins, bien que ces poudres soient d'origine commerciale, il est préférable de s'assurer de la faible concentration en contaminants tels que le phosphore, le titane, le cobalt, le fer ou le silicium. Comme montré précédemment dans le Chapitre 1, ces impuretés sont des contaminants critiques qui diminuent de plus de 38 % les propriétés de conduction électrique pour des teneurs inférieures ou égales à 0,05 %m [9]. La concentration de ces éléments dans les trois poudres sont reportées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Concentration en oxygène et en principaux contaminants mesurés sur les trois poudres de cuivre sélectionnées et comparaison par rapport aux valeurs transmises par le fournisseur (Sandvik)

	Concentration (%m)								
	Cu	O	Fe	As	Si	P	Co	Mn	Ti
Poudre 1	99,882	> 0,10	0,004	< 0,002	0,007	0,001	0,001	0,001	0,002
Poudre 2	99,886	> 0,10	0,005	< 0,002	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001
Poudre 3	99,887	> 0,10	0,002	< 0,002	0,004	0,002	< 0,001	< 0,001	0,001
Données fournisseur	99,980	0,008	0,001	[As] + [Si] + [P] + [Co] + [Mn] + [Ti] < 0,002					

On remarque que les concentrations des éléments qui impactent le plus les conductivités du cuivre sont faibles. Quelques fluctuations sont observées en comparaison de la composition des poudres fournies par Sandvik comme la concentration en fer et en oxygène. Le taux d'oxygène supérieur peut s'expliquer par une oxydation de surface des particules qui aurait pu avoir lieu lors du transport entre le fournisseur et le laboratoire. Les poudres ont bien été conditionnées sous atmosphère inerte dans des sacs en polypropylène au départ de l'Angleterre. Cependant ces derniers n'étaient pas thermoscellés mais uniquement fermés avec un collier de serrage. Une fois livrées au laboratoire, les poudres ont été stockées dans une armoire à atmosphère contrôlée avec un balayage de 20 ml.min⁻¹ en N₂. Cette méthode de conditionnement cumulé à un long délai d'acheminement (dû notamment à des contrôles douaniers) pourrait donc être une hypothèse plausible qui expliquerait l'augmentation du taux d'oxygène. Toujours est-il que ces concentrations en impuretés mesurées, bien que supérieures à celles annoncées par le fournisseur sont très faibles et n'affectent que très peu les conductivités thermiques et électriques des poudres après frittage. Ces dernières seront présentées dans le Chapitre 5.

3.1.3 Caractérisation de la chimie de surface des poudres

Les poudres de cuivre ont été observées au MEB avant et après traitement thermiquement sous une pression partielle en dihydrogène (600 mbar H₂) et à une température de 150 °C pendant 1 h, afin d'abaisser le taux d'oxygène. Les particules plutôt sphériques présentes initialement une surface avec un aspect mousseux (Figure 3-10a) qui après traitement, devient lisse (Figure 3-10b). De plus visuellement, la poudre passe d'une couleur ocre à une couleur rose cuivré à la sortie du four. On peut donc supposer que la surface des poudres était préalablement recouverte

d'oxydes de cuivre ce qui est en partie confirmée par l'abaissement du taux d'oxygène après traitement thermique. En effet, l'hypothèse d'une oxydation de surface des particules ne pouvait être affirmée avec uniquement les mesures d'IGA car cette technique d'analyse est destructrice et ne permet que de quantifier la teneur globale en oxygène.

A titre de remarque, le taux d'oxygène relevé après réduction n'est pas systématiquement le même entre les trois poudres de cuivre et pour une même poudre suite à différentes campagnes de réduction. De manière globale, les concentrations en oxygène mesurées varient de 0,05 %m à 0,1 %m. Cette différence peut s'expliquer par une mauvaise régulation de la température dans l'enceinte du four. En effet, l'équipement utilisé est conçu pour traiter des pièces à plus haute températures ($> 800^{\circ}\text{C}$) ce qui diminue l'efficacité de la régulation à 150°C . Afin de différencier les poudres traitées sous dihydrogène des autres, la mention « Poudre X Réduite - $[\text{O}] < 0,10\ \text{\%m}$ » sera précisée dans les légendes.

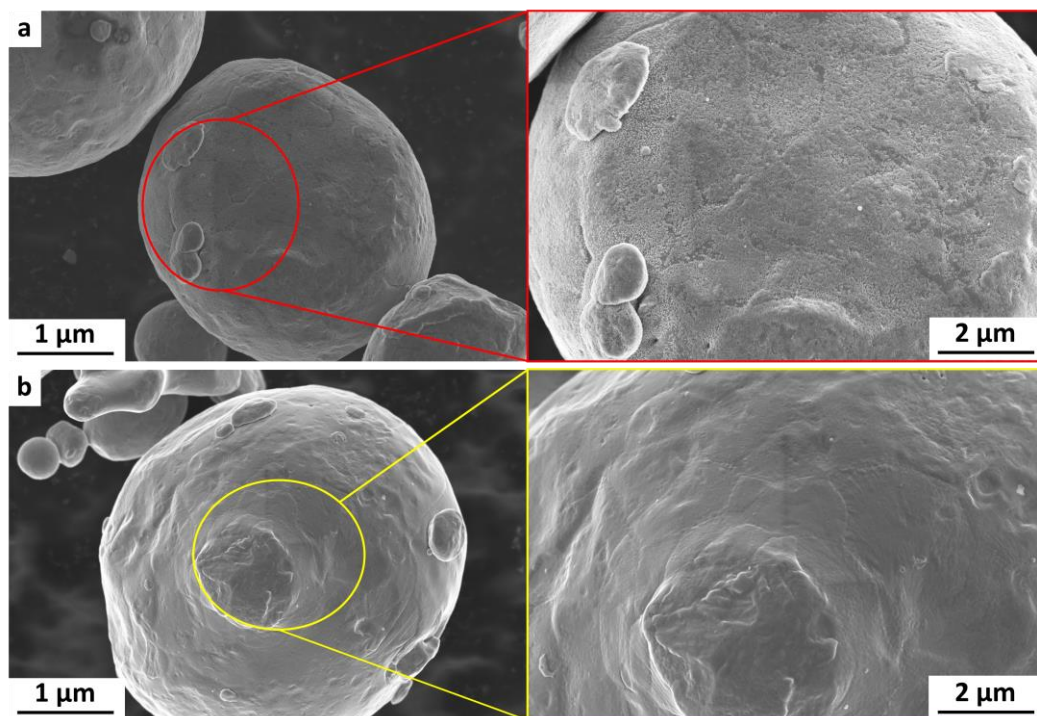


Figure 3-10 : Observations au microscope électronique à balayage MEB d'une particule (a) avant traitement de réduction - (b) après traitement sous dihydrogène à basse température

Pour aller plus loin dans la caractérisation de la surface des particules et de l'oxyde de surface, des mesures par IGA combinées à des mesures par XPS ont été réalisées. Le phénomène d'oxydation se manifeste, à l'échelle microscopique par la présence de CuO et de Cu_2O à la surface des particules, et par l'augmentation de la concentration en oxygène dans la poudre de cuivre à l'échelle macroscopique. Afin de corréler l'augmentation du taux d'oxygène dans la

poudre à l'oxydation des particules, deux lots de poudre de chaque granulométrie ont été utilisés. Un des deux lots a été traité sous dihydrogène à basse température (150 °C durant 1 h « Poudres X Réduite - [O] < 0,10 %m ») et l'autre a été laissé à l'air libre durant 2 mois (« Poudres X - [O] > 0,10 %m »).

En effectuant dans un premier temps le spectre d'émission haute résolution des électrons 2p du cuivre dans le cas de poudres réduites (Figure 3-11a) et oxydées (Figure 3-11b), une nette différence est observée dans le nombre et la forme des pics. Dans le cas des poudres réduites, seuls deux pics sont observés à 933 eV et 952 eV qui correspondent aux énergies de liaison des électrons 2p_{1/2} et 2p_{3/2}. Avec les poudres exposées à l'air, ces deux signaux sont également observés, avec une intensité moindre et légèrement décalées (d'environ 1 eV) vers de plus faibles énergies de liaisons. Cette observation, en plus des pics satellites observés dans le cas des poudres stockées sous air semble suggérer la présence de CuO à la surface des poudres d'après la littérature [122].

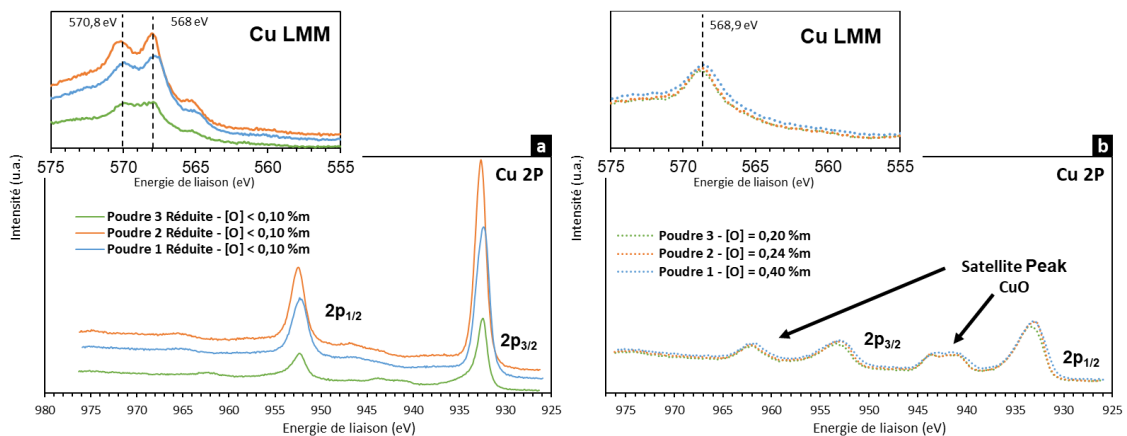


Figure 3-11 : Spectres d'émission XPS haute résolution des trois poudres de cuivre sélectionnées
a) Poudres réduites sous dihydrogène - b) Poudres exposées à l'air
Les inserts représentent les spectres d'émission Auger

Il est également possible de déterminer les spectres Auger de ces poudres qui nous renseignent également davantage sur l'environnement chimique des atomes sondés. Le changement d'allure de ces spectres (en insert à la Figure 3-11) indique également un changement de l'état d'oxydation des particules. Parmi toutes les transitions Auger LMM, nous nous intéressons plus particulièrement à la transition L₃M₄₅M₄₅ qui a lieu vers 568 eV [123] (avec une source Al K α) et qui est plus sensible au degré d'oxydation du cuivre. Le signal observé initialement avec les trois poudres traitées sous hydrogène présente deux pics à 570,8 eV et 568 eV qui se distinguent d'un massif tandis que dans le cas de poudres laissées à l'air ambiant, un seul pic est observé

à 568,9 eV. En positionnant sur un graphique, d'une part les énergies cinétiques des électrons Auger Cu L₃M₄₅M₄₅ en ordonnée et d'autre part, les énergies de liaison des électrons Cu 2p_{3/2}, on obtient alors un diagramme, dit de Wagner (Figure 3-12), permettant, à l'aide des positions conjointes de ces deux énergies, de déterminer l'environnement chimique des atomes de cuivre.

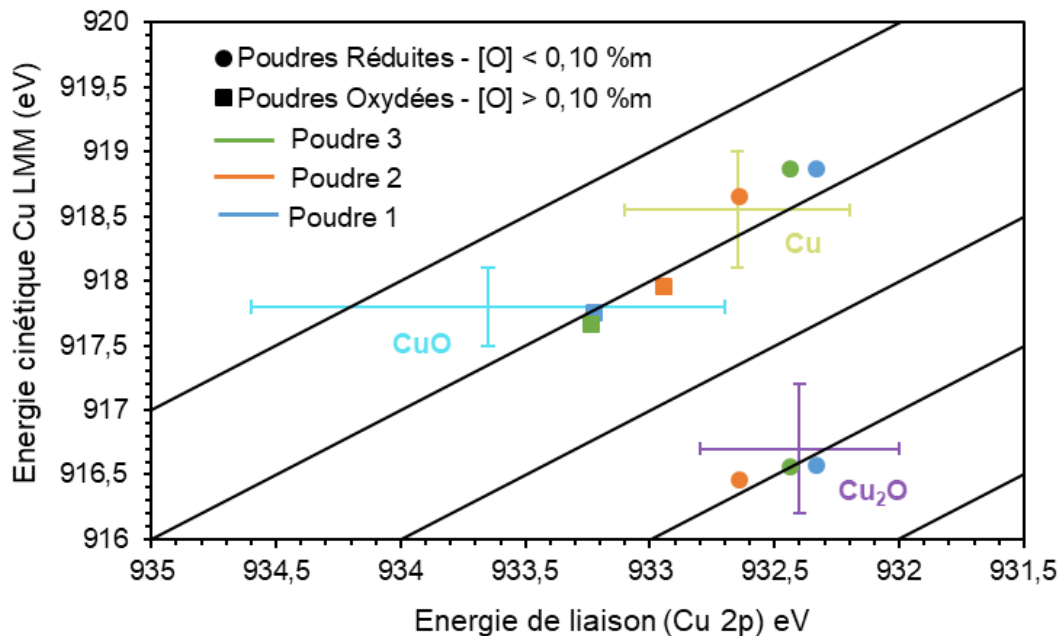


Figure 3-12 : Diagramme de Wagner des poudres oxydées (■) et réduites (●) obtenu après exposition des échantillons au faisceau incident (Rayon X – Al K α = 1,486 keV). Les croix colorées sur le graphique représentent les domaines dans lesquels Cu, CuO et Cu₂O ont été relevés dans la littérature.

En recoupant les valeurs des énergies de liaison Cu 2p et des énergies cinétiques des électrons Auger reportées dans la littérature pour le cuivre et ses oxydes [124], le CuO est principalement identifié à la surface des poudres oxydées sous air. Au contraire, pour les particules de cuivre traitées sous dihydrogène, une signature de Cu et de Cu₂O est détectée. Cela confirme que l'augmentation de la concentration en oxygène de la poudre provient bien de l'oxydation de surface des particules. Dans le cas des poudres réduites, l'absence de CuO signifie que les particules commencent seulement à être oxydées. En effet, à température et à pression ambiante, la formation préférentielle et rapide (1 jour) de Cu₂O a été reportée dans la littérature après que du cuivre ait directement été déposé sur un substrat en silicium et mis en contact avec une source d'oxygène (H₂O ou O₂) [118].

Afin d'étudier l'influence de l'oxydation des particules sur la pénétration de la lumière UV dans des formulations de cuivre chargées à 50 %vol, seule la poudre 3 a été utilisée. Cette taille de

particule a permis d'obtenir plus facilement trois lots de poudre avec des concentrations en oxygène de 0,2 %m, 0,13 %m et inférieure à 0,1 %m (poudre réduite sous H₂).

3.2. Étude de la transmission d'une suspension faiblement concentrée en particules de cuivre

A l'aide d'une cuvette en quartz de 50 µm de trajet optique et de pentaerythritol tetraacrylate (PETA), la transmission de suspensions de concentration volumique respective de 10,0 %vol, 5,0 %vol et 2,5 %vol a été mesurée pour les trois poudres de cuivre ainsi que pour la poudre 3 après réduction.

Le choix du PETA se justifie par sa viscosité supérieure à celle de la résine ce qui permet de stabiliser les particules plus facilement en suspension. C'est une résine acrylique, ce qui s'approche au mieux des monomères utilisés pour l'impression de pièces et qui présente une bonne transparence à 365 nm, longueur d'onde d'impression. Comme le montre la Figure 3-13, la transmission du composé présente une valeur constante de 100 % entre 800 nm et 320 nm avant de chuter à 0 % jusqu'à 200 nm.

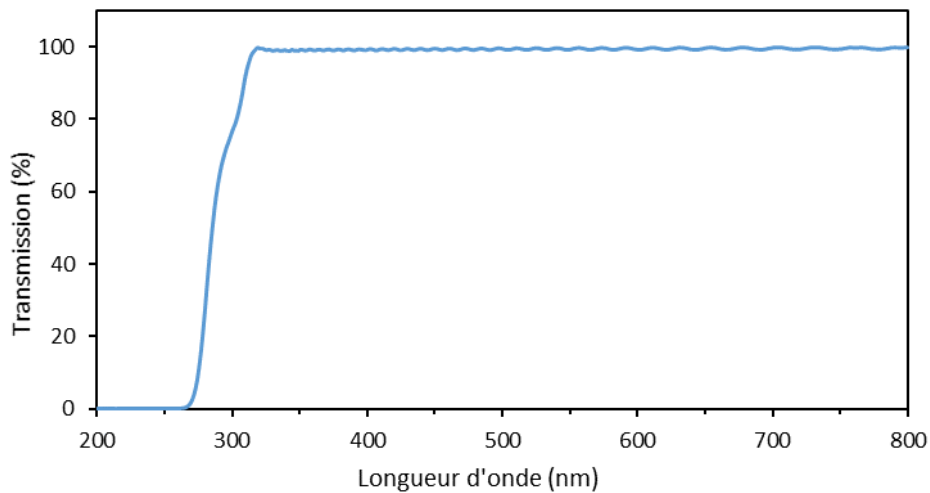


Figure 3-13 : Évolution de la transmission du PETA en fonction de la longueur d'onde dans un cuve de 50 µm de trajet optique

Les transmissions mesurées sont reportées dans le Tableau 3-4. En parallèle, en utilisant les d_{10} , d_{50} et d_{90} de chaque poudre ainsi que les surfaces spécifiques d'extinction associées et les concentrations en particules (N) calculées avec l'équation (3-15), des valeurs de transmission ont pu être calculées. L'ensemble de ces données sont reportées dans ce même tableau. On

remarque de prime abord que les transmissions mesurées se rapprochent des valeurs calculées lorsque le d_{90} des poudres est utilisé, ce qui signifierait que la proportion des plus grandes particules orienterait le comportement UV de la suspension. A concentration égale, il est également à noter que la transmission augmente lorsque le d_{90} de la poudre utilisée augmente ce qui est en accord avec les observations relevées dans l'approche théorique, tout comme les transmissions similaires entre une poudre réduite et une poudre non traitée sous dihydrogène.

Tableau 3-4 : Comparaison des transmissions mesurées à 365 nm pour des suspensions de poudre de cuivre concentrées à 2,5 %vol; 5,0 %vol et 10,0 %vol dans le PETA en utilisant une cuve de trajet optique de 50 µm. Comparaison avec les valeurs de transmission calculées par l'équation (3-16) en utilisant le d_{10} , d_{50} et d_{90} des poudres et les surfaces spécifiques d'extinction respectives calculées avec MiePlot

		DN (µm)	C_{ext} (m ⁻²)	T Calculée (%)	T Mesurée (%)	T Calculée (%)	T Mesurée (%)e	T Calculée (%)	T Mesurée (%)
		Taux de charge		2,5 vol, %		5,0 vol, %		10,0 vol, %	
Poudre 1	d_{10}	3,2	$1,75 \times 10^{-11}$	27,5	$59,2 \pm 0,5$	7,6	$33,1 \pm 0,5$	0,6	$10,4 \pm 0,5$
	d_{50}	5,1	$4,39 \times 10^{-11}$	45,6		20,8		4,3	
	d_{90}	8,8	$1,27 \times 10^{-10}$	63,9		40,8		16,9	
Poudre 2	d_{10}	2,6	$1,18 \times 10^{-11}$	20,1	$62,9 \pm 0,5$	4,0	$40,9 \pm 0,5$	0,2	$16,4 \pm 0,5$
	d_{50}	4,5	$3,44 \times 10^{-11}$	40,9		16,7		2,8	
	d_{90}	9,0	$1,33 \times 10^{-10}$	64,7		42,1		17,5	
Poudre 3	d_{10}	2,8	$1,37 \times 10^{-11}$	22,9	$70,3 \pm 0,5$	5,3	$49,4 \pm 0,5$	0,3	$24,6 \pm 0,5$
	d_{50}	4,8	$3,85 \times 10^{-11}$	43,1		18,5		3,4	
	d_{90}	10,6	$1,83 \times 10^{-10}$	69,1		48,0		22,8	
Poudre 3 Réduite [O] < 0,10 %m	d_{10}	2,0	$7,73 \times 10^{-12}$	10,3	$69,7 \pm 0,5$	-			
	d_{50}	4,5	$3,48 \times 10^{-11}$	40,4					
	d_{90}	11,8	$2,81 \times 10^{-10}$	71,8					

Enfin, à mesure que le taux de charge augmente, on observe également une diminution de la transmission qui semble même pouvoir atteindre des valeurs très proches de 0 % dans le cas de particules de 3 μm de diamètre à 10 %vol. Pour les 3 poudres sélectionnées, d'après la Figure 3-14 qui représente l'évolution de la transmission mesurée au spectrophotomètre en fonction du taux de charge volumique en cuivre, la transmission obtenue semble également tendre vers des valeurs de 0 %. En extrapolant les courbes, on peut même estimer qu'à des taux de charge de 30 %vol. il n'y a plus de transmission. Par conséquent, en considérant la transmission comme seul mécanisme de propagation lumineuse, il est évident que les UV ne pénètrent pas plus profondément que 50 μm dans le cas d'une formulation photoréductible chargée à 50 %vol. Dans ces conditions, l'approche de la pénétration UV au sein de la formulation est plus complexe car les interactions inter-particules doivent être prises en compte.

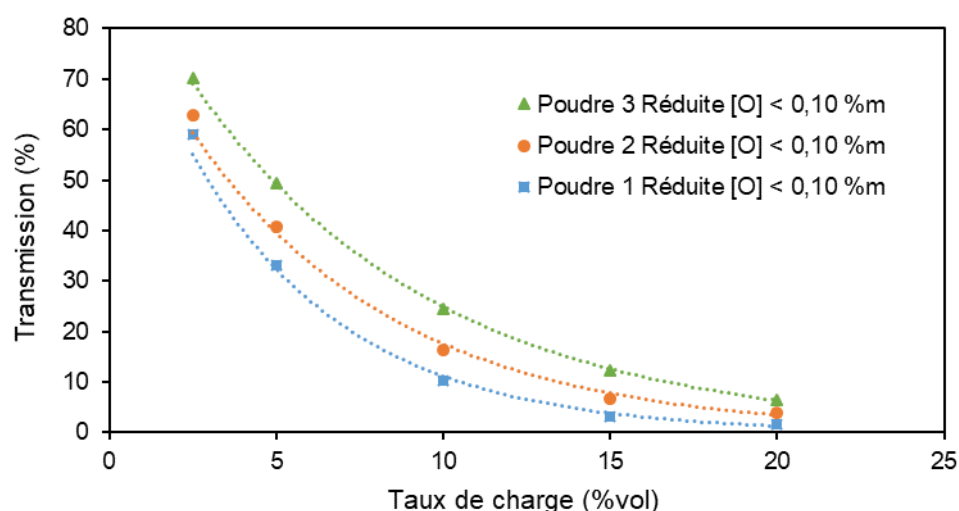


Figure 3-14 : Évolution de la transmission UV (365 nm) de suspensions composées de PETA et de poudres de cuivre pour un trajet optique de 50 μm

Dans la littérature, de nombreux travaux se sont spécifiquement penchés sur l'effet de la diffusion de la lumière par des particules céramiques dans une formulation photoréductible hautement chargée (30 %vol à 60 % vol) par l'analyse théorique ou numérique [88,125–129]. Griffith et Halloran décrivent spécifiquement que le rayonnement UV est principalement diffusé par les particules céramiques et partiellement absorbé par la résine photosensible [130]. Les radiations non absorbées continuent alors leur trajectoire dans la formulation jusqu'à ce que le rayonnement soit totalement absorbé à une certaine profondeur. D'après cette étude et comme décrit dans l'introduction, c'est principalement le rapport d'indice de réfraction et la taille de particules qui influencent la pénétration en profondeur du rayon incident. Cette

tendance a également été observée en simulant la propagation des UV par la méthode dite de Monte Carlo ray-tracing. Cette méthode implémente la diffusion de la lumière dans le cas d'un seul photon puis d'un grand nombre de photons parcourant un milieu fortement concentré [128]. Dans le cas de formulations photopolymérisables hautement chargées en particules métalliques, on pourrait imaginer un mécanisme de propagation lumineuse similaire, c'est-à-dire par diffusion. Néanmoins, contrairement à certaines céramiques qui n'absorbent pas les UV, à cause de leur indice de réfraction (k_1) très faible, dans le cas du cuivre, une compétition entre diffusion et absorption a lieu. Dans le cas d'une absorption lumineuse par des particules, le photon n'est ni absorbé par la résine photosensible, ni diffusé plus en profondeur ce qui peut avoir pour conséquence de réduire les épaisseurs polymérisées. Ce phénomène serait d'autant plus marqué pour des particules présentant une couche d'oxyde en surface puisque ces composés semblent absorber plus facilement le rayonnement UV incident d'après la Figure 3-7. La suite de cette étude sera donc consacrée à l'influence du diamètre et à la présence d'oxydes à la surface des particules sur la pénétration UV dans une formulation photoréticulable adaptée pour l'impression de pièces.

3.3. Étude de la transmission d'une formulation photopolymérisable fortement chargée en particules de cuivre

3.3.1 Influence du diamètre des particules sur la pénétration des rayons UV

Des formulations ont été préparées à partir des poudres 1, 2 et 3 préalablement réduites et avec un taux de charge de 50 %vol. Dès l'application de quelques secondes d'irradiation UV (365 nm - 85 mW.cm⁻¹), des monocouches sont imprimées. Leurs épaisseurs varient entre 26 et 66 µm pour des temps d'insolation UV allant jusqu'à 10 secondes (Figure 3-15). Pour rappel, les expériences de la partie 3.2, réalisées dans une cuve de 50 µm montraient que pour des taux de charges supérieurs à 30 %vol en cuivre, la transmission étant nulle. Aussi, l'hypothèse d'une propagation de la lumière UV basée uniquement sur la transmission dans un milieu concentré en charges métalliques est trop limitative et d'autres phénomènes entrent en jeu.

La poudre 3, qui présente des particules plus volumineuses en comparaison à la poudre 1 (Figure 3-9a) conduit à des épaisseurs élevées, entre 50 et 68 µm pour un temps

d'exposition compris entre 1 seconde et 10 secondes. Les épaisseurs obtenues avec la poudre 1 sont, quant à elles, de l'ordre de 25 μm à 32 μm . A taux de charge égal, le nombre de particules de cuivre dans la poudre 1 est plus élevé que dans la poudre 3, ce qui conduit à une distance inter-particule plus petite pour la poudre 1. Ainsi, les photons ont plus de risque d'être absorbés par les particules dans le cas de la poudre 1 que pour la poudre 3. Ainsi, pour un nombre d'interactions identique, les photons parcourent une distance plus grande avec l'utilisation de la poudre 3 qu'avec l'utilisation de la poudre 1. Aussi, il apparaît vraisemblable qu'une propagation par diffusion de la lumière permette d'obtenir des couches imprimées et que ce phénomène de propagation soit prépondérant comme pour les céramiques.

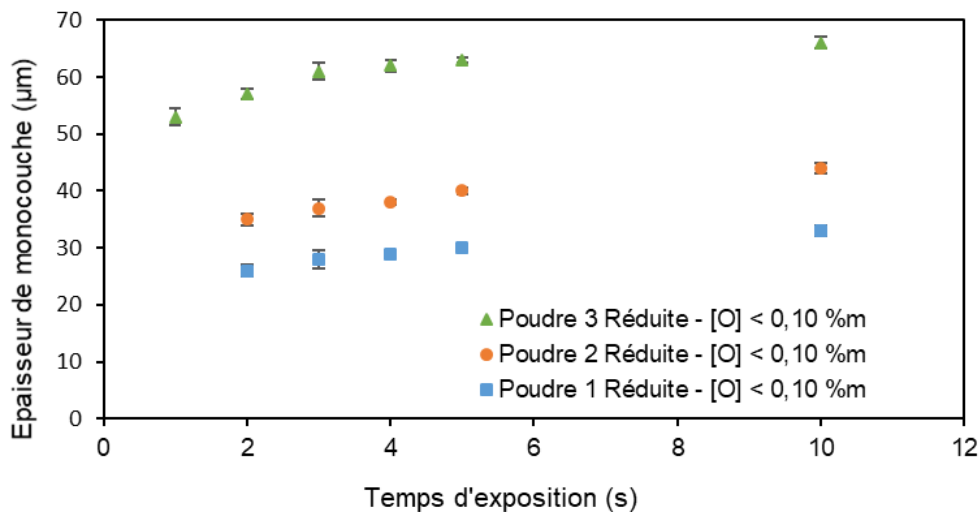
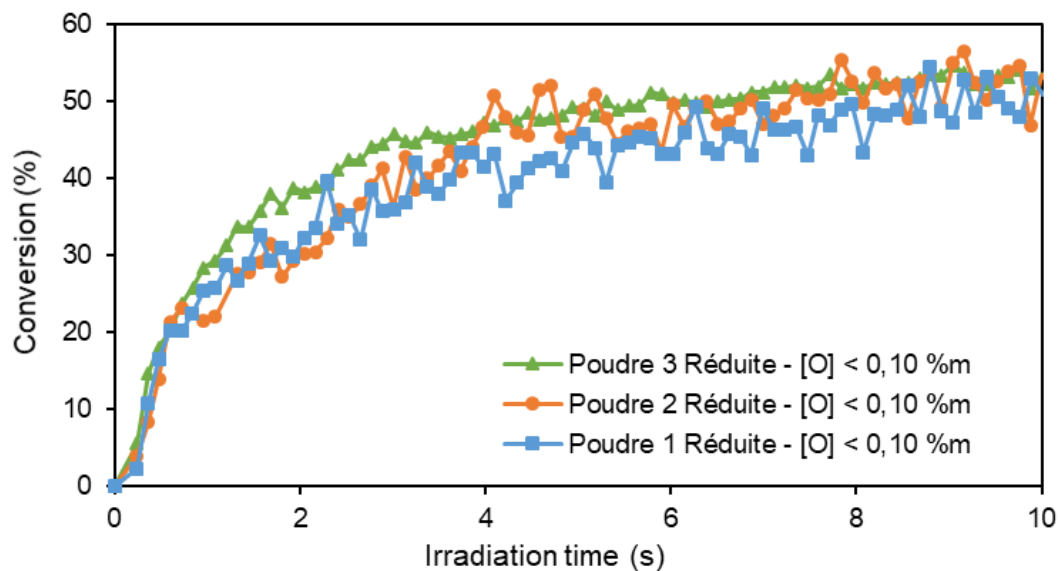


Figure 3-15 : Évolution de l'épaisseur de monocouche obtenue en fonction du temps d'exposition à un rayonnement UV incident (LED - 85 mW.cm^{-2} - 365 nm) pour des formulations chargées à 50 %vol avec les trois poudres de cuivre préalablement traitées sous dihydrogène

Pour compléter cette étude sur l'impact des tailles de particules sur la photoréticulation, des cinétiques de photopolymérisation des formulations ont été enregistrées par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier résolue dans le temps afin d'évaluer l'évolution de la conversion en fonction de la durée de l'irradiation. Une plus grande conversion permettra une meilleure tenue mécanique des couches lors du processus de fabrication. Ces formulations sont chargées en particules de cuivre à hauteur de 40 %vol soit un taux légèrement inférieur à celui des formulations imprimées afin d'optimiser le rapport signal sur bruit mesuré par le spectrophotomètre. Les cinétiques des trois formulations sont présentées à la Figure 3-16. Les courbes ont un profil similaire avec une conversion de 40 % après 3 secondes d'insolation. Au-delà, la conversion augmente légèrement pour atteindre 50 % après 10 secondes pour une

monocouche de 20 μm d'épaisseur. Concernant la similitude des trois courbes, elle peut s'expliquer par l'épaisseur de l'échantillon qui est inférieure à la plus petite épaisseur de monocouche obtenue (Figure 3-15). De ce fait, le même nombre de photons parcourt l'ensemble de l'échantillon et cela quelle que soit la poudre utilisée. La composition de la résine étant la même dans le cas des trois échantillons, les profils cinétiques sont donc similaires.



*Figure 3-16 : Cinétiques de photopolymérisation sous exposition UV (LED - 85 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ - 365 nm) de formulations chargées à 40 %vol avec les poudres 1, 2 et 3 préalablement réduites
Épaisseur d'échantillon : 20 μm*

3.3.2 Influence de l'oxydation de surface des particules sur la pénétration des rayons UV

Dans cette étude, seule la poudre 3 a été utilisée car il a été possible d'obtenir des lots avec des taux d'oxygène variables. La poudre 3 a été réduite puis laissée à l'air jusqu'à obtenir des taux d'oxygène de < 0,10 %m, 0,13 %m et 0,20 %m. Des formulations ont été préparées à partir de ces poudres à hauteur de 50 %vol et des monocouches imprimées suite à une exposition aux UV à 365 nm de 1 seconde à 10 secondes. Les épaisseurs de monocouches formées à partir des poudres oxydées à 0,13 %m et 0,20 %m varient entre 40 μm et 46 μm (Figure 3-17). Dans le cas d'une poudre réduite, l'épaisseur atteint 57 μm . En fonction de la résolution de l'imprimante utilisée, cette variation significative de l'épaisseur polymérisée pourrait affecter la construction d'objets multicouches. Le nombre de particules reste dans ce cas similaire pour les 3 encres. Toutefois le trajet des photons semble être limité lorsque les particules de cuivre sont recouvertes d'oxydes. Ces derniers ont tendance à absorber le rayonnement plutôt qu'à le

diffuser. Ainsi, l'absorption des UV par des particules oxydées, qui avait été mise en évidence par simulation dans un milieu dilué, est confirmée dans le cas d'un milieu fortement concentré en particules par cette mesure. Il est donc recommandé de contrôler l'oxydation des poudres pour optimiser la profondeur de pénétration de la lumière.

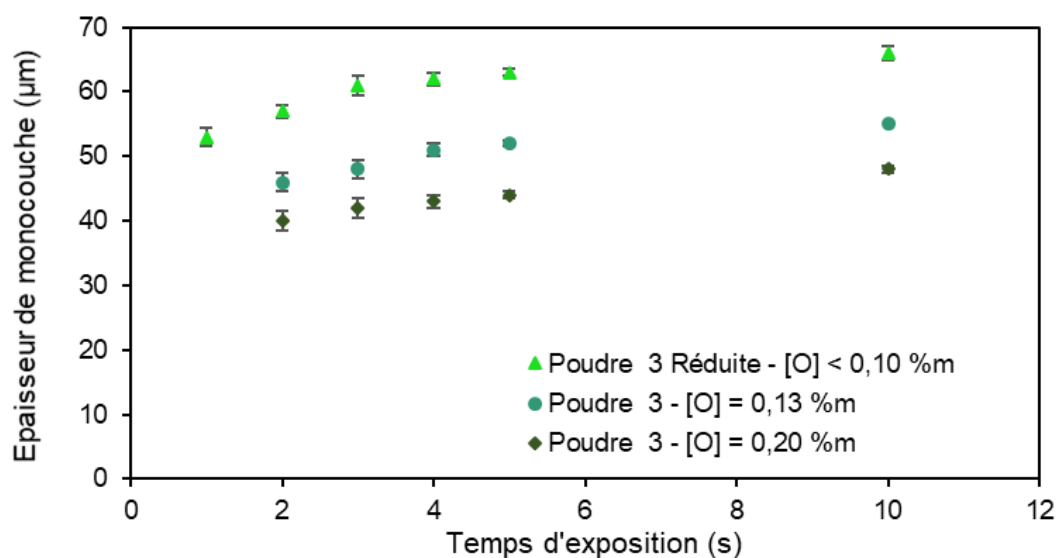
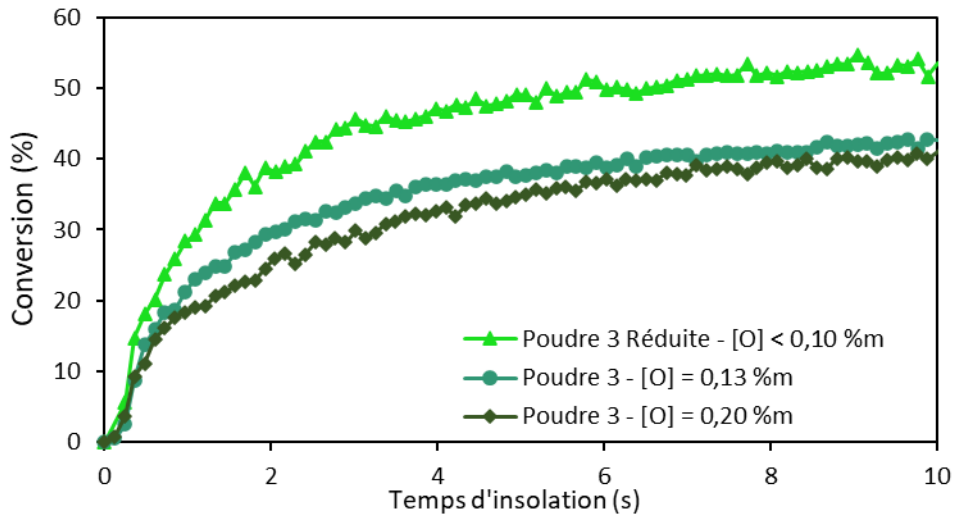


Figure 3-17 : Évolution de l'épaisseur de monocouche obtenue en fonction du temps d'exposition à un rayonnement UV incident (LED - 85 mW.cm⁻² - 365 nm) pour des formulations chargées à 50 %vol en poudre 3. Comparaison entre l'utilisation de poudres réduites sous dihydrogène ou oxydées sous air

Au-delà d'une différence d'épaisseur, les monocouches formées avec les poudres oxydées sont molles et plus fragiles. Une conversion en monomère plus faible, induite par l'absorption du rayonnement lumineux par les particules oxydées pourrait en être la cause. Les cinétiques de photopolymérisation correspondantes (Figure 3-18) le démontrent. En effet, après 2 secondes d'insolation, les conversions des monomères atteignent 25 % à 28 % pour une formulation contenant de la poudre oxydée et 40 % avec de la poudre réduite. L'allure des trois courbes de cinétique reste quant à elles de même forme tout au long du temps d'exposition. La Figure 3-18 met également en évidence une concentration seuil en oxygène pour laquelle la cinétique de photopolymérisation pourrait ne plus être affectée. A ce stade, les nouveaux oxydes formés n'influenceraient plus les conversions, puisque les particules de cuivre seraient déjà totalement masquées par une coquille d'oxyde de cuivre absorbant les UV.



*Figure 3-18 : Cinétiques de photopolymérisation sous exposition UV (LED - 85 mW.cm⁻² - 365 nm) de formulations chargées à 40 %vol en poudre 3. Comparaison entre l'utilisation de poudres réduites et oxydées sous air
Épaisseurs d'échantillon : 20 µm*

4. Conclusion

Dans ce chapitre portant sur l'interaction lumière-particule, l'impact du cuivre sur la pénétration du rayonnement actinique a été évalué dans le cas de particules en suspension dans une résine en utilisant dans un premier temps une approche théorique impliquant la modélisation de la transmission au moyen de la théorie de Mie et de la loi de Beer-Lambert. Ce modèle a permis d'identifier le diamètre de particule et l'état d'oxydation des poudres comme facteurs pouvant limiter la propagation de la lumière au sein d'une suspension chargée jusqu'à 10 %vol en particules. Au-delà de cette concentration limite, les hypothèses admises par le modèle ne sont plus valides.

A la suite de cette étude, trois poudres de cuivre de granulométries différentes présentant de faibles concentrations en éléments chimiques néfastes aux propriétés de conduction thermique et électrique ont pu être sélectionnées. Ces particules ont ensuite été mises en solution afin de confronter des valeurs de transmission calculées par le modèle à des mesures expérimentales pour des taux de charge de 2,5 %vol à 10,0 %vol. Il s'avère qu'en considérant les particules les plus grandes de la distribution granulométrique, les valeurs de transmission calculées se rapprochent des transmissions mesurées par spectrophotométrie.

Néanmoins, l'obtention de pièces en cuivre denses nécessite un taux de charge au moins supérieur à 45 %vol. Dans ces conditions, aucune étude sur la propagation des UV dans un milieu hautement concentré en particules métalliques n'est reportée, mais des travaux similaires

sur des particules céramiques sont disponibles. En s'appuyant sur ces derniers, il a finalement été possible de montrer que la propagation de la lumière au sein d'une formulation chargée en particules de cuivre se fait par diffusion et que pour favoriser la pénétration du rayonnement incident, la sélection d'une poudre de cuivre présentant des particules avec un taux $< 0,1$ %m d'oxygène et de diamètre élevé doit être favorisée.

Ainsi, parmi les trois poudres sélectionnées dans le cadre de cette étude, seules les poudres 2 et 3 seront retenues dans la suite de cette thèse qui consistera à développer une formulation photoréticulable compatible avec l'imprimante du laboratoire. En effet, les épaisseurs plus faibles de monocouches obtenues avec la poudre 1 (Figure 3-15) ne semblent pas compatibles avec l'épaisseur minimale de couche que la machine peut étaler. Cette incompatibilité pourrait être à l'origine de délamination de l'objet en construction ou d'une polymérisation insuffisante qui conduirait à un phénomène d'arrachement du polymère formé du fait de ses trop faibles propriétés mécaniques.

Chapitre 4. Développement de formulations photoréticulables compatibles avec l'impression de pièces par DLP

Le mise en forme par DLP consiste en un empilement de couches successives d'une formulation, dans notre cas, composée d'une résine photoréticulable et d'une poudre métallique, en utilisant une source lumineuse comme outil d'écriture. Sous l'action de rayonnement actinique, dans notre cas, une source UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$), un polymère permettant le maintien de particules dans l'espace insolé est formé suite à la libération d'espèces réactives par le photoamorceur (PA). L'imprimante disponible au laboratoire, est une Promaker V6000 commercialisée par Prodways, et ne comporte pas de cuve dans laquelle est immergée la platine de construction comme dans la plupart des cas. En effet, à cause du fort taux de charge en particules de cuivre, la formulation ressemble plus à une pâte qu'à une solution liquide dans laquelle pourrait baigner la plateforme. De ce fait, l'équipement utilisé a été conçu de manière à pouvoir approvisionner un plateau d'impression en formulation par le biais d'un piston et d'un système de râcle (Figure 4-1). En faisant remonter le piston et en déplaçant la râcle vers la zone d'impression, une couche de formulation, dont l'épaisseur est contrôlée par la descente du plateau, est étalée.

A cause de sa haute densité ($8,96 \text{ g.cm}^{-3}$), le cuivre a tendance à sédimenter rapidement dans la formulation si cette dernière n'est pas stabilisée. Cela peut conduire à un gradient de matière, voire à une sédimentation complète de la charge dans la cartouche de stockage.

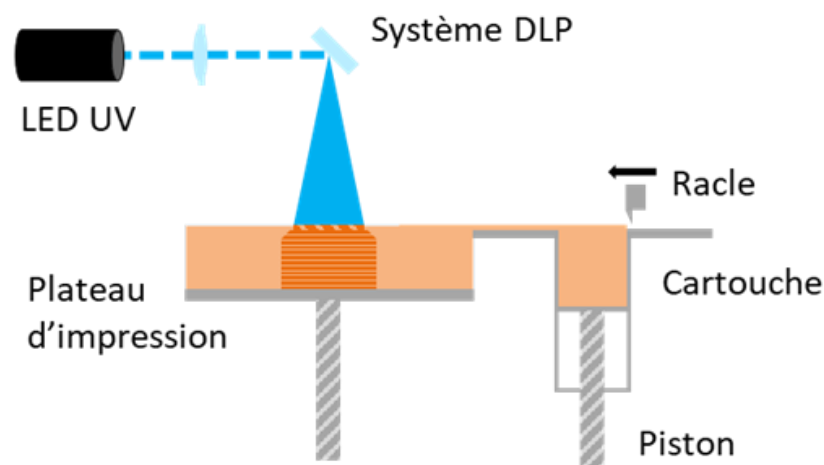


Figure 4-1 : Schéma de fonctionnement de l'imprimante V6000 Promaker de Prodways

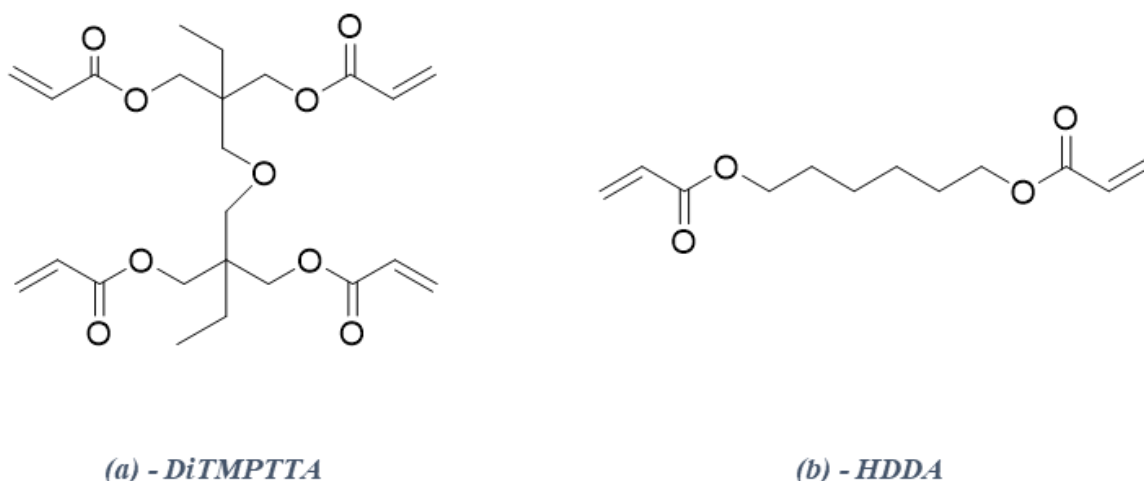
Afin de limiter cet effet au maximum, l'utilisation d'additifs dits de « stabilisation » est nécessaire dans la formulation. Néanmoins, l'ajout d'un additif dans la formulation même à faible concentration n'est pas sans conséquence pour l'amorçage d'une photopolymérisation puisque ce nouveau composé pourrait, tout comme les particules de cuivre, absorber également le rayonnement UV incident. Ainsi, ce chapitre portera sur la sélection d'un photoamorceur et d'un agent rhéologique (AR) compatibles avec la mise en forme de pièces par DLP. Pour cela, une première étude portera sur l'évaluation de l'absorption UV respective de ces composés. La compatibilité de l'agent rhéologique sera ensuite observée en évaluant l'impact de sa concentration dans la résine sur les cinétiques de photopolymérisation. En parallèle, l'efficacité de l'AR sur la stabilisation des particules de cuivre dans la formulation sera vérifiée par une étude de sédimentation et des mesures rhéologiques. Les formulations retenues seront ensuite préparées en grande quantité pour l'impression de premiers objets.

1. Sélection des constituants de la résine

Dans le cas d'une polymérisation photoinduite, la nature de la polymérisation peut être de type cationique ou radicalaire, en référence à la nature du centre actif. Ces deux systèmes se caractérisent par des vitesses de polymérisation et des propriétés finales différentes. Dans ce contexte d'impression de pièces, c'est la voie radicalaire avec des monomères comprenant des fonctions acrylates qui sera mise en œuvre du fait de la rapidité de la réaction (quelques secondes) supérieure à celle des systèmes cationiques. Cette différence s'explique notamment par d'importantes constantes de vitesse de propagation entre l'espèce réactive et le monomère [131] pour la voie radicalaire. Il existe néanmoins un frein à la polymérisation radicalaire qui réside dans la présence de dioxygène (O_2) dissous dans la résine et présent dans le milieu ambiant. Ce gaz est en effet à l'origine de la désactivation des espèces réactives par la formation de radicaux peroxydes (ROO^*) très peu efficaces. Afin de réduire cette inhibition, il est possible d'augmenter la viscosité du milieu afin de limiter la concentration en gaz dissous ou encore de sélectionner des monomères ou des additifs présentant des fonctions qui réagissent avec ces radicaux peroxydes, comme des amines ou des thiols [131,132]. Ces dernières peuvent régénérer des espèces capables de réagir à nouveau avec les monomères.

1.1. Monomères-oligomères

Le choix des monomères dans cette étude s'est appuyé sur des travaux précédents réalisés dans le laboratoire. L'association de di(triméthylolpropane) tetraacrylate (DiTMPTTA, Figure 4-2a), de 1,6 hexanedioldiacrylate (HDDA, Figure 4-2b) et de CN509, un polyéther acrylique trifonctionnel contenant des groupements amines, forme le mélange acrylique qui constitue la base la résine photosensible.



*Figure 4-2 : Structure chimique des monomères sélectionnés
a) Di(triméthylolpropane) tetraacrylate (DiTMPTTA) - b) 1,6 hexanedioldiacrylate (HDDA)*

Ces trois monomères, commercialisés entre autres par Sartomer, présentent au moins deux fonctions réactives, ce qui permet de créer un réseau 3D lors de la polymérisation en chaîne : on parle de réticulation. Une fois formé, ce réseau polymère permettra de piéger les particules métalliques. Contrairement aux polymères linéaires, les polymères réticulés sont infusibles et insolubles ce qui permet d'éliminer le monomère résiduel d'une pièce imprimée avec du solvant sans risquer de dissoudre le réseau et de détériorer la pièce imprimée. La sélection des réactifs de départ et leur ajout dans les proportions mentionnées dans le Tableau 4-1 permettent d'ajuster les propriétés mécaniques du réseau polymère qui sera finalement formé.

Le DiTMPTTA et le HDDA sont les monomères qui présentent des températures de transition vitreuse supérieures (T_g en °C) permettant la rigidification du réseau polymère. Cette dernière est d'autant plus grande que la masse molaire des monomères est faible et que la fonctionnalité est grande. Ainsi, l'utilisation majoritaire du DiTMPTTA permet d'augmenter la densité de réticulation et de réduire la longueur de chaîne entre les nœuds de réticulation de par sa fonctionnalité. Cela aura donc pour conséquence de limiter la mobilité des chaînes et d'obtenir

des propriétés mécaniques suffisantes [133]. A l'inverse le CN509 présente une masse moléculaire plus grande, une fonctionnalité plus faible par rapport à la DiTMPTTA et une T_g inférieure à la température ambiante ce qui permet d'apporter de la flexibilité au réseau polymère afin de limiter la fragilité des couches imprimées. L'ajout de ce monomère permet également de réduire la sensibilité à l'oxygène de la polymérisation par l'introduction de fonctions amines. Enfin, l'ajout du HDDA comme diluant réactif permet de diminuer la viscosité du mélange final (6 mPa.s contre respectivement 600 mPa.s et 1600 mPa.s pour le DiTMPTTA et le CN509) tout en contribuant à la construction du réseau polymère.

Tableau 4-1 : Propriétés physico-chimiques des monomères et proportion dans laquelle ils sont introduits dans le mélange acrylique

Monomère	Concentration massique (%m)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Nombre de fonction réactives	T _g (°C)	Viscosité (mPa.s)
DiTMPTTA	56,52	467	4	98	600
CN509	21,74	790	3	-16	1600
HDDA	21,74	226	2	45	6

L'absorption de ces 3 monomères a été évaluée afin de s'assurer que le milieu soit bien transparent à la longueur d'onde de travail de 365 nm. Les monomères n'absorbent généralement pas de 400 nm à 800 nm. Leur absorption entre 200 nm et 300 nm résulte de la structure de leur squelette, de la présence de groupements aromatiques ou de conjugaison. Le spectre d'absorption des trois monomères est présenté à la Figure 4-3.

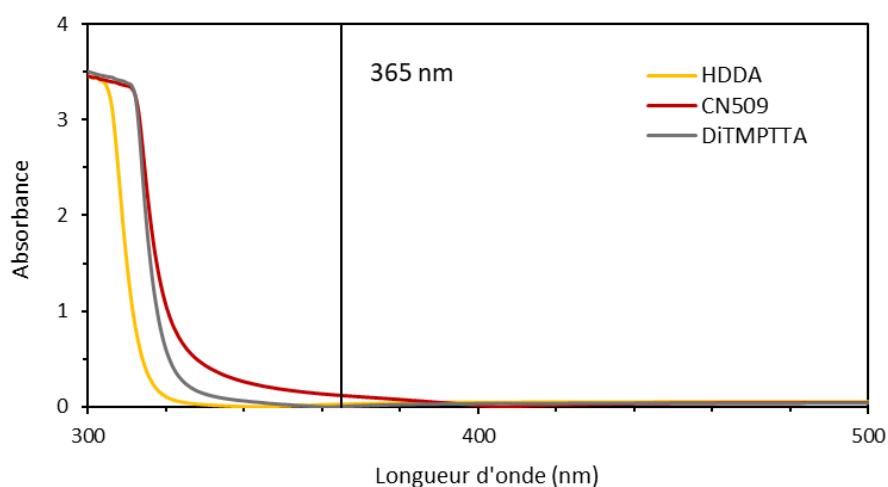


Figure 4-3 : Spectres d'absorption UV-Visible des trois monomères acryliques sans solvants (HDDA, CN509, DiTMPTTA) réalisés dans une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique

Entre 390 et 500 nm, l'absorption est nulle pour les trois molécules. A partir de 390 nm, l'absorbance du CN509 augmente de manière linéaire jusqu'à 340 nm avant d'atteindre une absorbance maximale mesurée de 3,5 à 320 nm. Concernant le HDDA et le DiTMPTTA, leur absorbance passe brutalement de 0 à 3,5 entre 310 nm et 320 nm ce qui vérifie le comportement théoriquement attendu pour ces trois composés. L'absorption (A) est directement reliée aux fonctions (notamment acrylates) et à la structure des monomères. Elle est directement reliée à leur concentration (C en mol.L⁻¹) par l'équation de Beer-Lambert (équation (4-1)) où l est la distance traversée par le faisceau lumineux (en cm) et ε, le coefficient d'extinction molaire (en mol.L⁻¹.cm⁻¹) qui qualifie l'énergie lumineuse absorbée par une mole de l'espèce chimique. On remarque donc que les monomères sélectionnés seront compatibles avec un photoamorceur à la longueur d'onde de 365 nm.

$$A = \epsilon.l.C \quad (4-1)$$

1.2. Photoamorceur et agent rhéologique

1.2.1 Photoamorceur

a) Approche théorique

Afin d'obtenir une polymérisation photoinduite, un ou plusieurs photoamorceurs (PA) radicalaires doivent être ajoutés au mélange acrylique précédent. L'absorption d'un photon par le PA est à l'origine du passage de l'état fondamental de la molécule de PA (S₀) vers un état excité de la molécule (S^{*}). Une fois la molécule excitée, plusieurs processus de désexcitation peuvent alors avoir lieu. Ces différents mécanismes sont décrits par le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 4-4). Des processus photochimiques sont à l'origine de la formation d'espèces réactives pouvant amorcer la réaction. Ces derniers interviennent généralement à partir de l'état excité triplet [134].

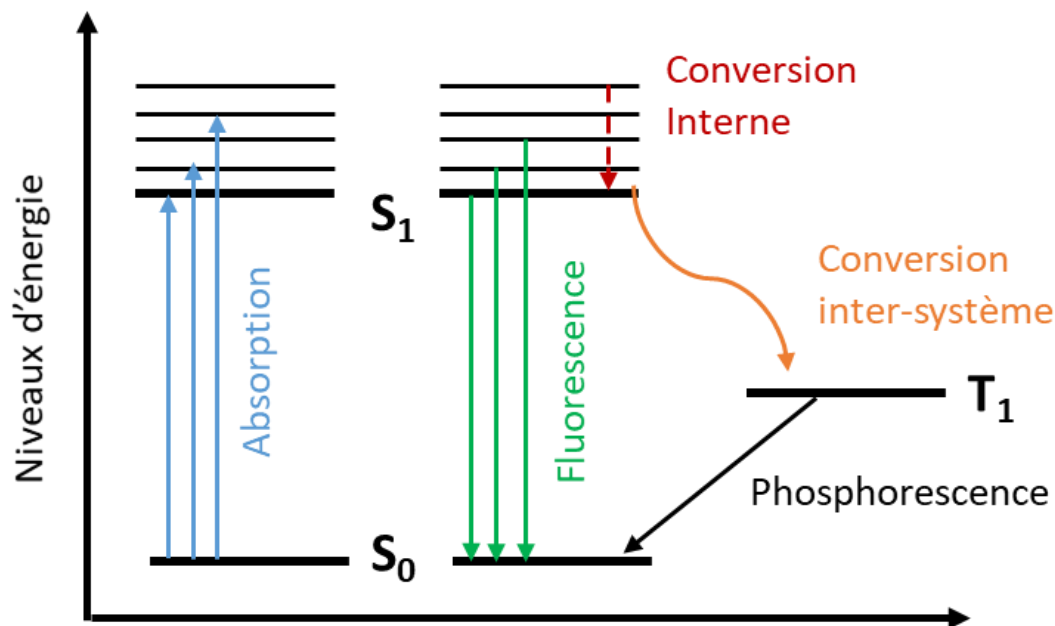


Figure 4-4 : Diagramme de Perrin-Jablonski

Ainsi, la désactivation de ces états par des phénomènes photophysiques, comme la conversion interne (échauffement du milieu), la fluorescence ou la phosphorescence, passage respectif de l'état S₁ et à S₀ et T₁ à S₀ par émission spontanée d'un photon, sont des phénomènes secondaires qui impactent l'efficacité de la production d'espèces réactives durant l'amorçage. Ces phénomènes seront des critères parmi d'autres qu'il sera pertinent de prendre en compte pour la sélection d'un PA efficace, puisque c'est à partir de l'état triplet que sont créés les radicaux amorçant la polymérisation.

On peut classer les photoamorceurs radicalaires en deux catégories selon leur mécanisme de production d'espèces réactives [135] :

- Les PA de type I

Ces molécules comportent des groupements benzoyles [135]. Après excitation par absorption lumineuse, la molécule de PA se décompose en radicaux par une scission homolytique. Dans la plupart des cas, la scission se produit sur le carbone voisin de la fonction carbonyle pour former un radical alkyle (R•) et benzoyle (Bz•). On parle alors de clivage α : (Figure 4-5). Lorsque le carbone voisin du carbonyle est lié à un hétéroatome X (X = Cl, S, N...) c'est la liaison C-X qui se décompose. On parle alors, dans ce cas, de clivage β (Figure 4-5).

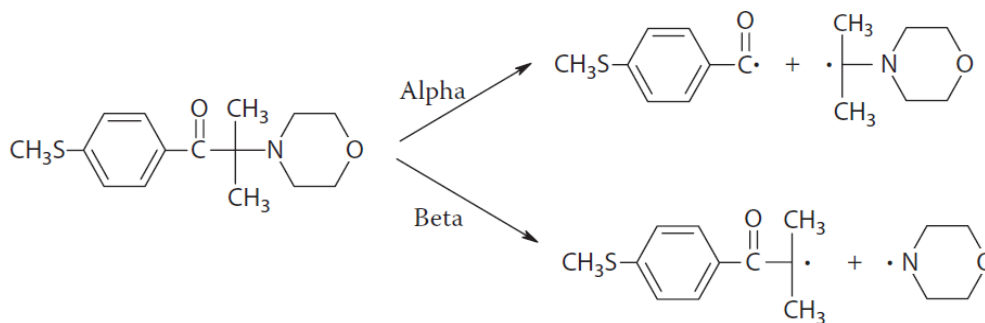


Figure 4-5 : Exemple de scission alpha ou bêta dans le cas de la 2-Méthyl-4'-(méthylthio)-2-morpholinopropiophénone, un PA de type I [135]

- Les PA de type II

Ce type de PA nécessite une combinaison avec un co-amorceur (DH) capable de céder facilement un atome d'hydrogène. Dans ce cas de figure, deux mécanismes sont possibles.

Le premier se résume en un arrachement d'hydrogène. A partir de l'état excité triplet du PA, un atome d'hydrogène est arraché au co-amorceur formant ainsi deux radicaux dont D^\bullet . Le second mécanisme quant à lui, implique un transfert d'électron et de proton. Dans ce cas illustré à la Figure 4-6, le co-amorceur, en plus d'être un donneur d'hydrogène est un donneur d'électron via la fonction amine. Le PA, toujours dans son état triplet effectue ces deux transferts et forme deux radicaux ainsi qu'un radical D^\bullet . Il est à noter que dans les deux mécanismes, ce sont les radicaux issus du co-amorceur qui sont à l'origine de l'amorçage. Ces derniers peuvent être par exemple des amines (éthyl-diméthylaminobenzoate), des thiols (phényltétrazole thiol) ou des silanes (tris(triméthylsilyl)silane).

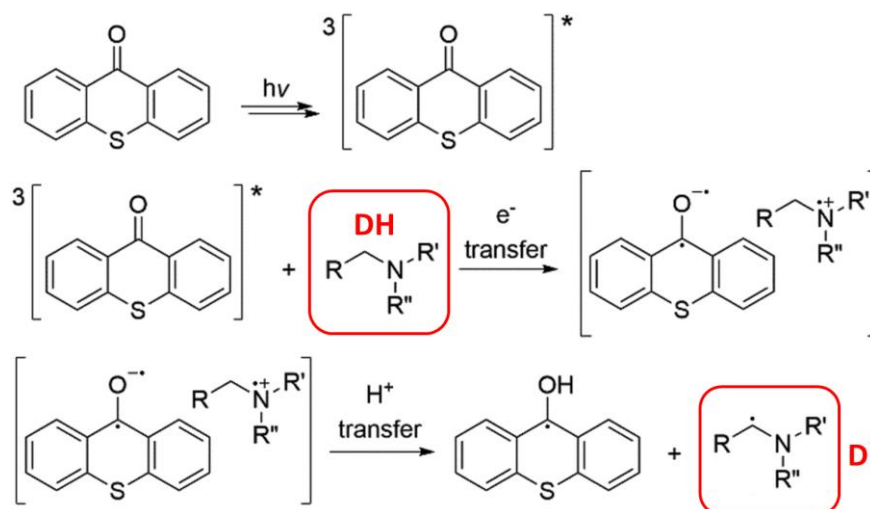


Figure 4-6 : Mécanisme d'amorçage radicalaire dans le cas de la thioxanthone, un photoamorceur de type II [136]

Les photoamorceurs de type I sont les plus simples à mettre en œuvre, ils sont généralement moins coûteux et les radicaux qu'ils génèrent sont très réactifs. C'est pourquoi uniquement des PA de type I ont été évalués dans ces travaux. Trois composés de nature différente, une dialkoxy-acétophénone (la DMPA), une alkyle amino-acétophénone (la MMMP) et une phosphine oxide (la BAPO-1) ont été sélectionnées sur la base de leur propriétés photophysiques et photochimiques qui seront présentées de manière détaillée dans le Tableau 4-2 qui sera décrit par la suite. Les structures chimiques de ces composés sont présentées à la Figure 4-7.

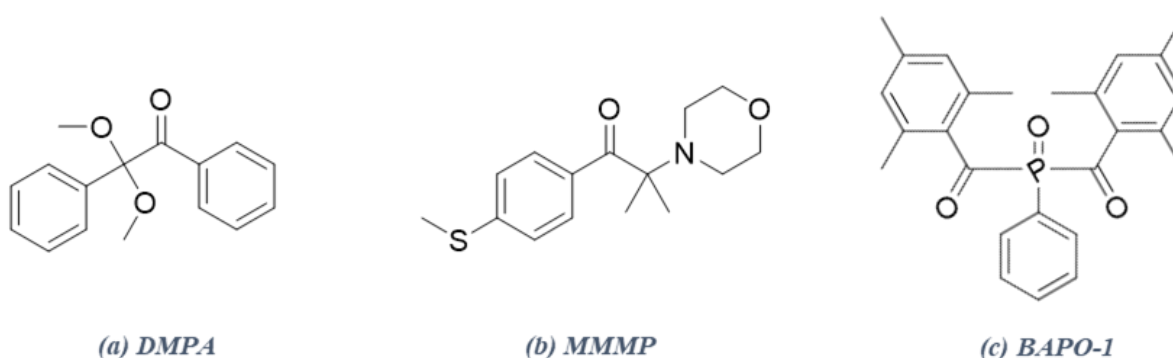
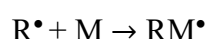
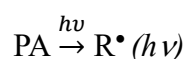


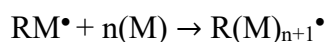
Figure 4-7 : Structures chimiques des trois photoamorceurs sélectionnés
a) 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one (DMPA) - b) 2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP) - c) bis-(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphine (BAPO-1)

Afin de qualifier l'efficacité de ces composés, il est possible de s'intéresser à la cinétique de la photopolymérisation. Cette réaction se déroule en trois étapes [137] :

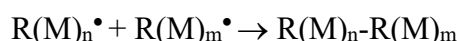
L'amorçage : à cette étape, les espèces réactives sont formées. Sous l'action de l'énergie lumineuse incidente, les molécules de photoamorceur (PA) passent d'un état énergétique stable (fondamental : S_0) à un état excité. Ces dernières se décomposent en radicaux (R^\bullet) qui s'additionnent ensuite sur une première unité monomère (M) pour former des chaînes en croissance (RM^\bullet)



La propagation : durant cette phase, les unités monomères s'additionnent successivement sur les chaînes en croissance.



La terminaison : à cette dernière étape, l'ensemble des espèces réactives sont totalement détruites. La terminaison conduit à l'arrêt de la croissance des chaînes sans que d'autres espèces réactives ne soient libérées. Deux macro-radicaux peuvent alors se recombinaison, ou un hydrogène peut être arraché pour former une double liaison. On parle respectivement de recombinaison ou de dismutation.



La vitesse de polymérisation (V_{pol}) traduit la consommation en monomère pour former les chaînes polymères. Ainsi, elle peut être définie en fonction de la constante de propagation (k_p en $L.mol^{-1}.s^{-1}$) et de la concentration en radicaux $[R^{\bullet}]$ en $mol.L^{-1}$ et en monomère dans le milieu ($[M]$ en $mol.L^{-1}$).

$$V_{pol} = k_p \cdot [R^{\bullet}][M] \quad (4-2)$$

Pour des raisons de simplifications, on peut considérer, d'après l'approximation des états quasi stationnaires, que la concentration en radicaux $[R^{\bullet}]$ reste constante. Cela permet, dans le cas d'un mécanisme de terminaison biomoléculaire, d'exprimer la vitesse de polymérisation en fonction du rendement quantique d'amorçage (ϕ_a), de l'épaisseur de la couche à polymériser (l en cm), du coefficient d'absorption molaire du PA (ϵ en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), de sa concentration $[PA]$ (en $mol.L^{-1}$), de la constante de terminaison (k_t en $L.mol^{-1}.s^{-1}$) et de l'intensité lumineuse du faisceau incidente (I_0) [131] selon l'équation (4-3).

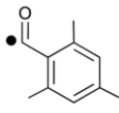
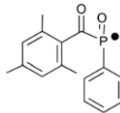
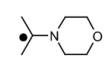
$$V_{pol} = \frac{k_p}{k_t^{0,5}} [M] [\phi_a I_0 (1 - \exp(-2,303\epsilon l [PA]))]^{0,5} \quad (4-3)$$

Dans notre cas, on cherchera à évaluer l'efficacité intrinsèque du PA dans le procédé d'impression. La formulation étant préparée en avance par batch, la concentration du PA tout comme la concentration en monomère resteront constantes en supposant que la formulation soit homogène et stable dans le temps. De la même manière, la couche à polymériser (l) restera

constante tout au long du processus. Par conséquent, les paramètres qui semblent les plus pertinents à étudier sont le rendement quantique d'amorçage et les coefficients d'absorption des trois molécules précédemment présentées.

Le rendement quantique d'amorçage se définit comme le rapport entre le nombre d'espèces réactives créées ayant amorcé la croissance d'une chaîne polymère par le nombre de photons absorbés par le PA. Ce paramètre est directement lié aux propriétés photophysiques de la molécule comme la vitesse de dissociation du PA (V_c en s^{-1}), la durée de vie de son état triplet (τ_T en ns) et le rendement quantique de dissociation (ϕ_{diss}) qui correspond au rapport du nombre d'espèces réactives créées par le nombre de photons absorbés par le PA. Le rendement quantique d'amorçage dépend des propriétés photochimiques de la molécule puisque tous les radicaux formés lors de la photolyse ne vont pas systématiquement amorcer une croissance de chaîne. En effet, en fonction de la nature chimique du radical, son efficacité d'amorçage sera différente et dépendra de sa constante d'addition sur une unité monomère (k_{ad} en $L.mol^{-1}.s^{-1}$) ainsi que de sa constante de recombinaison. Ces paramètres ont été étudiés dans la littérature pour les 3 photoamorceurs sélectionnés [131,133,135,138]. L'ensemble de ces données est regroupé dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Propriétés photophysiques et photochimiques des trois PA sélectionnés dans cette étude [131,133,135,138].

Photoamorceur	DMPA		BAPO-1		MMMP	
V_c (s^{-1})	$> 10^{10}$		10^9		100	
ϕ_{diss}	0,95		0,6		0,88	
τ_T (ns)	$< 0,1$		$< 0,1$		10	
Radicaux formés	Bz•	•CH ₃			H ₃ CS-Bz•	
k_{ad} ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	5×10^5	-	2×10^5	10^7	$\sim 10^5$	7×10^7

D'après ces données, on remarque que la DMPA et la BAPO-1 sortent du lot. Ces deux composés présentent en effet des vitesses de dissociation élevées comparativement à la MMMP. La BAPO-1 possède un rendement quantique de dissociation plus faible que les deux autres PA. Cependant cette molécule présente des propriétés de photoblanchiment (Photobleaching) qui est un avantage certain par rapport aux deux autres PA dans notre application. En effet, les produits de photolyse de la BAPO-1 n'absorbent pas les UV. Le rayonnement actinique peut

donc pénétrer plus profondément dans la couche photopolymérisée au fur et à mesure de la photolyse du PA et cela pour une même concentration en PA. Les durées de vie des états triplets respectifs de la BAPO-1 et la DMPA sont très courtes contrairement à celle de la MMMP ce qui limite les phénomènes de désactivation. Les radicaux formés présentent dans les trois cas de figure une grande réactivité concernant leur addition à une unité monomère avec un bémol pour les produits de photolyse de la BAPO-1 qui sont plus sensibles à l'inhibition par l'oxygène [135]. Enfin, on remarque que pour la DMPA, des radicaux méthyles sont produits. Ces derniers sont issus de réarrangements radicalaires lors de la photolyse de la molécule (Figure 4-8). Ils sont qualifiés de très réactifs et sont favorables à la formation de chaînes en croissance sans que leur constante d'additions ($k_{ad.}$) ne soit reportée dans la littérature. Enfin, bien que la MMMP semble moins efficace, à la vue de ses propriétés photophysiques et photochimiques, l'étude concernant la détermination des coefficients d'absorption molaires sera tout de même poursuivie sur ce composé afin de ne pas écarter prématurément un PA.

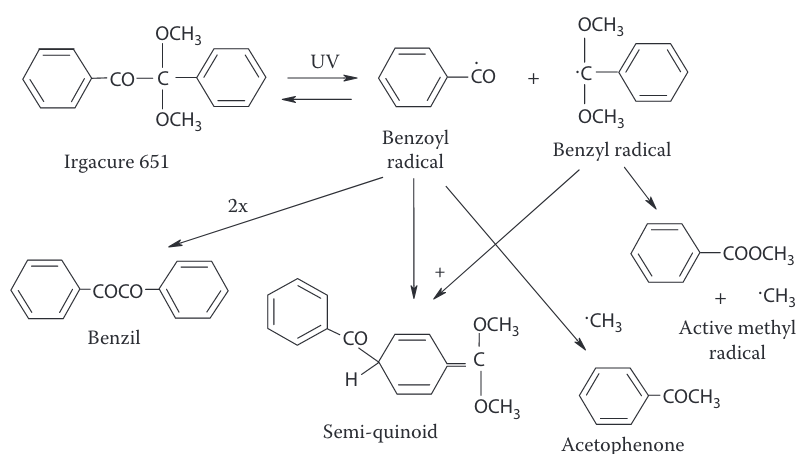


Figure 4-8 : Réarrangements et recombinaison radicalaires possibles dans le cas de la DMPA [135]

Le second paramètre impactant l'efficacité de la photopolymérisation, d'après l'équation (4-3) est l'absorbance du PA qui peut se quantifier à l'aide du coefficient d'absorption molaire (ϵ) depuis la loi de Beer Lambert (équation (4-1)). Dans la littérature, des valeurs de ce coefficient ont été reportées pour des longueurs d'onde proches de notre longueur d'onde de travail ($\lambda = 365 \text{ nm}$) :

- $265 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans l'acétonitrile à 365 nm pour la DMPA [139]
- $354 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans l'isobutyrate de méthyle à 351 nm pour la MMMP [140]
- $4640 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans l'acétonitrile à 320 nm pour la BAPO-1 [141]

Etant donné que les mesures n'ont pas été faites à 365 nm, à l'exception de la DMPA et que la mesure du coefficient d'absorption molaire dépend fortement de l'environnement chimique dans laquelle elle est faite [142–144], nous avons décidé de les évaluer dans le mélange acrylique utilisé.

b) Expérimentation : détermination des coefficients d'absorption molaires

Dans notre cas, les coefficients d'absorption molaires des PA ont été mesurés dans le milieu dans lequel ils sont employés, à savoir le mélange de monomère décrit dans le Tableau 4-1, qui n'est pas un solvant classique dans la littérature. Le protocole expérimental détaillé utilisé pour cette détermination est indiqué au Chapitre 2. Il consiste en la préparation et la mesure d'absorption de différentes solutions de PA dans la résine. De cette manière, d'après la loi de Beer-Lambert (équation (4-1)) en utilisant une cuve de 1 cm de trajet optique et en traçant l'absorption mesurée en fonction de la concentration en PA, on obtient une droite passant par l'origine dont le coefficient directeur correspond à ϵ . Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4-9.

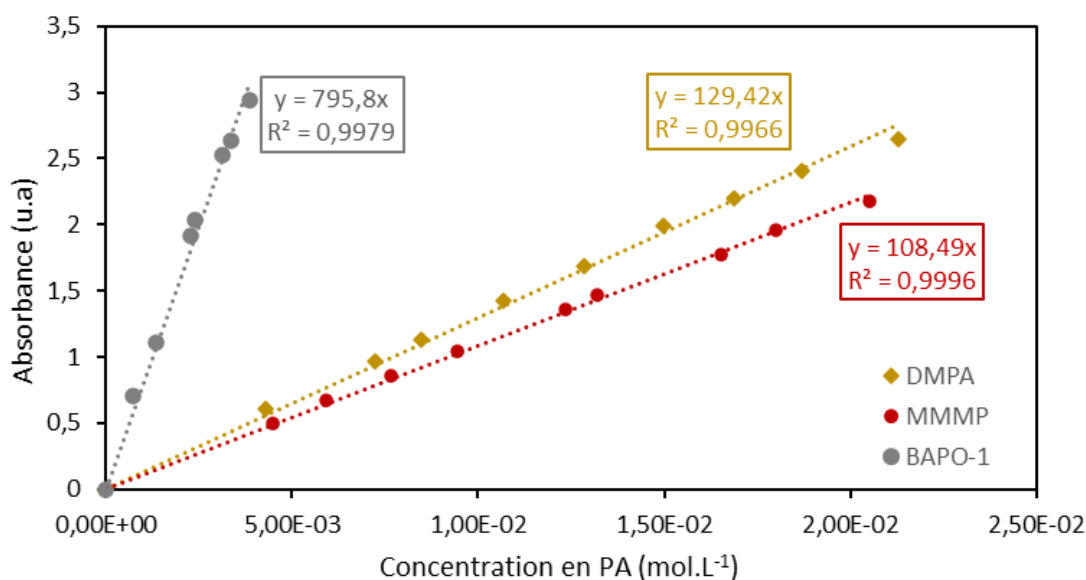


Figure 4-9 : Valeurs des coefficients d'absorption molaire déterminés par spectrophotométrie à 365 nm pour les trois photoamorceurs dans le mélange acrylique

Les valeurs expérimentales obtenues semblent cohérentes avec l'équation de Beer-Lambert puisque les coefficients R^2 de la régression linéaire se rapprochent de 1. Les valeurs numériques obtenues sont bien différentes des valeurs de la littérature. D'après ces résultats expérimentaux,

ce serait la BAPO-1 qui présente la meilleure absorption à 365 nm. Ainsi, la BAPO-1 semblerait être la molécule la plus adaptée à notre système puisque cette molécule présente de bonnes propriétés photophysiques et photochimiques (Tableau 4-2) ainsi qu'une absorption favorisée du rayonnement UV (Figure 4-9).

Néanmoins, avant de valider définitivement ce choix, il est nécessaire de vérifier sa compatibilité avec l'agent rhéologique sélectionné. La notion de compatibilité concerne dans le cas de l'impression 3D essentiellement le caractère optique. L'AR ne doit pas présenter une absorption lumineuse trop importante par rapport à celle du photoamorceur sans quoi, la réaction de photopolymérisation pourrait être partiellement ou totalement inhibée. La suite de cette étude portera sur la détermination des coefficients d'absorption molaire des AR susceptibles d'être utilisés. Les valeurs obtenues seront ensuite comparées à celles des PA afin de choisir définitivement un couple AR/PA le plus adapté pour la préparation de la formulation.

1.2.2 Agent rhéologique

a) Approche théorique

Lors de l'ajout de charges dans la formulation, un phénomène de sédimentation peut être observé. Il est donc nécessaire d'ajouter un additif permettant la stabilisation de ces charges au sein de la formulation. Il permet de stopper ou limiter la sédimentation et d'obtenir une répartition stable et homogène des charges dans le milieu grâce à leur mécanisme d'action qui peut être décrit suivant trois types d'effets [145]:

- Les effets électrostatiques
- Les effets stériques
- Les effets électro-stériques qui est un cumul des deux effets précédents

La stabilisation électrostatique consiste à augmenter la charge électrostatique à la surface des particules. De cette manière, elles se repoussent les unes par rapport aux autres par effet Coulomb. Concernant la stabilisation stérique, elle repose sur l'encombrement créé autour de la particule, constituant ainsi une barrière qui les empêche de se rapprocher les unes des autres en dessous d'une certaine distance (Figure 4-10). Ces additifs sont la plupart du temps des mélanges de polymères (ioniques ou non-ioniques) qui s'adsorbent à la surface des charges formant une couche dont l'épaisseur augmente avec la taille de ces dernières. Les dispersants ioniques peuvent être utilisés en très petite quantité, mais ils sont la plupart du temps peu

solubles dans les milieux non aqueux et plus sensibles à la variation de pH contrairement aux dispersants non ioniques [146]. Ces derniers doivent cependant être utilisés à des concentrations plus élevées pour obtenir des stabilisations comparables.

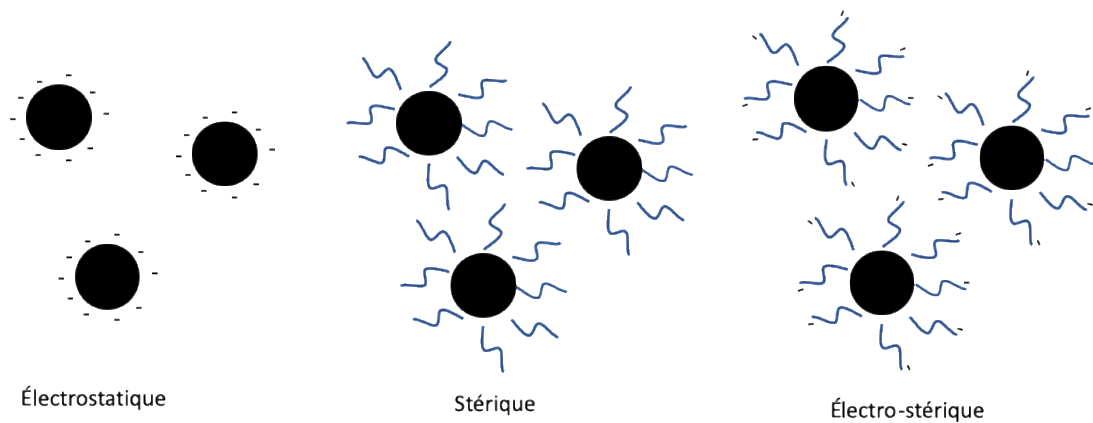


Figure 4-10 : Mécanismes de stabilisation d'une suspension de particules par des dispersants

Dans le cas de suspensions chargées en particules denses, comme des particules de cuivre, les dispersants ont une efficacité limitée. L'augmentation de la densité engendre une force de gravité plus forte (à taille de particule égale) qui n'est plus compensable par les forces de répulsion (électrostatiques, stériques et électro-stériques) engendrées par les polymères adsorbés. Dans ce cas de figure, un agent rhéologique (AR) peut être utilisé afin d'augmenter la viscosité globale de la formulation ce qui permet de limiter la sédimentation

Ce type de stabilisant permet également, suivant sa nature, de modifier le comportement de la formulation sous cisaillement. Dans notre cas de figure, un agent rhéofluidifiant et thixotrope serait idéal. De cette manière, une viscosité importante de la formulation au repos permettrait de limiter la sédimentation lors de la phase de stockage et le caractère rhéofluidifiant permettrait un étalement lisse et homogène sous la contrainte des râcles. Enfin, le comportement thixotrope permettrait d'avoir une plus grande maîtrise des épaisseurs étalées et de la répartition du cuivre dans la résine pour chacune des couches et éviterait le fluage de formulation sur le plateau après contrainte.

b) Expérimentation : Sélection d'un AR compatible avec l'impression DLP

8 AR commerciaux ont été identifiés sur la base des fiches techniques et de leur classification comme « modificateur de viscosité », « agent rhéologique », « agent thixotropes » et

compatibles dans un milieu organique solvanté (en opposition aux systèmes aqueux). Les produits sont listés ci-dessous et les détails de leurs fiches techniques sont résumés dans le Tableau 4-3 :

- Disparlon 6900-20X. (A)
- Disparlon A650-20X (B)
- Disparlon F9030 (C)
- Rhéobyk 7410 ET (D)
- Rhéobyk 7411ES (E)
- Tixogel MP250 (F)
- Borch Gel Thixo 2 (G)
- Borch Set 134 (H)

Tableau 4-3: Information sur les agents rhéologiques commerciaux sélectionnés d'après leur fiche technique

	A	B	C	D	E	F	G	H
Fournisseur	King Industries			Byk			Borchers	
Composition	Polyamides (20 – 30% <i>m</i>) Xylène Ehtanol Alcool benzylique			Urée modifiée (40 - 45 % <i>m</i>) 1-butylpyrrolidine-2- one N-Formylmorpholine		Sels d'amoniums Silice Quartz	-	
Aspect	Pâte visqueuse			Liquides		Poudre		Pâte
Utilisation	0 – 5 % <i>m</i>							

Les Disparlons sont commercialisés par King Industries. Ils sont qualifiés d'agents thixotropes et se présentent sous la forme de pâtes visqueuses. On retrouve dans leur composition des polyamides ainsi qu'un mélange de xylène, d'éthanol et d'alcool benzylique suivant le produit sélectionné qui servent de solvant afin de faciliter l'incorporation du produit.

Le Rhéobyk 7410 ET, le Rhéobyk 7411ES et le Tixogel MP250 sont distribués par la société Byk. Les rhéobyks sont présentés comme des modificateurs de viscosité. Ce sont des liquides visqueux composés d'urée modifiée comme principe actif qui sont dilués avec de la 1-butylpyrrolidine-2-one et/ou de la N-Formylmorpholine. Le Tixogel MP250 quant à lui est une poudre composée d'un mélange de sels d'ammonium quaternaires, de silice et de quartz. Enfin, les Borchis, commercialisés par Borchers sont qualifiés d'agents rhéologiques et sont particulièrement recommandés dans la formulation de peintures solvantées chargées en particules métalliques denses. La composition de ces deux derniers produits n'est pas communiquée, seule la proportion de solvant (< 1 %m et 0%m respectivement pour le Borchis Set 134 et le Borchis Gel Thixo 2) est indiquée. Ces produits sont donc fortement chargés en principes actifs.

Afin de restreindre le nombre de résines formulées, un seul composé parmi cette liste d'agents rhéologiques sera conservé. Sa sélection se fera en mesurant la viscosité dynamique de différentes solutions de ces agents rhéologiques commerciaux et du mélange acrylique. Le comportement de ces solutions sera ensuite comparé à celui du mélange acrylique pur qui semble être un fluide newtonien car sa viscosité ne varie pas en fonction du gradient de cisaillement appliqué. Pour rappel, le comportement idéal attendu de notre formulation devrait être un fluide rhéofluidifiant et thixotrope afin de limiter la sédimentation au repos et d'obtenir un étalement lisse et homogène sans avoir un fluage sur le plateau d'impression. En ajoutant 6,5 %m d'agent rhéologique dans le mélange acrylique, seul le Rhéobyk 7410ET et le Borchis Gel Thixo 2 présentent des comportements rhéologiques qui sembleraient être adaptés à notre application. Concernant les autres produits, ils n'augmentent pas assez la viscosité du mélange acrylique, ou le comportement du mélange reste newtonien. La concentration de 6,5 %m est certes supérieure aux recommandations mentionnées dans les fiches techniques des fournisseurs. Cependant elle a permis d'exacerber le comportement rhéologique du Rhéobyk 7410ET et le Borchis Gel Thixo 2 présenté à la Figure 4-11. En effet, le Borchis Gel Thixo 2, abrégé « Borchis » dans la suite de cette étude présente les meilleures performances. Comparé à la viscosité du mélange acrylique initial (80 mPa.s de 2 s^{-1} à 250 s^{-1}), la viscosité du mélange contenant 6,5 %m de Borchis passe de 66 Pa.s à 2 s^{-1} à 1 Pa.s à 250 s^{-1} .

De la même manière, l'utilisation du Rhéobyk 7410ET, abrégé « Rhéobyk » permet d'augmenter la viscosité du mélange acrylique (8 Pa.s à 2 s^{-1}) au repos et de la diminuer sous cisaillement (0,3 Pa.s à 250 s^{-1}). On remarque enfin qu'après cisaillement, le réseau formé par l'ajout de ces deux additifs semble se reformer puisque les valeurs de viscosité après

déstructuration (cisaillement à 250 s^{-1}) sont proches des valeurs de départ ce qui traduit un comportement thixotrope du mélange, avec un effet plus accentué sur le Borchi que sur le Rhéobyk. Cela conforte d'autant plus le choix de l'un de ces composés pour la stabilisation de la formulation.

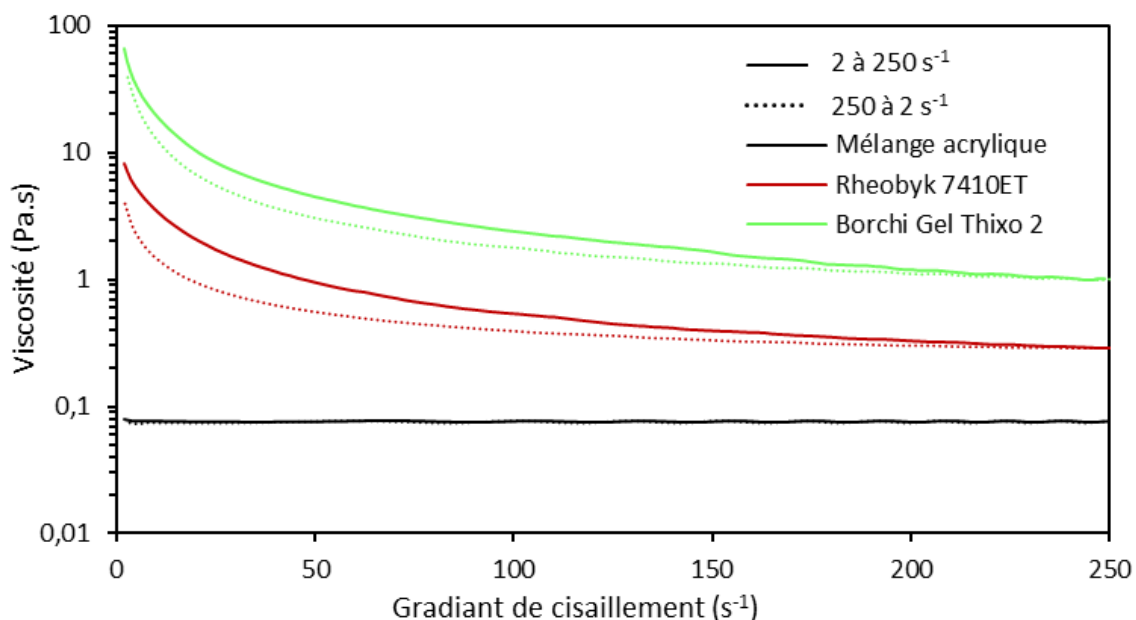


Figure 4-11 : Comportement rhéologiques du Borchi Gel Thixo 2 et du Rhéobyk 7410ET dans le mélange acrylique. Comparaison avec le comportement rhéologique du mélange acrylique pur

A présent, il est nécessaire de vérifier l'impact de cet ajout sur l'absorption UV du mélange acrylique et pour cela, les coefficients d'absorption molaire des deux agents rhéologiques ont été mesurés de la même manière que pour les photoamorceurs.

Néanmoins, les mesures concernant le Rhéobyk ont été rapidement abandonnées car elles n'ont pas été reproductibles. La suite de l'étude s'est donc faite uniquement sur le Borchi. Afin de comparer les valeurs de ϵ entre elles, les coefficients d'absorption molaires déterminés à la Figure 4-9 ont été convertis en « coefficients d'absorption massique » (ϵ_m en $\%^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) en mesurant la densité du mélange acrylique car la masse molaire du Borchi n'a pas été communiquée par le fabricant. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Coefficients d'absorption massiques (ϵ_m) des trois photoamorceurs et du Borchi mesurés par spectrophotométrie à 365 nm

	ϵ_m (% ⁻¹ .cm ⁻¹) à 365 nm
Borchi	129
BAPO-1	2042
DMPA	544
MMMP	418

D'après les valeurs obtenues, on remarque que le Borchi est un composé qui absorbe à 365 nm. Lorsqu'il est en concentration identique à la BAPO-1, son influence apparaît toutefois négligeable ce qui semble en faire le AR idéal dans la formulation. On pourrait donc penser que le couple BAPO-1/Borchi serait adapté dans le processus d'impression 3D. Cependant, la BAPO-1 comporte un atome de phosphore dans sa structure chimique (Figure 4-7c). Ce dernier, et même lorsque sa concentration dans le cuivre est faible (0,01 %m), conduit à une diminution drastique des propriétés de conduction thermique et électrique de ce métal [9]. Nous avons donc choisi d'utiliser la DMPA dans la suite de ces travaux pour optimiser les propriétés finales des pièces en cuivre. Bien que l'absorbance relative du Borchi par rapport au photoamorceur reste non négligeable à concentration égale dans le mélange acrylique (rapport de 4,2 entre les coefficients d'absorption massiques de la DMPA et du Borchi), cette dialkoxy-acétophénone n'est pas pour autant inefficace puisqu'elle présente un rendement de dissociation et une vitesse de scission élevée ainsi que des radicaux réactifs à l'amorçage de chaînes polymères (Tableau 4-2). De plus, les concentrations en PA et AR ne sont pas forcément équivalentes dans la formulation. Ces dernières doivent être adaptées afin d'assurer à la fois une photopolymérisation efficace et une stabilisation des particules dans la formulation.

Afin de définir au mieux ces concentrations, une première étude de l'influence du Borchi sur les cinétiques de photopolymérisation a été conduite. D'après le fournisseur, la concentration maximale en Borchi préconisée est de 5%_m dans le milieu organique. Ainsi, dans cette étude, les concentrations en Borchi varieront de 0 %_m à 5 %_m au maximum dans le mélange acrylique et celle de la DMPA sera fixée à 5 %_m et restera inchangée afin de garantir une absorption majoritaire du PA. L'ajout du photoamorceur et de l'agent rhéologique dans le mélange acrylique permet de former la résine F1 qui sera par la suite mélangée aux poudres de cuivre pour former les formulations. Le détail de la composition de F1 est donné dans le Tableau 4-5.

Tableau 4-5 : Composition finale de la résine F1

Résine F1	
Composé	Concentration massique (%m)
DiTMPTTA	54,85 - 53,20
HDDA	20,07 - 18,40
CN509	20,07 - 18,40
DMPA	5,0
Borchi	0,0 - 5,0

L'équipement et le mode opératoire pour l'étude cinétique de photopolymérisation sont similaires à celui décrit dans le Chapitre 3, à la différence que l'échantillon ne contient pas de particules de cuivre. Le détail du mode opératoire est disponible dans le Chapitre 2. Les résultats obtenus (Figure 4-12) montrent que l'ajout de Borchi a une influence limitée sur les cinétiques de photopolymérisation en l'état dans cette formulation. Dans tous les cas, des conversions supérieures à 50 % sont atteintes après 2 secondes d'insolation, contre 1 seconde sans agent rhéologique. Il ne semble pas y avoir d'impact significatif de sa concentration dans la résine puisque les cinq courbes se superposent, ce qui signifie qu'il sera possible d'adapter la concentration en agent rhéologique sans avoir modifié les propriétés photochimiques de la résine.

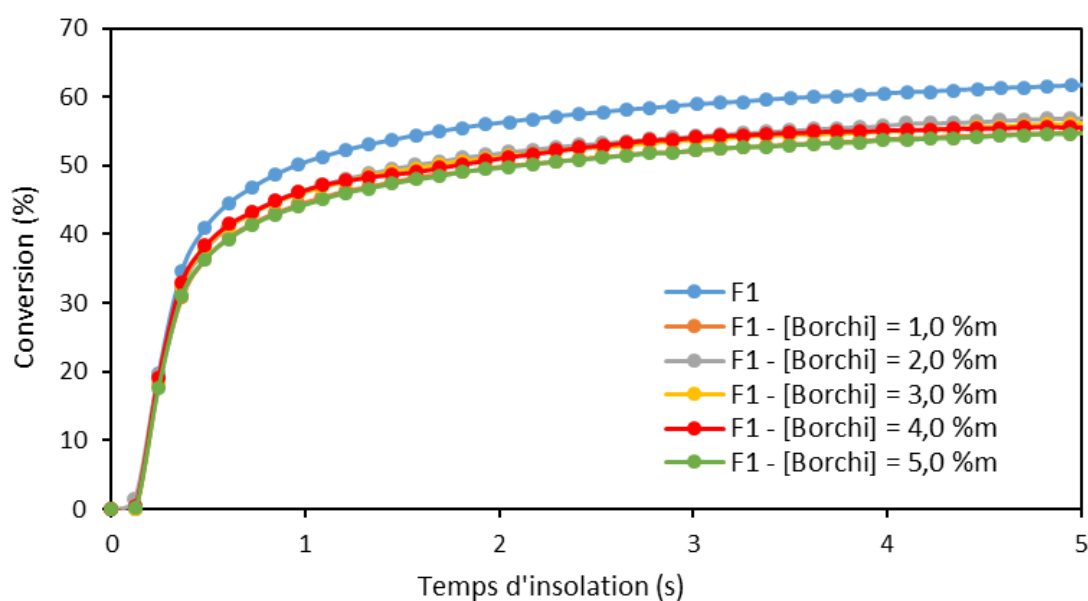


Figure 4-12 : Évolution de la conversion des fonctions acryliques de la résine en fonction du temps d'insolation UV (LED - 85 mW.cm⁻²- 365 nm) pour une concentration en Borchi variant de 0 à 5 %m dans F1

Ainsi, les travaux précédents ont donc permis de choisir le Borchi comme agent rhéologique compatible avec la DMPA. Ce PA présente un coefficient d'absorption massique (ϵ_m) moins élevé que la BAPO-1 mais ne comporte pas d'atomes de phosphore dans sa structure, ce qui limite son incidence sur les conductivités thermiques et électriques de la pièce en cuivre après déliantage et frittage. Dans la suite de cette étude, on cherchera à restreindre la plage d'utilisation du Borchi à une concentration par poudre de cuivre et à vérifier l'effet stabilisant du composé sur la sédimentation avec un taux de charge en cuivre fixé à 50 %vol. Une première partie consistera à vérifier qualitativement et visuellement l'aspect du film étalé et de la sédimentation afin de limiter le nombre d'échantillons à 3 (un par poudre de cuivre). Une seconde partie aura ensuite pour but de caractériser plus systématiquement les formulations à l'aide d'un rhéomètre.

2. Étude de la stabilité des formulations chargées

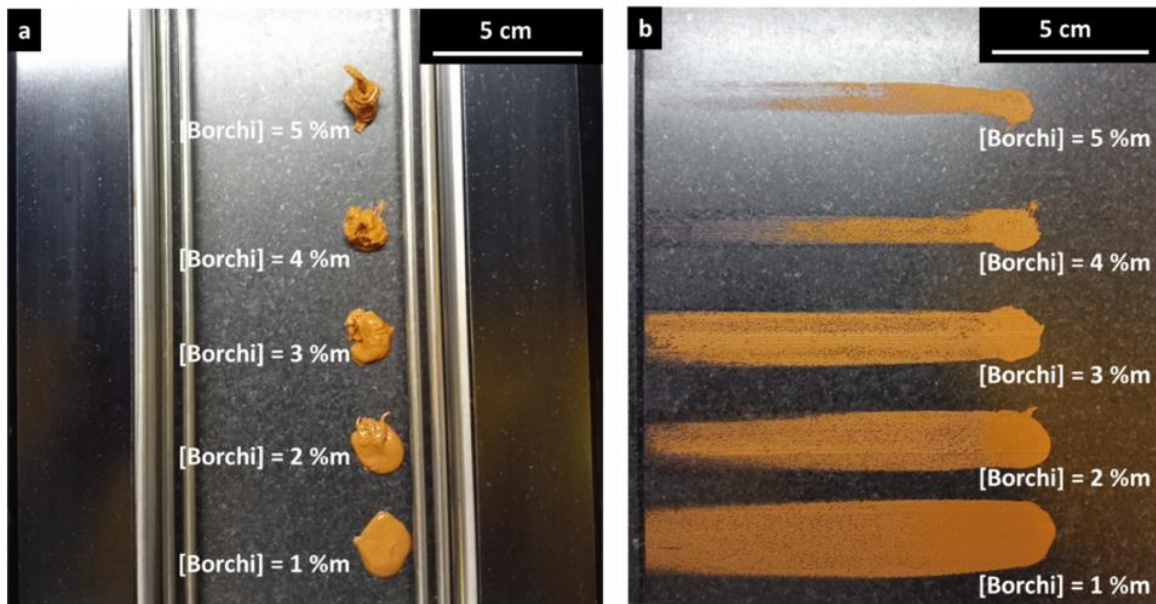
D'après l'étude précédente, l'impact du Borchi sur la photopolymérisation de la résine est faible et est similaire suivant qu'il soit concentré à 1 %m ou 5 %m dans la résine, ce qui laisse la possibilité d'ajuster la concentration en agent rhéologique en fonction de la taille des particules. En plus d'être stable, la formulation chargée en particules doit rester assez fluide pour être étalée et former un film homogène sur le plateau d'impression. En évaluant la qualité du film formé par étalement de la formulation et à l'aide d'un suivi de sédimentation, trois formulations contenant les trois poudres de différentes granulométries sélectionnées ont pu être développées.

2.1. Sélection d'une concentration idéale en agent rhéologique

2.1.1 Capacité de la pâte à être étalée

Afin d'évaluer la qualité du film formé lors de la mise en œuvre par l'imprimante, trois lots de 5 formulations ont été préparés. Chaque formulation est composée de poudre de cuivre (50 %vol) et de résine F1 (Tableau 4-5) dont la concentration en Borchi varie de 1 %m à 5 %m. Un échantillon de chaque formulation est placé dans l'imprimante puis étalé à l'aide du système de râcle afin d'obtenir un film d'épaisseur d'environ 200 μm . L'aspect du dépôt et du film après le passage de la râcle (Figure 4-13a et Figure 4-13b respectivement) est présenté pour le lot de formulation réalisé avec la poudre 3 (Figure 4-13). Lorsque la concentration en agent rhéologique est supérieure à 3 %m dans la résine, on remarque que l'étalement du dépôt initial

n'est pas régulier. Au contraire, lorsque le taux de Borchi est de 2 %m ou 3 %m, on obtient un film homogène qui couvre une grande partie du marbre. Concernant l'échantillon contenant 1 %m en agent rhéologique, après le dépôt sur le plateau, ce dernier s'écoule ce qui n'est pas compatible avec l'impression. En parallèle de ces expériences, un test de sédimentation a été effectué (Figure 4-14).



*Figure 4-13 : Aspect visuel d'une formulation composée de résine F1, avec un taux de Borchi variant de 1 à 5 %m, et de poudre de cuivre (poudre 3) - [Cu] = 50 %vol
a) Avant mise en œuvre par l'imprimante - b) Après étalement par l'imprimante
(Vitesse de racle = 20 mm.s⁻¹ - Épaisseur du film ≈ 200 μm)*

2.1.2 Evaluation de la sédimentation

L'instabilité de la formulation se traduit par une sédimentation de la poudre de cuivre, ce qui laisse apparaître un surnageant à la surface de la formulation. L'étude de sédimentation consiste à suivre l'évolution de la hauteur de ce surnageant dans des formulations contenant différentes quantités de Borchi. Trois lots de 4 formulations ont été préparés et placés dans un tube à essai. Chaque formulation est composée de poudre de cuivre et de résine F1, et d'une concentration en agent rhéologique fixée à 0 %m, (n-1) %m, n %m et (n+1) %m, « n » étant la concentration en Borchi qui permet d'obtenir un aspect de film et de dépôt satisfaisant. Cette concentration est de 2 %m dans le cas de l'utilisation de la poudre 1 et 3 %m pour l'utilisation des poudres 2 et 3. De cette manière, la concentration d'intérêt est encadrée afin de ne pas éliminer rapidement les autres concentrations. La Figure 4-14 montre l'évolution de la sédimentation dans le cas des formulations réalisées avec la Poudre 3 après 8 jours. Dans ce cas, l'ajout de 3 %m d'agent

rhéologique diminue fortement la sédimentation, comparé au tube contrôle qui ne contient pas de Borchi. Un ajout de 4 %m permet de réduire la sédimentation plus efficacement, mais au détriment de sa mise en œuvre dans l'imprimante.

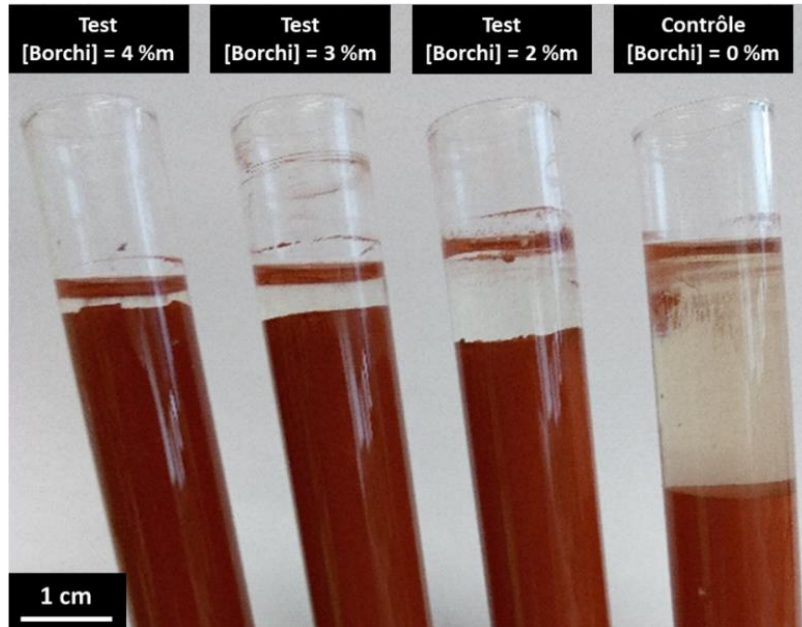


Figure 4-14 : Évolution de la sédimentation après (8 jours) dans le cas d'une formulation composée de résine F1, avec une concentration en Borchi de 0 %m, 2 %m, 3 %m, 4 %m, et de poudre de cuivre (poudre 2) - [Cu] = 50 %vol

L'étude s'est poursuivie durant 45 jours supplémentaires et sur l'ensemble des formulations. Les évolutions des hauteurs de surnageant sont reportées respectivement sur les Figure 4-15. Dans l'ensemble, on remarque que la sédimentation se manifeste dans les premiers jours de manière très prononcée pour les échantillons témoins puis, après une dizaine de jours, la hauteur du surnageant se stabilise. Lorsque du Borchi est introduit, la forte sédimentation des premiers jours est ralentie. La hauteur de surnageant atteint ensuite un maximum avant de se stabiliser à des valeurs plus faibles comparées aux tubes témoins. On remarque un réel avantage d'utiliser la concentration n plutôt que la concentration $(n-1)$. A l'inverse, l'augmentation de 1 %m par rapport à la concentration n ne présente pas de réel avantage puisque la diminution de la hauteur du surnageant dans le tube est beaucoup plus faible dans ce cas, et l'augmentation de la concentration en additif risquerait de conduire à un mauvais étalement de la formulation. D'après les observations des films formés, et les mesures de sédimentation dans le temps, les concentrations en agent rhéologique dans la résine seront donc de :

- 2 %m dans le cas de l'utilisation de la poudre 1
- 3 %m dans le cas de l'utilisation des poudres 2 et 3

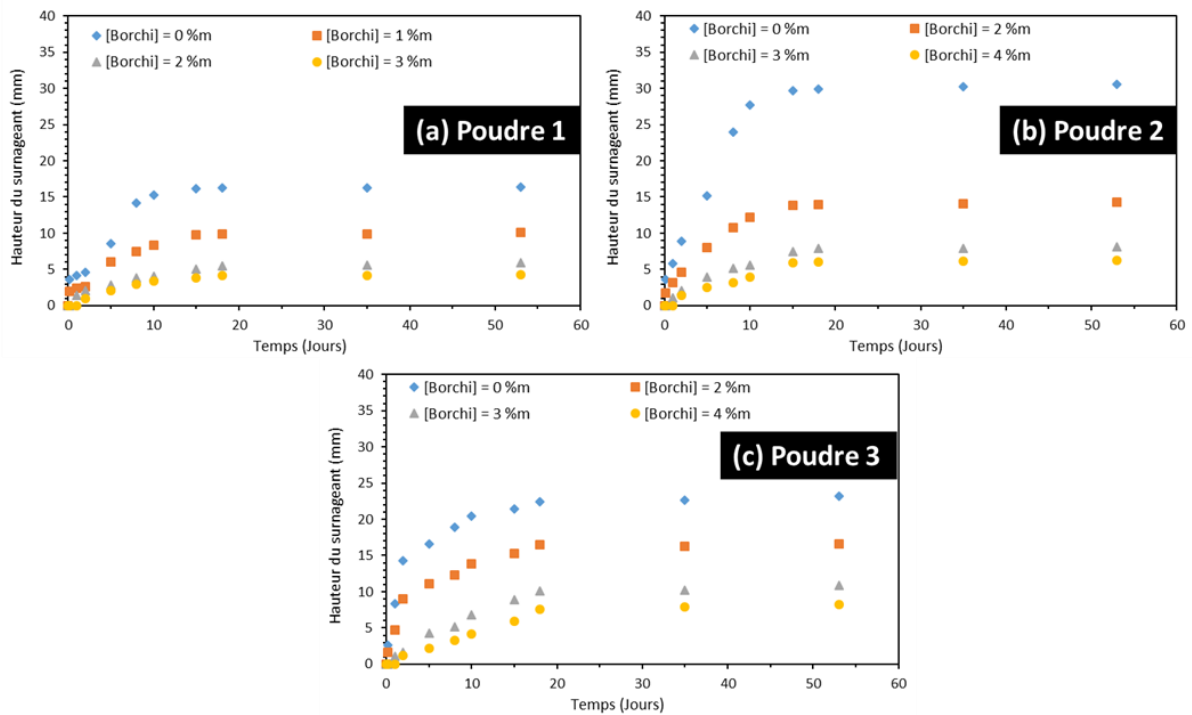


Figure 4-15 : Évolution de la hauteur du surnageant en fonction du temps pour des formulations composées de résine F1, avec une concentration en Borchi variant de 0 à 4 %m, et des trois poudres de cuivre - [Cu] = 50 %vol

2.2. Mesures rhéologiques

Après avoir pu identifier une concentration idéale en Borchi qui permet à la fois d'assurer un étalement satisfaisant sur le plateau d'impression et de limiter la sédimentation des particules, une caractérisation plus poussée des trois formulations chargées à 50 %vol en particules de cuivre a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre.

Pour décrire le comportement d'un matériau, dans un premier temps, on peut le soumettre à un balayage en amplitude, c'est-à-dire lui faire subir une série de déformations de plus en plus intenses à intervalle de temps fixe afin de maintenir une fréquence constante. On peut ainsi exprimer les modules visqueux et élastiques, respectivement G'' et G' en fonction de la déformation. Ceci est présenté sur la Figure 4-16 dans le cas des trois formulations composées de résine F1 contenant le Borchi et des trois poudres de cuivre sélectionnées. On remarque que les trois échantillons ont un comportement similaire. A de faibles déformations, $G' > G''$ et les valeurs des deux modules restent constantes. Après ce plateau, les valeurs chutent à mesure que la déformation augmente. Le plateau où la valeur des deux modules est constante, est appelé « domaine viscoélastique linéaire » (DVL). Dans cette plage de déformation, l'intégrité de la structure de l'échantillon est préservée. Dans le cas des formulations, le DVL s'étend de

0,005 % à 0,05 %. Comme le module élastique est supérieur au module visqueux, l'échantillon peut être considéré comme un gel relativement fragile puisque la plage de déformation est relativement réduite.

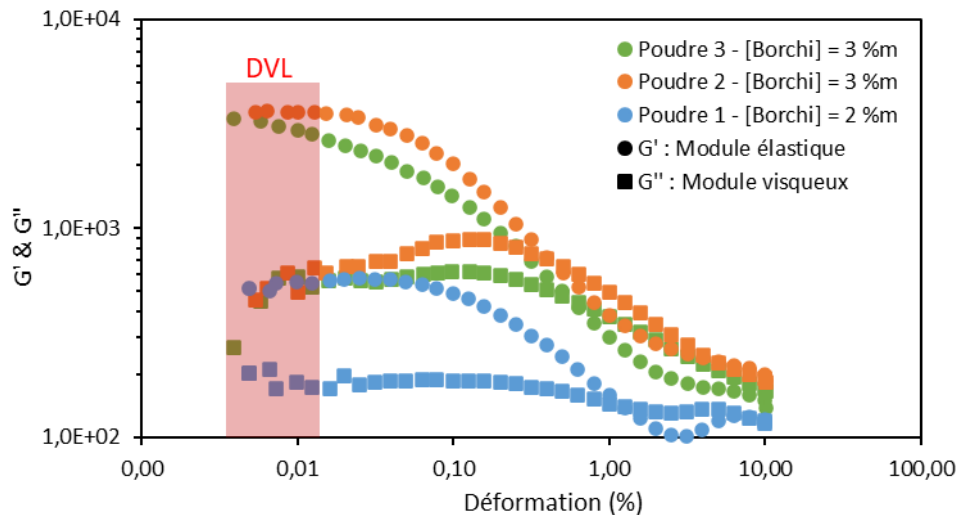


Figure 4-16 : Evolution de G' et G'' en fonction de la déformation appliquée à un échantillon composé de poudre de cuivre (50 %vol) et de résine F1 dont la concentration en Borchi optimale a été déterminée - Fréquence constante = 1 Hz

D'après cette première mesure, la structure du gel n'est garantie qu'à une fréquence de 1 Hz. Afin de s'assurer de la stabilité dans le temps de cette formulation, on peut faire subir à l'échantillon un balayage en fréquence avec une déformation fixe. En utilisant une valeur de déformation appartenant au DVL, on simule à basse fréquence la stabilité au stockage : l'échantillon est alors soumis à une faible déformation dont la périodicité est faible. A l'inverse à plus haute fréquence, on peut par exemple simuler un cas de figure où l'échantillon est toujours soumis à une faible déformation mais de manière répétée comme lors d'un transport [100]. Les résultats obtenus à la suite du balayage en fréquence en utilisant une valeur de déformation appartenant au DVL (0,02 %) dans le cas des trois formulations contenant respectivement la poudre 1, 2 et 3 sont présentés à la Figure 4-17.

Pour de faibles fréquences (< 1 Hz) les valeurs de G' et G'' sont relativement stables avec des valeurs du module élastique supérieur au module visqueux, ce qui confirme la stabilité de la suspension. Cela permet d'imprimer des pièces sans gradient matériel pendant plusieurs heures. Mais lorsque la fréquence de cisaillement est supérieure à 1 Hz, les courbes de G' et G'' augmentent et l'écart entre les deux se resserre ce qui laisse à penser que l'intégrité de la structure interne de la formulation serait détruite durant un transport.

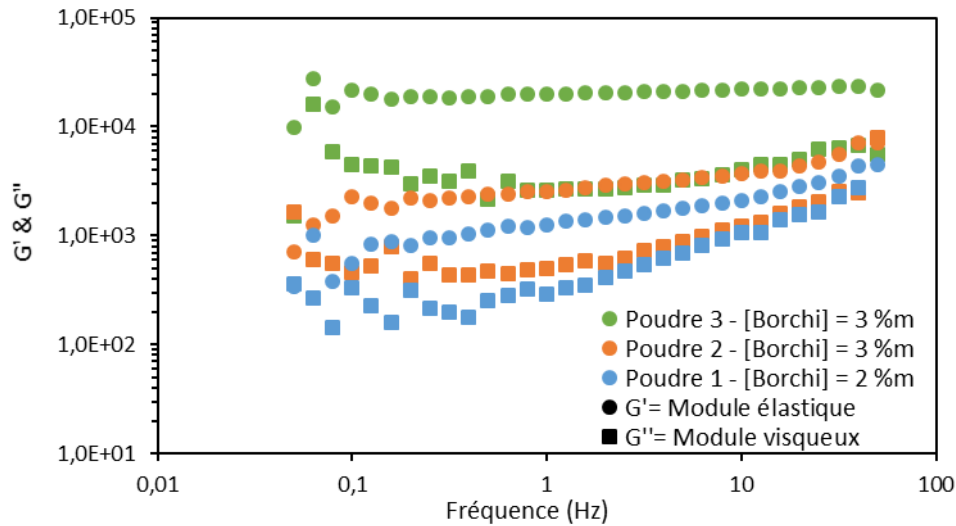


Figure 4-17 : Évolution de G' et G'' en fonction de la fréquence de déformation appliquée à un échantillon composé de poudre de cuivre (50 %vol) et de résine F1 dont la concentration en Borchi optimale a été déterminée - Déformation constante = 0,02 %

Les travaux précédents ont permis de définir 3 formulations photopolymérisables dont le comportement rhéologique est compatible à l'imprimante du laboratoire. La suite de ce chapitre traitera des limites rencontrées lors de la phase d'impression avant de présenter les premières impressions.

3. Fabrication de pièces

Cette dernière partie porte sur la fabrication de pièces massives et architecturées. Les formulations développées précédemment sont aptes à la réalisation de monocouches d'épaisseur comprises entre 25 μm et 60 μm , (Figure 3-12) pour des temps d'exposition courts (< 5 s). Les paramètres limites d'impression dépendent notamment de l'équipement. Après avoir présenté les principales problématiques rencontrées, l'influence de la préparation de formulation à plus grande échelle sur la stabilisation des particules et la réactivité aux rayons UV, sera évaluée. Enfin des pièces de différentes formes seront imprimées.

3.1. Limites d'impression

L'imprimante du laboratoire possède une configuration dans laquelle la source UV LED se trouve au-dessus de la résine photopolymérisable. Comme décrit dans l'introduction, une couche de formulation est étalée sur un plateau mobile par un système de racle et l'épaisseur de

cette couche est contrôlée par la descente de ce plateau (Figure 4-18). Le plus petit pas de mouvement que peut effectuer ce plateau est de 25 μm . Cela implique trois conditions nécessaires pour la formation d'objets multicouches :

- L'obtention d'une épaisseur de monocouches polymérisées d'au moins 25 μm d'épaisseur, donc que l'énergie UV apportée soit suffisante pour que la formulation polymérise sur une profondeur de 25 μm
- L'utilisation de particules dont le diamètre est inférieur à cette épaisseur de 25 μm afin de ne pas avoir d'arrachement de particules suite à l'étalement de la formulation par la racle
- L'adhésion de deux couches entre elles afin de ne pas avoir un phénomène de délamination. Ce qui signifie que durant la polymérisation d'une couche n, des chaînes en croissance présentes à l'interface avec la couche (n-1) puissent interagir avec des fonctions acrylates pendantes afin d'assurer des liaisons covalentes

Concernant l'obtention de monocouches polymérisées, on se réfèrera au Tableau 4-6 qui résume les épaisseurs de monocouches obtenues en fonction du temps d'exposition présentées dans le Chapitre 3. L'utilisation des 3 formulations contenant respectivement la poudre 1, 2 et 3 préalablement réduite permet bien d'atteindre des épaisseurs polymérisées supérieures à 25 μm après une exposition de deux secondes au rayonnement UV.

Tableau 4-6 : Épaisseur de monocouche obtenue en fonction du temps d'exposition à un rayonnement UV incident (LED - 85 mW.cm⁻²- 365 nm) pour des formulations chargées à 50 %vol avec les trois poudres de cuivres préalablement traitées sous dihydrogène

Temps d'exposition UV (s)		1	2	3	4	5	10
Épaisseur de Monocouche (μm)	Poudre 1 réduite	-	26 \pm 1	28 \pm 2	29 \pm 1	30 \pm 1	33 \pm 1
	Poudre 2 réduite	-	35 \pm 1	37 \pm 2	38 \pm 1	40 \pm 1	44 \pm 2
	Poudre 3 Réduite	53 \pm 2	57 \pm 1	61 \pm 2	62 \pm 1	63 \pm 1	66 \pm 1

D'après les courbes granulométriques des trois poudres utilisées (Figure 3-9), le phénomène d'arrachement des particules devrait être limité. En effet les valeurs maximales de d_{90} sont inférieures à 12 μm . Enfin, pour assurer un maintien mécanique entre une couche réticulée et la nouvelle couche fraîchement étalée, il est nécessaire que la lumière UV puisse pénétrer suffisamment en profondeur de sorte que l'irradiance de la source permette de réticuler les deux couches entre elles comme le montre la Figure 4-18.

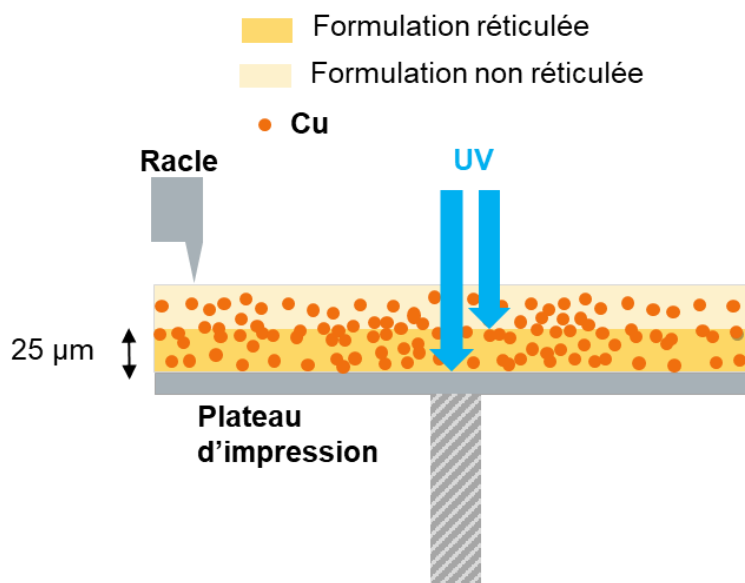


Figure 4-18 : Schéma de la zone d'impression de la V6000 Promaker

De cette manière, une polymérisation pourra être amorcée à l'interface et se propager dans les deux couches pour lier chimiquement le réseau tridimensionnel déjà formé dans la couche réticulée avec le réseau en cours de création via des fonctions acrylates non converties lors de la première insolation UV. Ainsi des temps d'exposition qui permettent de former des monocouches d'au moins 40 µm, seront sélectionnés afin de pénétrer suffisamment en profondeur la couche non réticulée sans toutefois apporter un surplus d'énergie lumineuse dans les couches inférieures ce qui pourrait avoir comme conséquence d'augmenter le taux de réticulation du polymère et de le rendre plus résistant au traitement thermique de déliantage. Toujours en s'appuyant sur le Tableau 4-6, on remarque que des épaisseurs de monocouches supérieures ou égales à 40 µm ne sont atteintes qu'en utilisant la poudre 2 et 3. Par conséquent, les formulations utilisées dans la fabrication de pièces avec la V6000 ne contiendront que la poudre 2 et 3. Dans un premier temps, des impressions ont été réalisées en utilisant uniquement la poudre 3, qui permet d'atteindre des épaisseurs polymérisées supérieures à 50 µm en moins de 2 secondes d'exposition aux UV.

3.2. Préparation de formulation à grande échelle et paramètres d'impression

L'utilisation de l'imprimante dans son mode automatique requiert le remplissage de la cartouche d'approvisionnement pouvant contenir 560 ml de formulation. Le plateau

d'impression (21 cm × 16 cm) nécessite d'être totalement enduit par le système de racle lors de la construction malgré l'impression de pièces présentant des sections de construction très faibles (< 10 cm²). De la même manière, lorsque le piston, chargé de l'approvisionnement de la formulation, atteint sa hauteur maximale, il reste un volume non exploitable qui reste dans la cartouche. Cet ensemble de volume mort nécessite la préparation d'un volume conséquent de formulation, c'est pourquoi, dans le cadre de campagnes d'impressions, des volumes de formulation variant de 500 ml à 1 L ont dû être préparés en utilisant la voie de mélange décrite dans la Figure 4-19.

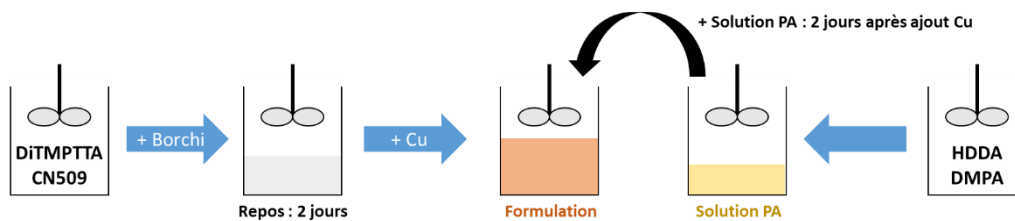


Figure 4-19 : Stratégie de mélange pour l'obtention de volumes de formulation supérieurs à 50 ml

Contrairement à la préparation de faibles volumes (< 50 ml, Figure 4-20), cette méthode implique une pèle et un moteur électrique car les quantités de poudre et de résine sont trop élevées pour être agitées manuellement ou avec un agitateur magnétique. La préparation d'1 L de formulation revient en effet à ajouter 4,4 kg de poudre de cuivre à 0,6 kg de résine.

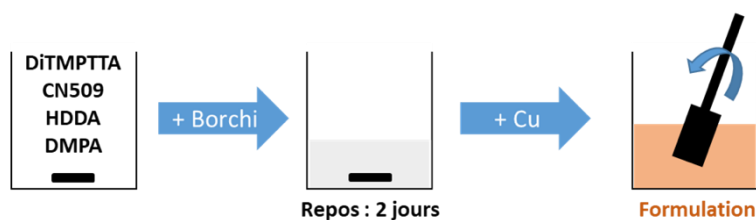


Figure 4-20 : Stratégie de mélange pour l'obtention de petites quantités de formulation (< 50 ml)

En plus de l'agitation et des plus grandes proportions engagées, l'ordre dans lequel sont ajoutés les constituants est différent. Dans le cas d'une faible quantité de formulation, tous les composants de la résine, excepté l'agent rhéologique, sont mélangés. Le Borchi est ensuite ajouté et mélangé jusqu'à dissolution, puis la résine est laissée au repos durant 48 heures afin de laisser le temps à l'agent rhéologique d'augmenter la viscosité de la résine. Par la suite, la poudre de cuivre est ajoutée et mélangée manuellement à l'aide d'une spatule.

Dans le cas de la préparation de plus grands volumes, le Borché est ajouté au DiTMPTTA et au CN509 avant d'être laissé au repos durant 48 heures. Puis la poudre de cuivre est ajoutée au précédent mélange. En parallèle, le photoamorceur est dissous dans le HDDA et la solution formée est ensuite ajoutée après que le cuivre ait été incorporé. Cette technique permet d'éviter le déclenchement d'une polymérisation thermique intempestive de toute la formulation suite à un échauffement local lors de l'ajout de la charge métallique.

Après l'augmentation d'échelle, l'aspect visuel final de la formulation n'était pas satisfaisant : un surnageant apparaissait rapidement après que l'agitation du moteur soit coupée. Pour pallier cela, la concentration en agent rhéologique a été augmentée jusqu'à un aspect visuel satisfaisant, conduisant à une concentration finale de 3,4 %m par rapport à la résine. La stabilité de la formulation après ajustement a été évaluée avec les mêmes paramètres que lors de l'étude rhéologique (Chapitre 4.2.2). La Figure 4-21 présente l'évolution de G' et G'' en fonction de la fréquence de déformation. L'allure des courbes permet de valider l'augmentation de la concentration en Borché, car tout comme dans la partie 2.2, la composante élastique reste constante, supérieure à la composante visqueuse qui augmente lorsque la fréquence de déformation dépasse 1 Hz.

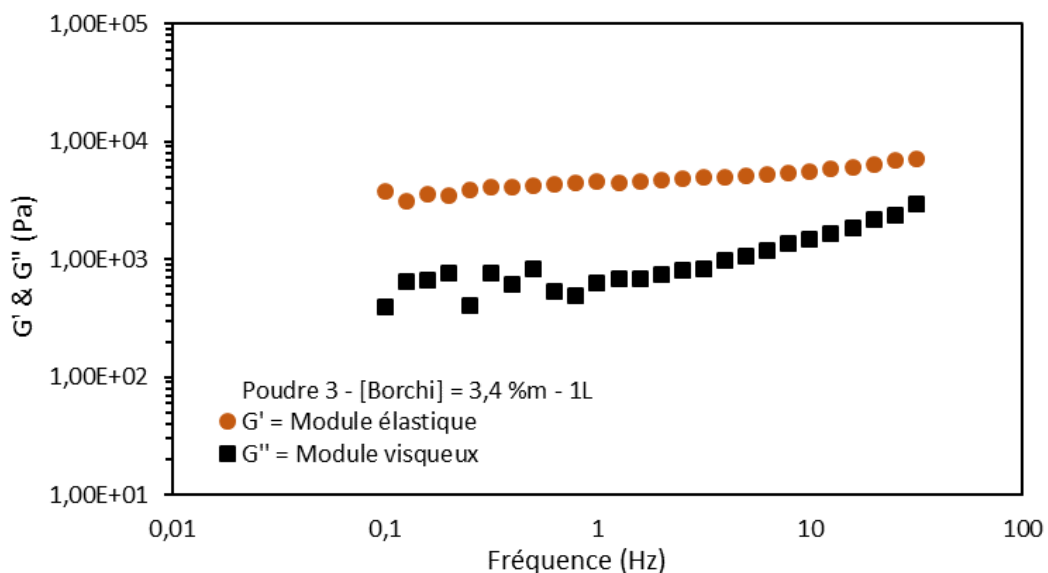


Figure 4-21 : Evolution de G' et G'' en fonction de la fréquence de déformation appliquée à la formulation préparée en gros volume dont la concentration en Borché a été ajustée - Déformation constante = 0,02 %

De la même manière, les effets de la variation du protocole de mélange, les larges quantités introduites et de la modification de la concentration en Borché sur la réactivité de la formulation vis-à-vis des UV ont été vérifiées en comparant l'évolution des épaisseurs polymérisées en

fonction du temps d'insolation (Figure 4-22) dans le cas de petites quantités et d'un batch pour l'impression.

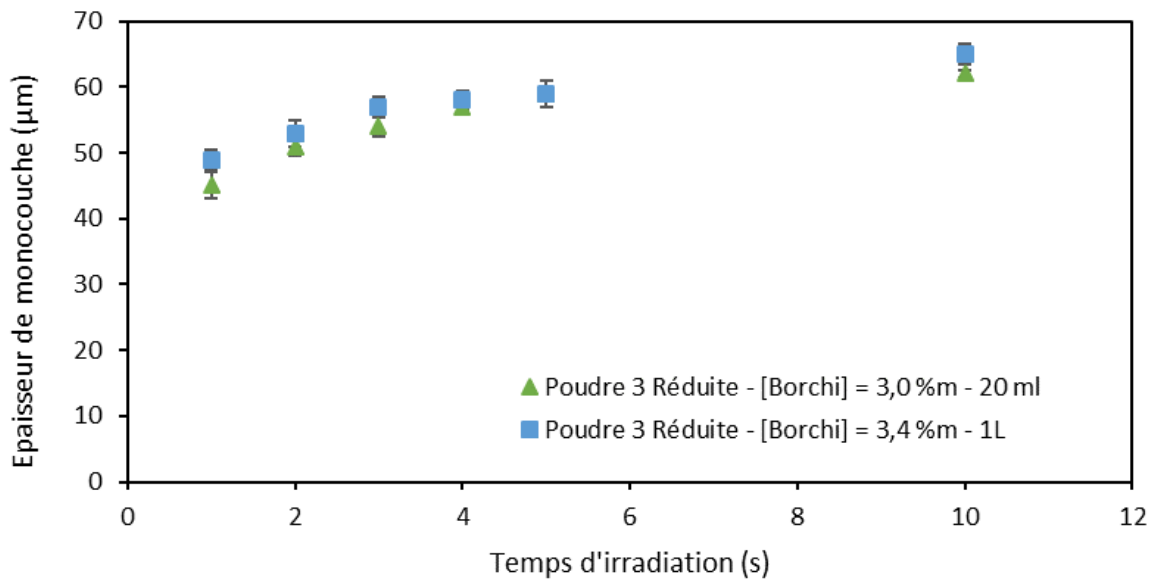


Figure 4-22 : Comparaison des épaisseurs de monocouches polymérisées en fonction du temps d'insolation UV (365 nm) pour une formulation préparée en faible volume comparée à une formulation préparée en gros volume et dont la concentration en Borchi a été ajustée

D'après le graphique ci-dessus, il ne semble pas y avoir d'effets dans la méthode de préparation de formulations à grande échelle sur la réactivité UV. La Figure 4-22 permet également de confirmer que la concentration en agent rhéologique n'a pas d'influence notable sur la réaction de photopolymérisation dans le cas des formulations finales.

3.3. Fabrications de pièces

Les premières géométries imprimées consistent en des formes simples, notamment des cylindres de quelques millimètres de haut. L'utilisation d'une technologie de fabrication additive n'est pas vraiment pertinente pour la réalisation de pièces massives, car des solutions moins onéreuses, plus efficaces et plus rapides existent (forgeage, moulage, usinage). Ces pièces sont en revanche nécessaires pour la caractérisation des conductivités électriques et thermiques puisque les appareils de mesure du laboratoire nous imposent cette géométrie. Les premières tentatives servent généralement à évaluer les paramètres de construction comme le temps d'insolation. D'après la Figure 4-22, un temps d'insolation de 2 secondes semble adéquat puisqu'il permet d'obtenir de la polymérisation jusqu'à une profondeur de 50 µm sous la formulation. Cela permettrait d'assurer une bonne adhésion entre deux couches de 25 µm. Chaque pièce est faite de telle sorte que les premières couches soient sacrificielles et servent de

support permettant le maintien de la pièce sur le plateau durant la construction tout en permettant d'être brisées sans risquer d'engendrer de défauts dans l'objet final.

Dans les premiers essais avec un temps d'insolation de 2 secondes, des empilements de 3 à 4 couches seulement ont pu être obtenus. Au passage du système de racle, le début de l'objet imprimé a été emporté sans qu'il n'y ait de collisions entre la racle et les couches imprimées. L'hypothèse d'une surface de contact trop faible entre les supports et la platine a été émise dans un premier temps. Par la suite, cette surface de contact a été augmentée mais sans aboutir à un succès. L'hypothèse d'un degré de réticulation ou d'une conversion insuffisante a alors rapidement été vérifiée. Une augmentation du temps d'insolation à 5 secondes a alors permis d'augmenter la résistance mécanique de la couche pour supporter les contraintes induites par le passage de la racle. Les premières pièces sont présentées à la Figure 4-23. Les rayures sur le dessus des pièces proviennent d'une racle qui a été abîmée lors du réglage de hauteur initiale tandis que les cercles sur le dessous sont les marques des supports sacrificiels.

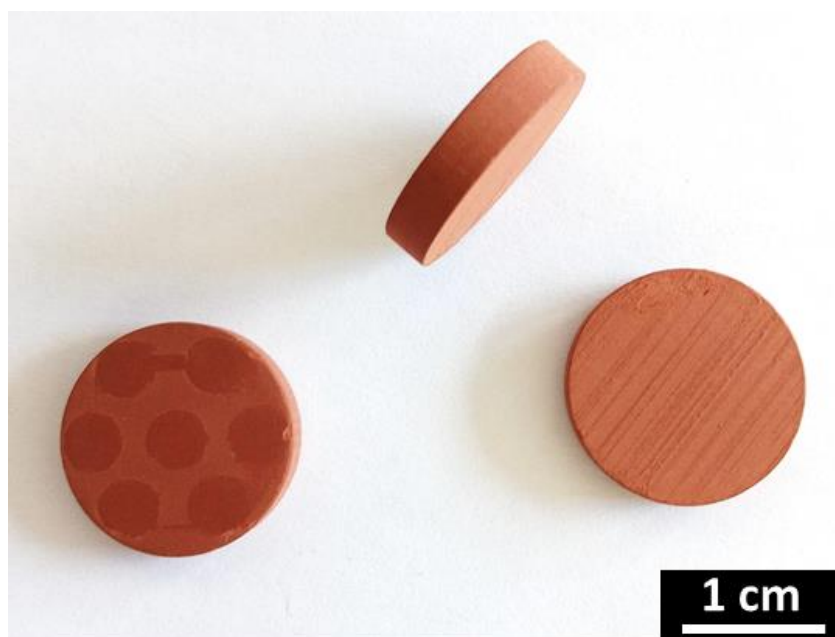


Figure 4-23 : Pastilles obtenues après impression de la formulation contenant la poudre 3 par des épaisseurs de couches de $25 \mu\text{m}$ exposées durant 5 secondes aux rayons UV (LED - 85 mW.cm^{-2} - 365 nm)

L'augmentation d'un temps d'insolation de 2 secondes à 5 secondes permet en effet d'augmenter la conversion en monomère d'environ 10 % (Figure 4-12). Cette augmentation pourrait cependant avoir un effet néfaste sur la santé matière des pièces après traitement thermique. En effet l'augmentation de la conversion en monomère peut conduire à une augmentation du taux de réticulation et à une diminution de la concentration en monomères

volatiles non réticulés. Ces variations peuvent amener à durcir les conditions de déliantage et à induire des contraintes supplémentaires dans les pièces qui peuvent alors donner lieu à des fissurations. Des pièces similaires ont été obtenues avec une formulation chargée également à 50 %vol avec la poudre 2 en utilisant un temps d'insolation de 15 secondes par couche de 25 µm. Contrairement à l'utilisation de la poudre 3, aucun ajustement en Borchini n'a dû être opéré et le comportement sous exposition UV est similaire entre la préparation de petites et de grandes quantités de formulation. Ces échantillons permettront de comparer l'impact de la taille de particules sur le frittage et les propriétés thermiques et électriques finales. Les dimensions des pièces obtenues ont été comparées aux côtes initialement entrées dans l'imprimante. Le Tableau 4-7 présente les variations dimensionnelles observées.

Tableau 4-7 : Variations dimensionnelles des pastilles imprimées avec la poudre 3 et la poudre 2 comparées aux dimensions entrées dans le logiciel de conception assistée par ordinateur (CAO)

	Moyenne réalisée sur 24 pastilles	Moyenne réalisée sur 36 pastilles
	Poudre 3 – 5 s UV	Poudre 2 – 15 s UV
Variation de diamètre	1,1 ± 0,2 %	0,6 ± 0,2 %
Variation de hauteur	2,6 ± 0,3 %	2 ± 1 %

La hauteur de la pièce est dépendante des supports qui sont arrachés lors de l'extraction des pièces du plateau. Cette dimension ne correspond donc pas à la cote théorique, c'est ce qui explique l'important décalage observé. Concernant le diamètre des pastilles, elles sont systématiquement légèrement supérieures aux valeurs théoriques. L'imprimante possède un paramètre appelé « *light scattering* » qui n'a pas été évalué. Ce dernier permet d'appliquer une homothétie à la géométrie qui est projetée par la LED UV favorisant un rapprochement de la dimension théorique de celle mesurée. L'ajustement de ce paramètre, qui s'effectue au travers de plusieurs essais spécifiques, n'a pas été réalisé. Enfin, afin de démontrer l'intérêt et le potentiel de cette technologie d'impression, des pièces plus architecturées mises en forme avec des couches de 25 µm exposées à 5 secondes ont été réalisées avec la formulation contenant la poudre 3. Un premier exemple de pièce (Figure 4-24) incluant une géométrie plus complexe met en valeur la capacité de la technologie à obtenir des corps creux. A titre d'information, la section de la boucle de ces ressorts est un disque d'un diamètre de 2,1 mm. La répétition de cette boucle forme une cavité cylindrique d'une longueur de 10 mm et d'un diamètre de 6 mm qui nécessite néanmoins des supports spécifiques pour être maintenus durant l'impression.

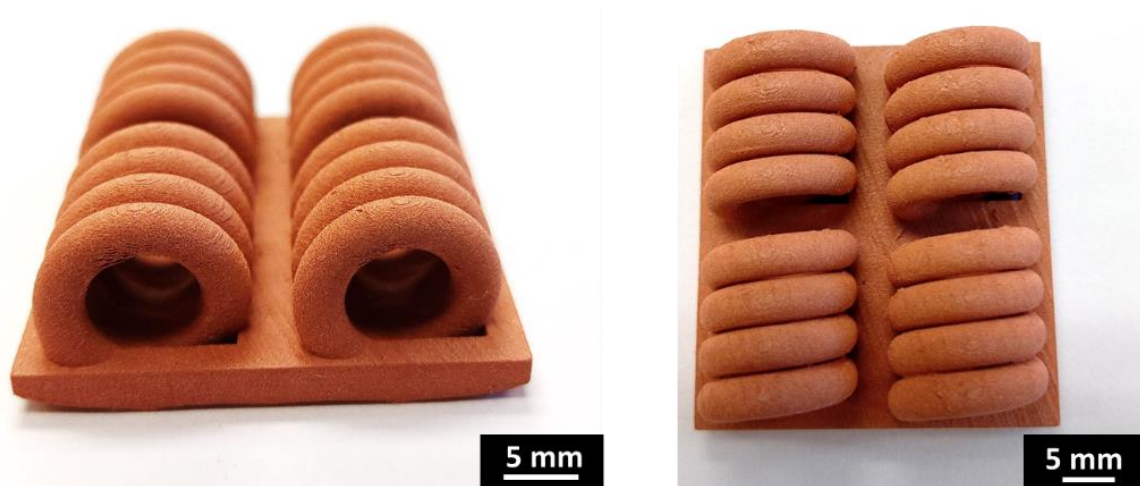


Figure 4-24 : Plaque à ressort obtenue après impression de la formulation contenant la poudre 3 avec des épaisseurs de couches de 25 μm exposées pendant 5 secondes aux rayons UV (LED - 365 nm - 85 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Un autre exemple, présenté à la Figure 4-25, met quant à lui en évidence la précision d'impression et cela même pour la réalisation de très petites pièces. L'objet présenté est un exemple de connectique pouvant servir dans la réalisation d'un transistor qui serait capable de faire passer une importante quantité de courant pour une application dans le domaine de l'énergie et qui diminuerait drastiquement les coûts de production en cumulant une fabrication de connectiques en cuivre et d'un boîtier isolant en céramique par SLA/DLP pour la fabrication d'un tel composant.

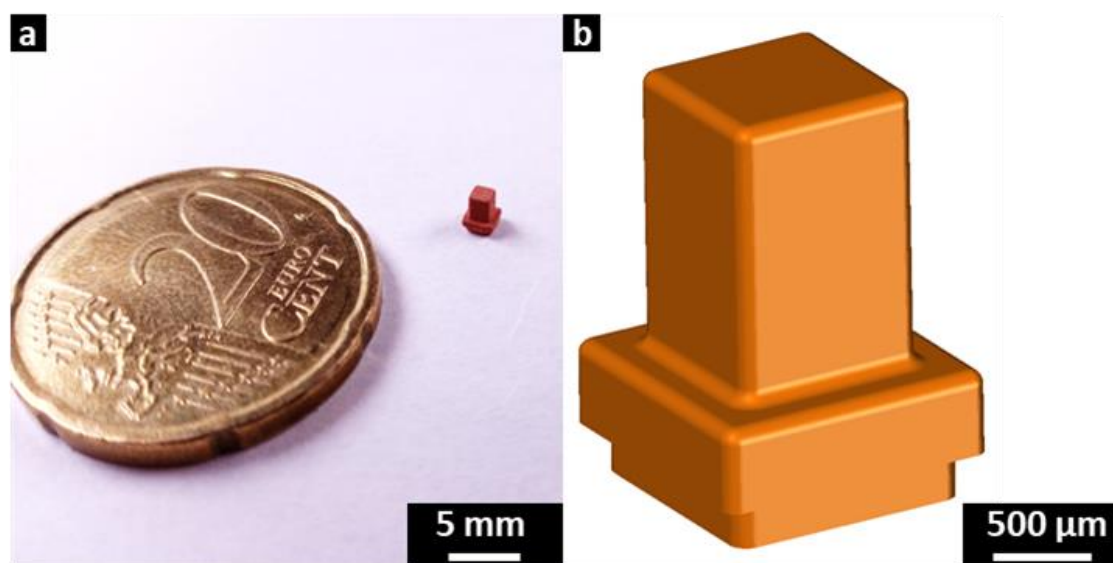


Figure 4-25 : 4.1. Plot obtenu après impression de la formulation contenant la poudre 3 par des épaisseurs de couches de 25 μm exposées pendant 5 secondes aux rayons UV (LED - 365 nm - 85 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
a) Photo de la pièce obtenue après impression - b) Modèle 3D de la pièce avant impression

4. Conclusion

Dans cette étude portant sur le développement de formulations photopolymérisables hautement chargées en particules de cuivre, deux composants clés, le photoamorceur et l'agent rhéologique, ont pu être sélectionnés afin de pouvoir procéder à l'impression d'objets. Dans notre cas, ces deux composés sont respectivement le Borchl et la DMPA. Le Borchl présente une absorption non négligeable devant le photoamorceur mais permet néanmoins l'amorçage de la réaction de polymérisation photoinduite de la résine. L'étude de l'influence de la concentration en agent rhéologique dans la résine sur la photopolymérisation a montré que son impact était minime, même lorsque sa concentration était égale à celle de la DMPA. Cela a permis d'ajuster la concentration en agent rhéologique en fonction de la taille des particules afin de limiter leur sédimentation tout en maintenant une certaine fluidité sous contrainte pour obtenir un étalement lisse et homogène durant l'impression. Ces travaux sur la formulation ont permis d'aboutir à l'obtention de premières pièces de géométries variées avec deux formulations contenant des tailles de particules différentes.

Chapitre 5. Impact des traitements thermiques de frittage et de déliantage sur les conductivités thermiques et électriques des objets imprimés par DLP

Dans ce chapitre, des recherches sur les conditions de traitements thermiques de déliantage et de frittage seront menées. Elles permettront de mettre au point des cycles thermiques de déliantage et de frittage afin de pouvoir traiter des pièces imprimées par DLP de manière à obtenir des propriétés de conduction thermique et électrique les plus proches de celles du cuivre. Après un rappel théorique sur les mécanismes de frittage, le comportement en température des trois poudres sélectionnées dans le Chapitre 3 seront présentées. Bien que l'utilisation de la poudre 1 ait été écartée pour la réalisation de pièces avec notre imprimante, l'étude de ses propriétés reste pertinente dans le cas d'un changement d'équipement permettant l'impression de monocouches d'épaisseur plus faibles. Ce travail s'articulera autour de mesures dilatométriques sur ces poudres et sur des pastilles réalisées par frittage conventionnel de ces mêmes poudres. Il permettra d'évaluer la densification du matériau de départ et d'obtenir de premières valeurs de conductivité électrique et thermique qui serviront de référence et qui pourront être comparées à celles de nos échantillons imprimés et à celle de la nuance de cuivre que compose les trois poudres, c'est à dire le Cu10200.

Par la suite, un premier cycle de déliantage basé sur des analyses thermogravimétriques de la résine réticulée a été mis au point. Il servira de traitement de référence afin de fixer trois programmes de frittage qui seront définis par des mesures dilatométriques réalisées uniquement sur des poudres préalablement déliantées. Ces programmes de frittage seront enfin utilisés sur des échantillons imprimés et déliantés afin d'étudier leur impact sur l'évolution des performances thermiques et électriques finales.

Enfin une seconde investigation portant cette fois-ci sur l'influence des conditions de déliantage sur les conductivités de pièces imprimées sera présentée. Dans cette partie, des pièces imprimées ont été déliantées selon trois cycles de déliantage puis frittées dans des conditions similaires. Cette étude permettra de maîtriser les fluctuations de variations dimensionnelles et de réduire les concentrations en résidus carbonés au strict minimum afin d'augmenter les conductivités finales des échantillons obtenus à la fin du processus.

1. Performances des poudres de cuivre

1.1. Le frittage en phase solide

Le frittage en phase solide peut être décrit comme un processus qui, sous l'action de chaleur, transforme un compact granulaire en un matériau cohésif par la génération de liaisons fortes entre les particules selon des mécanismes de diffusion de matière [147]. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'une réduction des dimensions (retrait) et du volume (densification) de la pièce. Un cycle thermique de frittage se décompose généralement en trois étapes :

- Une rampe croissante de température jusqu'à la température de frittage.
- Un palier isotherme
- Une rampe décroissante de température

On différencie le frittage en phase solide du frittage en phase liquide ou dans ce cas, un des composés passe de la forme solide à liquide. La plupart du temps, cette opération se déroule dans une atmosphère protectrice, réductrice ou les deux à la fois afin d'éviter l'oxydation des matériaux métalliques sensibles [148]. Au cours du processus, des mécanismes de transfert de matière tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution s'effectue spontanément sous activation de la chaleur par une réduction des énergies interfaciales entre l'état initial et final du matériau. En effet, les mécanismes de transfert de matière nécessitent des températures élevées, comprises entre $0,6T_f$ et $0,9T_f$, où T_f est la température de fusion du matériau (en °C), pour être activés [149]. Ainsi en passant d'un état pulvérulent à cohérent, les interfaces les moins énergétiques, comme les interfaces solides-solides sont favorisées au détriment des interfaces solide-gaz qui sont plus énergétiques.

La croissance de liaisons interparticulaires (on parle de cous) par diffusion conduit donc à la réduction de l'énergie interfaciale et entraîne une évolution de la microstructure qui peut être décrite selon quatre stades [150] (Figure 5-1) :

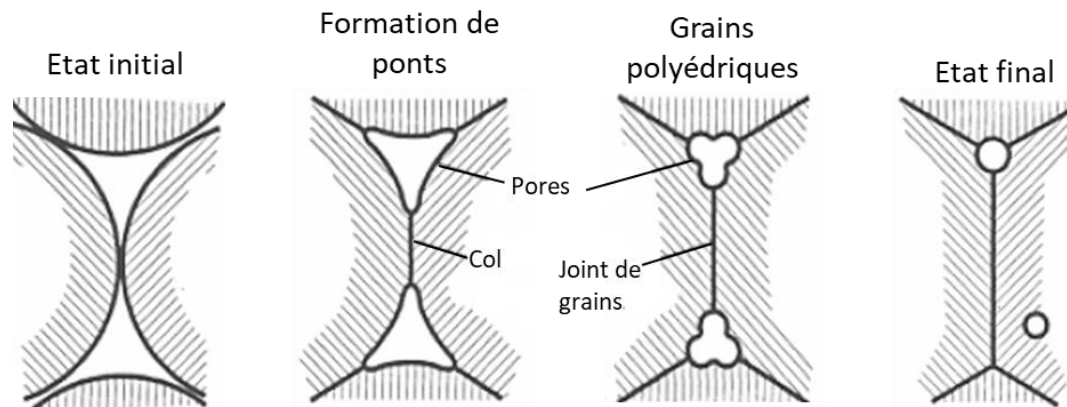
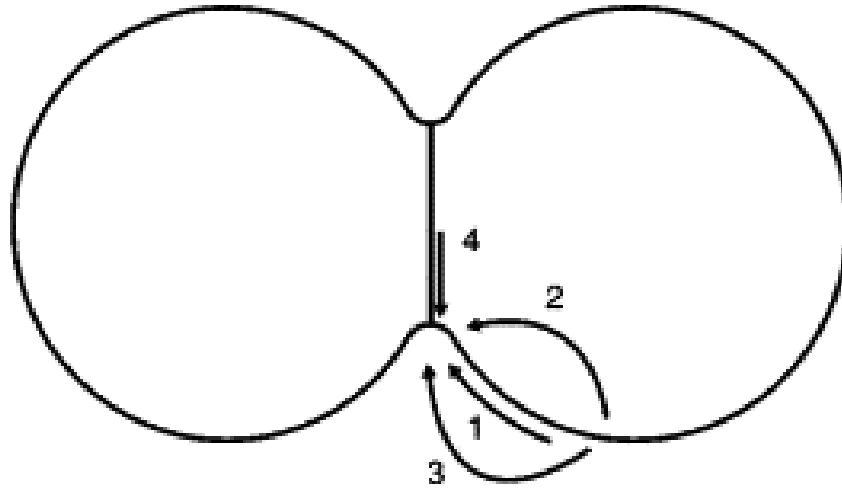


Figure 5-1: Représentation schématique de l'évolution de la microstructure lors du frittage [150]

- **1^{er} Stade** : Le système de particules est dans son état initial et est assimilé à un ensemble de sphères en contact les unes avec les autres.
- **2^e Stade** : Il correspond à la formation et au développement rapide de ponts (on parle également de col ou de cou de frittage) entre deux particules en contact. Ces derniers résultent du transport de matière des particules vers le col de frittage. Différents mécanismes peuvent être à l'origine de la formation de ces ponts
- **3^e Phase** : Le système est alors assimilé à un empilement de grains polyédriques accolés à une face commune (joint de grain) formant un réseau de pores le long des arêtes communes à trois grains accolés. Durant cette phase, la densité du matériau augmente fortement.
- **4^e Phase** : Elle correspond à la fermeture des pores. Le matériau est densifié et des phénomènes de grossissement granulaire peuvent avoir lieu. Une séparation entre les pores et le joint de grain peut également se produire. Lors de la croissance granulaire, le joint de grain peut se courber jusqu'au stade critique où le pore se sépare.

En fonction du mécanisme de diffusion, le processus de frittage peut conduire au rapprochement des centres des particules et donc à une densification de l'empilement de particules. A l'inverse, d'autres mécanismes peuvent être qualifiés de non densifiant lorsque le transfert de matière associé n'a pas d'impact sur la distance relative entre deux centres des particules. L'ensemble de ces mécanismes est reporté ci-dessous et illustré par la Figure 5-2:

- La diffusion de surface (1) : Mécanisme de transport de matière **non**-densifiant.
- La diffusion en volume (2) : Mécanisme de transport de matière densifiant.
- L'évaporation condensation (3) : Mécanisme de transport de matière **non**-densifiant.
- La diffusion le long des joints de grains (4) : Mécanisme de transport de matière densifiant.



*Figure 5-2 : Mécanismes de transport de matière lors du frittage en phase solide [149]
 1) Diffusion de surface - 2) Diffusion en volume
 3) Evaporation condensation - 4) Diffusion le long des joints de grains*

Durant le frittage, plusieurs mécanismes peuvent intervenir en même temps. Toutefois dans la plupart des systèmes, la diffusion en volume et la diffusion le long d'un joint de grain restent prépondérants [151].

1.2. Etude dilatométrique sous hydrogène

Les changements de dimension liés à la densification lors du traitement thermique peuvent être observés à l'aide d'un dilatomètre. Cet outil permet notamment de caractériser l'influence de la vitesse de chauffage, temps et température de palier sur la densification. En mesurant les variations de hauteur d'un échantillon, il est possible de calculer sa densité instantanée (ρ_t), c'est-à-dire à un temps t de l'expérimentation et à une température T du cycle thermique. Cette densité a été calculée à partir de l'équation (5-1) proposée par *Zymelka et al.* [152]. Cette équation prend en compte la hauteur instantanée de l'échantillon (h_t), mesurée par l'équipement, le coefficient d'anisotropie tout en s'affranchissant du coefficient d'expansion thermique (*coefficient of thermal expansion* (CTE)) du cuivre qui varie en fonction de la température [153,154].

$$\rho_t = \frac{\left(1 + \alpha \cdot \frac{h_f - h_0}{h_0}\right)^2 \times \left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right)}{\left(1 + \alpha \cdot \frac{h_t - h_0}{h_0}\right)^2 \times \left(1 + \frac{h_t - h_0}{h_0}\right)} \times \rho_f \quad (5-1)$$

Où h_f est la hauteur de l'échantillon après frittage (en mm), h_0 la hauteur de l'échantillon avant frittage (en mm), ρ_f la densité de l'échantillon après frittage mesurée par poussée d'Archimède (en g.ml^{-1}) et α le coefficient d'anisotropie du frittage défini par l'équation (5-2)

$$\alpha = \frac{\Phi_f - \Phi_0}{\Phi_0} \times \frac{h_0}{h_f - h_0} \quad (5-2)$$

Avec Φ_f , le diamètre de l'échantillon après frittage (en mm) et Φ_0 le diamètre de l'échantillon avant frittage (en mm).

Les études dilatométriques sont souvent réalisées sur des poudres préalablement compactées par pressage uni-axial avec ou sans liant. Toutefois cette méthode n'est pas représentative des conditions d'une pièce mise en forme par DLP. Aussi pour se rapprocher du procédé, l'étude dilatométrique a été effectuée sur poudre disposée dans un creuset. La densité relative des trois poudres de cuivre est reportée sur la Figure 5-3.

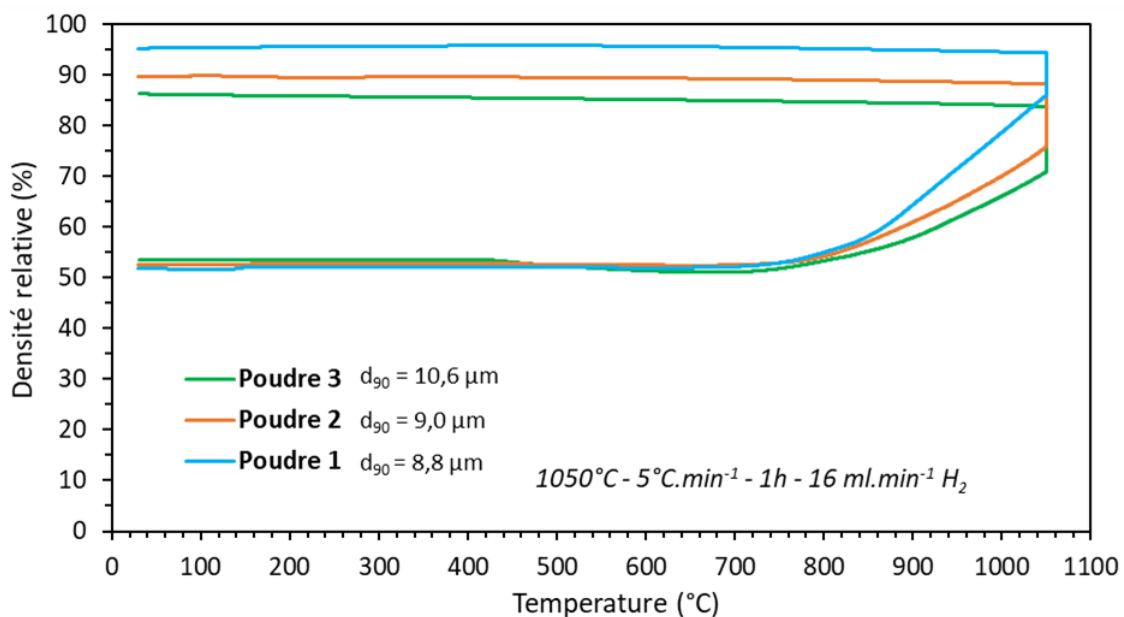


Figure 5-3 : Evolution de la densité relative des trois poudres initiales en fonction de la température ($1050^{\circ}\text{C} - 1\text{ h} - 5^{\circ}\text{C.min}^{-1} - 16\text{ ml.min}^{-1}\text{ H}_2$)

De la température ambiante jusqu'à 400°C , la densité relative de l'échantillon reste constante puis elle commence à diminuer légèrement jusqu'à la température de 750°C . Ce phénomène peut s'expliquer par une augmentation du volume de l'échantillon lié à un dégagement de vapeur d'eau formée par la réaction de dihydrogène avec une source d'oxygène, sous forme d'oxydes [155,156], pouvant être détecté en surface, au cœur de la particules ou les deux à la

fois. A partir de 750°C, les densités relatives des trois échantillons augmentent jusqu'à la température de 1050°C. Enfin, après 1 h à 1050°C, la poudre 1 atteint une densité de 95 %, la densité des poudres 2 et 3 est plus faible, respectivement de 90 % et 86 %. Cette différence s'explique par la diminution du diamètre des particules qui a notamment pour effet d'augmenter le rayon de courbure des cols de frittage, favorisant ainsi les mécanismes de diffusion de matière. La densité est un paramètre qui impacte à la fois la conductivité thermique et électrique. Selon ces premières caractérisations, la poudre 1 permettrait d'obtenir les performances les plus élevées.

1.3. Propriétés thermiques et électriques

Des pastilles ont été réalisées à partir des poudres suite à un traitement thermique en four à 1030°C avec une vitesse de rampe de 3°C.min⁻¹ et un temps de palier de 4 h sous dihydrogène (600 mbar). Cette température est légèrement inférieure à la température utilisée lors de l'étude dilatométrique afin d'éviter tout risque de passage en fusion du cuivre (température de fusion de 1083°C). Pour compenser cette baisse de température, le temps de palier a été augmenté et la rampe a été diminuée. La densité, la conductivité thermique et électrique ont été mesurées et les valeurs pour les trois poudres de cuivre constituent une référence. Ces données seront, en effet, comparées à celles obtenues sur les pièces imprimées par DLP puis déliantées et frittées. La densité mesurée par poussé d'Archimède est de 98 %, 96 % et 95 % pour les pastilles préalablement polies comprenant, respectivement, les poudres 1, 2, et 3 (Figure 5-4a). Cette densité est légèrement supérieure à la densité mesurée lors de l'étude dilatométrique. Un défaut d'étanchéité ou d'homogénéité du four pourrait être à l'origine de cet écart.

Les poudres de cuivre utilisées ont une conductivité thermique comprise entre 366 W.m⁻¹.K⁻¹ et 369 W.m⁻¹.K⁻¹ (Figure 5-4b) ce qui correspond à une conductivité thermique d'environ 93 % par rapport à celle du cuivre 10200 (394 W.m⁻¹.K⁻¹), nuance de cuivre retenue lors de la sélection des poudres utilisées. L'écart entre la valeur mesurée et la valeur attendue peut s'expliquer par les valeurs de densités des pièces obtenues, inférieures à la densité théorique du cuivre (8,96 g.L⁻¹) ainsi que par des valeurs de diffusivité thermique également inférieures à la valeur théorique du cuivre (110 m².s⁻¹ mesurée contre 114 m².s⁻¹). Le produit composé de ces deux grandeurs et de la capacité calorifique massive (385 J.K⁻¹.kg⁻¹) permet de calculer la conductivité thermique. Comme ces deux valeurs expérimentales entrent dans l'équation (2-8) pour le calcul de la conductivité thermique, il est cohérent d'obtenir une valeur inférieure à celle

d'un cuivre forgé c'est-à-dire mis en forme par l'application d'une force sur une masse métallique préalablement chauffé pour le rendre malléable. Néanmoins, dans la technique de mesure utilisée pour la détermination de la conductivité thermique, la densité reste le facteur le plus impactant car il entre directement dans l'équation (2-8), mais aussi parce que la diffusivité thermique (α dans l'équation (2-8)) dépend directement de la densité du matériau.

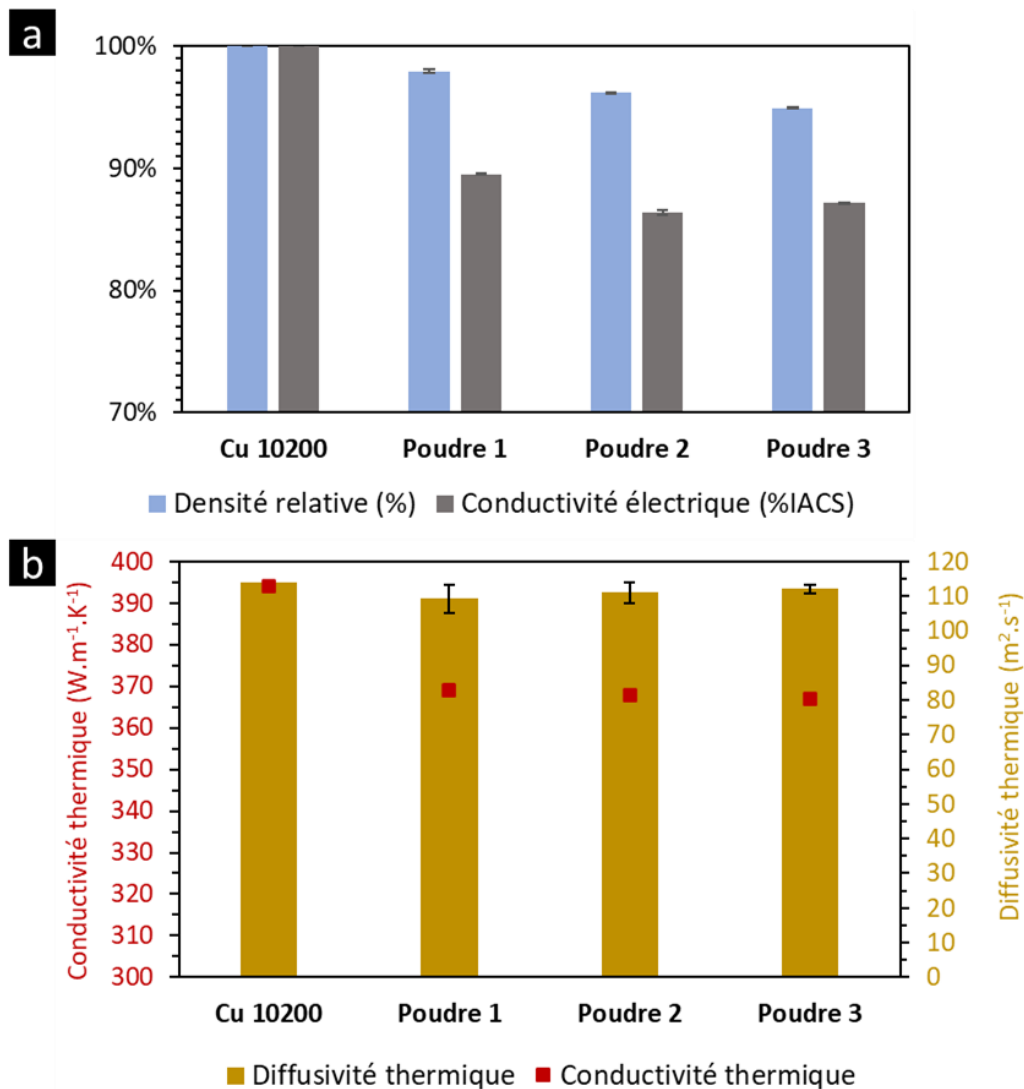


Figure 5-4: Propriétés de pastilles obtenues à partir des poudres de cuivre 1, 2 et 3 par frittage conventionnel dans un four (ELNIK MIM3000 - 1030°C - 4 h - 3°C.min⁻¹ - 600 mBar H₂) et comparaison avec les propriétés de la nuance de cuivre Cu10200

Concernant les conductivités électriques mesurées par courants de Foucault, les valeurs obtenues pour les poudres 1, 2 et 3 sont respectivement de 90 %IACS, 86 %IACS et 87% IACS, soit 11 % à 13 % de moins que la valeur de référence. Cette différence peut également s'expliquer par la présence de porosité mise en évidence par des valeurs de densités inférieures à 100 %. Ces données permettent de confirmer que la poudre 1 mènerait à des performances de

conductivité thermique et électrique plus élevées en comparaison des autres poudres. Toutefois l'utilisation de la poudre avec la granulométrie la plus faible n'est pas adaptée dans l'impression d'objets par DLP avec l'équipement disponible au laboratoire. Ainsi dans la suite de cette étude, seules les poudres 2 et 3 ont été utilisées pour comprendre l'influence des paramètres de déliantage et de frittage sur les propriétés finales des pièces imprimées.

2. Définition des cycles thermiques du matériau formulé

Dans cette partie, on cherchera à définir les cycles de déliantage et de frittage afin d'éliminer la résine photoréticulée (qui sert uniquement à conférer à la pièce une tenue mécanique lors de son impression) et de densifier la pièce en cuivre. A partir de ces cycles, les propriétés des pièces seront caractérisées. Plus spécifiquement, la nature du matériau obtenue, les variations dimensionnelles ainsi que les propriétés thermiques et électriques seront mesurées.

2.1. Définition des cycles de déliantage

2.1.1 ATG et cycle de déliantage

Pour les polymères réticulés, le déliantage est effectué par voie thermique. Les composés organiques sont dégradés par combustion. Pour une efficacité accrue du déliantage, une atmosphère oxydante est privilégiée. Toutefois l'oxydation de céramiques de types carbures, nitrures ou encore de métaux nuit au frittage et donc à la densification et aux performances du matériau [157], ainsi qu'à la nature du matériau final. Par conséquent, des atmosphères neutres (Ar, vide ou encore N₂) sont nécessaires.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique de la résine F1 (définie dans le Chapitre 4) photopolymérisée pendant 0,3 seconde à 365 nm sont reportées sur la Figure 5-5. Les analyses ont été réalisées sous un flux de 20 ml.min⁻¹ d'argon ou d'air.

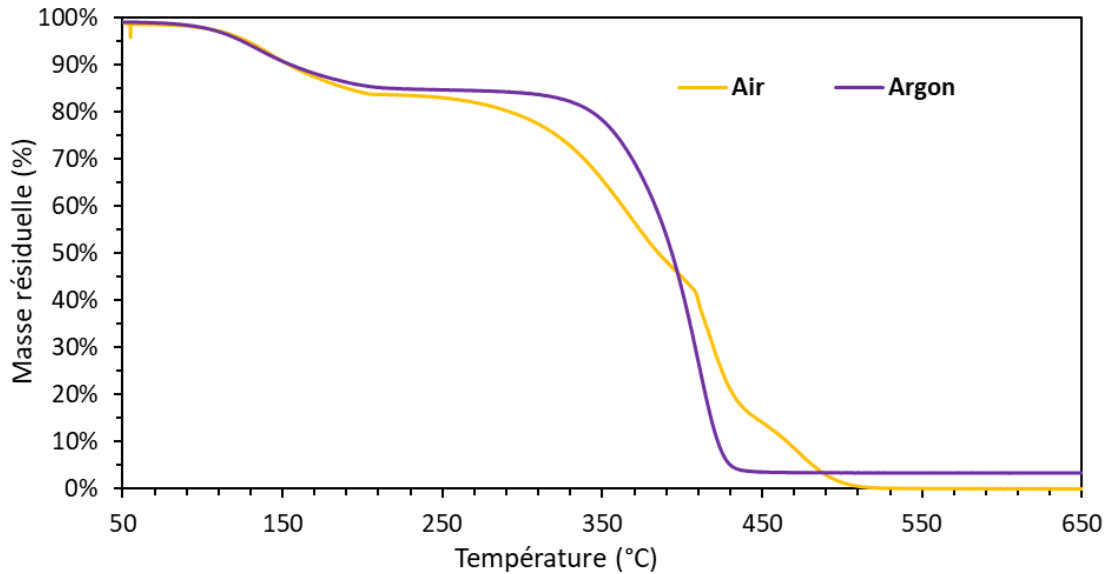


Figure 5-5 : Analyses thermogravimétriques sous air et sous argon d'une monocouche de résine F1 photopolymérisée après exposition à une source UV (LED - 85 mW.cm^{-2} - 365 nm) durant 0,3 seconde (Épaisseur = 2 mm) - Rampe de chauffage : $0,1^\circ\text{C.min}^{-1}$

Une première perte de masse de la résine est observée entre 70°C et 140°C pour les deux atmosphères. Cette perte de 15 % de matière pourrait correspondre à une évaporation des monomères non réticulés de la résine F1 car après un temps court d'insolation, ces fonctions ne sont que partiellement converties (environ 30 %) comme reporté à la Figure 4-12. Une seconde perte de masse brutale (80 %), pouvant correspondre à la décomposition des chaînes polymères est reportée entre 340°C et 430°C lorsque l'échantillon est traité sous argon. Enfin, au-delà de 430°C , la perte de masse n'évolue plus et un résidu d'environ 5 %m est observé en fin de cycle, ce qui correspondrait à des résidus carbonés de combustion.

Pour le traitement sous air, cette seconde perte de masse significative est observée dès 270°C et jusqu'à 500°C avec plusieurs ruptures de pentes correspondant à des dégradations successives des chaînes polymères. Cette dégradation de la résine sur une plage de température plus grande permet de limiter les fissurations dans les objets imprimés en diminuant la cinétique de formation des gaz de combustion [158]. Enfin, la dégradation de la résine apparaît totale à partir de 480°C . Il semble donc préférable de travailler sous air pour éliminer la résine et limiter le taux de carbone résiduel dans les pièces qui nuiraient aux propriétés finales des objets. Néanmoins, sous air, la poudre de cuivre va s'oxyder contrairement à une atmosphère neutre. Dans le Chapitre 3, ainsi que dans la littérature [159], il a été montré qu'il était possible à partir d'un cuivre oxydé d'obtenir du cuivre sans oxyde sous hydrogène. De plus, des travaux

précédents ont montré que pour des conditions de déliantage sous vide, sous argon ou sous air suivi d'un frittage sous dihydrogène, les pièces finales contenaient respectivement de 0,25 %m; 0,38 %m et 0,02 %m de carbone résiduel [94]. Aussi, dans le but d'atteindre de hautes valeurs de conduction thermique et électrique, il est donc préférable de déliantier les pièces imprimées sous air pour dégrader totalement le polymère puis de fritter sous hydrogène pour désoxyder la pièce en cuivre. D'après les tendances observées par cette analyse thermogravimétrique sous air, un premier programme de déliantage qui sera nommé « DEL1 » dans la suite de ces travaux a pu être mis au point. Il est détaillé à la Figure 5-6.

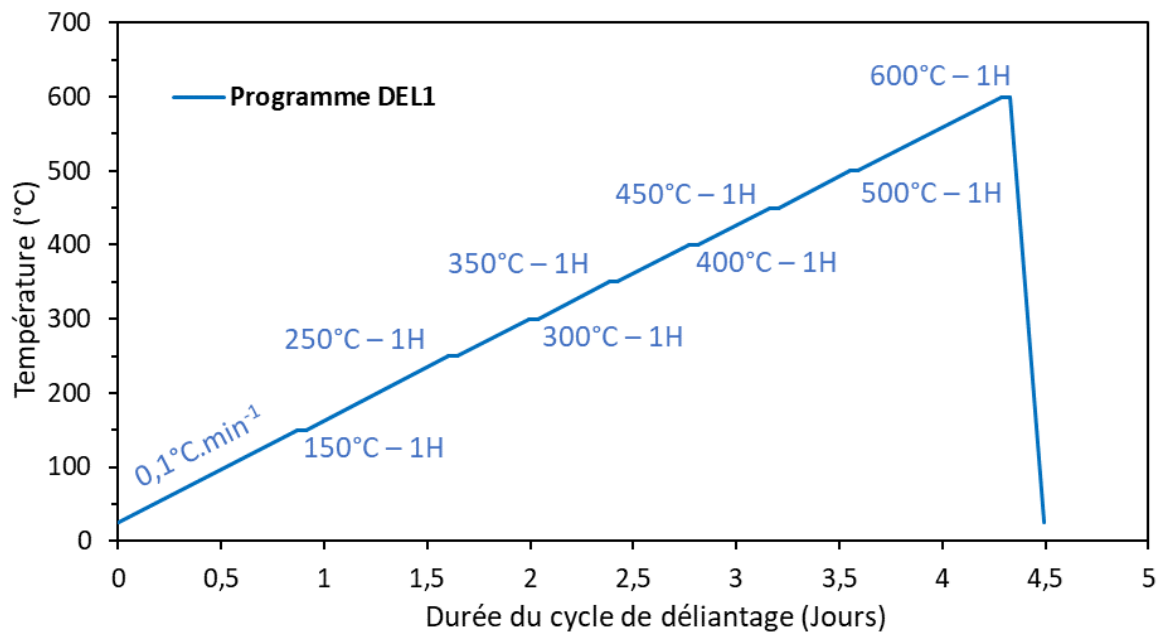


Figure 5-6 : Cycle de déliantage mis au point d'après l'analyse thermogravimétrique sous air d'une monocouche de résine F1 photopolymérisée après exposition à une source UV (LED - 365 nm - 85 mW.cm⁻²) durant 0,3 seconde

Il se présente sous la forme d'une rampe de 0,1°C.min⁻¹ jusqu'à 600°C avec des paliers intermédiaires de 1 h à 150°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C et 600°C avant de redescendre à température ambiante. Ces différents paliers intermédiaires ainsi que la faible rampe en température permettent de garantir une décomposition lente et progressive du réseau polymère, limitant les contraintes liées à la formation des différents gaz de combustion et à la déstabilisation du réseau et ainsi les fissures.

2.1.2 Cycles et variation dimensionnelle

L'utilisation d'un cycle de déliantage jusqu'à 600°C sous air engendre une forte expansion du matériau (voir section 3.1.1). Aussi, pour limiter les variations dimensionnelles de la pièce, deux nouveaux cycles DEL2 et DEL3 ont été définis avec des températures de palier de 400°C et 300°C respectivement (Figure 5-7). Ces derniers seront respectivement nommés DEL2 et DEL3 dans la suite de ce document.

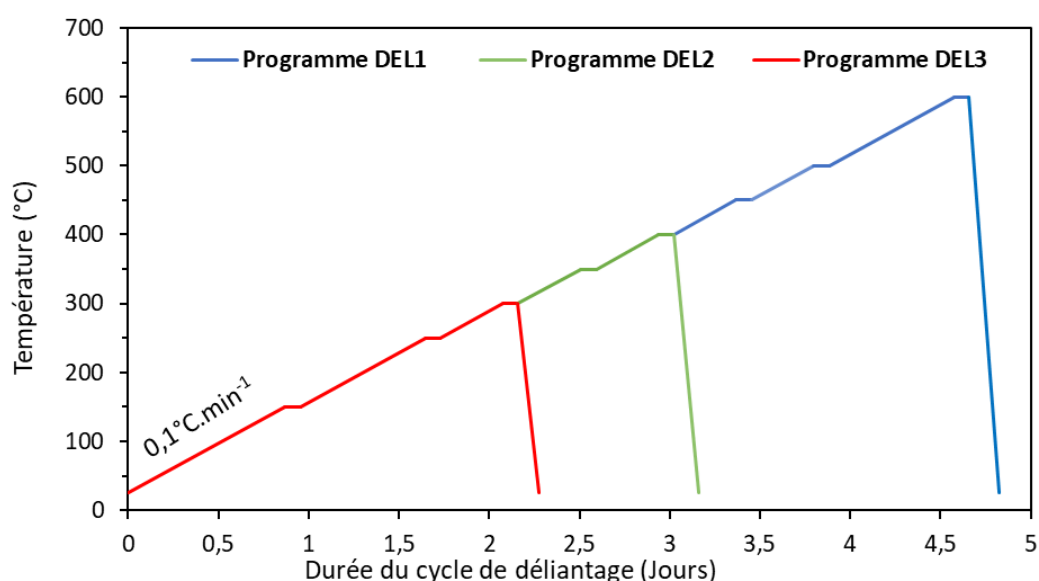


Figure 5-7 : Ensemble des cycles de déliantage mis au point dans l'étude des traitements thermiques sur les performances de pièces

La température de 300°C correspond à une dégradation partielle de 20 % de la résine. Pour la température de 400°C, la résine a été dégradée à 50 % selon l'analyse ATG. La rampe de 0,1°C.min⁻¹, le temps de palier de 1 h et l'atmosphère sous air sont fixes entre les trois cycles de déliantage. Le temps de cycle initial pour DEL1 est de 5 jours et pour les nouveaux cycles de 3,3 jours et 2,3 jours respectivement ce qui apparaît comme des temps de traitement plus acceptables comparativement au programme DEL1.

2.2. Définition des cycles de frittage du cuivre délianté

Afin de définir les cycles de frittage permettant l'obtention de pièces densifiées, une nouvelle étude dilatométrique a été conduite. Dans cette nouvelle campagne, des échantillons composés de poudres uniquement ont été utilisés. Ces derniers ont été obtenus en déliantant (avec le programme DEL1) de la poudre préalablement placée dans des creusets cylindriques en alumine

comme présenté dans le Chapitre 2, afin de se rapprocher au mieux des conditions auxquelles les pièces seront exposées. Après déliantage, il a été possible d'extraire un cylindre de poudre noire, couleur due à l'oxydation des particules de cuivre et de le découper pour obtenir des échantillons compatibles avec le dilatomètre.

2.2.1 Influence de la vitesse de chauffage sur la densification

L'étude dilatométrique sur les pastilles de poudres déliantées ont été réalisées à 1050°C avec des rampes de température de 5°C.min⁻¹, 10°C.min⁻¹ et 15°C.min⁻¹, 1 h de palier et sous dihydrogène. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5-8. Pour la poudre 2 (Figure 5-8a), un début de densification a lieu dès 250°C qui s'accélère ensuite autour des 300°C puis se stabilise à 600°C. A partir de cette température, la densité continue d'augmenter de manière linéaire pour les trois vitesses de chauffage avant d'atteindre le plateau de 1 h à 1050°C. Les densités finales des échantillons sont de l'ordre de 90 % pour des vitesses de rampe comprises entre 5°C.min⁻¹ et 15°C.min⁻¹. Pour la poudre 2, la vitesse de chauffe n'a vraisemblablement pas d'influence sur la densité finale. Concernant les échantillons réalisés à partir de poudre 3 (Figure 5-8b), la densification des échantillons débute entre 350°C et 500°C en fonction de la vitesse de rampe. La densité finale atteinte est comprise entre 80 % à 85 %. Une vitesse faible permet donc d'obtenir une densité plus élevée. Toutefois cette densité sera inférieure à celle de la poudre 2 en raison de diamètres de particules plus faible ce qui engendre une réactivité au frittage supérieure du fait de la formation plus rapide de ponts entre deux particules.

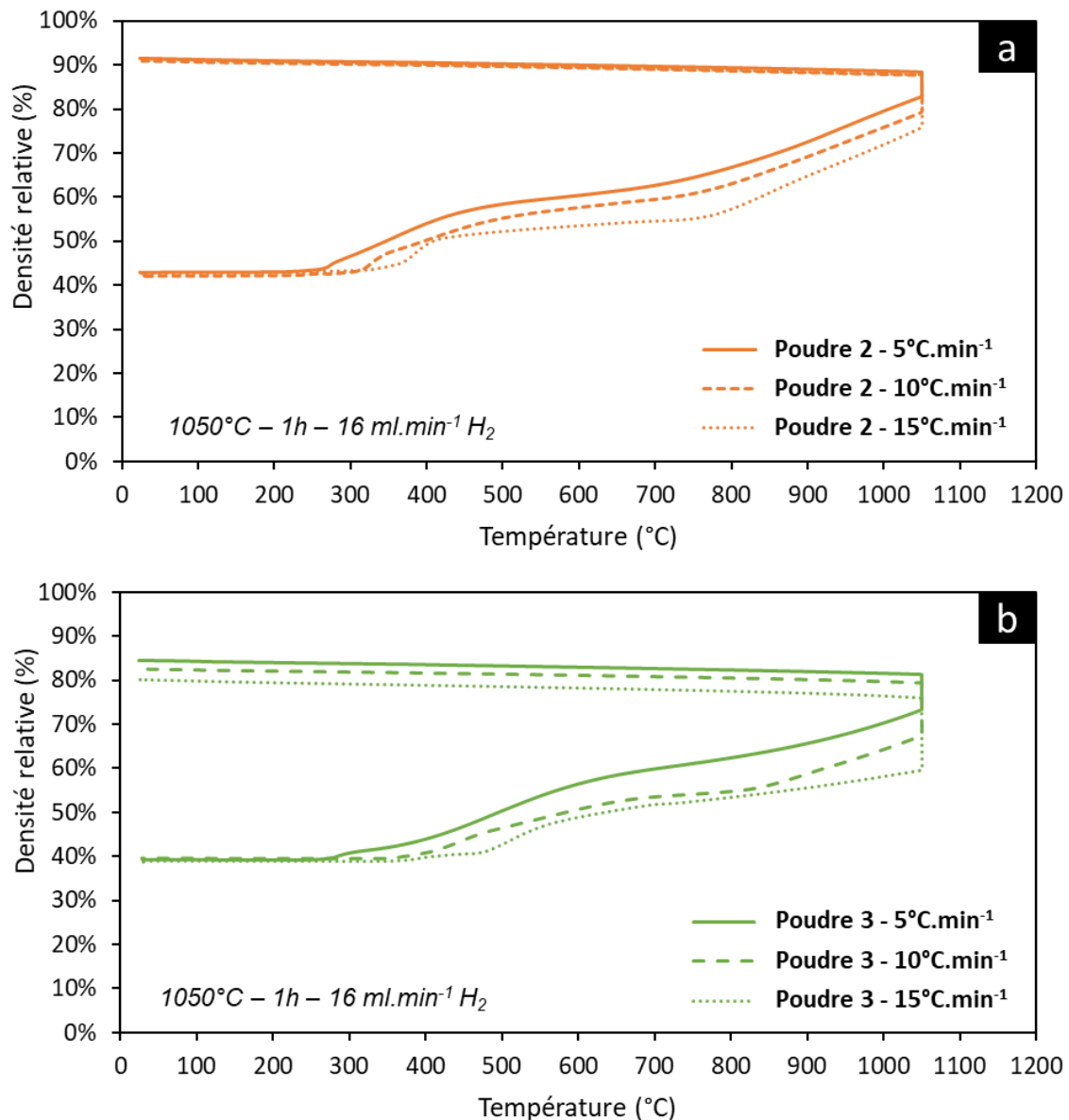


Figure 5-8: Etude dilatométrique réalisée sur des échantillons composés de poudre uniquement, ayant préalablement suivie le programme DEL1 de déliantage : influence de la vitesse de chauffage sur la densification (1050 °C - 1 h - 16 ml.min⁻¹ H₂)
a) Poudre 2) - Poudre 3

En dérivant les densités instantanées obtenues par rapport au temps, il est possible d'accéder à la vitesse de densification en fonction de la température (Figure 5-9) qui nous renseigne plus en détail sur l'évolution de la densification. Un premier pic fin est observé autour des températures de 250°C à 300°C pour les deux échantillons. Il pourrait correspondre à la réduction des oxydes CuO et Cu₂O en cuivre métallique. D'après la littérature, la réduction des oxydes de cuivre en présence d'hydrogène est une réaction attendue, qui se produit même à température modérée (250°C à 400°C) [160]. Cette réaction a lieu à l'interface cuivre-oxyde de

cuivre [161] et est auto-catalysée par le cuivre généré [162] ce qui pourrait expliquer la forme du pic observé qui traduit une réaction de cinétique importante. Un second pic de forme arrondie est observé à une température plus haute, avec un maximum à 350°C et 500°C pour les poudres 2 et 3 respectivement. Ce pic témoignerait, quant à lui, d'une densification du matériau après réduction de l'oxyde. Cette réaction plus lente s'effectue sur une plage de température plus grande que la réduction des oxydes ce qui pourrait expliquer la forme arrondie du pic observé. Enfin, concernant le dernier maximum local visible à 950°C, il n'a pas pu être attribué et nécessiterait une étude complémentaire plus approfondie pour identifier le phénomène associé.

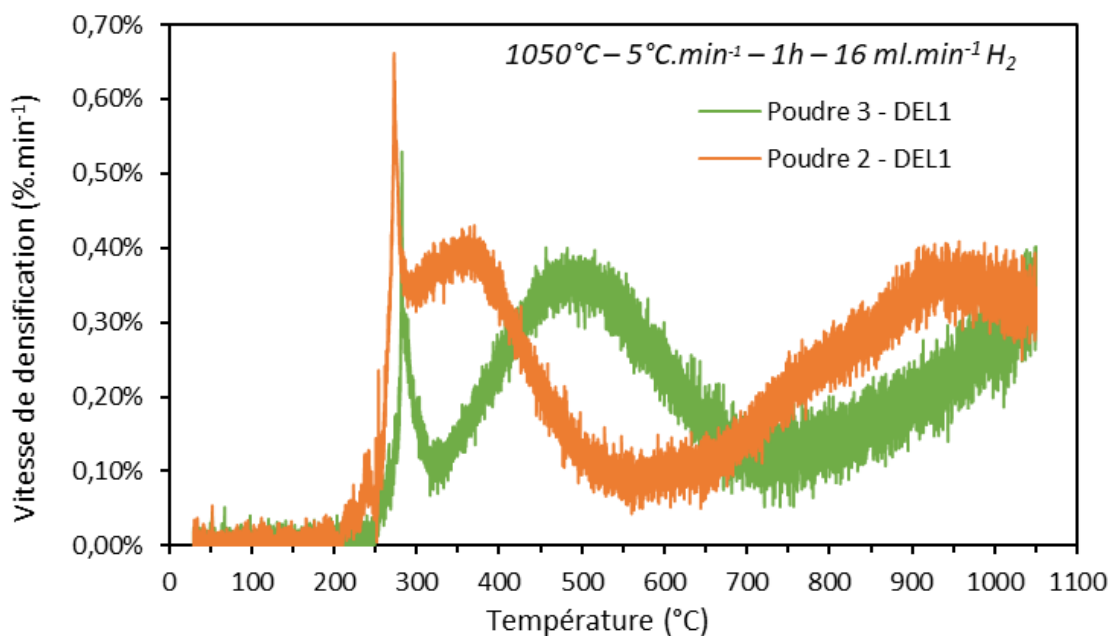


Figure 5-9 : Etude dilatométrique réalisée sur des échantillons composés de poudre uniquement, ayant préalablement suivie le programme DEL1 de déliantage : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température de l'enceinte du dilatomètre ($1050^{\circ}C - 1h - 5^{\circ}C.min^{-1} - 16 ml.min^{-1} H_2$)

A la suite de ces observations issues d'expériences par dilatométrie, des analyses de phase par diffraction aux rayons X (DRX) ont été réalisées sur des pièces imprimées afin de confirmer si les hypothèses émises en dilatométrie sont également observées avec des échantillons obtenus par DLP. Afin de limiter le nombre de pièces à traiter, seules des pastilles issues d'impressions avec la formulation contenant la poudre 3 ont été utilisées. Elles ont été préalablement déliantées avec le programme DEL1 puis placées dans le four de frittage durant 1 h à de faibles températures (250°C, 350°C et 450°C) sous dihydrogène. Les échantillons ainsi obtenus ont pu être analysés par DRX. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 5-10.

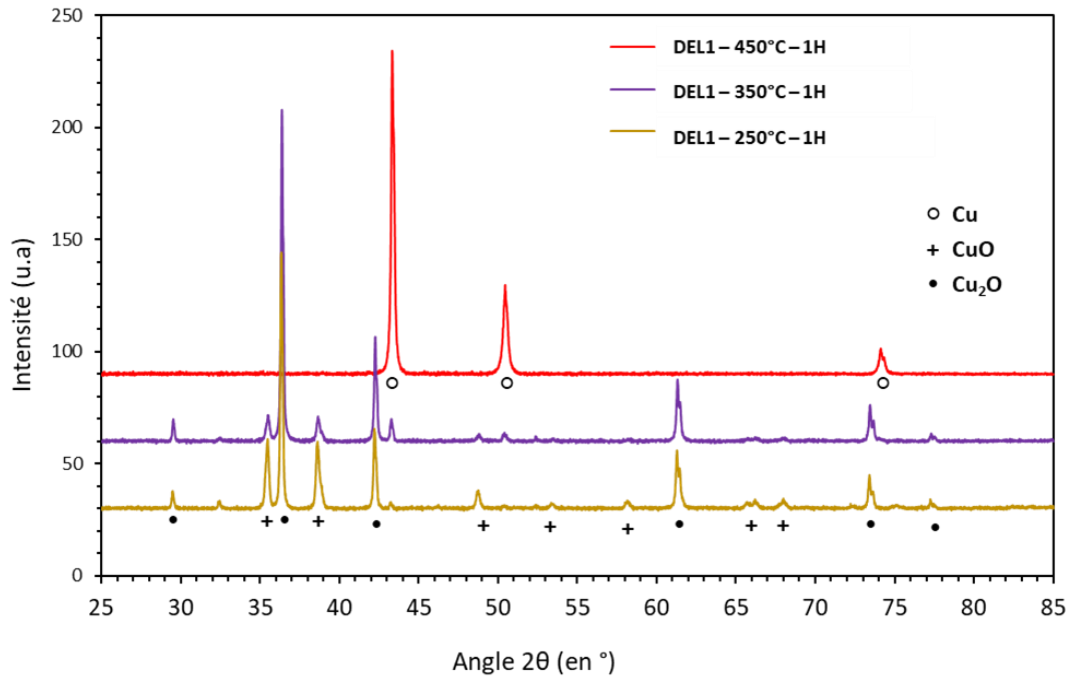


Figure 5-10 : Diffractogramme de pastilles imprimées par DLP à partir de formulation contenant la poudre 3, déliantées avec le programme DEL1 puis frittées dans le four de frittage (ELNIK MIM3000 - 600 mBar H₂) à des températures différentes

Le diffractogramme présente des pics caractéristiques des phases CuO et Cu₂O à des angles 2θ de 39° et 42° sur l'échantillon exposé 1 h à 250°C. Un pic d'une intensité faible à un angle 2θ de 43°, caractéristique de la présence du cuivre est également observée ce qui laisse supposer que la réaction de réduction des oxydes en cuivre se déroule bien aux alentours de 250°C. De 250°C à 350°C, les pics correspondant à la phase du cuivre sont de plus en plus intenses. Enfin pour l'échantillon traité à 450°C, le diffractogramme ne présente plus de pics correspondant aux phases CuO et Cu₂O mais uniquement un signal correspondant au cuivre. Ces observations confirment donc l'hypothèse de la densification de particules de cuivre métallique après leur réduction vers 250°C.

2.2.2 Influence du temps de palier sur la densification

L'autre paramètre important qu'il est possible de modifier sur le cycle de frittage est le temps de palier. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la densification, l'évolution de la vitesse de densification en fonction du temps de palier à 1050°C a été mesurée dans le cas des deux poudres déliantées. Chaque échantillon, toujours composé uniquement de poudres préalablement déliantées avec le programme DEL1, a été soumis à un cycle de frittage dans le dilatomètre en allant jusqu'à 1050°C pendant 20 h avec une montée en température à une vitesse

de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. L'évolution des vitesses de densification en fonction du temps de palier est reportée sur la Figure 5-11. Au vu du bruit expérimental observé sur la Figure 5-9, seules les courbes de tendances obtenues à partir des points expérimentaux seront présentées dans cette figure. Les vitesses de densification en fonction du temps de palier des deux échantillons décrivent une courbe décroissante qui tend vers une vitesse nulle, ce qui signifie que la densité maximale est atteinte.

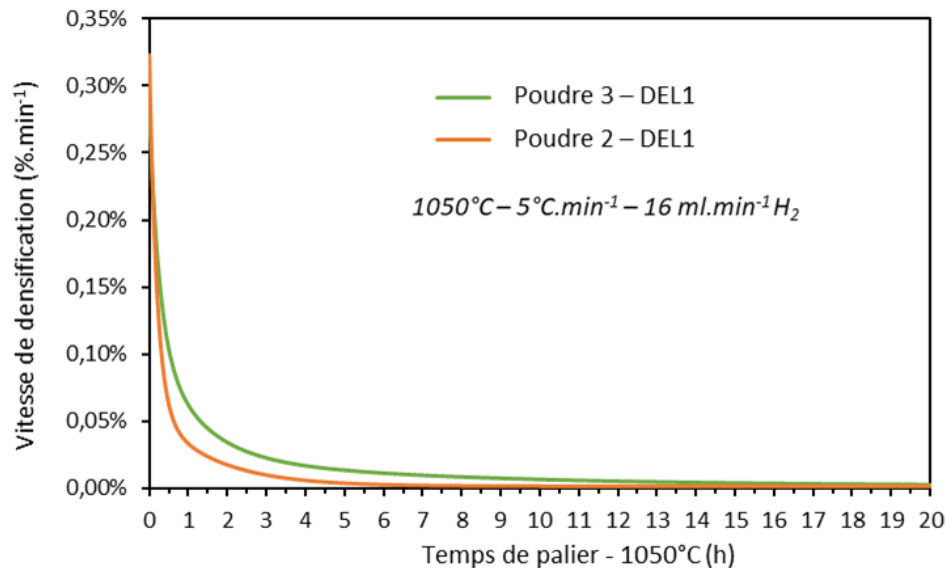


Figure 5-11 : Etude dilatométrique réalisée sur des échantillons composés de poudre uniquement, ayant préalablement suivie le programme DEL1 de déliantage : évolution de la vitesse de densification en fonction du temps de palier ($1050^{\circ}\text{C} - 5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1} - 16 \text{ ml}.\text{min}^{-1} \text{H}_2$)

Dans le cas de la poudre 2, cette vitesse semble atteinte après un palier de 4 h à 1050°C alors que dans le cas de la poudre 3, le temps nécessaire est d'environ 15 h. Cette différence s'explique par un flux de matière plus élevé dans le cas de particules de diamètres plus faibles. Il est même inversement proportionnel au diamètre des particules que compose la poudre [149]. En se basant sur les caractérisations précédentes, 4 cycles thermiques peuvent être définis afin d'étudier l'influence des paramètres de frittage sur les propriétés finales de pièces imprimées par DLP préalablement déliantées. Ces derniers sont schématisés sur la Figure 5-12. Les deux premiers cycles nommés FRITT1 et FRITT2 comprennent un temps de palier de 4 h à 15 h, correspondant au temps nécessaire pour atteindre une vitesse de densification nulle avec une rampe de $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et une température maximale de 1030°C . Un second jeu de cycle a été défini en prenant en compte l'étape de réduction de l'oxyde de cuivre et la densification. Un palier de 2 h a été ajouté à 350°C et 450°C en fonction de la poudre avant traitement thermique à 1030°C pendant 15 h.

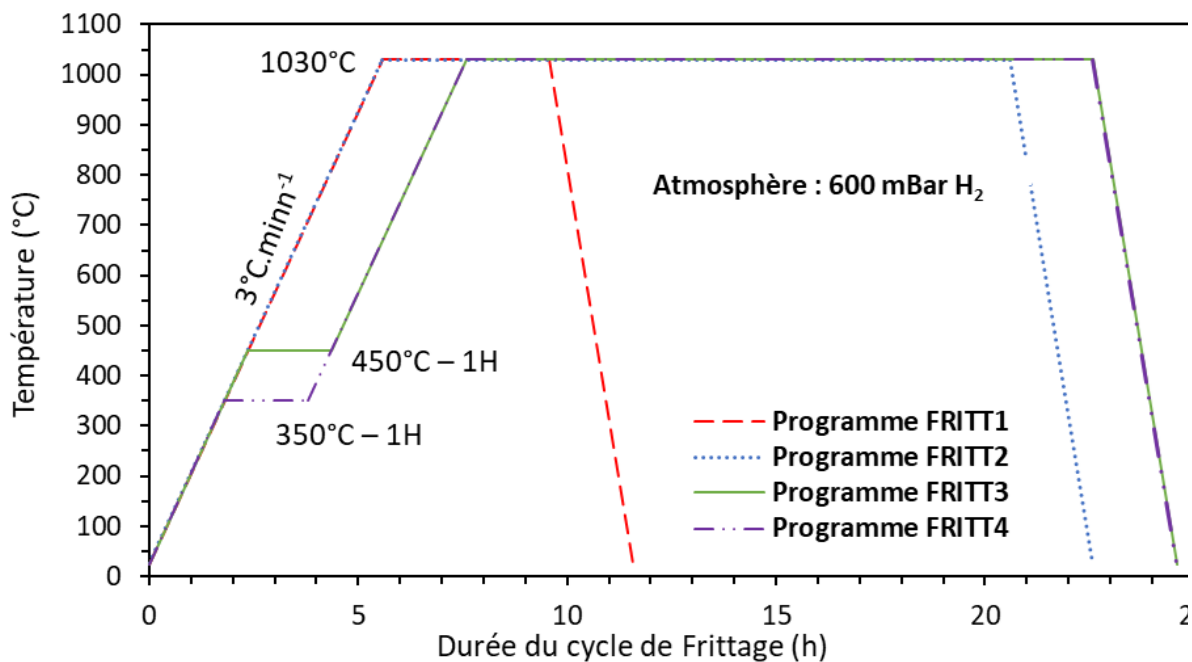


Figure 5-12 : Représentation graphique des cycles de frittage des quatre programmes thermiques établis d'après l'étude dilatométrique sur poudres déliantées

3. Propriétés finales des pièces

A partir des cycles thermiques définis en amont, les études suivantes ont porté sur l'évaluation de la pureté chimique du matériau final, des propriétés thermique et électrique obtenues ainsi que sur les variations dimensionnelles des pièces imprimées. Dans un premier temps, les pièces seront toutes déliantées avec le programme DEL1 puis frittées avec les différents programmes de frittage établis afin d'étudier l'impact de ce dernier sur les propriétés finales. Dans un second temps, les échantillons utilisés résulteront uniquement de pièces imprimées avec la formulation contenant la poudre 3 afin de restreindre l'étude. Ces échantillons seront déliantés avec différents cycles de déliantage (DEL1, DEL2 et DEL3) avant d'être frittés avec le programme FRITT3. De cette manière, il sera possible d'étudier l'impact du déliantage sur les performances finales des objets.

3.1. Etude de l'impact du frittage à déliantage fixe

3.1.1 Nature chimique et dimension des pièces

Le déliantage DEL1, d'une durée de 5 jour, suivi du frittage FRITT1 de pièces imprimées conduit à des pastilles visuellement sans défaut (Figure 5-13).



Figure 5-13 : Aspect visuel d'une pastille après impression (à gauche), après déliantage avec le cycle DEL1 (au milieu) et après déliantage avec le cycle DEL1 et frittage avec le cycle FRITT1 (à droite)

La nature chimique du matériau et en particulier la présence de carbone et d'oxygène influe sur les propriétés finales des objets. Aussi, des analyses élémentaires ont été menées pour caractériser ces deux éléments. La mesure de la concentration en carbone réalisée sur les pièces déliantées issues des poudres de cuivre 2 et 3 (Tableau 5-1) montre un taux faible de 0,005 %m et 0,009 %m respectivement dont l'ordre de grandeur est cohérent avec les poudres initiales utilisées (< 0,001 %m). Le déliantage ainsi défini est donc efficace pour éliminer le polymère photoréticulée et conduire à un taux de carbone résiduel faible.

Après frittage sous hydrogène, selon les programmes décrits à la Figure 5-6, les pièces ont un aspect métallique brillant de couleur caractéristique du cuivre (Figure 5-13). Suite au passage des pièces en traitement thermique avec le cycle de frittage le plus court FRITT1 (12 h), le taux de carbone mesuré apparaît similaire aux pièces déliantées. Ce taux est toutefois faible et d'après les travaux de *De Grohet al.* [163], de telles concentrations ne devraient pas impacter significativement les propriétés électriques et donc thermiques des échantillons.

Pour les pièces frittées avec des programmes plus longs entre 22 h et 25 h (FRITT2 et FRITT3 ou FRITT4), les concentrations résiduelles de carbone sont abaissées et atteignent les valeurs de la poudre référence soit (0,001 %m). Dans ce cas, le temps global de traitement et surtout le temps de palier à 1030°C est significativement plus long ce qui permet au dihydrogène de mieux diffuser au centre des pièces afin d'éliminer le carbone résiduel sous forme d'hydrocarbures volatils.

Tableau 5-1 : Concentrations en carbone et en oxygène de pièces imprimées avec des formulations photoréticulables chargées à 50 %vol en poudres 2 et 3 après traitements thermiques. Comparaison des valeurs mesurées entre les poudres de départ avec des pièces imprimées et simplement déliantées (DEL1) et avec des pièces imprimées, déliantées (DEL1) et frittées

		Poudre 2	Pièce DLP Poudre 2	Poudre 3	Pièce DLP Poudre 3
[C] (%m)	Poudre initiale	< 0,001	-	< 0,001	-
	Déliantage (DEL1)	-	0,005 ± 0,001	-	0,009 ± 0,002
	Déliantage (DEL1) + Frittage (FRITT1)	-	0,005 ± 0,001	-	0,009 ± 0,002
	Déliantage (DEL1) + Frittage (FRITT2)		0,002 ± 0,001		< 0,001
	Déliantage (DEL1) + Frittage (FRITT3)		-		< 0,001
	Déliantage (DEL1) + Frittage (FRITT4)		< 0,001		-
[O] (%m)	Déliantage (DEL1) + Frittage (FRITT1)	-	0,018 ± 0,005	-	< 0,005
	Déliantage (DEL1) + Frittage (FRITT2)		0,012 ± 0,004		< 0,005
	Déliantage (DEL1) + Frittage (FRITT3)		-		< 0,005
	Déliantage (DEL1) + Frittage (FRITT4)		< 0,005		-

Les quatre programmes de frittage permettent de réduire la concentration en oxygène à des taux inférieurs à 0,001 %m, bien en dessous de la valeur de la poudre de départ (< 0,100 %m pour les poudres 2 et 3). Ceci démontre l'efficacité du traitement thermique ainsi que de l'atmosphère utilisée pour la réduction des oxydes de cuivre en cuivre métallique. En conclusion, les analyses chimiques montrent que les pièces finales ont une pureté similaire à celle de la poudre initiale. Dimensionnellement, le traitement thermique sous air entraîne une oxydation totale du cuivre et donc la formation d'oxydes de cuivre CuO et Cu₂O comme le montre le diffractogramme de pastilles imprimées et déliantées (Figure 5-14). Cette oxydation du cuivre mène également à une expansion dimensionnelle significative dans les trois directions. Ces dimensions varient en

effet dans le cas de l'ensemble des échantillons produits entre 3 % et 8 % par rapport aux dimensions des pièces imprimées. Ainsi pour des pastilles mesurant initialement 17 mm de diamètre avec une hauteur de 3,5 mm de haut, des échantillons de 17,12 mm à 17,86 mm de diamètre et de 3,67 mm à 4,06 mm de hauteur ont été obtenus.

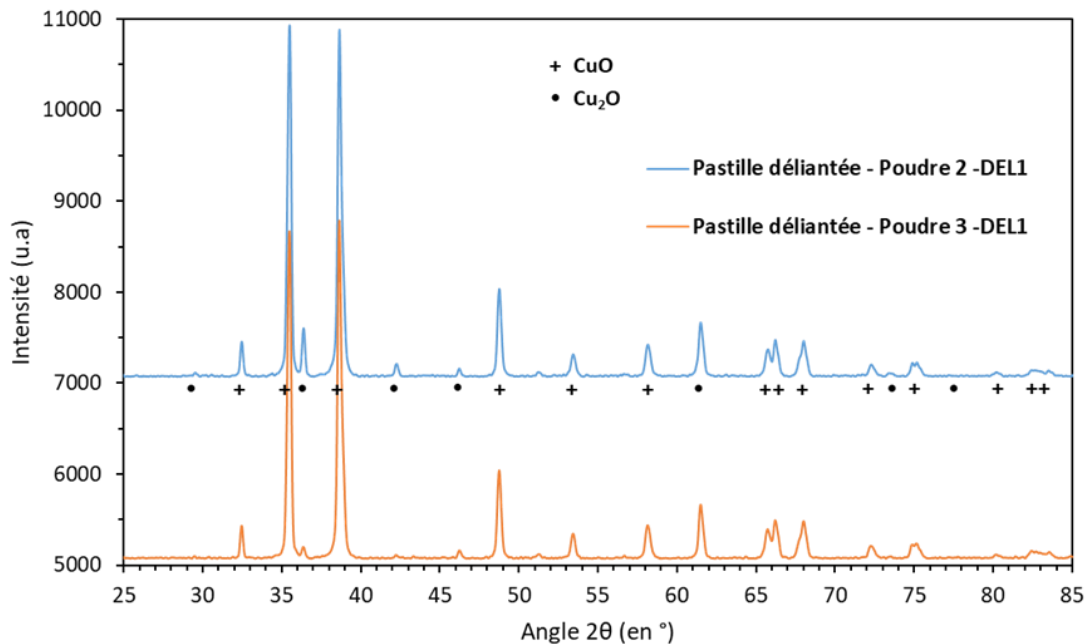


Figure 5-14 Diffractogramme de trois pastilles imprimées à partir de la poudre 3 et déliantées avec le programme DEL1

Enfin après frittage, un retrait de l'échantillon est observé suite à la réduction des particules d'oxydes en cuivre et à la densification des particules. Ces retraits sont anisotropes, ce qui corrobore les données de la littérature pour les procédés d'impression 3D [164]. Ainsi, selon le plan d'impression, un retrait de 15 % à 16 % a été mesuré. La variation selon l'axe de construction est quant à elle supérieure et est comprise entre 18 % et 22 % (Tableau 5-2). Les variations selon l'axe de construction sont données à titre indicatif car la pièce imprimée présente après extraction de la plateforme, des restes de support. Malgré un polissage à cru, des surépaisseurs peuvent persister créant une variabilité de la mesure de hauteur de pièce comparativement aux mesures de diamètre.

Tableau 5-2 : Évolution du retrait pour des pièces imprimées par DLP en utilisant une formulation photoréticulables contenant les poudres 2 et 3 (50 %vol) avec un temps d'insolation par couche respectif de 15 et 5 secondes à 85 mW.cm^{-2} après un ensemble de traitements thermiques de déliantage (DEL1) et de frittage - (moyenne réalisée sur 6 pièces)

	Retrait global sortie machine vs pièce frittée (%) - Poudre 2 (DEL1)		Retrait global sortie machine vs pièce frittée (%) - Poudre 3 (DEL1)	
	Diamètre	Hauteur	Diamètre	Hauteur
FRITT1 (12 h)	$-16,5 \pm 0,1$	$-19,2 \pm 0,10$	$-15,7 \pm 0,6$	$-21,7 \pm 0,6$
FRITT2 (22 h)	$-16,8 \pm 0,4$	$-20,5 \pm 0,9$	$-15,5 \pm 0,8$	$-19,4 \pm 0,9$
FRITT3 (25 h)	-		$-15,9 \pm 0,2$	$-18,8 \pm 0,9$
FRITT4 (25 h)	$-16,5 \pm 0,2$	$-17,9 \pm 0,9$	-	

3.1.2 Propriétés des pièces

Les performances de pièces imprimées ainsi que de leur densité finale et leur diffusivité thermique sont présentées sur la Figure 5-15 en fonction du programme de frittage utilisé. Elles sont comparées à celles obtenues pour les poudres de cuivre de départ frittées (FRITT1) ou frittées après avoir subi un déliantage sous air (DEL1 + FRITT1). Les valeurs de la nuance de cuivre utilisée (Cu10200 [34]) sont également reportées dans le graphique.

Les valeurs de densité, de diffusivité thermique ainsi que de conductivités thermique et électrique de pièces imprimées, déliantées (DEL1) et frittées sont inférieures aux valeurs mesurées dans le cas de poudres traitées dans des conditions similaires. Cette différence s'explique par de plus faibles densités liées, notamment, au taux de charge de 50 %vol de la formulation et à des défauts présents dans les pièces. Néanmoins, l'augmentation du temps de palier de frittage (FRITT2) permet d'augmenter les densités relatives de 87 % à 88 % pour la poudre 2 et de 81 % à 84 % pour la poudre 3. Cette densification supérieure conduit à une augmentation des conductivité thermique et électrique des pièces obtenues avec la poudre 3. Ce comportement n'est cependant pas observé pour les pièces imprimées avec la poudre 2. Au contraire, les valeurs de conductivité obtenues sont plus faibles avec le programme FRITT2 en comparaison des valeurs obtenues sur des pièces frittées avec le programme FRITT1. Enfin, l'utilisation d'un programme de frittage comprenant un palier intermédiaire à 350°C ou 450°C ne semble pas grandement influencer sur les propriétés mesurées sauf pour la diffusivité thermique des échantillons fabriquées à partir de la poudre 2 qui passe de $78 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $93 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Par ailleurs, les propriétés finales des pièces sont également directement liées à sa microstructure et à la sensibilité de l'outil de mesure. La mesure de conductivité électrique est sensible aux états de surface des pièces. En effet, le signal de la sonde ne pénètre pas à plus de 300 μm de profondeur depuis la surface du matériau. D'autre part, la conductivité thermique est directement reliée à la densité du matériau et à sa diffusivité qui dépend elle-même de la porosité et de la pureté du matériau.

Afin d'expliquer ces valeurs, des essais de frittage avec et sans déliantage sur les poudres de départ ont été également réalisés. Elles seront traitées dans un second temps. Avant cela, il est primordial d'observer la structure interne des échantillons afin de vérifier la présence de défauts pouvant être à l'origine de ces valeurs plus faibles en comparaison de celles mesurées avec la poudre uniquement.

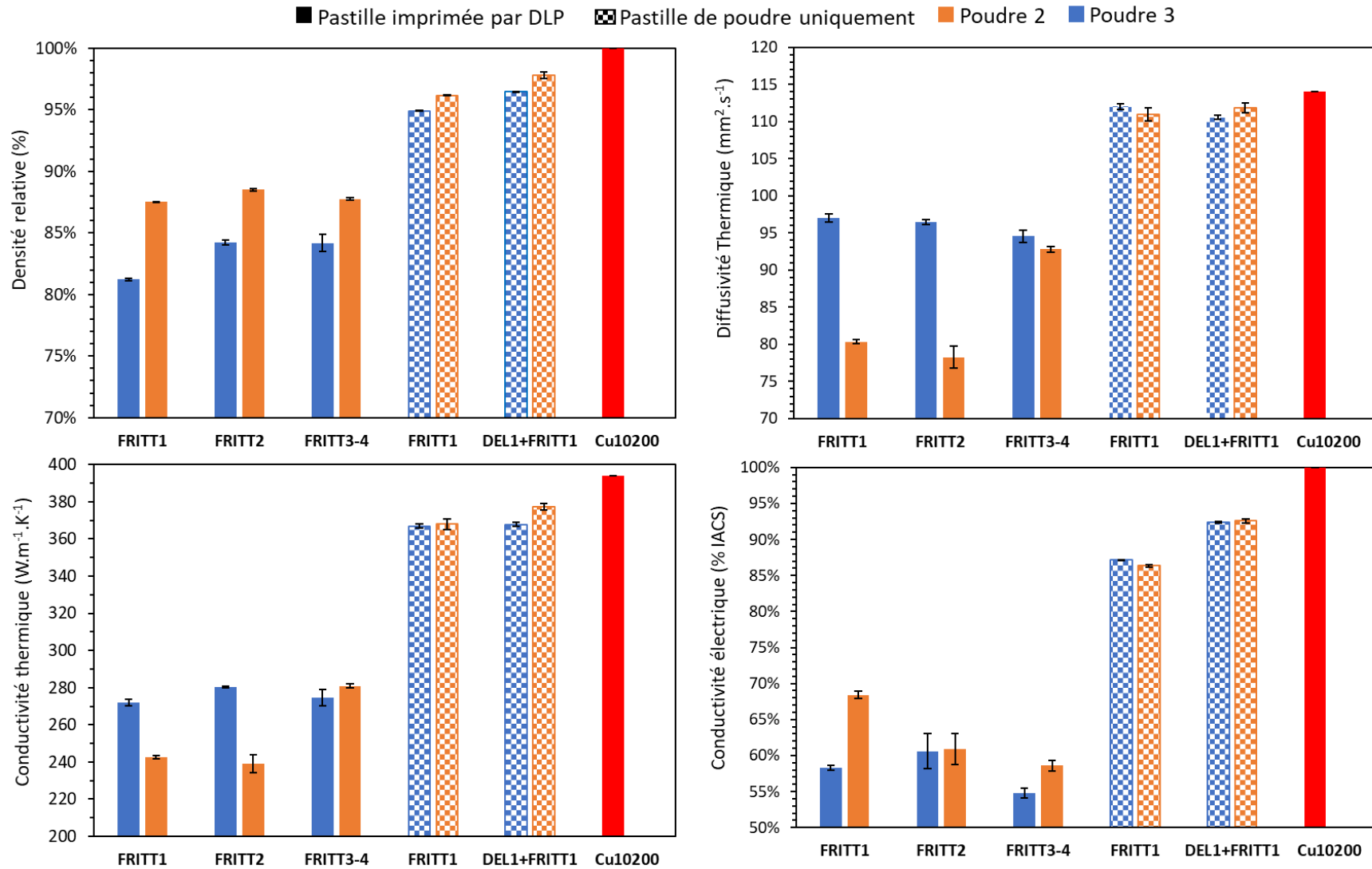
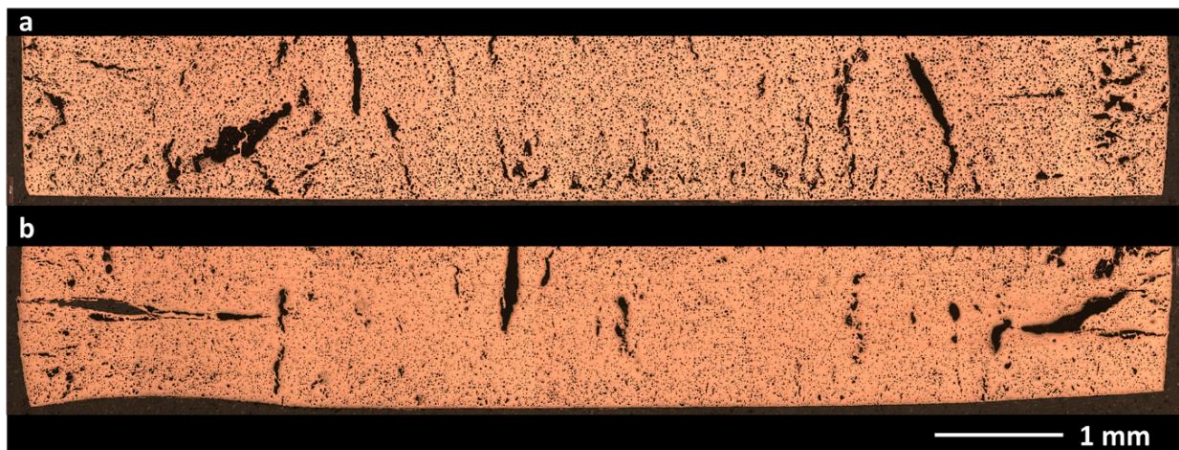


Figure 5-15 : Propriétés de pièces imprimées par DLP en utilisant une formulation photorécurables contenant les poudres 2 et 3 (50 %vol) avec un temps d'insolation par couche respectif de 15 secondes et 5 secondes à 85 mW.cm⁻² déliantées (DEL1) et frittées suivant les différents programmes de frittages établis - (Moyenne réalisée sur 3 pièces) - Comparaison avec les propriétés de la nuance de cuivre Cu10200

La Figure 5-16 présente une coupe de deux échantillons déliantés puis frittés pour les poudres 3 et 2. Des porosités sont observées sur les deux échantillons. Elles apparaissent plus importantes en nombre dans le cadre de la poudre 3 que de la poudre 2. Deux types de fissurations sont aussi visibles :

- Des fissurations horizontales principalement localisées sur les bords des échantillons. Elles peuvent provenir du processus de fabrication additive et plus spécifiquement d'un manque de formulation ou de cuivre (formulation hétérogène). Elles pourraient également résulter de contraintes plus importantes à la suite d'une exposition UV non homogène entre le centre et l'extérieur de la pièce.
- Des fissurations verticales sûrement liées à des contraintes dans le matériau, générées lors de l'évacuation de la résine photoréticulée sous forme de gaz de combustion lors de l'étape de déliantage.



*Figure 5-16 : Coupe de deux échantillons imprimés par DLP, déliantés (DEL1) et frittés (FRITT1) observée au microscope optique
a) Pièce imprimée à partir de poudre 3 - b) Pièce imprimée à partir de poudre 2*

Ainsi, l'origine des défauts présents dans les pastilles peut être multiple. Ils peuvent être issus :

- **De la formulation :** Lors de l'impression, bien que l'étude de la formulation montre une stabilité de cette dernière, il peut persister dans le temps une sédimentation lente du cuivre. Ce comportement est d'autant plus marqué que la machine V6000 comprend un bac de stockage de la matière à la verticale. La matière est donc soumise à la gravité. Des gradients de résine pourraient donc survenir localement dans la pièce et engendrer un dégagement gazeux localisé plus conséquent lors de l'étape de déliantage.

- **De la râcle d'étalement** : Cette dernière peut présenter des micro-défauts qui sont répercutés dans la couche d'impression.
- **Du temps d'exposition UV par couche** : Dans le cas de l'utilisation de la poudre 2, le temps d'exposition est sensiblement augmenté. Cela engendre des contraintes supplémentaires dans la matrice polymère qui peuvent provoquer des fissurations lors de la phase de déliantage. A l'inverse une accroche trop faible entre deux couches peut conduire à de la délamination.
- **Du traitement thermique** : Les variations dimensionnelles entre le déliantage (expansion liée à l'oxydation des particules) et le frittage (retrait lié à la réduction des poudres et à la densification).

L'augmentation de densité entre les poudres simplement frittées et les poudres déliantées puis frittées pourrait provenir du fait que pendant l'étape de déliantage, l'oxydation de la poudre dans un milieu clos (le creuset) conduit à une plus grande intimité entre les particules de la poudre avant le frittage. En comparaison, dans le cas de poudre uniquement frittée les particules seraient simplement empilées les unes sur les autres. D'autre part, il a été mis en évidence que la densification des échantillons de poudre oxydés commence à de plus faibles températures en comparaison de la poudre de cuivre (Figure 5-3 et Figure 5-8). Ainsi des cols de frittage seraient plus faciles à initier ce qui conduirait finalement à une meilleure densification.

La poudre 3 présente des valeurs de diffusivité thermique de l'ordre de $97 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ soit supérieure à la poudre 2 pour les cycles thermiques FRITT1 et FRITT2. Bien que la densité des objets obtenus avec la poudre 2 soit supérieure à celle avec la poudre 3, la conductivité thermique atteinte est donc plus faible et cela de l'ordre de 15 %.

Pour les frittages nommés FRITT3 et FRITT4, la diffusivité de la poudre 2 augmente pour atteindre une diffusivité de l'ordre de $93 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ soit une valeur similaire à la poudre 3. Dans ces conditions, la conductivité thermique des pièces obtenues à partir de la poudre 2 a une valeur de $280 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ soit supérieure à la poudre 3 ($274 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La densité n'est donc pas le seul facteur à impacter la diffusivité. En effet, la modification de la microstructure des pièces imprimées avec la poudre 2 serait une hypothèse qui pourrait justifier l'augmentation de la diffusivité thermique entre les traitements de frittages nommés FRITT1, FRITT2 et FRITT4. L'ajout d'un palier de température à 350°C cumulé à un cycle de frittage plus long pourrait en effet favoriser un grossissement granulaire ce qui conduirait à l'augmentation de la diffusivité. Dans leur étude, *Liu et al.* [165], ont montré que dans le cas du cuivre, l'augmentation de la taille de grain moyen de 390 nm à 715 nm conduisait à une augmentation de la conductivité

thermique correspondante de $200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $233 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour vérifier cette hypothèse, des observations et des analyses microstructurales des joints de grains d'échantillons réalisés avec la poudre 2 et traités thermiquement devraient être conduites. Néanmoins, il n'a pas été possible dans cette thèse d'aboutir à ces observations microscopiques.

La dernière partie de cette étude sera enfin consacrée à l'impact du déliantage sur les performances finales des pièces. Comme mentionné précédemment, dans ces travaux, uniquement des pièces fabriquées à partir de la formulation contenant la poudre 3 ont été utilisées afin de réduire le nombre d'échantillons à traiter et parce que leur impression est plus rapide en comparaison des pièces obtenues avec la poudre 2 (temps d'impression par couche de 5 secondes pour la formulation avec la poudre 3 contre 15 secondes pour la formulation avec la poudre 2).

3.2. Etude de l'impact du déliantage à frittage fixe

3.2.1 Nature chimique et dimension des pièces

Pour limiter les variations dimensionnelles des pièces, des pastilles issues uniquement d'impressions avec la poudre 3 ont été dans un premier temps, déliantées avec les cycles DEL1, DEL2 et DEL 3. Les mesures reportées dans le Tableau 5-3 montrent un fort abaissement de ces variations par rapport aux mesures faites sur les pièces déliantées à 600°C .

Tableau 5-3 : Variation des côtes entre des cylindres imprimés avec une formulation photoréticulable chargée à 50 %vol en poudre 3 et ces mêmes pièces obtenues après déliantage - (Moyenne réalisée sur 6 pièces)

	Retrait global : pièce crue vs pièce déliantée (%)	
	Poudre 3	
	Diamètre	Hauteur
DEL1 (600°C)	$3,0 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,6$
DEL2 (400°C)	$1,8 \pm 0,5$	$5,6 \pm 1,7$
DEL3 (300°C)	$-1,1 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,2$

Un léger retrait est observé au niveau du diamètre pour un traitement thermique à 300°C . Dans ces conditions, la pastille reste d'une couleur caractéristique du cuivre. L'analyse DRX de ces

pièces après déliantage (Figure 5-17), confirme que le cuivre est la phase majoritaire avec l'apparition d'un pic à un angle 2θ de 43° , caractéristique de la présence de Cu_2O . Dans la littérature, il est noté que la formation d'oxydes de cuivre dans l'air débute à une température d'environ 180°C dans le cas de films de cuivre d'épaisseur de $1\mu\text{m}$ [166]. A cette température, du Cu_2O est principalement formé par la réaction du cuivre et de l'oxygène. Il est également précisé que pour des températures avoisinant les 300°C , le Cu_2O formé est converti en CuO en présence d'oxygène [167]. Cette phase n'est cependant pas observée dans le diffractogramme. Toujours d'après la Figure 5-17, les pièces traitées à 400°C (DEL2) de coloration, cette fois, noire, s'explique par la présence des phases d'oxyde Cu_2O et CuO . Enfin à 600°C , seules les phases Cu_2O et CuO sont répertoriées et l'échantillon obtenu présente également une coloration noire.

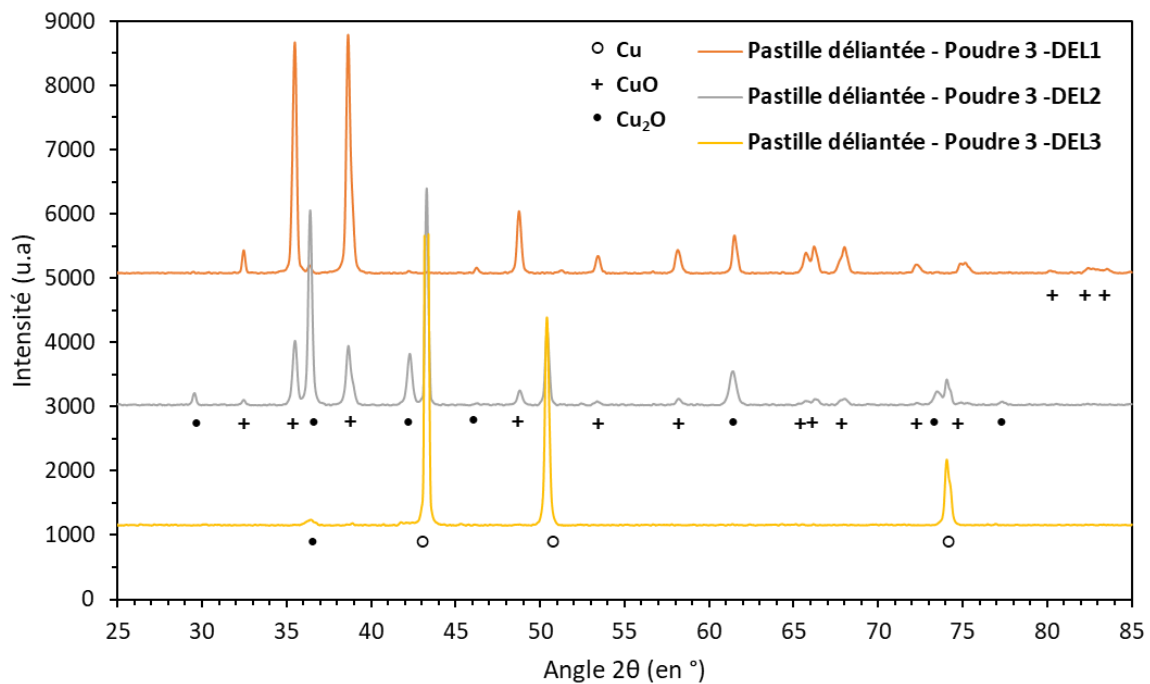


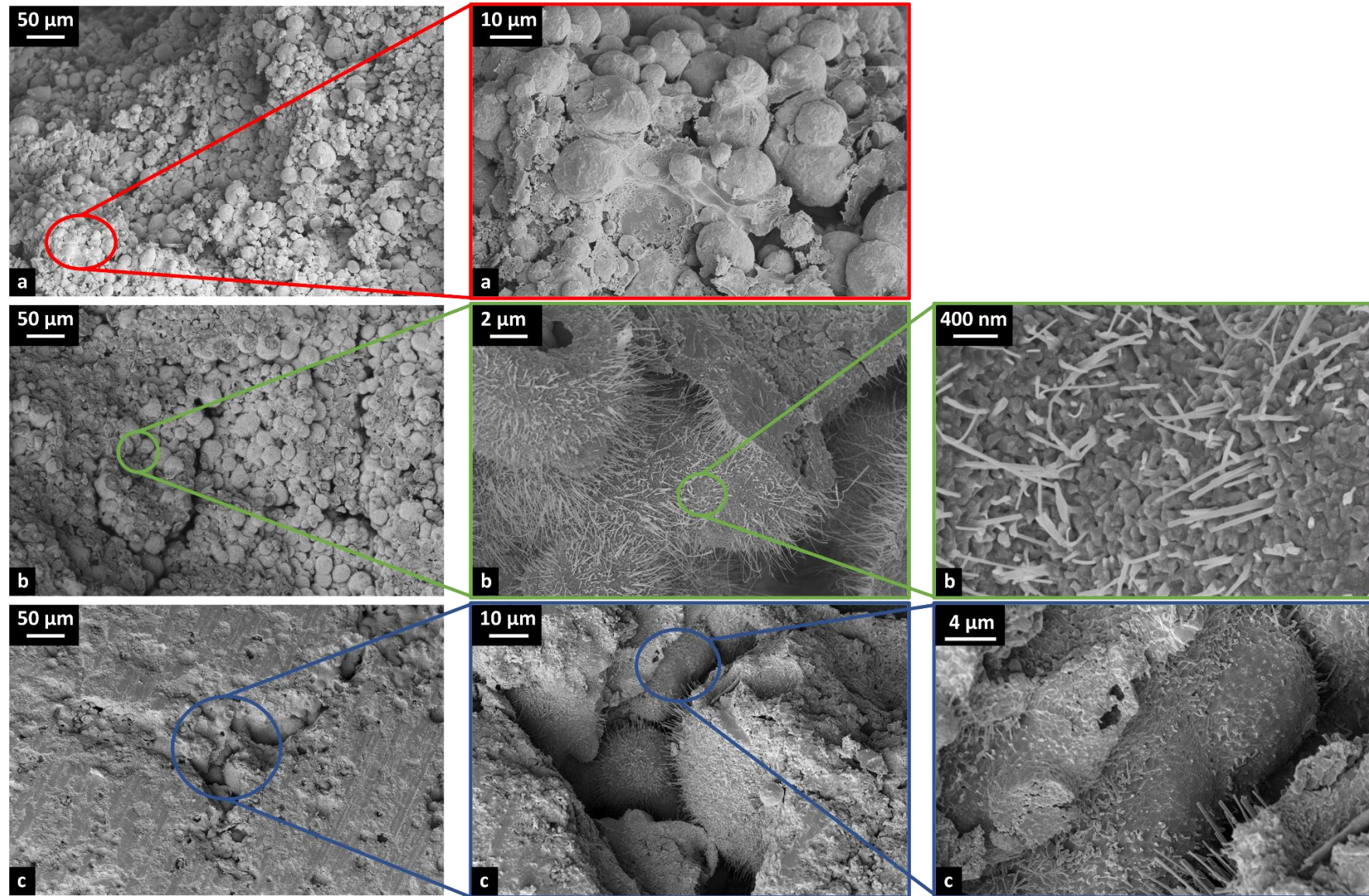
Figure 5-17 : Diffractogramme de trois pastilles imprimées avec une formulation photoréticulable chargée à 50 %vol en poudre 3 puis déliantées uniquement avec les programmes DEL1, DEL2 et DEL3

L'analyse chimique du matériau montre que pour le traitement thermique à 300°C (DEL3), correspondant au début de dégradation du polymère, un fort taux de carbone est présent dans l'échantillon (Tableau 5-4). Dans ces conditions, les particules de cuivre restent enrobées dans le réseau polymère (Figure 5-18a).

Tableau 5-4 : Concentrations en carbone et oxygène mesurées par IGA de pièces imprimées avec une formulation photoréticulable chargée à 50 %vol en poudre 3 après un traitement thermique de déliantage et de frittage (FRITT3)

		DEL1 (600°C)	DEL2 (400°C)	DEL3 (300°C)
[C] %m	Déliantage	0,009 ± 0,002	0,020 ± 0,001	5,142 ± 0,187
	Déliantage +Frittage (FRITT3)	< 0,001	< 0,001	2,262 ± 0,008
[O] %m	Déliantage +Frittage (FRITT3)	< 0,005	< 0,005	< 0,005

A une température de 400°C, température représentative d'une dégradation partielle de la résine, la concentration en carbone diminue pour atteindre 0,020 %m. Enfin, après dégradation totale du polymère selon l'analyse thermogravimétrique (> 480°C), le taux de carbone n'est plus que de 0,009 %m. A de telles concentrations, ces résidus sont négligeables d'autant plus qu'elles se rapprochent des limites de détection de l'appareil de mesure qui se situe aux alentours de 0,010 %m. Le réseau organique est donc dégradé à la suite des cycles DEL2 (400°C) et DEL1 (600°C) bien que d'après l'analyse thermogravimétrique (Figure 5-5), à 400°C, la perte de masse observée sous air ne soit que de 50 %. Cette différence s'explique par la concentration en résine dans la formulation qui n'est que de 12 %m contrairement à l'échantillon utilisé en ATG qui est quant à lui, composé exclusivement de résine réticulée. D'après des observations réalisées sur des échantillons déliantés (Figure 5-18a, b et c) des filaments de quelques nm à 800 nm sont observables pour les pièces traitées à 400°C et 600°C. Ces derniers pourraient être les dernières traces de polymère non délianté. Quant aux pièces traitées à 300°C, on observe bien des particules toujours enrobées dans le liant polymère.



*Figure 5-18 : Observation au microscope électronique à balayage de trois échantillons imprimés par DLP avec une formulation photoréticulable chargée à 50 %vol en poudre 3 et déliantés avec des programmes différents
a)DEL3 (300°C) - b) DEL2 (400°C) - c)DEL1 (600°C)*

3.2.2 Propriétés des pièces

Les propriétés électriques et thermiques ont été caractérisées à partir des pastilles traitées selon les 3 programmes de déliantage et le frittage nommé FRITT3 (Figure 5-19). Les pièces traitées avec le déliantage DEL3 présentent des propriétés faibles comparativement aux deux autres configurations. Il a été noté précédemment que ces pastilles contiennent un fort taux de carbone résiduel (2,26 %m). Ce dernier impacte directement la densité et la diffusivité. Par conséquent, la conductivité électrique et thermique de ces échantillons n'est que de l'ordre de 47 %IACS et de $99 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les pièces traitées avec le déliantage DEL2 sont plus denses que celles déliantées avec le programme DEL1, avec une valeur de densité relative au cuivre qui atteint 92 %. Il est noté dans la section 3.2.1 que les pièces déliantées avec le programme DEL2 donnaient lieu à une déformation plus faible que celles obtenues avec le programme DEL1 qui ont subi un temps d'exposition à l'air plus important. L'oxydation des particules conduit à une expansion des pièces plus ou moins marquée suivant les conditions opératoires. Suite au frittage sous dihydrogène, il a été observé qu'une étape de réduction des oxydes de cuivre en cuivre métallique avait lieu avant la densification du matériau. Cette réduction conduit à un certain retrait au niveau du matériau. Ainsi, lors de la phase de densification pendant le frittage, les particules ayant préalablement subi le déliantage DEL2 semblent mieux compactées que celles déliantées avec le programme DEL1. Comme le frittage est efficient lorsque les particules sont initialement plus proches les unes des autres, il est cohérent d'observer une densité plus élevée en déliantant des pièces avec le programme DEL2. Ainsi, la densification semble être plus efficace dans le cas d'un déliantage qui mène à de plus faibles variations dimensionnelles, le cycle DEL2 serait donc à privilégier. La diffusivité des pièces traitées avec le déliantage DEL2 est de $100 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, soit légèrement plus élevée que celles issues du déliantage DEL1. La densité élevée ainsi que la valeur de diffusivité mènent pour ces pièces à une conductivité thermique de $313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La conductivité électrique de 37 MS.m^{-1} , soit 62 %IACS est elle aussi supérieure aux valeurs obtenues avec les pièces déliantées selon le programme DEL1. Cette amélioration est vraisemblablement liée à l'augmentation de la densité de l'échantillon.

Cette étude montre l'importance de l'étape de déliantage sur les propriétés finales des objets. Il semble donc intéressant de limiter les déformations des pièces tout en ayant une élimination totale du liant pour favoriser la densification et les propriétés thermiques et électriques.

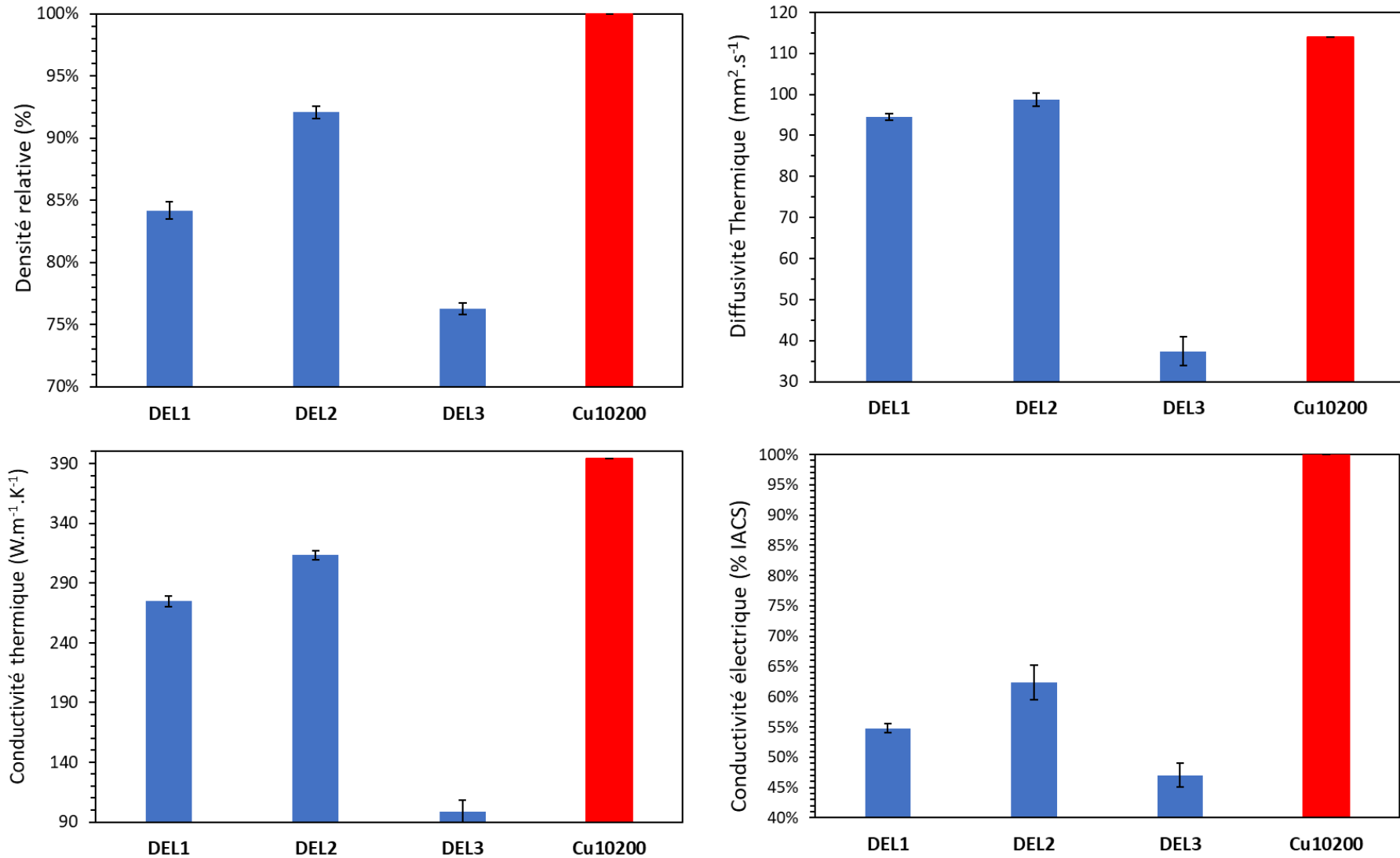


Figure 5-19 : Propriétés de pièces imprimées par DLP en utilisant une formulation photoréductibles contenant la poudre 3 (50 %vol) avec un temps d'insolation par couche de 5 secondes à 85 mW.cm⁻², déliantées avec trois programmes différents puis frittées avec le programme FRITT3 (Moyenne réalisée sur 3 pièces) - Comparaison avec les propriétés de la nuance de cuivre Cu10200

4. Conclusion

Dans cette dernière partie portant sur l'impact des traitements thermiques des pièces imprimées, différents cycles de déliantage et de frittage ont pu être mis au point. Le choix d'une température de 600°C et d'une atmosphère oxydante comme l'air pour le traitement de déliantage semble bien adaptée afin d'éliminer thermiquement la résine réticulée. Néanmoins dans ces conditions, les particules de cuivre sont totalement oxydées. Elles peuvent cependant être efficacement réduites en cuivre avec l'utilisation d'une atmosphère réductrice pendant la phase de frittage. Ces cycles de frittage ont pu être définis à la suite d'analyses dilatométriques des poudres 2 et 3 préalablement déliantées. Ces analyses ont montré que l'allongement du temps de palier de 4 h à 15 h à 1030°C permettait d'augmenter la densité finale des échantillons. Des objets imprimés ont ensuite été déliantés à 600 °C sous air puis frittés différemment afin de vérifier l'impact du frittage sur leurs propriétés finales. Il s'avère que les propriétés des pièces issues de l'impression 3D sont respectivement inférieures à celles résultant de la mise en œuvre de pastilles avec ces mêmes poudres par frittage conventionnel. Cette différence s'explique d'une part par le taux de charge volumique en particules qui n'est que de 50 %vol dans le cas des pièces imprimées, mais aussi à cause de porosité ou défauts, comme des fissures, d'origine multiple (formulation, procédé, imprimante, variation dimensionnelle entre traitements thermiques). Néanmoins, une amélioration de la densité finale et des performances des pièces est observée en allongeant le temps de palier de frittage de 4 h à 15 h.

Enfin une étude portant sur l'influence du traitement de déliantage sur les performances finales des pièces a été réalisée. L'objectif était de diminuer les variations dimensionnelles liées notamment à l'expansion des pièces après déliantage (oxydation des particules) qui avait précédemment été identifiée comme sources potentielles de défaut. En diminuant la durée et la température de déliantage de 600°C à 400°C, on observe plus qu'une oxydation partielle des particules après déliantage. On constate également de meilleures densités et des performances accrues avec des pièces atteignant 313 W.m⁻¹.K⁻¹ et 37 MS.m⁻¹ en conductivité thermiques et électriques.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ces travaux était de développer la fabrication des composants en cuivre par stéréolithographie puis de les traiter thermiquement en vue d'atteindre des performances de conduction thermique et électrique les plus proches de celles des matériaux de départ. Ces recherches ont permis d'apporter des connaissances supplémentaires sur la mise en forme de pièces par ce procédé notamment en étudiant les phénomènes de propagation de la lumière dans des formulations chargées en particules, en adaptant la viscosité et la photosensibilité des systèmes étudiés à l'imprimante disponible et enfin, en développant des cycles thermiques de déliantage et de frittage.

Cette thèse a commencé par la sélection de poudres de cuivre sur la base de deux critères : leur composition chimique et leur distribution granulométrique. En effet, dans la littérature, il a été démontré que la présence d'éléments, comme le titane, le phosphore ou le cobalt, à des concentrations faibles de l'ordre de 0,01 %m dans la composition chimique du cuivre diminue la conductivité électrique du métal de 10 %IACS à 30 %IACS. Une prospection des nuances disponibles sur le marché a permis de choisir trois poudres de granulométries différentes, composées à 99,95 %m en cuivre avec des concentrations limitées en polluants critiques comme le phosphore, ainsi qu'en oxygène. Ce dernier peut également être à l'origine d'une réduction de la conductivité électrique mais son impact est moins important par rapport au phosphore. Une approche simulatoire de la théorie de Mie, théorie de la diffusion de la lumière par des particules sphériques dans le milieu a démontré qu'il était préférable de sélectionner des particules de diamètre supérieur à 2 μm afin de favoriser la transmission lumineuse. Des simulations supplémentaires réalisées et confrontées à des mesures expérimentales et des essais préliminaires d'impression 3D ont démontré que la transmission n'est pas le mode de propagation lumineuse dans la formulation. En effet, le suivi des cinétiques de photopolymérisation par spectrophotométrie infrarouge et la polymérisation sur imprimante de monocouches hautement chargées en particules de cuivre (50 %vol) montrent que le mécanisme de déperdition lumineuse est similaire à celui observé pour des formulations photoréticulables chargées en particules céramiques, à savoir une propagation principale par diffusion. Cette hypothèse a été confortée par des données obtenues par simulation et expérimentation, pour des poudres de cuivre désoxydées et des poudres présentant des oxydes en surface (CuO et Cu_2O), naturellement présents lorsqu'elles sont stockées en milieu oxydant.

Une fois les poudres de cuivre sélectionnées, l'étape suivante a consisté à développer une formulation photoréticulable chargée à 50 %vol respectant un cahier des charges principalement établi par les spécifications de l'imprimante utilisée. Le choix d'un système acrylique, bien que plus irritant que les méthacrylates, se justifie par sa meilleure réactivité [168]. Un mélange de trois monomères multifonctionnels ont déjà fait leur preuve dans des travaux précédents [94]. Concernant le système d'amorçage, le choix du photoamorceur (PA) de type I permet de limiter les composés à introduire dans la formulation. A partir de cela, la capacité de nombreux agents rhéologiques (AR) à transformer un mélange acrylique newtonien en fluide rhéofluidifiant a été évaluée. Cette étape a permis de restreindre l'étude à un seul composé dont les compatibilités optique et photochimique ont été évaluées et comparées à trois photoamorceurs (PA) commerciaux couramment utilisés. Les caractérisations de cette étape ont été réalisées en déterminant les valeurs des coefficients d'absorption molaire du PA et de l'AR ainsi qu'en étudiant les cinétiques de photopolymérisation pour des concentrations en AR différentes. Tant que la valeur d'absorption du PA par rapport à celle de l'AR est importante, l'impact de l'ajout d'AR dans la formulation est limité (concentration \leq [PA] = 5 %m). Le choix d'une concentration de 3 %m en AR et de 5 %m en PA dans la résine a ainsi permis d'obtenir des formulations chargées (50 %vol) en poudre métallique qui s'étalent de manière homogène sur le plateau, tout en stabilisant les particules lors de l'impression et qui présentent une réactivité suffisante aux UV. Ces deux premières étapes ont rendu possible l'impression de premières pièces avec deux formulations contenant les poudres 2 ($d_{90} = 9,0 \mu\text{m}$) et 3 ($d_{90} = 10,6 \mu\text{m}$) dans le but de caractériser leur conductivité électrique et thermique. D'autres pièces plus techniques et architecturées ont également été réalisées avec la poudre 3 afin d'illustrer les possibilités qu'offre la stéréolithographie.

Ce travail de recherche s'est également intéressé aux phases de déliantage et de frittage qui vont affecter les performances finales des pièces. Les poudres de cuivre ont tout d'abord été étudiées par dilatométrie sous dihydrogène afin d'observer leur comportement au frittage. En parallèle, ces poudres ont été frittées dans des creusets. Cette étape a permis de mesurer les valeurs de conductivité thermique et électrique, de densité et de diffusivité thermique des poudres. Ces mesures ont pu être utilisées pour comparer les performances des échantillons imprimés avec celles des poudres qui ont fait office de référence. Par la suite, trois cycles de déliantage sous air et quatre cycles de déliantage sous dihydrogène ont été définis. Ces derniers ont été construits en s'appuyant sur des analyses thermogravimétriques de la résine réticulée et à partir d'une nouvelle campagne d'étude dilatométrique réalisée sur des poudres préalablement

déliantées sous air. Enfin, à partir des cycles préalablement définis, les échantillons obtenus par impression DLP ont pu être traités thermiquement. L'intérêt d'un déliantage sous air permettant de réduire les concentrations de carbone et d'oxygène résiduel à des taux équivalents à celle de la poudre de départ a été démontré.

Des conductivités thermique et électrique de $313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et 37 MS.m^{-1} ont été atteintes malgré la présence de défauts dans la pièce. Ces valeurs sont encourageantes pour la poursuite de ces travaux car elles se rapprochent des propriétés de conduction thermique et électrique du cuivre qui sont respectivement de $394 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et 58 MS.m^{-1} .

Ce sujet pluridisciplinaire a démontré la faisabilité de cette approche. Il reste encore des points à améliorer. La réduction des défauts présents dans les échantillons après déliantage et frittage reste primordial. L'augmentation du taux de cuivre dans la formulation permettrait à la fois de réduire la quantité de matière organique à délianter dans la formulation et donc de diminuer le retrait, la porosité des pièces ou d'autres fissures. Néanmoins, l'augmentation de la concentration en cuivre aura un impact négatif sur la propagation du rayonnement lumineux dans la formulation, ce qui entraînera une diminution de l'imprimabilité de la formulation. L'addition de précurseurs métalliques tels que des sels de cuivre pourrait être une option intéressante, en raison de leur faible absorption UV [89,90]. De surcroît, la sélection de monomères présentant un nombre moindre de fonction réactives ou des longueurs des chaînes plus élevées permettrait d'assouplir le réseau polymère et de réduire les contraintes induites lors du déliantage. Cette approche nécessitera un important travail de formulation afin de conserver une réactivité photochimique compatible avec l'imprimante. Enfin, un approfondissement de la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des traitements thermiques permettrait de mieux contrôler les variations dimensionnelles des pièces et de favoriser la densification. Des observations microscopiques plus poussées, avec des révélations de joints de grains ainsi qu'une nouvelle étude dilatométrique sur les poudres préalablement déliantées sous air apporteraient des éléments de compréhension supplémentaires. Il serait également judicieux d'entreprendre des travaux de recherche sur l'utilisation d'autres atmosphères oxydantes comme un mélange d'hélium ou d'argon combiné à de la vapeur d'eau lors du déliantage thermique [169]. Ces conditions opératoires permettraient possiblement de délianter une majeure partie du réseau organique sans toutefois oxyder totalement les particules métalliques. Le polymère résiduel serait alors éliminé lors de l'étape de frittage.

Bibliographie

- [1] B. Sandeep, T.T.M. Kannan, J. Chandradass, M. Ganesan, A. John Rajan, Scope of 3D printing in manufacturing industries-A review, *Mater. Today Proc.* 45 (2021) 6941–6945. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.394>.
- [2] C.W. Hull, The Birth of 3D Printing, *Res.-Technol. Manag.* 58 (2015) 25–30. <https://doi.org/10.5437/08956308X5806067>.
- [3] M. Mao, J. He, X. Li, B. Zhang, Q. Lei, Y. Liu, D. Li, The Emerging Frontiers and Applications of High-Resolution 3D Printing, *Micromachines* 8 (2017) 113. <https://doi.org/10.3390/mi8040113>.
- [4] L.J. Hornbeck, Deformable-Mirror Spatial Light Modulators, in: *Spat. Light Modul. Appl. III*, SPIE, 1990: pp. 86–103. <https://doi.org/10.1117/12.962188>.
- [5] J.W. Halloran, M.L. Griffith, Ultraviolet Curing of Highly Loaded Ceramic Suspensions for Stereolithography of Ceramics, in: 1994. <https://doi.org/10.15781/T2599ZM4Q>.
- [6] B. Laurent, Mutations économiques du secteur de l'industrie des métaux non ferreux: rapport final, Direction générale des entreprises, Paris, 2015.
- [7] A.M. Russel, *Structure-Property Relations in Nonferrous Metals*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471708542.ch18>.
- [8] F. Nazeer, Z. Ma, L. Gao, A. Malik, M. Abubaker Khan, F. Wang, H. Li, Effect of processing routes on mechanical and thermal properties of copper–graphene composites, *Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 1770–1774. <https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1646962>.
- [9] D. Chapman, High Conductivity Copper for Electrical Engineering, *Eur. Copp. Inst.* (2016) 32.
- [10] Leguérinel, *Le cuivre, revue de l'offre mondiale en 2019 : Rapport Final*, Bureau de recherches géologiques et minières, Orléans, 2019.
- [11] G. Borkow, J. Gabbay, Copper as a biocidal tool, *Curr. Med. Chem.* 12 (2005) 2163–2175. <https://doi.org/10.2174/0929867054637617>.
- [12] R.A. Serway, *Principles of physics*, Fort Worth : Saunders College Pub., 1998.
- [13] Cours du cuivre, Boursorama (2023). <https://www.boursorama.com/bourse/matieres-premieres/cours/7xCAUSD/>.
- [14] Cours de l'argent, Boursorama (2023). https://www.boursorama.com/bourse/matieres-premieres/cours/_SI/.
- [15] Copper Recycling Flow Model for the United States Economy: Impact of Scrap Quality on Potential Energy Benefit, (n.d.). <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08227>.
- [16] A. Loibl, L.A. Tercero Espinoza, Current challenges in copper recycling: aligning insights from material flow analysis with technological research developments and industry issues in Europe and North America, *Resour. Conserv. Recycl.* 169 (2021) 105462. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105462>.

- [17]Léguérinel, Synthèse sur la criticité des métaux : Le cuivre, Bureau de recherches géologiques et minières, Orléans, 2018.
- [18]M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores, Chapter 1 - Overview, in: M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores (Eds.), Extr. Metall. Copp. Sixth Ed., Elsevier, 2022: pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821875-4.00017-1>.
- [19]L. Del Campo, Le Cuivre, L'Élémentarium (2021). <https://lelementarium.fr/element-fiche/cuivre/>.
- [20]E. Hache, Le cuivre dans la transition énergétique : un métal essentiel, structurel et géopolitique !, IFPEN (2020). <https://www.ifpennergiesnouvelles.fr/article/cuivre-transition-energetique-metal-essentiel-structurel-et-geopolitique>.
- [21]P. Blazy, E.-A. Jdid, Hydrométallurgie du cuivre, Élabor. Recycl. Métaux (2002). <https://doi.org/10.51257/a-v1-m2242>.
- [22]M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores, Chapter 14 - Hydrometallurgical copper extraction: introduction and leaching, in: M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores (Eds.), Extr. Metall. Copp. Sixth Ed., Elsevier, 2022: pp. 361–406. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821875-4.00003-1>.
- [23]P. Blazy, E.-A. Jdid, Pyrométallurgie et électroraffinage du cuivre, Élabor. Recycl. Métaux (2001). <https://doi.org/10.51257/a-v1-m2241>.
- [24]M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores, Chapter 5 - Theory to practice: pyrometallurgical industrial processes, in: M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores (Eds.), Extr. Metall. Copp. Sixth Ed., Elsevier, 2022: pp. 95–117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821875-4.00006-7>.
- [25]M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores, Chapter 17 - Collection and processing of recycled copper, in: M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores (Eds.), Extr. Metall. Copp. Sixth Ed., Elsevier, 2022: pp. 467–482. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821875-4.00021-3>.
- [26]M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores, Chapter 13 - Electrolytic refining, in: M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F. Alvear Flores (Eds.), Extr. Metall. Copp. Sixth Ed., Elsevier, 2022: pp. 331–359. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821875-4.00005-5>.
- [27]Norme ISO 431:1981 - Formes brutes d'affinage du cuivre, (1981).
- [28]Norme ASTM E527-16 : Standard Practice for Numbering Metals and Alloys in the Unified Numbering System (UNS), Am. Soc. Test. Mater. (2016).
- [29]Norme AFNOR A51-050 : Classification des cuivres, Afnor Ed. (1983).
- [30]Norme DIN 1708 : Copper, Cathodes and Refinery shapes, Dtsch. Inst. Für Norm. (1973).
- [31]Norme AFNOR EN 12165 : Cuivre et alliages de cuivre - Barres corroyées et brutes pour matriçage, Afnor Ed. (2016).

- [32] United States. National Bureau of Standards, Copper wire tables, Washington Govt. Print. Off, 1914.
- [33] C10100 Alloy, Int. Copp. Assoc. Copp. Alliance (2023). <https://alloys.copper.org/alloy/C10100>.
- [34] C10200 Alloy, Int. Copp. Assoc. Copp. Alliance (2023). <https://alloys.copper.org/alloy/C10200>.
- [35] C11000 Alloy, Int. Copp. Assoc. Copp. Alliance (2023). <https://alloys.copper.org/alloy/C11000>.
- [36] J.R. Davis, Copper and Copper Alloys, ASM International, 2001.
- [37] H. Okamoto, Alloy Phase Diagrams Handbook, 10th edition, ASM International, 1990.
- [38] C.A. Powell, H.T. Michels, Copper-Nickel Alloys for Seawater Corrosion Resistance and Anti-Fouling - A State of the Art Review, in: OnePetro, 2000.
- [39] D. François, Comportement mécanique des matériaux, vol.1, Hermès, Paris, 1991.
- [40] D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot, Propriétés du cuivre et de ses alliages, Tech. Ing. M (1985) 1–45.
- [41] G.V. Chester, A. Thellung, The Law of Wiedemann and Franz, Proc. Phys. Soc. 77 (1961) 1005. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/77/5/309>.
- [42] T.Q. Tran, A. Chinnappan, J.K.Y. Lee, N.H. Loc, L.T. Tran, G. Wang, V.V. Kumar, W.A.D.M. Jayathilaka, D. Ji, M. Doddamani, S. Ramakrishna, 3D Printing of Highly Pure Copper, Metals 9 (2019) 756. <https://doi.org/10.3390/met9070756>.
- [43] Y. Zhong, L.-E. Rännar, L. Liu, A. Koptuyg, S. Wikman, J. Olsen, D. Cui, Z. Shen, Additive manufacturing of 316L stainless steel by electron beam melting for nuclear fusion applications, J. Nucl. Mater. 486 (2017) 234–245. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.12.042>.
- [44] K.V. Wong, A. Hernandez, A Review of Additive Manufacturing, Int. Sch. Res. Not. 2012 (2012) e208760. <https://doi.org/10.5402/2012/208760>.
- [45] Y. Zhang, L. Wu, X. Guo, S. Kane, Y. Deng, Y.-G. Jung, J.-H. Lee, J. Zhang, Additive Manufacturing of Metallic Materials: A Review, J. Mater. Eng. Perform. 27 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2747-y>.
- [46] M. Chaturvedi, E. Scutelnicu, C.C. Rusu, L.R. Mistodie, D. Mihailescu, A.V. Subbiah, Wire Arc Additive Manufacturing: Review on Recent Findings and Challenges in Industrial Applications and Materials Characterization, Metals 11 (2021) 939. <https://doi.org/10.3390/met11060939>.
- [47] D.-G. Ahn, Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art, Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol. 8 (2021) 703–742. <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>.
- [48] A. Dass, A. Moridi, State of the Art in Directed Energy Deposition: From Additive Manufacturing to Materials Design, Coatings 9 (2019) 418. <https://doi.org/10.3390/coatings9070418>.
- [49] Y. Chen, X. Zhang, M.M. Parvez, F. Liou, A Review on Metallic Alloys Fabrication Using Elemental Powder Blends by Laser Powder Directed Energy Deposition Process, Materials 13 (2020) 3562. <https://doi.org/10.3390/ma13163562>.

- [50] S. Yadav, C.P. Paul, A.N. Jinoop, A.K. Rai, K.S. Bindra, Laser Directed Energy Deposition based Additive Manufacturing of Copper: Process Development and Material Characterizations, *J. Manuf. Process.* 58 (2020) 984–997. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.008>.
- [51] X. Liu, H. Wang, K. Kaufmann, K. Vecchio, Directed energy deposition of pure copper using blue laser, *J. Manuf. Process.* 85 (2023) 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.11.064>.
- [52] J.J. Beaman, 1 - Historical background, in: I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, A. du Plessis, E. MacDonald (Eds.), *Fundam. Laser Powder Bed Fusion Met.*, Elsevier, 2021: pp. 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824090-8.00002-0>.
- [53] L.E. Murr, S.M. Gaytan, D.A. Ramirez, E. Martinez, J. Hernandez, K.N. Amato, P.W. Shindo, F.R. Medina, R.B. Wicker, Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 1–14. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60016-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60016-4).
- [54] C. Körner, Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting — a review, *Int. Mater. Rev.* 61 (2016) 361–377. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1176289>.
- [55] S. Qu, J. Ding, J. Fu, M. Fu, B. Zhang, X. Song, High-precision laser powder bed fusion processing of pure copper, *Addit. Manuf.* 48 (2021) 102417. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102417>.
- [56] R. Guschlbauer, S. Momeni, F. Osmanlic, C. Körner, Process development of 99.95% pure copper processed via selective electron beam melting and its mechanical and physical properties, *Mater. Charact.* 143 (2018) 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.04.009>.
- [57] S.J. Raab, R. Guschlbauer, M.A. Lodes, C. Körner, Thermal and Electrical Conductivity of 99.9% Pure Copper Processed via Selective Electron Beam Melting: Conductivities of Pure SEBM-Copper, *Adv. Eng. Mater.* 18 (2016) 1661–1666. <https://doi.org/10.1002/adem.201600078>.
- [58] S.D. Jadhav, L.R. Goossens, Y. Kinds, B.V. Hooreweder, K. Vanmeensel, Laser-based powder bed fusion additive manufacturing of pure copper, *Addit. Manuf.* 42 (2021) 101990. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101990>.
- [59] C. Panagopoulos, A. Markaki, E. Hontzopoulos, Excimer laser treatment of copper-coated mild steel, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 1425–1430. <https://doi.org/10.1023/A:1018589514262>.
- [60] M. Colopi, A.G. Demir, L. Caprio, B. Previtali, Limits and solutions in processing pure Cu via selective laser melting using a high-power single-mode fiber laser, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 104 (2019) 2473–2486. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04015-3>.
- [61] S.D. Jadhav, P.P. Dhekne, S. Dadbakhsh, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, K. Vanmeensel, Surface Modified Copper Alloy Powder for Reliable Laser-based Additive Manufacturing, *Addit. Manuf.* 35 (2020) 101418. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101418>.
- [62] Jadhav, Dadbakhsh, Vleugels, Hofkens, Puyvelde, Yang, Kruth, Humbeeck, Vanmeensel, Influence of Carbon Nanoparticle Addition (and Impurities) on Selective Laser Melting of Pure Copper, *Materials* 12 (2019) 2469. <https://doi.org/10.3390/ma12152469>.

- [63] M. Horn, M. Schmitt, M. Schafnitzel, A. van Husen, P. Wagenblast, S. Auernhammer, J. Heyder, C. Hauck, J. Barz, M. Ott, G. Schlick, C. Seidel, Powder Bed Fusion of highly filigree copper features using a green laser, *Procedia CIRP* 111 (2022) 81–86.
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.08.135>.
- [64] P. Wagenblast, A. Myrell, M. Thielmann, T. Scherbaum, D. Coupek, Additive manufacturing with green disk lasers, in: *Laser 3D Manuf. VII*, SPIE, 2020: pp. 39–45.
<https://doi.org/10.1117/12.2551150>.
- [65] C. Silbernagel, L. Gargalis, I. Ashcroft, R. Hague, M. Galea, P. Dickens, Electrical resistivity of pure copper processed by medium-powered laser powder bed fusion additive manufacturing for use in electromagnetic applications, *Addit. Manuf.* 29 (2019) 100831.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100831>.
- [66] E.M. Sachs, J.S. Haggerty, M.J. Cima, P.A. Williams, *Three-dimensional printing techniques*, US5204055A, 1993.
- [67] I.E. Anderson, E.M.H. White, R. Dehoff, Feedstock powder processing research needs for additive manufacturing development, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 22 (2018) 8–15.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.01.002>.
- [68] A. Mostafaei, A.M. Elliott, J.E. Barnes, F. Li, W. Tan, C.L. Cramer, P. Nandwana, M. Chmielus, Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges, *Prog. Mater. Sci.* 119 (2021) 100707. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100707>.
- [69] M. Li, W. Du, A. Elwany, Z. Pei, C. Ma, Metal Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review, *J. Manuf. Sci. Eng.* 142 (2020) 090801. <https://doi.org/10.1115/1.4047430>.
- [70] Y. Bai, G. Wagner, C.B. Williams, Effect of Particle Size Distribution on Powder Packing and Sintering in Binder Jetting Additive Manufacturing of Metals, *J. Manuf. Sci. Eng.* 139 (2017) 081019. <https://doi.org/10.1115/1.4036640>.
- [71] H. Miyanaji, D. Ma, M.A. Atwater, K.A. Darling, V.H. Hammond, C.B. Williams, Binder jetting additive manufacturing of copper foam structures, *Addit. Manuf.* 32 (2020) 100960.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100960>.
- [72] H.V. Atkinson, S. Davies, Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview, *Metall. Mater. Trans. A* 31 (2000) 2981–3000. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0078-2>.
- [73] A. Yegyan Kumar, J. Wang, Y. Bai, S.T. Huxtable, C.B. Williams, Impacts of process-induced porosity on material properties of copper made by binder jetting additive manufacturing, *Mater. Des.* 182 (2019) 108001. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108001>.
- [74] A. Yegyan Kumar, Y. Bai, A. Eklund, C.B. Williams, The effects of Hot Isostatic Pressing on parts fabricated by binder jetting additive manufacturing, *Addit. Manuf.* 24 (2018) 115–124.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.021>.
- [75] D.F. Heaney, *Handbook of Metal Injection Molding*, Woodhead Publishing, 2018.

- [76] A. Dehghan-Manshadi, M.J. Bermingham, M.S. Dargusch, D.H. StJohn, M. Qian, Metal injection moulding of titanium and titanium alloys: Challenges and recent development, *Powder Technol.* 319 (2017) 289–301. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.06.053>.
- [77] G. Singh, J.-M. Missiaen, D. Bouvard, J.-M. Chaix, Copper additive manufacturing using MIM feedstock: adjustment of printing, debinding, and sintering parameters for processing dense and defectless parts, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 115 (2021) 449–462. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-07188-y>.
- [78] G. Singh, J.-M. Missiaen, D. Bouvard, J.-M. Chaix, Copper extrusion 3D printing using metal injection moulding feedstock: Analysis of process parameters for green density and surface roughness optimization, *Addit. Manuf.* 38 (2021) 101778. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101778>.
- [79] S. Hong, C. Sanchez, H. Du, N. Kim, Fabrication of 3D Printed Metal Structures by Use of High-Viscosity Cu Paste and a Screw Extruder, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 836–841. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3601-8>.
- [80] X. Yan, L. Hao, W. Xiong, D. Tang, Research on influencing factors and its optimization of metal powder injection molding without mold via an innovative 3D printing method, *RSC Adv.* 7 (2017) 55232–55239. <https://doi.org/10.1039/C7RA11271H>.
- [81] M.K. Agarwala, R. van Weeren, A. Bandyopadhyay, A. Safari, S.C. Danforth, W.R. Priedeman, Filament Feed Materials for Fused Deposition Processing of Ceramics and Metals, in: 1996. <https://doi.org/10.15781/T2GX45D8J>.
- [82] O.S. Carneiro, A.F. Silva, R. Gomes, Fused deposition modeling with polypropylene, *Mater. Des.* 83 (2015) 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.053>.
- [83] L. Ren, X. Zhou, Z. Song, C. Zhao, Q. Liu, J. Xue, X. Li, Process Parameter Optimization of Extrusion-Based 3D Metal Printing Utilizing PW–LDPE–SA Binder System, *Materials* 10 (2017) 305. <https://doi.org/10.3390/ma10030305>.
- [84] The Next Generation of Metal Additive Manufacturing, Incus (2023). <https://www.incus3d.com/technology/>.
- [85] S.M. Abd Al Kareem, W.I. Yaseen, Study Optical Properties of Copper and Silver for Astronomical Solar Filters Prepared by DC Sputtering Plasma, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 757 (2020) 012054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/757/1/012054>.
- [86] K. Shanks, S. Senthilarasu, T.K. Mallick, Optics for concentrating photovoltaics: Trends, limits and opportunities for materials and design, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 60 (2016) 394–407. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.089>.
- [87] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (2005) 2601–2608. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x>.

- [88] S.P. Gentry, J.W. Halloran, Light scattering in absorbing ceramic suspensions: Effect on the width and depth of photopolymerized features, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1895–1904. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.006>.
- [89] Y. Li, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, Y. Tan, S. Chang, Z. Chen, G. Fu, Z. Kou, A. Stefan, X. Xu, J. Ding, Incorporating Metal Precursors towards a Library of High-resolution Metal Parts by Stereolithography, *Appl. Mater. Today* (2022) 101553. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101553>.
- [90] M.A. Saccone, R.A. Gallivan, K. Narita, D.W. Yee, J.R. Greer, Additive manufacturing of micro-architected metals via hydrogel infusion, *Nature* 612 (2022) 685–690. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05433-2>.
- [91] J.W. Lee, I.H. Lee, D.-W. Cho, Development of micro-stereolithography technology using metal powder, *Microelectron. Eng.* 83 (2006) 1253–1256. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.01.192>.
- [92] S. Kirihara, T. Niki, M. Kaneko, Terahertz wave behaviours in ceramic and metal structures fabricated by spatial joining of micro-stereolithography, *J. Phys. Conf. Ser.* 165 (2009) 012082. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/165/1/012082>.
- [93] D. Sano, S. Kirihara, Fabrication of Metal Photonic Crystals with Graded Lattice Spacing by Using Micro-Stereolithography, *Mater. Sci. Forum* 631–632 (2009) 287–292. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.631-632.287>.
- [94] M. Roumanie, C. Flassayer, A. Resch, L. Cortella, R. Laucournet, Influence of debinding and sintering conditions on the composition and thermal conductivity of copper parts printed from highly loaded photocurable formulations, *SN Appl. Sci.* 3 (2021) 55. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-04049-3>.
- [95] G. Vaneetveld, A.-M. Clarinval, T. Dormal, J.-C. Noben, J. Lecomte-Beckers, Optimization of the formulation and post-treatment of stainless steel for rapid manufacturing, *J. Mater. Process. Technol.* 196 (2008) 160–164. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.05.017>.
- [96] Admaflex 130 Evolution ceramic and metal 3D printer for additive manufacturing of sinterable ceramics and metals, Admatec (2023). <https://admateceurope.com/admaflex130>.
- [97] PureForm Technology Additive Manufacturing Platform, Holo Inc (2023). <https://holoam.com/technology>.
- [98] L. Hosry, S. Nicolas, R. Richa, L. Mashtoub, P. Cayot, E. Bou-Maroun, Sample Preparation and Analytical Techniques in the Determination of Trace Elements in Food: A Review, *Foods* 12 (2023) 895. <https://doi.org/10.3390/foods12040895>.
- [99] T.G. Mezger, *Rhéologie appliquée: à la découverte de la rhéologie avec Joe Flow*, Anton Paar, 2017.
- [100] T. Mezger, *The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers*, European Coatings, 2020.

- [101] Mesure par courants de foucault, Fisch. Instrum. Electron. (2022). <https://www.helmut-fischer.com/fr/techniques/courants-de-foucault-sensibles-a-la-phase>.
- [102] R. Stevens, J. Boerio-Goates, Heat capacity of copper on the ITS-90 temperature scale using adiabatic calorimetry, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 857–863. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.06.008>.
- [103] Produits-solutions : diffusivité thermique et conductivité thermique, NETZSCH Anal. Test. (2022). <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/>.
- [104] C. Sun, X. Zhang, The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography, *Sens. Actuators Phys.* 101 (2002) 364–370. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00264-9](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00264-9).
- [105] S.P. Gentry, J.W. Halloran, Depth and width of cured lines in photopolymerizable ceramic suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1981–1988. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.033>.
- [106] P.B. Johnson, R.W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4370–4379. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- [107] W.H. Gauvin, C.A. Winkler, The Reflectivity of Copper Electrodeposits, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 447. <https://doi.org/10.1149/1.2779626>.
- [108] J. Tyndall, IV. On the blue colour of the sky, the polarization of skylight, and on the polarization of light by cloudy matter generally, *Proc. R. Soc. Lond.* 17 (1869) 223–233. <https://doi.org/10.1098/rspl.1868.0033>.
- [109] A.J. Cox, A.J. DeWeerd, J. Linden, An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections, *Am. J. Phys.* 70 (2002) 620–625. <https://doi.org/10.1119/1.1466815>.
- [110] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* 330 (1908) 377–445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
- [111] P. Laven, Simulation of rainbows, coronas, and glories by use of Mie theory, *Appl. Opt.* 42 (2003) 436. <https://doi.org/10.1364/AO.42.000436>.
- [112] L. Brillouin, The Scattering Cross Section of Spheres for Electromagnetic Waves, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 1110–1125. <https://doi.org/10.1063/1.1698280>.
- [113] H.C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publications, New York, 1981.
- [114] V.V. Mayer, E.I. Varaksina, Study of Babinet’s principle and Rayleigh criterion through elementary theory and simple experiments, *Eur. J. Phys.* 42 (2021) 065302. <https://doi.org/10.1088/1361-6404/ac247e>.
- [115] M.J. Berg, C.M. Sorensen, A. Chakrabarti, A new explanation of the extinction paradox, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112 (2011) 1170–1181. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.08.024>.

- [116] R. Garg, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, F. Liu, R.R. Alfano, Absorption length for photon propagation in highly dense colloidal dispersions, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 3463–3467.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0472>.
- [117] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [118] J.J. Diaz Leon, D.M. Fryauf, R.D. Cormia, M.-X.M. Zhang, K. Samuels, R.S. Williams, N.P. Kobayashi, Reflectometry–Ellipsometry Reveals Thickness, Growth Rate, and Phase Composition in Oxidation of Copper, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 22337–22344.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b06626>.
- [119] M.W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables for Copper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9 (1998) 1005–1027.
- [120] K. Yoshinaga, K. Yoshihara, Y. Yoshida, Development of new diacrylate monomers as substitutes for Bis-GMA and UDMA, *Dent. Mater.* 37 (2021) e391–e398.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.02.023>.
- [121] H. Zhou, Y. Xiong, Y. Wang, X. Wang, P. Li, Y. Gang, X. Liu, S. Zeng, High-refractive index of acrylate embedding resin clarifies mouse brain tissue, *J. Biomed. Opt.* 22 (2017) 1.
<https://doi.org/10.1117/1.JBO.22.11.110503>.
- [122] D. Tahir, S. Tougaard, Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 175002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/17/175002>.
- [123] B.V. Crist, Handbook of monochromatic XPS spectra, Wiley, Chichester ; New York, 2000.
- [124] C. Powell, X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2000 (2000) Number 20.
<https://doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [125] S. Westbeek, J.J.C. Remmers, J.A.W. van Dommelen, M.G.D. Geers, Multi-scale process simulation for additive manufacturing through particle filled vat photopolymerization, *Comput. Mater. Sci.* 180 (2020) 109647. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109647>.
- [126] K.C. Wu, K.F. Seefeldt, M.J. Solomon, J.W. Halloran, Prediction of ceramic stereolithography resin sensitivity from theory and measurement of diffusive photon transport, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 024902. <https://doi.org/10.1063/1.1980531>.
- [127] H. Liao, T.W. Coyle, Photoactive suspensions for stereolithography of ceramics, *Can. Ceram.* 65 (1996) 254–262.
- [128] C. Sun, X. Zhang, Experimental and numerical investigations on microstereolithography of ceramics, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4796–4802. <https://doi.org/10.1063/1.1503410>.
- [129] C. Qian, K. Hu, J. Li, P. Li, Z. Lu, The effect of light scattering in stereolithography ceramic manufacturing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 7141–7154.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.017>.

- [130] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2538–2546. <https://doi.org/10.1063/1.364311>.
- [131] J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- [132] S.C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska, Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization, *Chem. Rev.* 114 (2014) 557–589. <https://doi.org/10.1021/cr3005197>.
- [133] R. Schwalm, *UV coatings: basics, recent developments and new applications*, Elsevier, Amsterdam London, 2007.
- [134] J. Delaire, J. Piard, R. Méallet-Renault, *Photophysique et photochimie: des fondements aux applications*, EDP Sciences, 2016.
- [135] W.A. Green, *Industrial photoinitiators: a technical guide*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [136] A. Allushi, C. Kutahya, C. Aydogan, J. Kreutzer, G. Yilmaz, Y. Yagci, Conventional Type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization, *Polym. Chem.* 8 (2017) 1972–1977. <https://doi.org/10.1039/C7PY00114B>.
- [137] E. Andrzejewska, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 605–665. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00004-1).
- [138] A. Eibel, D.E. Fast, G. Gescheidt, Choosing the ideal photoinitiator for free radical photopolymerizations: predictions based on simulations using established data, *Polym. Chem.* 9 (2018) 5107–5115. <https://doi.org/10.1039/C8PY01195H>.
- [139] V. Mucci, C. Vallo, Efficiency of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the photopolymerization of methacrylate monomers in thick sections, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 418–425. <https://doi.org/10.1002/app.34473>.
- [140] E. Frick, H. A. Ernst, D. Voll, T.J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, C. Barner-Kowollik, Studying the polymerization initiation efficiency of acetophenone-type initiators via PLP-ESI-MS and femtosecond spectroscopy, *Polym. Chem.* 5 (2014) 5053–5068. <https://doi.org/10.1039/C4PY00418C>.
- [141] D. Nowak, J. Ortyl, I. Kamińska-Borek, K. Kukuła, M. Topa, R. Popielarz, Photopolymerization of hybrid monomers, *Polym. Test.* 64 (2017) 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.020>.
- [142] B.B. Noble, A.C. Mater, L.M. Smith, M.L. Coote, The effects of Lewis acid complexation on type I radical photoinitiators and implications for pulsed laser polymerization, *Polym Chem* 7 (2016) 6400–6412. <https://doi.org/10.1039/C6PY01445C>.
- [143] H. Tamaya, Y. Torii, T. Ishikawa, H. Nakano, T. Iimori, Photophysics and Inverted Solvatochromism of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ), *ChemPhysChem* 20 (2019) 2531–2538. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900681>.

- [144] A. Marini, A. Muñoz-Losa, A. Biancardi, B. Mennucci, What is Solvatochromism?, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 17128–17135. <https://doi.org/10.1021/jp1097487>.
- [145] S. Farrokhpay, A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment, *Adv. Colloid Interface Sci.* 151 (2009) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.004>.
- [146] S. Farrokhpay, G.E. Morris, D. Fornasiero, P. Self, Influence of polymer functional group architecture on titania pigment dispersion, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 253 (2005) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.019>.
- [147] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet, *Frittage: aspects physico-chimiques*, (2005).
- [148] C. Blais, 7 - Atmosphere sintering, in: Z.Z. Fang (Ed.), *Sinter. Adv. Mater.*, Woodhead Publishing, 2010: pp. 165–188. <https://doi.org/10.1533/9781845699949.2.165>.
- [149] P. Boch, *Matériaux et processus céramiques*, Hermes Science Publications, 2001.
- [150] R.M. German, *Sintering theory and practice*, Wiley, New York, 1996.
- [151] Z.Z. Fang, *Sintering of Advanced Materials*, Woodhead Publishing, 2010.
- [152] D. Żymełka, S. Saunier, D. Goeuriot, J. Molimard, Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45GHz, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3269–3277. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.015>.
- [153] D. Zymelka, *Suivi par methode optique du frittage micro-ondes d'oxydes ceramiques.*, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2012.
- [154] T.A. Hahn, Thermal Expansion of Copper from 20 to 800 K—Standard Reference Material 736, *J. Appl. Phys.* 41 (2003) 5096–5101. <https://doi.org/10.1063/1.1658614>.
- [155] Y.-J. Lin, K.-S. Hwang, Swelling of Copper Powders during Sintering of Heat Pipes in Hydrogen-Containing Atmospheres, *Mater. Trans.* 51 (2010) 2251–2258. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010151>.
- [156] S. Bhargava, R.K. Dube, Combined reduction and sintering of preformed cuprous oxide strip, *Mater. Sci. Technol.* 1 (1985) 743–747. <https://doi.org/10.1179/mst.1985.1.9.743>.
- [157] C. Blais, Atmosphere sintering, in: *Sinter. Adv. Mater.*, Elsevier, 2010: pp. 165–188. <https://doi.org/10.1533/9781845699949.2.165>.
- [158] S. Supriadi, B. Suharno, R. Hidayatullah, G. Maulana, E.R. Baek, Thermal Debinding Process of SS 17-4 PH in Metal Injection Molding Process with Variation of Heating Rates, Temperatures, and Holding Times, *Solid State Phenom.* 266 (2017) 238–244. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.266.238>.
- [159] P.D. Kirsch, J.G. Ekerdt, Chemical and thermal reduction of thin films of copper (II) oxide and copper (I) oxide, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4256–4264. <https://doi.org/10.1063/1.1403675>.
- [160] J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee, Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10684–10692. <https://doi.org/10.1021/ja0301673>.

- [161] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, Oxidation and reduction of copper oxide thin films, *J. Appl. Phys.* 69 (1990) 11. <https://doi.org/10.1063/1.347417>.
- [162] R.N. Pease, H.S. Taylor, The reduction of copper oxide by hydrogen, *ACS Publ.* (2002). <https://doi.org/10.1021/ja01443a007>.
- [163] H. De Groh, U. Balachandran, NASA Glenn Research Center, Conductivity of copper-carbon covetic composite, NASA Glenn Research Center, 2018.
- [164] P. Piterskov, S. Egorov, E. Boyko, M. Grigoriev, Investigation of the influence of 3D printing modes with ceramics and sintering on the shrinkage process of thin-walled models, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 826 (2020) 012006. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/826/1/012006>.
- [165] Y. Liu, S.-B. Zhang, Z.-H. Han, Y.-J. Zhao, Influence of grain size on the thermal conduction of nanocrystalline copper, *Acta Phys. Sin. -Chin. Ed.-* 65 (2016). <https://doi.org/10.7498/aps.65.104401>.
- [166] S. Choudhary, J.V.N. Sarma, S. Pande, S. Ababou-Girard, P. Turban, B. Lepine, S. Gangopadhyay, Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase, *AIP Adv.* 8 (2018) 055114. <https://doi.org/10.1063/1.5028407>.
- [167] N.A. Raship, M.Z. Sahdan, F. Adriyanto, M.F. Nurfazliana, A.S. Bakri, Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide films prepared by dip coating technique, *AIP Conf. Proc.* 1788 (2017) 030121. <https://doi.org/10.1063/1.4968374>.
- [168] E. Takács, L. Wojnárovits, Comparison of the reactivity of acrylate and methacrylate monomers, *Radiat. Phys. Chem.* 46 (1995) 1007–1010. [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(95\)00310-T](https://doi.org/10.1016/0969-806X(95)00310-T).
- [169] J. Raynaud, V. Pateloup, M. Bernard, D. Gourdonnaud, D. Passerieux, D. Cros, V. Madrangeas, P. Michaud, T. Chartier, Hybridization of additive manufacturing processes to build ceramic/metal parts: Example of HTCC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 2023–2033. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.032>.

Productions scientifiques

Présentations en conférences internationales

Poster + oral « Flash »: A. Resch, M. Roumanie, C. Croutxé-Barghorn – « *Fabrication of copper objects through lithography-based metal manufacturing* » présenté à la conférence virtual European Symposium of Photopolymer Sciences (vESPS), Congrès virtuel, 15-17 juin 2021

Oral : A. Resch, M. Roumanie, C. Croutxé-Barghorn – « *Lithography-based Copper Manufacturing and Debinding & Sintering* » présenté à la conférence EuroPM, Congrès virtuel, 18-22 octobre 2021

Présentations en conférences nationales

Oral : A. Resch, M. Roumanie, C. Croutxé-Barghorn – « *Procédé de fabrication de composants en cuivre par Digital Light Processing (DLP) suivi de traitements thermiques* » présenté à la conférence Matériaux, Lille, France, 24-28 octobre 2022

Article de conférence (proceeding)

A. Resch, M. Roumanie, C. Croutxé-Barghorn : Lithography-based Copper Manufacturing and Debinding & Sintering

Articles parus dans une revue internationale avec comité de lecture

A. Resch, A. Benayad, M. Roumanie, C. Croutxé-Barghorn : Lithography based Metal Manufacturing (LMM): Influence of particle size and composition of copper powder on UV light penetration, Mater. Today Commun. 35 (2023) 105595.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105595>

M. Roumanie, C. Flassayer, A. Resch, L. Cortella, R. Laucournet : Influence of debinding and sintering conditions on the composition and thermal conductivity of copper parts printed from highly loaded photocurable formulations, SN Appl. Sci. 3 (2021) 55.
<https://doi.org/10.1007/s42452-020-04049-3>

Résumé de la thèse en français

Le cuivre, du fait de ses bonnes performances de conduction thermique ($394 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et électrique (58 MS.m^{-1}), est un métal d'intérêt dans le domaine de l'énergie et des télécommunications. La réalisation de composants plus performants nécessite la mise en forme de structures de plus en plus architecturées et précises. Dans ce contexte, l'impression 3D apparaît pertinente pour lever ces verrous techniques. Parmi les approches possibles, celle reposant sur le Digital Light Processing (DLP), proche de la stéréolithographie (SLA), permet l'obtention d'objets aux structures complexes avec une très grande résolution tout en limitant la perte de matière en comparaison à la fabrication soustractive. Actuellement, les études portant sur la mise en forme de métaux avec ce type de procédé restent marginales, ce qui laisse un large champ de recherche à explorer. Dans ce mémoire, des travaux portant sur la compréhension de phénomènes tels que l'interaction entre le rayonnement incident, les particules métalliques et la résine photosensible, l'impact des composants de la formulation sur l'imprimabilité et l'effet des traitements thermiques de déliantage et de frittage sur les conductivités électrique et thermique finales ont été conduits. Des simulations basées sur le modèle de la diffusion de la lumière par des particules sphériques (théorie de Mie) ont permis, dans un premier temps, d'orienter le choix vers trois poudres de cuivre de différente granulométrie. Ces simulations ont ensuite pu être confrontées à des mesures expérimentales afin de proposer un mécanisme de propagation lumineuse dans la formulation. Il en ressort que le diamètre des particules et l'état d'oxydation de surface ont un impact significatif sur la pénétration UV dans la résine. Après l'identification d'un photoamorceur ne contenant pas d'éléments pouvant altérer les propriétés finales du cuivre, comme le phosphore, la sélection d'un agent rhéologique (AR) performant et compatible a été évaluée. La caractérisation de sa compatibilité photochimique s'est faite en mesurant le coefficient d'absorption molaire de ce composant ainsi qu'en caractérisant les cinétiques de photopolymérisation par spectrophotométrie infrarouge en temps résolu pour des résines de concentration en AR différentes. Quant à l'évaluation de la performance de ce dernier, elle a été réalisée par rhéologie sur des formulations chargées à 50 %vol en poudre de cuivre. Ces étapes ont rendu possible l'impression d'objets par DLP en utilisant deux poudres de granulométrie différente. Les échantillons ainsi obtenus ont alors permis de définir des cycles thermiques permettant d'atteindre des taux de carbone et d'oxygène résiduel équivalents à celle de la poudre de départ et d'atteindre des conductivités thermique et électrique de $313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et 37 MS.m^{-1} respectivement.

Mots clés : Cuivre, Stéréolithographie, Énergie, DLP, Impression 3D

Résumé de la thèse en anglais

Due to its good thermal conductivity ($394 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) and electrical conductivity (58 MS.m^{-1}), copper is a metal of interest in the field of energy and telecommunications. The fabrication of more efficient components requires the shaping of architected and precise structures. In this context, 3D printing seems adequate to overcome these technical issues. Among the possible approaches, Digital Light Processing (DLP), which is close to stereolithography (SLA) allows to build objects including complex structures with a very high resolution while limiting material loss in comparison to subtractive manufacturing. However, the implementation of this technique for metal forming is scarcely described in the literature and leaves a wide field of research to explore. In this thesis, work on the understanding of phenomena such as interactions between incident radiation, metal particles and photosensitive resin, the impact of the formulation components on the printability and the effect of thermal treatments on the final properties has been carried out. Simulations based on the scattering of light by particles (Mie theory) were used to select three copper powders with different particle diameters. By coupling theoretical data with experiments in UV-Visible spectroscopy, a plausible light extinction mechanism was suggested. It appears that the particle diameter and surface oxidation have a significant impact on the UV propagation in the resin. After the selection of a photoinitiator (PI) free of elements that are harmful (e.g. phosphorus) for the final properties of copper, the selection of an efficient and compatible rheological agent (RA) has been investigated. Its compatibility with the photoinitiating system was made by measuring the molar absorption coefficient of the RA molecule and compared to the PI value. Furthermore, photopolymerization kinetics of resin concentrated with different RA levels using Real-Time infrared spectroscopy were monitored. Finally, the rheological behavior of formulations containing 50 vol% of copper particles has been assessed. These steps enabled the printing of objects with two different particles sizes, which were finally used to develop specific debinding and sintering conditions (atmosphere, heating rate and temperature dwell) to achieve copper objects with residual carbon content similar to the raw copper powder and with a thermal and an electrical conductivity of $313 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ and 37 MS.m^{-1} respectively.

Keywords: Copper, Stereolithography, Energy, DLP, Additive manufacturing