

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de

l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'École Doctorale est accréditée :

Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue par Hugo CURTO.

Le 10/06/2020, à Maubeuge

École doctorale :

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED SMRE 104)

Équipe de recherche, Laboratoire :

Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443)

**Couplage de la stéréolithographie et du frittage par micro-ondes pour
l'élaboration rapide de pièces céramiques en alumine et zircone**

JURY

Président du jury

- Sylvain MARINEL. Professeur des Universités, Université de Caen Basse-Normandie, CRISMAT. Caen.

Rapporteurs

- Jean-Marc CHAIX. Directeur de Recherche, CNRS, Université de Grenoble, SIMAP. Grenoble.

- Thierry CHARTIER. Directeur de Recherche, CNRS, Université de Limoges, IRCER. Limoges.

Examineurs

- Sylvain MARINEL. Professeur des Universités, Université de Caen Basse-Normandie, CRISMAT. Caen.

- Fabrice PETIT. Dr, Chercheur, Belgian Ceramic Research Centre. Mons.

- Marion DEHURTEVENT. Maître de Conférences, Université de Lille. Lille.

- Anne LERICHE. Professeur des Universités, Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

- Anthony THUAULT. Maître de Conférences. Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

- Florian JEAN. Ingénieur de Recherche. Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

Directeur de thèse

- Anne LERICHE. Professeur des Universités, Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

Co-encadrants :

- Anthony THUAULT. Maître de Conférences. Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

- Florian JEAN. Ingénieur de Recherche. Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de

l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'École Doctorale est accréditée :

Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue par Hugo CURTO.

Le 10/06/2020, à Maubeuge

École doctorale :

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED SMRE 104)

Équipe de recherche, Laboratoire :

Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443)

**Couplage de la stéréolithographie et du frittage par micro-ondes pour
l'élaboration rapide de pièces céramiques en alumine et zircon**

JURY

Président du jury

- Sylvain MARINEL. Professeur des Universités, Université de Caen Basse-Normandie, CRISMAT. Caen.

Rapporteurs

- Jean-Marc CHAIX. Directeur de Recherche, CNRS, Université de Grenoble, SIMAP. Grenoble.

- Thierry CHARTIER. Directeur de Recherche, CNRS, Université de Limoges, IRCER. Limoges.

Examineurs

- Sylvain MARINEL. Professeur des Universités, Université de Caen Basse-Normandie, CRISMAT. Caen.

- Fabrice PETIT. Dr, Chercheur, Belgian Ceramic Research Centre. Mons.

- Marion DEHURTEVENT. Maître de Conférences, Université de Lille. Lille.

- Anne LERICHE. Professeur des Universités, Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

- Anthony THUAULT. Maître de Conférences. Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

- Florian JEAN. Ingénieur de Recherche. Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

Directeur de thèse

- Anne LERICHE. Professeur des Universités, Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

Co-encadrants :

- Anthony THUAULT. Maître de Conférences. Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

- Florian JEAN. Ingénieur de Recherche. Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA. Maubeuge.

*À ma famille,
À mes amis,
À ma chère et tendre.*

Remerciements

Cette thèse a été une grande aventure. Je désire remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer et qui ont participées de près ou de loin à ma réussite au cours de ces trois années.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443) de l'Université Polytechnique Hauts de France et ont été financés par le Fond Européen de développement régional (FEDER) via le programme transfrontalier Interreg Tech2Fab.

Je souhaite dans un premier temps remercier l'ensemble des membres du jury qui a évalué ce travail : Monsieur Jean-Marc Chaix, Directeur de Recherche à l'Université de Grenoble, Monsieur Thierry Chartier, Directeur de Recherche à l'Université de Limoges pour avoir rapporté ce travail et qui, de par leurs questions et remarques, ont significativement amélioré son contenu. Merci messieurs pour vos remarques judicieuses et vos rapports exhaustifs. Je tiens à remercier Monsieur Sylvain Marinel, Professeur des Universités, à l'Université de Caen Basse-Normandie pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Mes remerciements vont à Monsieur Fabrice Petit, chercheur au Belgian Ceramic Research Centre et à Madame Marion Dehurtevent, Maître de Conférences à l'Université de Lille pour avoir examiné ce travail. Marion, Sylvain et Fabrice ont également suivi mes travaux de thèse lors des comités de suivi de thèse annuels. Je les en remercie, ils m'ont orienté, aidé, et ont participé à la réussite de ces travaux.

Je tiens à remercier Monsieur Christian Courtois, Professeur des Universités à l'Université Polytechnique Hauts-de-France et Directeur du LMPCA au cours de mes travaux pour son accueil au sein du laboratoire. Plus généralement, je souhaite exprimer vivement mes remerciements à tous les membres du laboratoire pour leur accueil, leur bonne humeur, leur aide si précieuse. De même, un grand merci à l'ensemble du personnel du Campus Universitaire de Maubeuge pour leur accueil et tous les coups de main qu'ils ont pu me donner. Des petites mains aux grands cœurs sans qui le Campus ne serait pas aussi attachant.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Madame Anne LERICHE, Professeur des Universités à l'Université Polytechnique Hauts-de-France pour avoir dirigé cette thèse et m'avoir fait confiance. Anne a toujours été là pour m'inciter à sortir de ma zone de confort, pour aller plus loin et enrichir ce travail. Ses qualités couplées à son expertise ont alimenté ce travail. Merci pour tout Anne.

Ces quelques lignes ne suffiront pas à remercier Monsieur Anthony Thuault, Maître de Conférences à l'Université Polytechnique Hauts-de-France et Monsieur Florian Jean, Ingénieur de Recherche à l'Université Polytechnique Hauts-de-France pour avoir encadré cette thèse. Sans eux, ce travail ne serait pas celui qu'il est aujourd'hui. Par leurs conseils avisés, leur soutien, leur bonne humeur et leur humour (parfois plus que douteux) ils ont rendu ce périple agréable. Qu'ils soient remerciés pour leurs contributions et leurs encouragements à toutes épreuves. Leurs qualités humaines n'ont d'égales que leur dévouement dans ce travail. Anthony & Florian je vous suis infiniment reconnaissant, n'oubliez jamais que c'est *notre réussite mais mon échec*.

Je remercie les collègues du projet Tech2Fab pour leurs conseils, leur aide précieuse et leur bonne humeur en réunion. Plus particulièrement, je souhaite remercier Fabrice (encore), pour les caractérisations, Védi pour son grand travail de préparation et de caractérisation, Thomas et Yoann pour l'accès au MEB de MaNo. Présents au BCRC pour me guider, je souhaite remercier Enrique, Dorian, Geoffroy, Jean-Pierre, JF, Stéphane, Laurent, Christine, et Dominique.

J'ai pu réaliser un détachement au cours de ma thèse au sein de Bosch en Allemagne. Ceci n'aurait pas pu avoir lieu sans Anne, et également Andreas Burghardt, Chercheur auprès de Robert Bosch GmbH, Corporate Sector Research and Advance Engineering. Nikolai Sauer m'a également accueilli dans les locaux de Bosch et de Bosch Advanced Ceramics. Merci à lui.

Au cours de ces années de thèse, j'ai pu faire des vacances d'enseignement. Merci à Christian, Christelle, Anthony et Mohammed pour m'avoir fait confiance et m'avoir accompagné dans cette démarche.

Je veux également remercier Jean-Christophe pour toutes les discussions que l'on a eu au labo, ses idées et ses conseils.

J'ai eu plaisir à encadrer Maxence lors de son stage de Licence 3 au sein du laboratoire, il m'a beaucoup aidé sur les mélanges bimodaux. Je lui souhaite la meilleure des réussites.

Merci à mes compagnons d'aventure, notamment les thésards qui ont su m'accueillir : Ghailen, pour tous les bons moments passés ensemble, la formation en indentation et en mécanique, Mélanie & son Polo, pour toutes les après-midis et soirées à cuisiner et papoter, Ahmed, pour les thés à la menthe et Shaan, pour l'amour de la bière et de la musique (trop) lourde, je vous remercie ; et les doctorants qui m'ont survécu, notamment Nico pour son seum de la Belgique, son amour des frites et les affinements de Rietveld. Merci à Daymen, mon covoitureur, pour avoir rendu les allers-retours vers le labo plus agréables.

Une pensée pour l'équipe du midi et du café de 14h avec M&M's : Christelle, Benoît, Rudy, François, Nico, Florian & Marie. Avec des STAR comme eux, on peut tout affronter. À toute l'équipe plomberie du vendredi 15h, notamment Yannick, merci pour avoir houlonné égayé les débuts de weekend.

Une autre pensée pour les copains de congrès et de déplacement, notamment l'équipe Doc3DPrinting et le bureau du YCN.

Parmi les compagnons d'aventure, je veux remercier Marie, ma camarade de congrès et secrétaire lors de ma soutenance. Merci à toi d'avoir été un soutien indéfectible, une confidente, et une amie au cours de toutes ces années. Florian, Marie, Svéanne, je vous souhaite tout le bonheur du monde (enfin celui auquel on a le droit dans le Nord !).

Je veux remercier ma famille : mes parents, Danièle et Michel, mon frangin, Antoine, et mes grands-parents pour leur amour, leur affection et leur soutien inconditionnel dans tous mes projets. Leurs sacrifices m'ont amené là où je suis aujourd'hui, je ne saurai jamais les en remercier assez.

À ma deuxième famille : mes amis, ils sauront se reconnaître, pour tous les bons moments qu'ils animent dans ma vie. Une mention spéciale à mes Chagasses qui ont une place particulière dans mon cœur. Je veux également remercier mes camarades de la Promo 119. Sans eux, ces trois années à Limoges n'auraient pas eu la même saveur.

Enfin, je ne pourrai pas finir sans te remercier Amélie pour ton amour, ton soutien, ta bonne humeur et ta patience. L'avenir nous réserve le meilleur.

Droits d'auteurs

Cette création est soumise au contrat :

Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France

(CC BY-NC-ND 3.0 FR)

Disponible en ligne : <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>

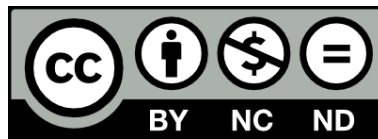


Table des matières

Remerciements	vii
Droits d’auteurs.....	xi
Table des matières	xv
Table des illustrations.....	xix
Table des tableaux	xxvii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Étude bibliographique	5
I.1. Introduction	5
I.2. Alumine, zircon et composites alumine-zircon	5
I.2.1. Notions historiques et généralités sur les aluminés et la zircon	5
I.3. Mise en forme de céramiques par stéréolithographie	10
I.3.1. Mises en forme de pièces de forme complexe	11
I.3.2. Généralités sur la mise en forme de céramiques par fabrication additive	12
I.3.3. Notions historiques concernant la SLA	20
I.3.4. Mise en forme de céramiques par stéréolithographie	21
I.3.5. Mise en forme de céramiques à base d’alumine et de zircon par stéréolithographie	31
I.3.6. Notions d’hybridation	35
I.4. Frittage rapide de céramiques par chauffage micro-ondes.....	36
I.4.1. Frittage de céramiques	36
I.4.2. Généralités sur les micro-ondes	44
I.4.3. Interactions micro-ondes / matière	50
I.4.4. Spécificité du frittage par chauffage micro-ondes	55
I.4.5. Frittage de céramiques par chauffage micro-ondes	57
I.5. Conclusions	63
Chapitre II : Techniques expérimentales	65
II.1. Introduction	65
II.2. Techniques de caractérisation	65
II.2.1. Observation par microscopie optique	65
II.2.2. Observation par microscopie électronique en balayage.....	66
II.2.3. Observation des microstructures	70
II.2.4. Taille des particules	71
II.2.5. Surface spécifique	72
II.2.6. Retrait lors du frittage	73
II.2.7. Pertes au feu	74
II.2.8. Analyse des phases par diffraction des rayons X	75
II.2.9. Mesures des densités.....	76
II.2.10. Propriétés diélectriques à température ambiante.....	79
II.2.11. Viscosité des suspensions.....	79
II.2.12. Dureté et module d’élasticité	80

II.2.13. Essais de flexion	84
II.2.14. Mesure de la rugosité arithmétique sans contact.....	84
II.3. Techniques d'élaboration des céramiques	85
II.3.1. Mise en forme par pressage	85
II.3.2. Mise en forme par fabrication additive	86
II.4. Techniques de frittage	93
II.4.1. Frittage conventionnel	93
II.4.2. Frittage par micro-ondes	94
Chapitre III : Couplage de la mise en forme additive par stéréolithographie et du frittage par micro-ondes d'alumine.....	99
III.1. Introduction	99
III.2. Nuances commerciales.....	100
III.2.1. Caractérisations des poudres d'alumines	100
III.2.2. Désagglomération des poudres	105
III.2.3. Frittage des alumines mises en forme par pressage.....	108
III.2.4. Mise en forme par stéréolithographie des alumines.....	110
III.3. Mélanges d'alumines	119
III.3.1. Pertinence des mélanges d'alumine	119
III.3.2. Préparation des mélanges d'alumines	125
III.3.3. Frittage des mélanges d'alumine mis en forme par pressage	129
III.3.4. Mise en forme par stéréolithographie d'un mélange d'alumine	133
III.4. Couplage de la mise en forme par stéréolithographie et du frittage par micro-ondes d'alumine.....	137
III.4.1. Démarche expérimentale.....	137
III.4.2. Gain de temps effectif.....	139
III.4.3. Domaine d'utilisation du couplage	139
III.5. Conclusions	141
Chapitre IV : Mise en forme additive par stéréolithographie et frittage par micro-ondes de zircon	143
IV.1. Introduction.....	143
IV.2. Impression des pièces	144
IV.2.1. Nuance de zircon imprimée.....	144
IV.2.2. Dimensions des pièces	145
IV.3. Frittage des pièces	148
IV.3.1. Configuration du frittage par micro-ondes	148
IV.3.2. Caractérisations des pièces	150
IV.4. Discussion des propriétés mécaniques de la zircon mise en forme par SLA selon le procédé de frittage.....	159
IV.4.1. Propriétés mécaniques et approche microstructurale	159
IV.4.2. Résistance en flexion trois points	160
IV.4.3. Gain de temps effectif	164
IV.5. Conclusion.....	165
Chapitre V : Élaboration rapide de composites alumine/zircon de forme complexe : Frittage par micro-ondes des composites	167
V.1. Introduction.....	167
V.2. Préparation des composites	168

V.2.1. Caractérisations des poudres commerciales	168
V.2.2. Préparation des composites.....	174
V.2.3. Caractérisations des composites.....	176
V.3. Frittages des composites.....	178
V.3.1. Densification des composites.....	179
V.3.2. Caractérisations des composites.....	180
V.4. Couplage de la mise en forme d'un composite par stéréolithographie et du frittage par micro-ondes.....	188
V.4.1. Démarche adoptée	188
V.4.2. Impression du composite ⁷⁵ AZ	188
V.4.3. Frittage d'un composite alumine-zircone mis en forme par stéréolithographie	189
V.5. Conclusion.....	194
Conclusion générale et perspectives	197
Annexes	200
Annexe 1 : Analyse de Weibull	200
Annexe 2 : Communications scientifiques.....	203
Annexe 3 : Liste des collaborations scientifiques	205
Bibliographie	207
Résumé / Abstract.....	226

Table des illustrations

Figure I-1 : Transformations de phase de la zircone. Dégradation et renforcement de la zircone.	8
Figure I-2 : Résistance en flexion et ténacité en fonction de l'ajout de TZP dans un ZTA, d'après [37]	9
Figure I-3 : Stratégies des procédés soustractifs	11
Figure I-4 : Approche générale de fabrication additive	13
Figure I-5 : Dénomination des procédés de fabrication additive selon la norme NF ISO 17296:2 et exemple de technologie associée SLA : Stereolithography ; DLP : Digital Light Processing ; MJM : Multi Jet Modelling ; LOM : Laminated Object Manufacturing ; FDM : Fused Deposition Modelling ; LENS : Laser Engineered Net Shaping	13
Figure I-6 : Technologies de fabrication additive utilisables pour des céramiques selon l'état de la matière ajoutée Binder jetting : Projection de liant. SLS / SLS : Selective Laser Sintering / Selective Laser Melting, Frittage laser sélectif / fusion laser selective. LOM : Laminated Object Manufacturing, Fabrication d'objets stratifiés. Robocasting : extrusion robotique de matériau. FDM : Fused Deposition Modelling, dépôt de filament fondu. SLA : Stéréolithographie : Stéréolithographie. Inkjet Printing : Impression jet d'encre.	14
Figure I-7 : Schéma illustrant le procédé de Binder Jetting. D'après [63]	15
Figure I-8 : Schéma illustrant le procédé de SLS/SLM. D'après [63]	15
Figure I-9 : Schéma illustrant le procédé de LOM. D'après [63]	16
Figure I-10 : Schéma illustrant le procédé de Robocasting. D'après [2]	17
Figure I-11 : Schéma illustrant le procédé de FDM. D'après [63]	18
Figure I-12 : Schéma illustrant le procédé de SLA. D'après [63]	18
Figure I-13 : Schéma illustrant le procédé de d'Inkjet Printing. D'après [63]	19
Figure I-14 : Nombre d'articles disponibles sur ScienceDirect sur la SLA et la SLA de céramique en fonction de l'année	21
Figure I-15 : Largeur W_p et profondeur C_d de polymérisation d'une suspension photosensible	23
Figure I-16 : Superposition de couches successives sur-polymérisées	26
Figure I-17 : Photographie de pièces imprimées par SLA non cohérentes (ce travail)	27
Figure I-18 : Simulation de la distribution énergétique sur plusieurs couches imprimées par SLA, d'après [97]	27
Figure I-19 : Sédimentation de particules de silice lors de la SLA. D'après [98] (a,b) micrographies des couches ; (c,d) tailles des particules en fonction de leur position dans les couches ; (e,f) taille moyenne des particules en fonction de leur position dans la couche	28
Figure I-20 : Sédimentation lors d'impression en fonction de la charge. (a) Prédiction des conditions de sédimentation. Essais expérimentaux : (b) Charge bimodale et (c) charge grossière. D'après [99]	29
Figure I-21 : Évolution dimensionnelle d'une céramique au cours d'un traitement thermique (ce travail)	37

Figure I-22 : Schémas des étapes de frittage. D'après [150]	38
Figure I-23 : Évolution de la densité relative et de la taille des grains d'une alumine pour différentes températures de frittage et différents temps de palier. (a) Effet de la température et de la durée du palier sur la densité ; (b) Effet de la température et de la durée du palier sur la taille des grains ; (c) trajectoires de frittage. D'après [151]	39
Figure I-24 : Évolution de la taille des grains d'une alumine frittée par frittage rapide selon la vitesse de montée en température. D'après [152].....	40
Figure I-25 : Impact de la présence d'une seconde phase sur la croissance des grains, d'après [38]. (a) Évolution de la densité relative (pointillés) et de la taille des grains de l'alumine (courbe pleine) de composites ZTA à différentes températures de frittage. Courbe noire/ronde : alumine pure, rouge/carré : ajout de 10 m.% de zircon, et bleue/carré : ajout de 25 m.% de zircon. (b) Évolution de la taille des grains d'alumine (noir / rond) et de zircon (rouge / carré) en fonction de la quantité de zircon dans des composites alumine-zircon.	41
Figure I-26 : Effets sur la dureté d'une alumine (a) de la densité, d'après [159] et de la taille des grains, d'après [160]	42
Figure I-27 : Effet de la densité sur le module d'élasticité. (a) pour une Y-TZP, d'après [161], (b) pour une alumine, d'après [162]	42
Figure I-28 : Effets sur la résistance en flexion. (a) de la densité, d'après [163]. (b) de la taille des grains, d'après [164]	43
Figure I-29 : Différentes techniques de frittage disponibles	43
Figure I-30 : Représentation d'une onde TEM	47
Figure I-31 : Schéma d'un magnétron, d'après [177]	49
Figure I-32 : Représentation simplifiée de l'amplitude du champ E en fonction du mode de résonance dans un applicateur monomode	50
Figure I-33 : Courbes de Debye d'un matériau. D'après [180]	51
Figure I-34 : variation de $\tan(\delta)$ pour différents matériau en fonction de la température à 2,45 GHz . D'après [181]	52
Figure I-35 : Comportement des matériaux face aux micro-ondes.....	55
Figure I-36 : Méthodes de chauffage par MO	56
Figure I-37 : Diminution de la température de frittage d'une alumine, attribuée à l'effet MO. D'après [188]	58
Figure I-38 : Trajectoires de frittage par MO et conventionnel. (a) d'après [197] et (b) d'après [189]	59
Figure II-1 : Protocole d'élaboration et de caractérisation des matériaux céramiques.....	65
Figure II-2 : Exemple de mesure de la taille des grains par la mesure des intersections	70
Figure II-3 : Courbe de dilatation de référence, Al_2O_3 dense, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} - 1550\text{ }^\circ\text{C}$. En insert, le déplacement relatif.	74
Figure II-4 : Cisaillements imposés lors des mesures de viscosité des suspensions	80
Figure II-5 : Micrographie MEB d'un indent pour mesurer la dureté Vickers	81
Figure II-6 : Phénomène d'ISE. (a) pour une variété de céramiques [220] ((■) Si_3N_4 , (□) Si_3N_4 , (•) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}_w$, (○) Al_2O_3 , (▲) TZP, (Δ) mullite, (∇) ZTM, (▼) SiC , (◆) verre, ciments $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$: (◇)-1; (+)-2; (×)-3) ; (b) pour un ZTA [221] ; pour un monocristal de NiAl [222]	82
Figure II-7 : Courbe typique charge-déplacement obtenue lors d'un essai d'indentation instrumentée [224].....	82

Figure II-8 : Fonctionnement général d'une imprimante par stéréolithographie	87
Figure II-9 : Schéma et photographie illustrant le fonctionnement de l'imprimante CryoCeram Printer	88
Figure II-10 : Préparation du fichier à imprimer. (a) CAD sur FreeCAD et (b) mise en place des piliers de maintien sur Creation Workshop	89
Figure II-11 : Cube en alumine macroporeux imprimé par SLA au LMCPA, (a) lors de la dernière couche d'impression, (b) après avoir descendu la cuve d'impression	90
Figure II-12 : Schéma et photographie illustrant le fonctionnement de l'imprimante CeraFab 8500	90
Figure II-13 : Cycles thermiques effectués avant le frittage pour les pièces en zircone 3Y 230 imprimées avec les appareils CeraFab 7500 & 8500.....	92
Figure II-14 : Cycle de frittage de la zircone 3Y 230	92
Figure II-15 : Schéma et photographie illustrant le fonctionnement du banc de frittage par MO Sairem.....	94
Figure II-16 : Isolant thermique avant usage.....	96
Figure II-17 : Isolant thermique après service et l'apparition d'un point chaud.	96
Figure II-18 : Photographies des suscepteurs utilisés pour ce travail : (a) anneau et pièce extrudée en SiC, (b) l'anneau de SiC dans une boîte isolante, (c) pièce en SiC extrudée et découpée pour former un sandwich avec des chambres de frittage en alumine.	97
Figure III-1 : Approche expérimentale du Chapitre III	99
Figure III-2 : Micrographies MEB des poudres d'alumine CT1200 SG et P172LSB	101
Figure III-3 : Diagrammes de répartition granulométrique des aluminés CT1200SG et P172LSB. (a) En volume et (b) en nombre	102
Figure III-4 : Diffractogrammes des poudres d'alumine CT1200SG et P172LSB	103
Figure III-5 : Diffractogrammes expérimentaux et simulés par affinement de Rietveld. (a) CT1200SG et (b) P172LSB	104
Figure III-6 : Analyses dilatométriques des aluminés CT1200SG et P172LSB. (a) retraits relatifs lors du frittage et (b) dérivées premières du retrait relatif par rapport à la température, pour une montée en température de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	104
Figure III-7 : Démarche expérimentale adoptée pour désagglomérer les poudres d'alumine	106
Figure III-8 : Détermination de la masse volumique du Darvan C	106
Figure III-9 : Évolution de la viscosité instantanée en fonction de la quantité de Darvan-C dans la barbotine pour les aluminés CT1200SG et P172LSB	107
Figure III-10 : Micrographies des aluminés CT1200SG et P172LSB mises en forme par CIP et frittées de manière conventionnelle	109
Figure III-11 : Microstructures des aluminés CT1200SG et P172LSB mises en forme par CIP et frittées par MO.....	110
Figure III-12 : Schéma de la démarche expérimentale pour la mise en forme par SLA des aluminés.....	111
Figure III-13 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles. (a) Résine C1-Alumina polymérisée et (b) Échantillon massif d'alumine produit à partir de 80 m.% d'alumine et 20 m.% de résine C1-alumina	113

Figure III-14 : Cycle de déliantage réalisé pour les pièces imprimées avec l'appareil CryoCeram Printer	113
Figure III-15 : Courbes dilatométriques obtenues selon l'orientation des pièces imprimées sur l'appareil CryoCeram Printer. Échantillon massif d'alumine produit à partir de 80 m.% d'alumine et 20 m.% de résine C1-alumina.	114
Figure III-16 : Pièces en alumine CT1200SG et P172LSB, mises en forme par SLA et frittées de manière conventionnelle. (a et b) photographies et (e) micrographies optiques de la CT1200SG. (c et d) photographies et (f) micrographies optiques de la P172LSB.....	115
Figure III-17 : Micrographie des aluminés CT1200SG et P172LSB imprimées par SLA et frittées de manière conventionnelle	117
Figure III-18 : Micrographies de la surface brute de l'alumine P172LSB imprimée par SLA, (a et b), en cru. (c et d) frittée.	118
Figure III-19 : Évolution de l'indice des vides pour un mélange bimodal en fonction du rapport des diamètres, d'après [243]	120
Figure III-20 : Évolution de la compacité d'un compact issu d'un mélange de poudre. D'après [248,249]	120
Figure III-21 : Prédiction de la viscosité d'un mélange bimodal quelconque en fonction de la quantité de particules grossières et de particules fines et en fonction du taux de charge , d'après [244]	121
Figure III-22 : Évolution de la densité relative en cru selon la distribution granulométrique (ici d'alumine), d'après [245] Plus le G.S.D. diminue plus la distribution est monomodale.....	122
Figure III-23 : Température de frittage nécessaire pour atteindre des compacts denses pour différentes distributions d'aluminés, d'après [245] Plus le G.S.D. diminue plus la distribution est monomodale.....	123
Figure III-24 : Densités après frittage pour différentes distribution granulométriques d'alumine et température de frittage , d'après [245] Plus le G.S.D. diminue plus la distribution est monomodale	124
Figure III-25 : Trajectoires de frittage pour différentes distribution granulométriques d'alumine, d'après [245] Plus le G.S.D. diminue plus la distribution est monomodale.....	125
Figure III-26 : Évolution de la viscosité instantanée en fonction de la quantité de Darvan C dans la barbotine pour les mélanges d'alumine préparés	127
Figure III-27 : Micrographies MEB des mélanges d'alumine GG4P, 6,5G3.5P et 7G3P.....	128
Figure III-28 : Analyses dilatométriques comparative des mélanges d'alumine. (a) retraits relatifs lors du frittage et (b) dérivées premières du retrait relatif par rapport à la température pour une montée en température de 5 °C·min ⁻¹	128
Figure III-29 : Démarche expérimentale pour le frittage des mélanges d'alumine	129
Figure III-30 : Influence de la température de frittage sur la densité des mélanges d'alumine mis en forme par pressage uniaxial et frittés de manière conventionnelle	130
Figure III-31 : Propriétés mécaniques des mélanges d'alumine mis en forme par pressage uniaxial et frittés de manière conventionnelle à 1650°C.....	131
Figure III-32 : Microstructures du mélange d'alumine 6G4P mis en forme par CIP après frittage conventionnel à 1650°C pendant 3h.....	132
Figure III-33 : Microstructure du mélange d'alumine 6G4P mis en forme par CIP après frittage par MO à 1650°C pendant 20 min	133

Figure III-34 : Démarche expérimentale pour la mise en forme additive du mélange d'alumine	134
Figure III-35 : Pièces en 6G4P imprimées et frittées conventionnellement, (a et b) photographies et (c) micrographies optiques	135
Figure III-36 : Micrographie du mélange d'alumine 6G4P mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle.....	136
Figure III-37 : Schéma de la démarche expérimentale pour la mise en forme additive du mélange d'alumine et le frittage par MO	137
Figure III-38 : Micrographie du mélange d'alumine 6G4P imprimé par SLA et fritté par MO	138
Figure III-39 : Comparaison des temps de frittage conventionnel et par MO de l'alumine imprimée	139
Figure III-40 : Couronne dentaire en alumine imprimée par SLA. Avec l'aimable autorisation du Dr. Dehurtevent pour l'utilisation du fichier STL.	140
Figure IV-1 : Démarche expérimentale adoptée dans le chapitre IV	143
Figure IV-2 : Courbes dilatométriques obtenues selon l'orientation des pièces imprimées (échantillons massifs de zircone 3Y230) avec les appareils Cerafab 7500 & 8500, (a) selon les orientations de mesure et (b) selon le cycle thermique imposé.....	146
Figure IV-3 : Pièces de zircone imprimées. (a) schéma des dimensions avant et après frittage et rectification, et (b) photographie d'une pièce en cru et d'une pièce frittée	147
Figure IV-4 : Chambres de frittage utilisées pour le frittage par MO de plusieurs pièces de zircone 3Y 230 imprimées par SLA	148
Figure IV-5 : Détermination de la température de frittage par MO de la zircone 3Y 230	149
Figure IV-6 : Cycle thermique de frittage par MO typique de la zircone 3Y 230	149
Figure IV-7 : Diffractogrammes de massifs de zircone 3Y 230 en cru et après frittage conventionnel (CVS) et par MO (MWS)	150
Figure IV-8 : Diffractogrammes expérimentaux et simulés par affinement de Rietveld de la zircone 3Y 230	151
Figure IV-9 : Représentation schématique des plans de mesure des propriétés mécaniques et des observations de la microstructure pour la zircone 3Y 230	151
Figure IV-10 : Faciès de rupture pour la zircone 3Y 230 après flexion trois points. (a) 993 MPa, et (b) 1479 MPa Les origines de fracture sont mis en évidence par les flèches.....	154
Figure IV-11 : Contrainte à rupture en flexion trois points et taille de défaut caractéristique pour la zircone 3Y 230 imprimée par SLA et frittée conventionnellement	155
Figure IV-12 : Microstructures de la zircone LithaCon 3Y 230 après frittage conventionnel. (a) Sur le plan XY et (b) sur le plan YZ	156
Figure IV-13 : Représentation de Weibull de la résistance en flexion trois points de la zircone LithaCon 3Y 230 après frittage conventionnel	156
Figure IV-14 : Microstructures de la zircone LithaCon 3Y 230 après frittage par MO	158
Figure IV-15 : Représentation de Weibull de la résistance en flexion trois points de la zircone LithaCon 3Y 230 après frittage par MO	158
Figure IV-16 : Schéma de préparation des échantillons de zircone 3Y 230, selon le procédé de frittage	160

Figure IV-17 : Photographies des éprouvettes de flexion en zircon 3Y 230 frittée par MO sans préparation après rupture. (#) Rupture droite et (*) Rupture déviée	162
Figure IV-18 : Représentation de Weibull de la résistance en flexion trois points de la zircon LithaCon 3Y 230 selon le mode de préparation des échantillons. (a) après frittage conventionnel et (b) après frittage par MO.....	162
Figure IV-19 : Comparaison des durées de frittage de la zircon LithaCon 3Y 230.	164
Figure V-1 : Démarche expérimentale adoptée dans le Chapitre V	167
Figure V-2 : Micrographies MEB des poudres d'alumine P172LSB et de zircon 3YSE Des inhomogénéités de taille de particules sont mis en évidence par des flèches pour l'alumine	169
Figure V-3 : Micrographie MEB des granules de la poudre de zircon 3YSE	169
Figure V-4 : Analyses granulométriques des poudres d'alumine P172LSB et de zircon 3YSE. (a) en volume et (b) en nombre	170
Figure V-5 : Diffractogrammes des poudres d'alumine P172LSB et de zircon 3YSE	171
Figure V-6 : Diffractogrammes de la zircon 3YSE en brut et après calcination à 1400 °C.....	172
Figure V-7 : Diffractogrammes expérimentaux et simulés par affinement de Rietveld. (a) P172LSB et (b) 3YSE.....	173
Figure V-8 : Analyses dilatométriques pour une montée en température de 5 °C·min ⁻¹ des poudres d'alumine P172LSB et de zircon 3YSE. (a) Retrait linéaire lors du frittage et (b) Dérivées premières du retrait par rapport à la température	173
Figure V-9 : Micrographies MEB des poudres de composites. La zircon apparaît en contraste clair.	176
Figure V-10 : Diffractogrammes des poudres de composites.....	177
Figure V-11 : Analyses dilatométriques des composites. (a) Retrait lors du frittage et (b) dérivées premières des retraits par rapport à la température, pour une montée en température de 5 °C·min ⁻¹	178
Figure V-12 : Durée des traitements thermiques appliqués à l'alumine P172LSB et à la zircon 3YSE.....	180
Figure V-13 : Évolution des structures cristallines du composite ₂₅ AZ lors du frittage	181
Figure V-14 : Diffractogrammes des massifs d'alumine, de zircon et de composites	181
Figure V-15 : Module d'élasticité des composites mis en forme par CIP en fonction du frittage	182
Figure V-16 : Module d'élasticité des composites mis en forme par CIP en fonction du frittage faisant apparaître les bornes de Voigt et Reuss. (a) frittage conventionnel et (b) frittage par MO.	183
Figure V-17 : Dureté Vickers des composites mis en forme par CIP en fonction du procédé de frittage	184
Figure V-18 : Tailles des grains des composites mis en forme par CIP en fonction du frittage	185
Figure V-19 : Micrographies MEB des composites mis en forme par CIP en fonction du frittage. La zircon apparaît en nuance claire.....	187
Figure V-20 : Schéma de la démarche expérimentale pour la mise en forme additive du composite ₇₅ AZ et de son frittage.....	188
Figure V-21 : Photographie de pièces en composite ₇₅ AZ mis en forme par SLA, en cru....	189

Figure V-22 : Micrographie MEB perpendiculaire au sens d'impression du composite ⁷⁵ AZ mis en forme par SLA après frittage conventionnel, les flèches mettent en évidence les délaminations	191
Figure V-23 : Micrographie MEB du composite ⁷⁵ AZ mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle. La zircone apparaît en nuance claire. Des points blancs correspondent à des dépôts d'argent issus de la métallisation	192
Figure V-24 : Micrographie MEB du composite ⁷⁵ AZ mis en forme par SLA et fritté par MO. La zircone apparaît en nuance claire. Des points blancs correspondent à des dépôts d'argent issus de la métallisation.....	193
Figure V-25 : Microstructures du composite ⁷⁵ AZ	194

Table des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques de l'alumine et de la zircone [27–30].....	8
Tableau I-2 : Propriétés mécaniques des ATZ et des ZTA [23,43–46].....	10
Tableau I-3 : Comparaison qualitative des procédés de fabrication additive de céramique ..	20
Tableau I-4 : Céramiques mises en forme par SLA	30
Tableau I-5 : Propriétés mécaniques de céramiques mises en forme par SLA Mesure de la résistance en flexion : ^a 3 points, ^b 4 points, ^c biaxiale ; Mesure de la ténacité par : ^d méthode VIF, ^e SEVNB, ^f Fractographie	33
Tableau I-6 : Durées des traitements thermiques pour des céramiques mises en forme par SLA	35
Tableau I-7 : Facteurs affectant qualitativement la densification et la taille des grains au cours du frittage	41
Tableau I-8 : Domaines du spectre électromagnétique	45
Tableau I-9 : Propriétés mécaniques après frittage par MO DR : Densité Relative, G : Taille des grains. ¹ VIF.....	61
Tableau II-1 : Protocole de pré-polissage et de polissage de l'alumine, de la zircone et des composites alumine/zircone	69
Tableau II-2 : Paramètres d'impression avec l'imprimante 3D CryoCeram Printer	89
Tableau II-3 : Comparaison qualitative des équipements d'impression 3D utilisés au cours des travaux (les matériaux disponibles mais non utilisés sont grisés pour chaque machine)	93
Tableau III-1 : Température de frittage des aluminés selon la mise en forme et la voie de frittage	100
Tableau III-2 : Données fournisseurs des poudres d'alumine [229,230].....	100
Tableau III-3 : Surfaces spécifiques des aluminés CT1200SG et P172LSB	102
Tableau III-4 : Masses volumiques des aluminés CT1200SG et P172LSB	103
Tableau III-5 : Variations linéaires et masses volumiques des aluminés CT1200SG et P172LSB après dilatométrie	105
Tableau III-6 : Propriétés diélectriques des aluminés CT1200SG et P172LSB	105
Tableau III-7 : Propriétés des aluminés CT1200SG et P172LSB frittées de manière conventionnelle après mise en forme par CIP	108
Tableau III-8 : Propriétés des aluminés mises en forme par CIP et frittées par MO	109
Tableau III-9 : Comparaison des propriétés données par les fournisseurs des aluminés P172LSB et CT3000SG [229,230].....	111
Tableau III-10 : Paramètres d'impression des aluminés CT1200SG et P172LSB	112
Tableau III-11 : Facteurs de correction et de surdimensionnement de l'alumine imprimée par SLA sur l'appareil CryoCeram Printer	114
Tableau III-12 : Propriétés des aluminés imprimées et frittées de manière conventionnelle	116
Tableau III-13 : Aptitudes qualitatives des aluminés CT1200SG et P172LSB.....	119

Tableau III-14 : Dénomination des mélanges d'alumine préparés.....	126
Tableau III-15 : Quantités de Darvan C calculées pour obtenir l'optimum de dispersion des mélanges d'alumine.....	126
Tableau III-16 : Optimums de Darvan C pour disperser les suspensions des mélanges d'alumine.....	127
Tableau III-17 : Variations linéaires et masses volumiques des aluminés et des mélanges d'aluminés après dilatométrie.....	129
Tableau III-18 : Propriétés du mélange d'alumine 6G4F mis en forme par CIP et fritté de manière conventionnelle.....	131
Tableau III-19 : Propriétés du mélange d'alumine 6G4F mis en forme par CIP et fritté par MO.....	132
Tableau III-20 : Paramètres d'impression du mélange d'alumine 6G4P.....	134
Tableau III-21 : Propriétés du mélange d'alumine 6G4P mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle.....	135
Tableau III-22 : Aptitudes qualitatives des aluminés.....	136
Tableau III-23 : Propriétés du mélange d'aluminés 6G4P imprimé et fritté par MO.....	138
Tableau IV-1 : Propriétés de la résine d'impression chargée LithaCon 3Y230.....	144
Tableau IV-2 : Propriétés des pièces en LithaCon 3Y 230 mise en forme de manière conventionnelle après frittage, d'après Lithoz.....	145
Tableau IV-3 : Facteurs de correction et de surdimensionnement de la zircon 3Y 230 sur les appareils Lithoz CeraFab 7500 & 8500.....	147
Tableau IV-4 : Masse volumique de la zircon 3Y 230.....	151
Tableau IV-5 : Propriétés des pièces en zircon LithaCon 3Y 230 après frittage conventionnel.....	152
Tableau IV-6 : Propriétés des pièces en zircon LithaCon 3Y 230 après frittage par MO.....	157
Tableau IV-7 : Propriétés moyennes des pièces en zircon LithaCon 3Y 230 après frittage.....	159
Tableau IV-8 : Résistance en flexion des pièces en zircon LithaCon 3Y 230 après frittage.....	161
Tableau IV-9 : Analyses de Weibull des populations de rupture de la zircon 3Y 230 frittée par MO sans préparation d'éprouvette.....	163
Tableau V-1 : Données fournisseurs des poudres d'alumine et de zircon [230,257].....	168
Tableau V-2 : Surfaces spécifiques des poudres d'alumine et de zircon.....	170
Tableau V-3 : Masses volumiques des poudres d'alumine et de zircon.....	172
Tableau V-4 : Variations linéaires et masses volumiques des poudres d'alumine et de zircon après dilatométrie.....	174
Tableau V-5 : Propriétés diélectriques de l'alumine et de la zircon.....	174
Tableau V-6 : Dénominations, compositions et densités des composites.....	175
Tableau V-7 : Quantification des composites préparés par EDS.....	176
Tableau V-8 : Variations linéaires et densités des composites après dilatométrie.....	178
Tableau V-9 : Paramètres de frittage des composites.....	179
Tableau V-10 : Densités relatives des composites mis en forme par CIP après frittage.....	182

Tableau V-11 : Différences relatives de propriétés des composites selon la voie de frittage	185
Tableau V-12 : Paramètres d'impression du composite ⁷⁵ AZ.....	189
Tableau V-13 : Propriétés du composite ⁷⁵ AZ mis en forme par SLA et fritté par voie conventionnelle	190
Tableau V-14 : Densité du composite ⁷⁵ AZ mis en forme par SLA et fritté par MO	192

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la fabrication additive a connu un fort engouement. Cette technique de mise en forme repose sur l'ajout de matière, contrairement aux procédés d'usinage classiques où elle est soustraite. La matière est ajoutée couche par couche jusqu'à l'obtention de l'objet désiré. De cette démarche naît la possibilité de produire des objets dont la géométrie n'a de limitation que la résolution de l'appareil, et pour lesquels la fabrication est sur demande et sur mesure. Historiquement, les procédés de fabrication additive naissent dans les années 1980, avec le prototypage rapide ; bien que des techniques analogues de stratification aient été utilisées dès la fin du 19^{ème} siècle pour la réalisation de cartes topographiques par superposition de plaques de cire découpées [1]. Après avoir permis la création de modèles et de prototypes, la fabrication additive permet la production de petites séries depuis les années 2000 [2,3]. Afin de satisfaire aux prérequis d'utilisation et de mise en forme, différentes technologies de fabrication additive ont été développées : dépôt de filament fondu, projection de liant, fusion sélective, stéréolithographie... Ces techniques initialement appliquées aux polymères ont été rapidement adaptées à d'autres matériaux, comme les métaux, les céramiques ou encore des composites.

En ce qui concerne les céramiques, la stéréolithographie (SLA pour StereoLithography Apparatus) est une des techniques les plus appropriées car elle permet la réalisation de pièces complexes, avec une grande résolution, un bon état de surface et des propriétés mécaniques approchant celles obtenues par fabrication conventionnelle. La SLA repose sur la photopolymérisation sélective, couche par couche, d'une suspension photo-sensible dans une cuve. Le modèle est généré et tranché numériquement pour former les couches à polymériser. Pour la fabrication de pièces céramiques, la suspension contient une charge céramique qui est emprisonnée dans le polymère durci issu de la photopolymérisation. Cette technique nécessite donc un post-traitement thermique à l'issue de l'impression. Le post-traitement thermique se décompose en deux étapes. La première consiste à éliminer la résine durcie, il s'agit du déliantage ; la seconde consiste à densifier la pièce céramique, il s'agit du frittage.

Le frittage peut être réalisé dans un four conventionnel. Néanmoins, l'apparition de techniques de frittage rapide au cours des dernières décennies permet d'envisager leur exploitation pour une obtention rapide des pièces. Parmi les techniques de frittage rapide existantes, comme le SPS ou le frittage flash, figure le frittage par micro-ondes (MO). Cette technique de frittage repose sur l'interaction micro-ondes / matière. Cette approche est fondamentalement différente du frittage conventionnel. En effet, le frittage par MO permet un

chauffage sélectif et volumique de l'objet via la conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur au sein de celui-ci [4]. Cette technique permet des montées en température de plusieurs centaines de degrés par minute et une réduction des durées de traitement thermique à quelques minutes [4].

Néanmoins, le frittage rapide de céramiques impose certaines précautions, notamment pour préserver leur intégrité structurale. En effet, le chauffage rapide et plus spécifiquement l'apparition d'un gradient de température peut affecter les propriétés finales des pièces voire provoquer leur détérioration [5,6].

L'objet de ce travail est de développer et d'exploiter la synergie entre l'élaboration rapide et complexe de matériaux céramiques par fabrication additive et leur frittage rapide par MO. Pour y parvenir, l'expertise acquise au LMCPA sur les procédés de mise en forme additive de céramiques par SLA [7–9] et sur le frittage par MO de céramiques [10,11] sera exploitée. La problématique de cette thèse intitulée « Couplage de la stéréolithographie et du frittage par micro-ondes pour l'élaboration rapide de pièces céramiques en alumine et zircon » sera de définir les paramètres permettant le frittage par MO de pièces en alumine et en zircon, de formes complexes, issues de fabrication additive par SLA. Cette thèse est dirigée par Madame Anne Leriche, et co-encadrée par Messieurs Anthony Thuault et Florian Jean.

Cette thèse est financée par le Fonds Européen De Développement Régional (FEDER) via le Programme De Coopération Transfrontalière Interreg « Tech2Fab ». Le projet Tech2Fab s'appuie sur trois unités de démonstration pour promouvoir l'adoption de technologies avant-gardistes par des Petites et Moyennes Entreprises issues du tissu industriel régional et transfrontalier entre la France et la Belgique. Ces trois unités de démonstrations (UD) sont :

- UD1- les traitements de surface par voie sèche (technologies plasma sous-vide et atmosphérique, implantation ionique),
- UD2- les technologies de fabrication alternatives de matériaux céramiques et composites (technologies laser additives/soustractives et hybride laser-fraisage, stéréolithographie),
- UD3 - les technologies de consolidation par frittage (notamment SPS, frittage flash et frittage par micro-ondes).

Ce travail s'appuie et alimente les unités de démonstration liées aux technologies de fabrication alternative et celles de consolidation par frittage.

Cette dissertation doctorale s'organise en 5 chapitres.

À la suite d'une brève description des techniques de fabrication additives appliquées aux matériaux céramiques, le premier chapitre permet, au travers d'une étude bibliographique, de

cerner les paramètres et facteurs clés de la réussite de la mise en forme par SLA et du frittage par MO de poudres d'alumine et de zircone. Une attention particulière est portée sur les paramètres régissant la photopolymérisation et leur implication sur les pièces produites par SLA. Les différentes interactions MO / matière sont décrites afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors du chauffage par MO de céramiques. L'état de l'art sur l'application de la SLA et du frittage MO aux oxydes d'aluminium et de zirconium est largement décrit.

Un deuxième chapitre présente les procédés d'élaboration et de caractérisation mis en œuvre au cours de ce travail. Une attention particulière a été portée sur les appareils de SLA exploités et le dispositif de frittage par MO

Les chapitres suivants traitent de cas particuliers de mise en forme de céramiques par SLA et de leur frittage par MO. Ainsi le chapitre III s'attache particulièrement à l'alumine et à des mélanges de poudres d'alumine de granulométries différentes pour la réussite du couplage des deux techniques. Le chapitre IV se focalise sur la zircone stabilisée à l'yttrium et sa mise en forme par SLA à l'aide d'un équipement industriel. Enfin, le chapitre V est consacré à l'étude de composites alumine-zircone en vue de leur utilisation pour le couplage des deux techniques de mise en forme et de frittage non conventionnelles.

La conclusion générale permet de dresser un bilan des différents résultats expérimentaux obtenus et de présenter les perspectives qui nous paraissent les plus judicieuses pour compléter ce travail.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Introduction

Ce premier chapitre est consacré à l'état de l'art relatif à la mise en forme par méthodes additives et plus particulièrement la stéréolithographie (SLA) et au frittage assisté par micro-ondes (MO) de pièces céramiques à base d'alumine et de zircon.

La première partie décrit l'alumine, la zircon, et les composites alumine-zircon, tant du point de vue fonctionnel que mécanique. Les propriétés usuelles seront abordées.

Une deuxième partie expose les voies d'élaboration possibles pour des pièces en céramique de forme complexe et plus spécifiquement les procédés de mise en forme additive. Enfin, la SLA sera détaillée du point de vue des lois régissant la méthode, mais également du point de vue mécanique des pièces en céramique pouvant être produites.

Dans la troisième partie, nous décrivons le frittage des céramiques, et en particulier le frittage par MO. Les lois régissant l'électromagnétisme sont succinctement présentées pour les appliquer aux procédés de frittage par MO. Nous abordons également la spécificité du frittage par MO, ainsi que la mise en œuvre du procédé du point de vue pratique. Enfin, nous présentons les propriétés mécaniques atteignables après frittage par MO de céramiques.

I.2. Alumine, zircon et composites alumine-zircon

Dans cette première partie, les céramiques utilisées dans ce travail sont présentées, de même que leurs propriétés mécaniques.

I.2.1. Notions historiques et généralités sur les aluminés et la zircon

L'alumine et la zircon font partie des céramiques techniques les plus employées dans le monde. Leurs propriétés mécaniques, leur inertie thermique et chimique, et leur coût relativement faible les rendent particulièrement attractives.

I.2.1.i. Alumine

L'alumine est l'oxyde le plus stable des oxydes d'aluminium. De nombreuses phases allotropiques existent pour l'alumine selon ses conditions de synthèse [12]. La phase α , rhomboédrique, est la plus utilisée car elle présente des propriétés très intéressantes comparées aux oxydes, comme une dureté très élevée, une bonne résistance à la corrosion et une conductivité thermique élevée combinée à une résistance électrique élevée. Ces propriétés dépendent fortement de la pureté de l'alumine employée, de la densité relative de la pièce densifiée mais également de la taille des grains. Ces propriétés font de l'alumine une candidate idéale dans de nombreux domaines [13].

Les premiers usages industriels de l'alumine remontent au début du 20^{ème} siècle avec la production d'isolant pour des bougies d'allumage par coulage en moule de plâtre. Peu de temps après, au cours des années 30, la production d'isolants pour des bougies d'allumage se fait par pressage isostatique. On assiste également au développement d'abrasifs pour des domaines très divers. À la fin des années 40, le moulage par injection de poudre remplace le pressage isostatique. Dans les années 80, l'alumine connaît un nouvel essor avec notamment son usage pour des applications biomédicales, notamment en tant que prothèse de hanche [13].

1.2.1.ii. Zircon

L'oxyde de zirconium également appelé zircon est également une céramique industriellement utilisée depuis les années 1930. La zircon a connu un essor important au cours des années 80 lorsque l'on a découvert le moyen de la stabiliser.

En effet, la zircon existe sous trois formes allotropiques en fonction de la température: la phase monoclinique (m) stable jusqu'à 1170°C, la phase quadratique (t) stable jusqu'à 2370°C et la phase cubique (c) [14,15]. Lors du chauffage et du changement de phase m→t, une contraction volumique de l'ordre de 3 à 5% a lieu. Lors du refroidissement, la transformation de phase t→m s'accompagne d'une expansion volumique de 3 à 5% et génère des contraintes dans la pièce densifiée qui peuvent conduire à la rupture. Ainsi, l'élaboration de pièces en zircon-m était vouée à l'échec [14,15]. Pour s'affranchir de ces phénomènes, la zircon peut être stabilisée par des oxydes tels que les oxydes de magnésium, de calcium, d'yttrium ou de cérium. Lors du refroidissement, la zircon reste alors dans la phase métastable quadratique. Il est également possible d'exploiter la transformation t→m et son expansion volumique comme mécanisme de renforcement [16].

Mécanismes de renforcement de la zircon

Deux mécanismes de renforcement de la zircon sont décrits : le renforcement par transformation de phase et la microfissuration.

Le phénomène de « *toughening* » - renforcement de la zircon est très tôt perçu comme une opportunité [17,18]. Lorsque des particules de zircon quadratiques se retrouvent contraintes par d'autres grains de zircon ou d'une autre nature les entourant, elles peuvent se transformer en zircon monoclinique avec dilatation de volume lors de la propagation d'une fissure et ainsi ralentir la propagation de celle-ci en la mettant en compression [19,20]. Les meilleures ténacités sont ainsi obtenues pour des zircons 100% quadratiques aussi appelées TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*). Les zircons TZP portent souvent le nom de l'élément stabilisateur devant leur nom. Par exemple, une Y-TZP est une zircon-t stabilisée à l'yttrium.

Il est également possible de préparer des zircons dont les phases monoclinique et quadratique coexistent. Lors du refroidissement, localement, la transformation $t \rightarrow m$ génère des microfissures autour des particules. Lors de la propagation d'une macrofissure dans le matériau, ces microfissures pré-existantes autour des particules monocliniques augmenteront légèrement leur volume et freineront ainsi l'avancement de la fissure. Toutefois la taille des particules doit rester petite pour que le phénomène de renforcement soit efficace en ne provoquant pas une augmentation de la taille du défaut critique qui ferait chuter la résistance à la rupture [15,19,20].

Les valeurs de ténacité et de résistance à la flexion beaucoup plus élevées que celles de l'alumine ont ainsi conduit l'utilisation de la zircone comme pièce structurale pour des applications basse température notamment pour le biomédical comme les prothèses de hanche [13,14,21]. Malheureusement, au cours des années 2000, de nombreuses têtes fémorales implantées chez des patients ont rompu à cause d'un phénomène de déstabilisation appelé LTD pour *Low Thermal Degradation* [21].

Dégradation de la zircone

Lorsque placée dans des conditions humides, la zircone-t peut présenter une transformation $t \rightarrow m$ malgré la présence d'oxyde stabilisateur. Ce phénomène est généralement surfacique mais s'immisce dans le cœur de la pièce. Les propriétés mécaniques s'en retrouvent fortement dégradées [22,23]. La LTD est particulièrement appréhendée lorsque la zircone est utilisée à des fins d'implants orthopédiques. Pour limiter l'apparition de la LTD, plusieurs stratégies peuvent être adoptées [22], notamment (i) en réduisant la taille des grains [16,24], (ii) en modifiant les stabilisants et leurs concentrations [25] et (iii) en modifiant l'état de surface [26].

Malgré ces défauts qui désormais sont connus, la Y-TZP reste très employée pour d'autres applications [14]. La Figure I-1 résume schématiquement les mécanismes de transformation, de renforcement et de dégradation de la zircone.

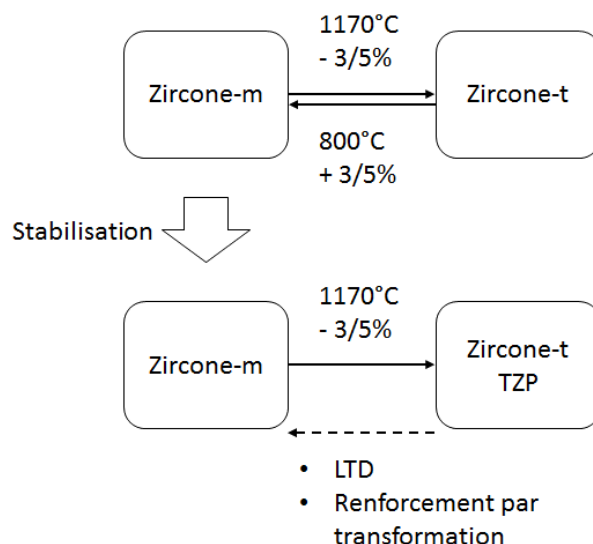


Figure I-1 : Transformations de phase de la zircon. Dégradation et renforcement de la zircon.

De même que pour l'alumine, les propriétés de la zircon dépendent fortement de la pureté de la zircon employée, de la densité relative de la pièce mais également de la taille des grains, du dopant éventuel et de sa concentration. Ces propriétés font de la zircon une céramique technique très appréciée et très employée.

Bilan des propriétés mécaniques des aluminés et zircons

Les propriétés mécaniques usuelles de l'alumine et de la zircon sont reportées dans le Tableau I-1. Ces propriétés serviront de repère tout au long de ce travail.

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques de l'alumine et de la zircon [27–30]

Céramique	Alumine	Y-TPZ
Densité	3,96	6,10
Dureté Vickers (GPa)	25	9-13
Module d'élasticité (GPa)	400	200
Résistance en flexion (MPa)	300-400	1200
Ténacité (MPa·m ^{1/2})	3,5-5	4,5-10

Ces valeurs sont données à titre indicatif, et peuvent évoluer en fonction de la pureté de la pièce, mais également de la méthode de mesure, notamment pour la résistance en flexion et la ténacité.

I.2.1.iii. Propriétés des composites alumine-zircon

Les propriétés des composites alumine-zircon dépendent largement des compositions et de la morphologie des phases en présence. Les composites alumine-zircon ont été très

largement étudiés par la communauté scientifique, particulièrement du point de vue mécanique et microstructural [31,32].

Lorsque la zircone est contrainte dans une matrice d'alumine on parle dans ce cas de composites alumine-zircone : ZTA (*Zirconia Toughened Alumina*). Lorsque la teneur en zircone excède 50% en volume, on parle de matrice de zircone renforcée par l'alumine ATZ (*Alumina Toughened Zirconia*).

Mécanismes de renforcement des composites

Les composites alumine-zircone offrent des opportunités pour augmenter l'énergie de rupture grâce à des mécanismes de renforcement. Ces mécanismes s'ajoutent aux mécanismes de renforcement de la zircone (transformation de phase et microfissuration) décrit précédemment (§1.2.1.ii) et le mécanisme de pontage de l'alumine [33,34]. Ces mécanismes de renforcement peuvent être pour des composites particuliers : la mise sous contrainte de la matrice, la microfissuration induite sous contrainte, le blocage de fissure, la déviation et multiplication de la fissure [26].

La figure I-2 présente, à titre d'exemple, les valeurs de résistance en flexion et de ténacité de composites ZTA constitués d'une matrice d'alumine contenant une quantité croissante jusque 30% en volume de particules de zircone stabilisée. Une augmentation de la ténacité due entre autres à la transformation de phase $t \rightarrow m$ des particules quadratiques s'accompagne d'une augmentation de la résistance en flexion. Cela signifie que les particules sont suffisamment petites pour ne pas générer des microfissures dont la taille atteindrait la taille du défaut critique. La ténacité dépend fortement de la taille des grains de zircone [35] mais aussi du taux de dopage de la zircone [36].

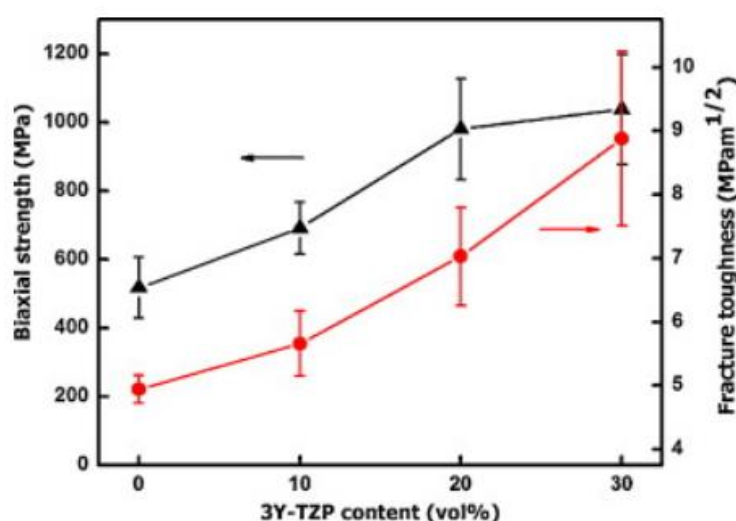


Figure I-2 : Résistance en flexion et ténacité en fonction de l'ajout de TZP dans un ZTA, d'après [37]

Comme il a été mentionné précédemment (§I.2.1.ii), la zircon Y-TZP présente une dégradation lorsqu'elle est soumise à un environnement humide. Ce phénomène est fortement restreint pour les systèmes ZTA [21]. Au-delà de limiter les phénomènes de dégradation, les composites ZTA offrent des avantages tels que la limitation de la croissance de grain [38], et la conservation de propriétés mécaniques élevées [39].

Dans le cas de composites ATZ (matrice de zircon contenant une dispersion de particules d'alumine), des mécanismes de renforcement comme le pontage, la déviation de fissures conduisent à une augmentation des propriétés mécaniques comme la résistance en flexion [40,41]. Ce type de système permet également de limiter la LTD, la croissance exagérée des grains et d'augmenter la dureté [42].

Bilan des propriétés mécaniques des ZTA et des ATZ

Les propriétés mécaniques usuelles de l'alumine et de la zircon sont reportées dans le Tableau I-2. Ces propriétés serviront de repère tout au long de ce travail.

Tableau I-2 : Propriétés mécaniques des ATZ et des ZTA [23,43–46]

Céramique	ATZ	ZTA
Dureté Vickers (GPa)	14-18	15-18
Module d'élasticité (GPa)	200-300	360-400
Résistance en flexion (MPa)	750-1400	450-950
Ténacité (MPa·m^{1/2})	4-8	4-6

Ces valeurs sont données à titre indicatif, et peuvent évoluer en fonction de la pureté de la pièce, de la méthode de mesure, notamment pour la résistance en flexion et la ténacité, et de la composition du composite.

I.3. Mise en forme de céramiques par stéréolithographie

Généralement, les céramiques sont mises en forme depuis la poudre vers un compact dont la forme est proche de l'objet désiré. Cet édifice présente une poudre compactée, mais non densifiée. Les procédés de mise en forme se distinguent essentiellement par l'état de la poudre au moment de la mise en forme. Les mises en forme ont donc lieu :

- i. En voie liquide, notamment pour le coulage, le gel casting...
- ii. En voie solide, pour le pressage, le calibrage...
- iii. Sous forme de pâte, pour ce qui est de l'extrusion, l'injection...

Dans cette partie nous abordons les différentes techniques de mise en forme de pièces céramiques complexes. Des procédés traditionnels aux méthodes soustractives et additives,

nous proposons une revue non exhaustive des techniques existantes pour les céramiques, de leurs avantages et limites.

1.3.1. Mises en forme de pièces de forme complexe

Les techniques de mises en forme des céramiques traditionnellement mises en œuvre, notamment le coulage et le pressage, trouvent rapidement leurs limites en termes de fabrication de pièces de géométries complexes [47]. Il convient alors d'élaborer des stratégies pour lever ces verrous technologiques.

1.3.1.i. Procédés actuels de mise en forme de pièces de forme complexe

Les pièces de composition, d'architecture et de porosité contrôlées sont actuellement réalisées par trois grandes approches : la réplique [48], le modèle sacrificiel [49], ou bien le moussage direct [50]. Ces procédés ont néanmoins plusieurs inconvénients, notamment les faibles propriétés mécaniques des pièces produites, la mauvaise résolution des structures et la mise en œuvre parfois complexe.

Ces techniques font appel à des moules. La réalisation de pièces uniques nécessite donc la conception, et la fabrication d'un moule. Afin de s'affranchir de l'usage d'un moule, il peut être opportun d'utiliser d'autres techniques.

1.3.1.ii. Procédés soustractifs

Parmi les approches disponibles, l'usinage de céramiques, procédé soustractif est possible. Il existe une grande variété de types d'usinages : mécanique, chimique, électrique, radiatif... [51,52] qui disposent chacun de leurs avantages et inconvénients. Cependant, l'usinage de pièces céramiques frittées, dont la dureté et la ténacité sont élevées est coûteux, demande de longues périodes de travail et peut abîmer la surface [53].

Il est donc attrayant d'usiner la pièce en cru ou bien lorsqu'elle est pré-frittée [54,55]. L'usinage de céramiques pré-frittées ou en cru est prometteur et est succinctement présenté à la Figure I-3.

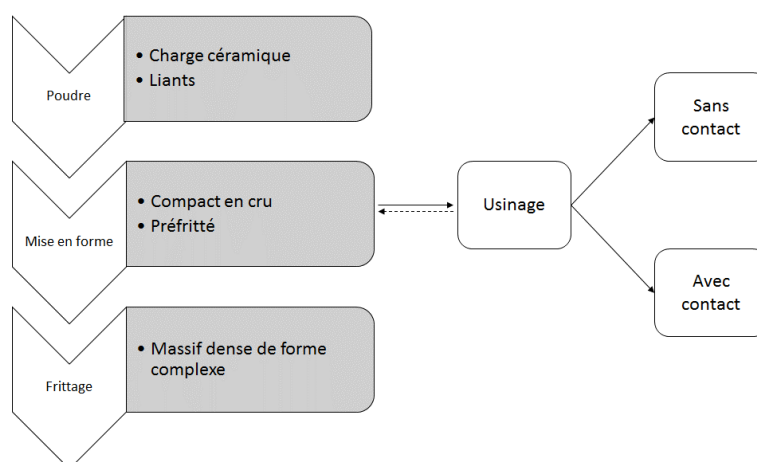


Figure I-3 : Stratégies des procédés soustractifs

Les propriétés mécaniques sont alors moins élevées et permettent d'usiner la pièce plus rapidement. Deux approches, éventuellement complémentaires [56], sont prometteuses. Il s'agit de l'usinage de céramique en cru par contact (fraisage) [57] ou bien par méthode sans contact (laser) [58].

Les états de surface disponibles après usinage sont très bons, néanmoins, l'usinage de compacts en cru ou bien préfrittés requiert des pièces résistantes au risque sinon d'altérer la pièce [54]. Les rugosités arithmétiques de surface peuvent atteindre 0,6 et 0,4 μm pour l'usinage mécanique et laser, respectivement [53]. Toutefois, les céramiques sont peu disposées à absorber les rayonnements laser, et il convient dans certains cas de rajouter des additifs pour augmenter l'absorptivité des céramiques comme du graphite ou du noir de carbone [56,59]. Il convient alors de s'assurer que ces additifs disparaissent lors des étapes thermiques de déliantage et frittage.

1.3.1.iii. Les procédés additifs

Comme nous avons pu le voir de manière non exhaustive, il existe un grand nombre de procédés pour la mise en forme complexe des céramiques. À la fin des années 90 émergent les procédés de fabrication additive avec notamment le dépôt du brevet de la stéréolithographie par Chuck Hull [60].

Les procédés de fabrication additive trouvent leur intérêt parmi plusieurs aspects : ils permettent de fabriquer des géométries complexes, ils sont aptes à créer rapidement des prototypes fonctionnels ou des petites séries, ils limitent l'usage de matière première, ils permettent de produire des pièces à usage unique... [2,3].

Un essor considérable a lieu autour des procédés additifs au cours des dernières décennies. Si ces derniers se cantonnaient au début aux polymères, désormais ils permettent la mise en forme de métaux, de céramiques et de pièces multimatériaux.

1.3.2. Généralités sur la mise en forme de céramiques par fabrication additive

Toutes les techniques de mise en forme par fabrication additive reposent sur le même principe général. Ce principe est schématisé sur la Figure I-4. Dans un premier temps, la pièce à créer est générée numériquement, puis le modèle généré est tranché de sorte à créer des couches qui se superposeront jusqu'à l'obtention de la pièce lors de la fabrication.

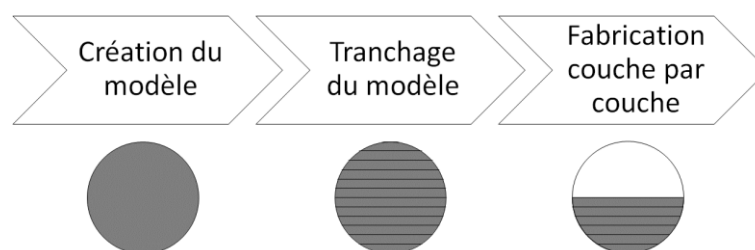


Figure I-4 : Approche générale de fabrication additive

Contrairement aux approches soustractives qui retirent de la matière, la fabrication additive ajoute ou consolide la matière jusqu'à l'obtention de l'objet désiré. Ces étapes d'ajout se font généralement « couche par couche ».

1.3.2.i. Classification des méthodes de fabrication additive

Les procédés de fabrication additive sont classés selon l'état de la matière mise en forme par la norme NF ISO 17296:2¹ schématisée sur la Figure I-5.

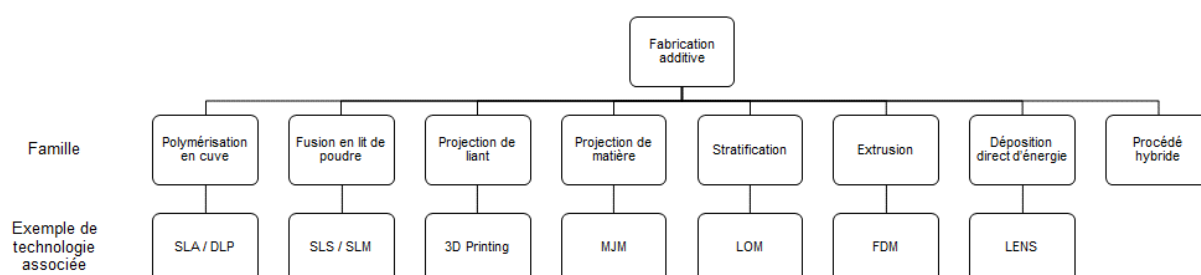


Figure I-5 : Dénomination des procédés de fabrication additive selon la norme NF ISO 17296:2 et exemple de technologie associée

SLA : Stereolithography ; DLP : Digital Light Processing ; MJM : Multi Jet Modelling ; LOM : Laminated Object Manufacturing ; FDM : Fused Deposition Modelling ; LENS : Laser Engineered Net Shaping

Les classifications peuvent être sujettes à discussion selon l'approche utilisée. Par exemple, certains filaments d'extrusion peuvent se retrouver à l'état solide. Sept familles distinctes sont disponibles. Ce classement est indifférent du matériau mis en forme.

1.3.2.ii. Fabrication additive de matériaux céramiques

La Figure I-6 présente schématiquement les procédés de fabrication additive compatibles avec les céramiques.

¹ NF ISO 17296-2:2015. Fabrication additive — Principes généraux — Partie 2: Vue d'ensemble des catégories de procédés et des matières premières

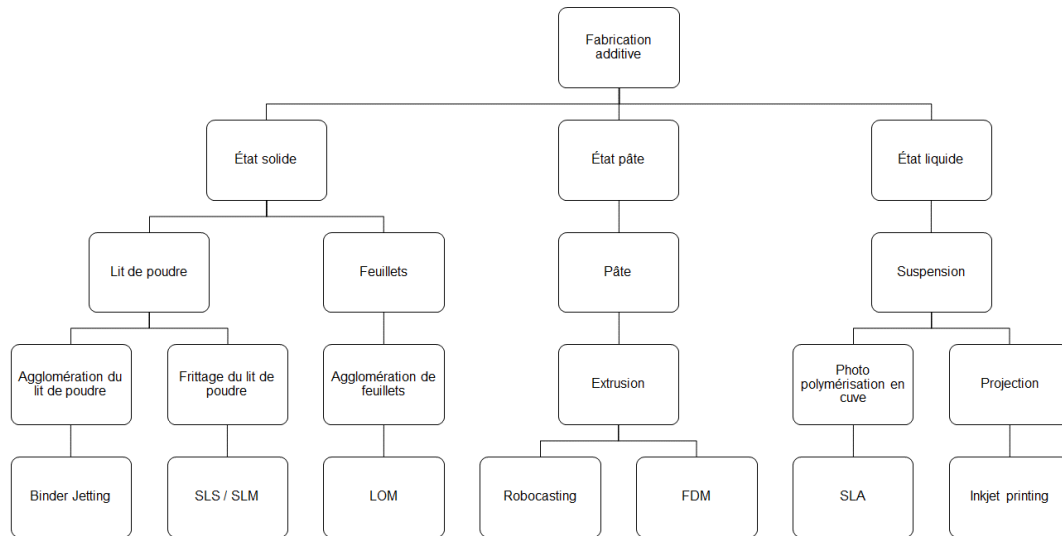


Figure I-6 : Technologies de fabrication additive utilisables pour des céramiques selon l'état de la matière ajoutée

Binder jetting : Projection de liant. SLS / SLM : Selective Laser Sintering / Selective Laser Melting, Frittage laser sélectif / fusion laser selective. LOM : Laminated Object Manufacturing, Fabrication d'objets stratifiés. Robocasting : extrusion robotique de matériau. FDM : Fused Deposition Modelling, dépôt de filament fondu. SLA : Stéréolithographie : Stéréolithographie. Inkjet Printing : Impression jet d'encre.

Ces technologies sont versatiles et disposent chacune d'avantages et d'inconvénients. À ces techniques sont désormais associées des caractéristiques propres. La technique de mise en forme additive est donc sélectionnée en fonction des caractéristiques souhaitées de la pièce. Une brève description des techniques est proposée dans cette section.

Projection de liant : *Binder jetting*

Le *binder jetting* consiste à solidifier localement un lit de poudre par la projection d'un liant via une buse ou d'une tête d'impression. Un racleur permet d'alimenter le lit de poudre par de nouvelles couches de poudre. Cette technique requiert un travail de préparation des poudres conséquent afin qu'elles présentent une bonne coulabilité, une bonne mouillabilité avec le liant, et que leur frittage soit possible [61]. De même, les encres utilisées doivent respecter des conditions permettant de former des gouttelettes adaptées à l'impression [62]. Les céramiques pouvant être mises en forme par *binder jetting* sont nombreuses et couvrent par conséquent un grand nombre de champs d'applications [61]. Le fonctionnement est schématiquement représenté sur la Figure I-7.

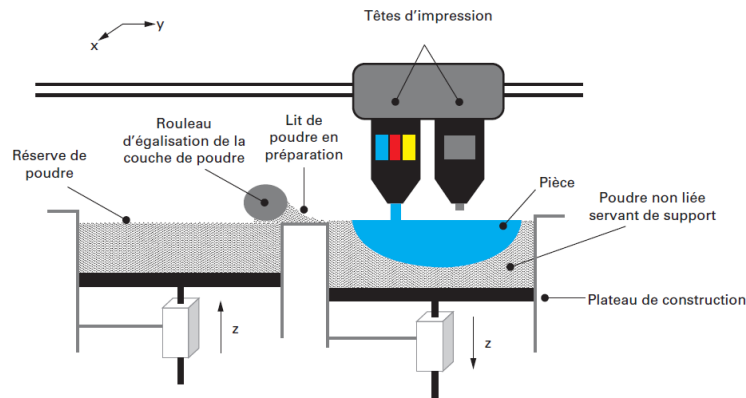


Figure I-7 : Schéma illustrant le procédé de Binder Jetting. D'après [63]

Une résistance en flexion de 70 MPa peut être obtenue sur des alumines denses à 55% [64]. Pour ce qui est de la zircone, des pièces dont la densité relative est de 65% arborent une résistance à la flexion de 66 MPa [65]. Le *binder jetting* reste donc une technique pour laquelle un développement est nécessaire pour obtenir des pièces dont les propriétés mécaniques finales s'approchent de la mise en forme conventionnelle.

Frittage laser sélectif / fusion laser sélective : SLS/SLM

Cette technique présente des similitudes avec le *binder jetting*. Localement, le lit de poudre est fondu ou fritté selon la puissance du laser et selon le matériau considéré. Un racleur permet d'alimenter ensuite le lit de poudre par une poudre fraîche. Le frittage de céramiques par laser est challengeant de part plusieurs facteurs. Les céramiques présentent généralement un caractère réfractaire marqué, elles sont peu résistantes aux chocs thermiques et sont dans certains cas peu disposées à absorber les rayonnements laser [59]. Une solution consiste alors à rajouter des additifs comme le graphite ou le noir de carbone [59] ou bien à calciner les poudres en atmosphère réductrice [66]. Le principe général de la SLS/SLM est repris schématiquement sur la Figure I-8.

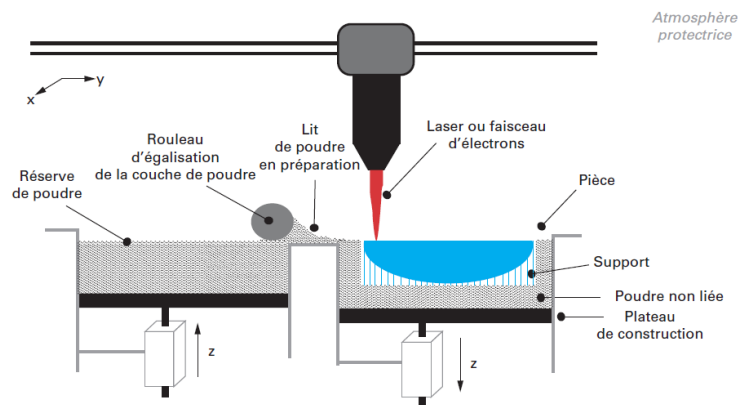


Figure I-8 : Schéma illustrant le procédé de SLS/SLM. D'après [63]

L'alumine mise en forme par SLS/SLM peut présenter des densités relatives de 90% [59], il est possible d'atteindre 96,5% de densité relative pour la zircon [67] et des composites alumine-zircon peuvent être complètement denses et présenter des résistances en flexion supérieures à 500 MPa [68].

Fabrication d'objets stratifiés : LOM

Le procédé LOM repose sur une méthode de stratification. Des strates découpées sont encollées les unes aux autres pour former la pièce. Le fonctionnement schématisé du procédé LOM est présenté sur la Figure I-9.

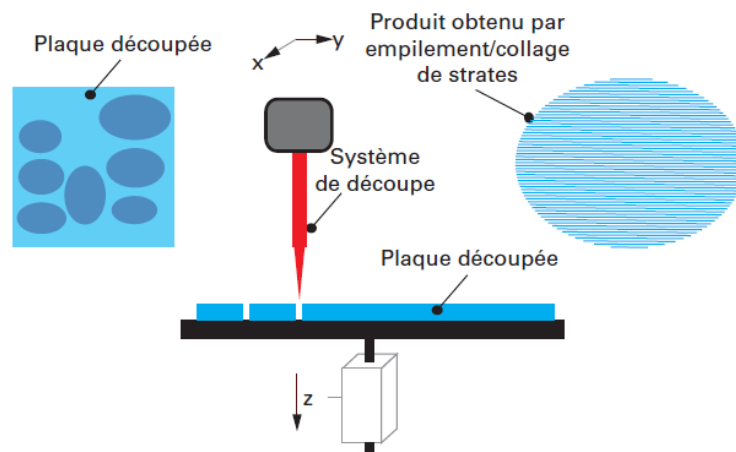


Figure I-9 : Schéma illustrant le procédé de LOM. D'après [63]

Le procédé LOM permet de mettre en forme l'alumine, la zircon et des composites ; les pièces présentent des propriétés mécaniques semblables aux pièces mises en forme conventionnellement, mais une forte anisotropie marque les propriétés [69].

Une approche ressemblante à ce procédé largement employé pour la réalisation de pièce présentant une forte anisotropie par frittage TGG². Des couches issues de coulage en bande sont découpées puis superposées pour obtenir des pièces stratifiées [70–72].

Extrusion robotique de matériau : Robocasting

Pour réaliser la mise en forme par *robocasting*, une pâte chargée par la céramique à imprimer est contenue dans une seringue. Un mécanisme permet d'extruder la pâte par une buse et de la déposer localement. L'ensemble est monté sur un système permettant de mouvoir la seringue et la buse d'extrusion. Cette technique est surtout appréciée pour sa rapidité de mise en œuvre, et la versatilité des matériaux mis en forme [73]. Néanmoins, du fait de la nature même du dépôt sous la forme d'un boudin, il est difficile de produire des pièces

² TGG : Template Grain Growth

avec une grande résolution spatiale [74]. La Figure I-10 présente le fonctionnement du *robocasting* de manière schématique.

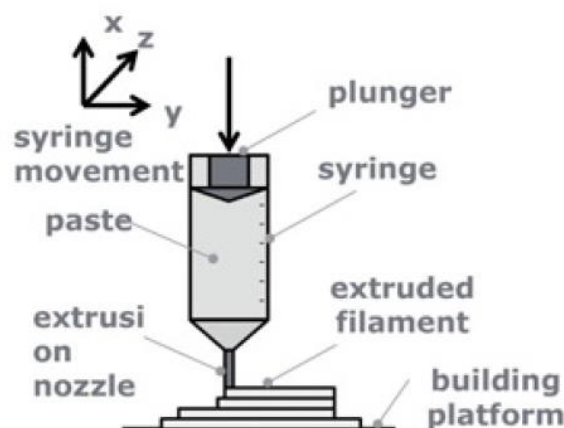


Figure I-10 : Schéma illustrant le procédé de Robocasting. D'après [2]

Les pièces produites notamment en alumine présentent des densités relatives supérieures à 94% [75], et des résistances en flexion pouvant atteindre 230 MPa à 97% de densité relative [74]. D'autres auteurs rapportent des aluminés dont la densité relative est de 97% et pour lesquelles la résistance en flexion est de l'ordre de 600 MPa avec un module de Weibull de 4,5 [76]. De plus, la morphologie même des pièces obtenues par *robocasting* est très appréciée pour la réalisation de substituts osseux et de pièces pour des applications d'implantologie [77–79].

Dépôt de filament fondu : FDM

La technique de fabrication additive par filament fondu est proche du *robocasting*. La principale différence provient de la nature du matériau imprimé. Si pour le *robocasting* il s'agit d'une pâte, en filament fondu, il s'agit d'un fil polymère contenant la charge céramique. Lorsque chauffé, le fil est manipulable et l'impression peut avoir lieu. De même que pour le *robocasting*, du fait de la nature du dépôt, les pièces mises en forme par FDM présentent une moins bonne résolution spatiale que d'autres techniques. Cependant, il est également possible d'en tirer parti pour former des pièces poreuses. Le principe est reporté sur la Figure I-11

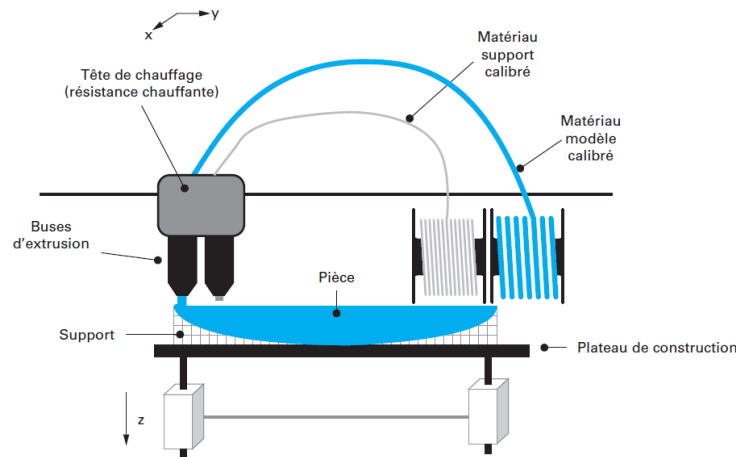


Figure I-11 : Schéma illustrant le procédé de FDM. D'après [63]

Des pièces en alumine peuvent présenter une densité relative de 99,5%, une résistance en flexion et un module d'élasticité atteignant 300 MPa et 350 GPa, respectivement [80].

Stéréolithographie : SLA

Une résine photosensible est polymérisée localement par un faisceau lumineux. La pièce peut être imprimée sur un plateau immergé dans la résine contenue dans une cuve. La SLA nécessite la préparation de suspensions adaptées pour chaque type de matériau imprimé [81,82]. La résolution spatiale des pièces produites par la SLA et leurs propriétés mécaniques en font une technique très appréciée [2]. La technique de SLA est schématiquement présentée sur la Figure I-12.

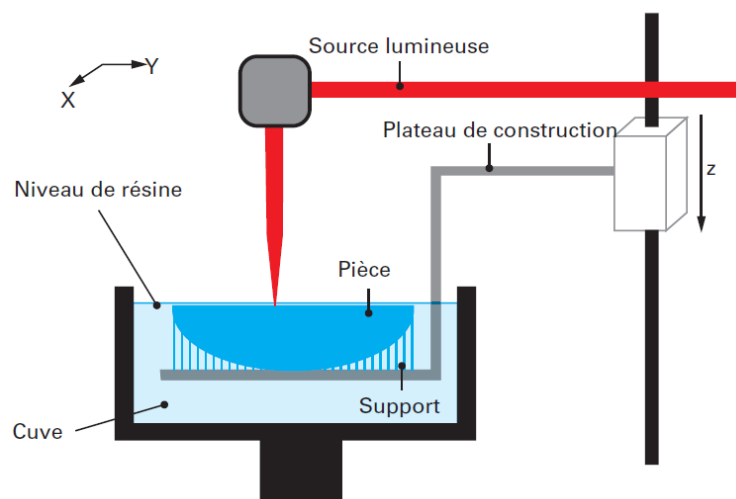


Figure I-12 : Schéma illustrant le procédé de SLA. D'après [63]

Une étude plus approfondie de cette technique est présentée dans les sections suivantes.

Impression jet d'encre : Inkjet Printing

L'impression jet d'encre est représentée sur la Figure I-13. Un système permet de déplacer des buses projetant une encre photosensible. À chaque passage des buses, de l'encre est projetée puis est photopolymérisée. Certaines difficultés rencontrées en *binder jetting* sont les mêmes sur ce procédé, particulièrement pour ce qui est de la capacité d'éjecter des encres et du taux de recouvrement à respecter [2].

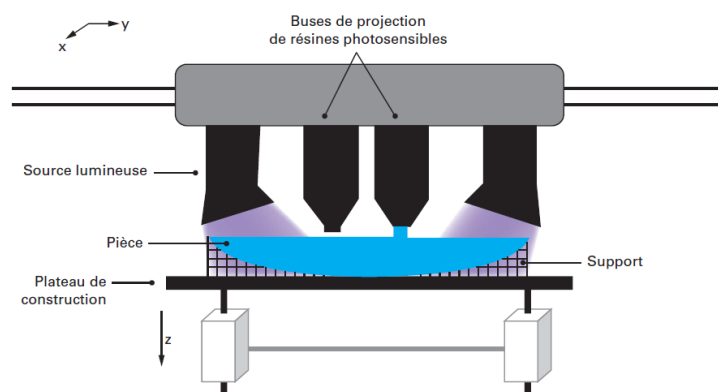


Figure I-13 : Schéma illustrant le procédé de d'Inkjet Printing. D'après [63]

Des zircons pour des applications dentaires ont été mises en forme par impression jet d'encre. Les pièces présentent une densité relative supérieure à 96% et une résistance en flexion atteignant 840 MPa [83]. De même, des alumines peuvent être mises en forme par impression jet d'encre, avec un module d'élasticité et une dureté Vickers atteignant 250 et 6,5 GPa, respectivement [84].

Comparaison qualitative des procédés

Nous avons pu appréhender différentes techniques de mise en forme additive de céramiques. Le Tableau I-3 propose une comparaison qualitative des procédés de fabrication additive céramique présentés dans les paragraphes précédents.

Tableau I-3 : Comparaison qualitative des procédés de fabrication additive de céramique

Technologie	Dimensions des pièces	État de surface	Précision	Impression de pièce pleine	Diversité des céramiques
Binder Jetting	10 à 1000 mm	Moyen	100 μm	Non	Élevée
SLS/SLM	10 à 100 mm	Moyen	100 μm	Non	Réduite
LOM	10 à 100 mm	Moyen	100 μm	Oui	Élevée
Robocasting	1 à 1000 mm	Mauvais	10 μm	Oui	Élevée
FDM	1 à 10 mm	Mauvais	100 μm	Oui	Élevée
SLA	0,01 à 100 mm	Bon	10 μm	Oui	Réduite
Inkjet Printing	1 à 10 mm	Moyen	10 μm	Oui	Réduite

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier la fabrication de pièces céramiques par SLA en raison de sa précision et de sa grande qualité de surface. La SLA permet une mise en forme de pièces complexes de grande résolution, pour des applications dentaires, comme implant par exemple.

I.3.3. Notions historiques concernant la SLA

Avant la mise en forme de céramiques par SLA, ce sont des polymères qui ont été mis en forme par cette technique de fabrication additive. La SLA découle directement de travaux ayant mis en avant le durcissement de fines couches de polymères photosensibles.

Au début des années 80, H. Kodama propose une nouvelle méthode pour fabriquer des objets en plastique à partir d'un polymère photosensible [85]. Dans son article, Kodama étudie notamment l'impact du temps d'irradiation de la lampe UV mais aussi l'impact de la vitesse d'exposition sur l'épaisseur des couches formées. Dans le même temps, A. Le Méhauté développe le même type de système pour fabriquer des objets fractals en utilisant la photopolymérisation de résine photosensible [86]. Cependant son brevet arrive après celui de C. Hull en 1984 qui invente le premier dispositif de SLA de polymères [60].

À la suite de ces inventions, plusieurs équipes travaillent à adapter le procédé aux céramiques. Ce sont les travaux de L. Griffith et J. Halloran [81,87] en 1996 qui populariseront la technique. Nous pouvons également citer les équipes de S. Corbel [82,88,89] et de T. Chartier [90,91] en France.

La mise en forme par SLA continue de se développer, en témoigne le nombre d'articles scientifiques disponibles sur le sujet. Plus spécifiquement, la mise en forme de céramique par SLA connaît un gain d'intérêt comme le montre la Figure I-14.

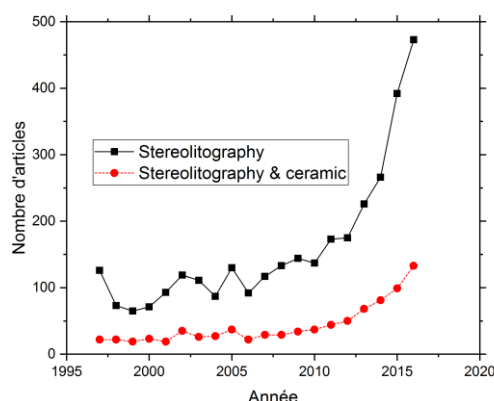


Figure I-14 : Nombre d'articles disponibles sur ScienceDirect sur la SLA et la SLA de céramique en fonction de l'année

I.3.4. Mise en forme de céramiques par stéréolithographie

Cette partie présente successivement le principe de fonctionnement des appareils de SLA, les formats numériques de travail associés ainsi que les lois régissant les suspensions utilisées pour la mise en forme par SLA.

I.3.4.i. Principes de fonctionnement

[2,3,92,93]

La mise en forme de céramiques par SLA est respect les grandes lignes de la SLA de polymères. D'un côté, l'objet désiré est produit par CAO³, puis il est virtuellement « tranché » afin de produire des images 2D de l'objet en 3D. Ces images serviront à alimenter l'appareil d'impression. Une suspension contenant le milieu de dispersion de la charge céramique à imprimer, un dispersant, un polymère éventuellement photosensible, un photoinitiateur et possiblement un diluant est préparé par un mélangeage. Une fois la suspension stable et homogène, elle est introduite dans une cuve. Un plateau d'impression évolue dans la cuve et permet de proposer une surface d'accroche à la pièce imprimée. À chaque nouvelle couche imprimée, le plateau monte ou descend selon l'orientation du montage pour permettre à une nouvelle couche de se former. La couche se forme lorsque la résine polymérise sous l'action de la lumière. Le photoinitiateur est choisi en fonction de la longueur d'onde de la lumière de travail. L'illumination de la résine se fait selon les images générées lors du tranchage. Ainsi, la polymérisation est sélective et la pièce peut être mise en forme.

³ CAO : Conception Assistée par Ordinateur

La SLA de céramique est une technique indirecte dans le sens où le massif formé contient des composés organiques qui le rendent cohérent mais dont l'élimination est obligatoire avant le frittage permettant la densification.

Différentes techniques de SLA coexistent actuellement, leurs principales différences proviennent de trois aspects : le placement de la pièce lors de l'impression, l'illumination de la résine, et l'utilisation d'un racleur.

La pièce imprimée peut être placée soit dans la résine d'impression, soit dans l'air ambiant. Le positionnement de la pièce dans la suspension permet de maintenir celle-ci lors de l'impression mais peut gêner l'écoulement de la suspension. La présence d'air et donc d'oxygène permet de limiter la sur-polymérisation [94].

L'illumination de la suspension peut être effectuée par un laser qui est focalisé sur la surface de la suspension et balaye cette dernière par le mouvement de miroirs galvanométriques. Une autre technique qui se déploie de plus en plus est le DLP⁴ qui permet d'illuminer toute la surface de suspension d'intérêt. Les projecteurs utilisés peuvent être à technologie laser ou LED⁵ pour limiter l'échauffement.

Enfin, un racleur peut être utilisé dans le but d'étaler la suspension photosensible lorsque celle-ci est trop visqueuse pour s'écouler librement. Bien qu'étant une solution attractive, ce racleur peut néanmoins générer des défauts de surface s'il passe à proximité de la pièce imprimée ou bien imposer un déplacement de la pièce entre deux couches d'impression, favorisant ainsi l'apparition de défauts.

1.3.4.ii. Formats de travail

La réalisation de la pièce en 3D se fait sur un logiciel de CAO qui permet de modéliser l'objet. Une fois la pièce conçue, celle-ci est exportée au format « .STL » qui correspond à un format de stéréolithographie. Ce format ne tient compte que de la surface externe de l'objet. Celle-ci est représentée par des triangles par pavage du plan. L'étape de pavage est essentielle car elle dicte la définition de l'objet au format « .STL » [93].

1.3.4.iii. Lois régissant la stéréolithographie

Lors de l'impression par SLA, la suspension photosensible est polymérisée. La polymérisation suit des lois expérimentales issues de nombreux travaux [81,90,95]. La largeur W_p et la profondeur de polymérisation C_d sont deux paramètres d'importance pour réaliser

⁴ DLP : Digital Light Processing

⁵ Light-Emitting Diode – Diode électroluminescente

l'impression par SLA. Ces paramètres sont présentés de manière schématique sur la Figure I-15.

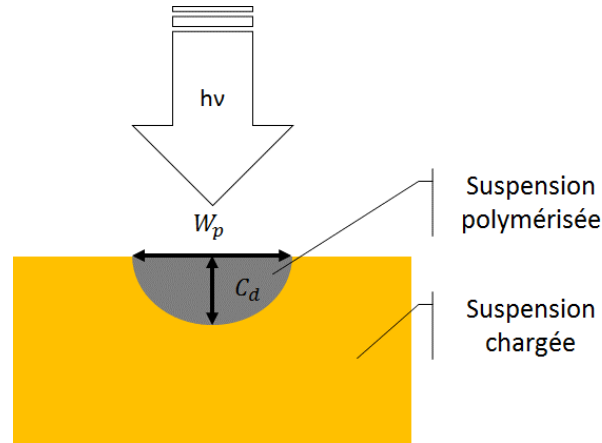


Figure I-15 : Largeur W_p et profondeur C_d de polymérisation d'une suspension photosensible

La compréhension des phénomènes de polymérisation permet de mieux appréhender l'impression par SLA, notamment pour mieux respecter le modèle mais également pour éviter l'apparition de défauts de surface du fait de la sur- ou sous- polymérisation.

Profondeur de polymérisation

[81,90,95]

Lors de l'interaction entre le faisceau lumineux et la résine, l'intensité lumineuse en fonction de la profondeur peut être décrite par une loi de Beer-Lambert-Bouguer (Équation I-1).

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad \text{Équation I-1}$$

où $I(z)$ est l'intensité lumineuse à la profondeur z , I_0 l'intensité lumineuse incidente et α le coefficient d'extinction. L'intensité lumineuse décroît de manière exponentielle en fonction de la profondeur.

La profondeur peut également s'exprimer selon l'Équation I-2.

$$z = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Équation I-2}$$

En associant la profondeur z à la profondeur polymérisée C_d , la loi de Beer-Lambert-Bouguer modifiée permet d'exprimer la profondeur de polymérisation C_d d'une résine photosensible.

$$C_d = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left(\frac{E}{E_c} \right) \quad \text{Équation I-3}$$

où E correspond à la densité d'énergie incidente et E_c à la densité d'énergie nécessaire à la polymérisation.

Les phénomènes lumineux sont décrits par la diffusion, la réflexion, la transmission et la diffraction du faisceau dans le milieu. Lorsque la résine est chargée par une poudre céramique, il faut alors tenir compte de phénomènes de diffraction. La loi de Jacobs (Équation I-4) introduit le paramètre D_p pour tenir compte des phénomènes de diffraction du faisceau lumineux sur les particules.

$$C_d = D_p \cdot \ln \left(\frac{E}{E_c} \right) \quad \text{Équation I-4}$$

Le paramètre D_p est décrit par l'Équation I-5. Il tient notamment compte de la poudre en présence.

$$D_p = \frac{2}{3} \cdot \frac{d_{50}}{Q \cdot \Phi} \quad \text{Équation I-5}$$

où d_{50} correspond au diamètre moyen des particules, Φ est la fraction volumique de céramique et Q correspond à un facteur d'extinction empirique décrit par l'Équation I-6.

$$Q = \frac{S}{\lambda} \cdot \Delta n^2 \quad \text{Équation I-6}$$

où S est l'espace inter-particulaire, λ la longueur d'onde associée au projecteur, et Δn^2 est décrit par l'Équation I-7.

$$\Delta n^2 = (n_{poudre} - n_{suspension})^2 \quad \text{Équation I-7}$$

où n_{poudre} et $n_{suspension}$ sont les indices de réfraction de la poudre et de la suspension non-chargée, respectivement.

Les principaux éléments qui affectent la profondeur sont donc :

- La différence d'indice de réfraction entre la poudre et la suspension ;
- Le diamètre des particules ;
- Le taux de charge de la suspension.

Largeur de polymérisation

La largeur de polymérisation W_p est décrite par l'Équation I-8 [82] pour un monomère.

$$W_p = \sqrt{2} \cdot w_0 \cdot \sqrt{\ln \left(\frac{E}{E_c} \right)} \quad \text{Équation I-8}$$

où w_0 est le rayon du faisceau. Pour une suspension chargée, cette largeur s'exprime selon l'Équation I-9 [82].

$$W_p = F \cdot \sqrt{\ln \left(\frac{E}{\varphi \cdot E_c} \right)} \quad \text{Équation I-9}$$

où F et φ sont des paramètres dépendant notamment du profil du faisceau, de la nature des particules et de la fraction volumique de particules contenue dans la suspension.

Les principaux éléments qui affectent la profondeur sont donc :

- Le faisceau lumineux incident ;
- Le diamètre des particules ;
- Le taux de charge de la suspension.

Énergie apportée

Ces approches sont pertinentes pour des suspensions illuminées par des laser UV pour lesquels l'énergie apportée E peut s'exprimer selon Équation I-10 [82].

$$E = \frac{2 \cdot P_0}{\pi \cdot w_0 \cdot v_s} \quad \text{Équation I-10}$$

où P_0 est la puissance du laser à la surface de la suspension et v_s est la vitesse de balayage du faisceau.

Bien que ces approches constituent des modèles pour des illuminations laser, elles permettent également d'appréhender les phénomènes mis en jeu lors de l'utilisation d'un projecteur.

Couple épaisseur / largeur de polymérisation

Parmi les aspects à maîtriser, le couple profondeur polymérisée / épaisseur d'impression est capital. En effet, la cohérence des pièces en cru dépend fortement du recouvrement entre les couches de résine polymérisée lors de chaque illumination. Un taux de recouvrement de 50% est recommandé pour la tenue des pièces [96]. Cependant la polymérisation doit être également maîtrisée en largeur afin de ne pas générer des effets de bord tels que schématiquement représentés sur la Figure I-16. Des bourrelets issus d'une sur-polymérisation latérale affectent la géométrie de la pièce qui ne respecte plus les dimensions souhaitées.

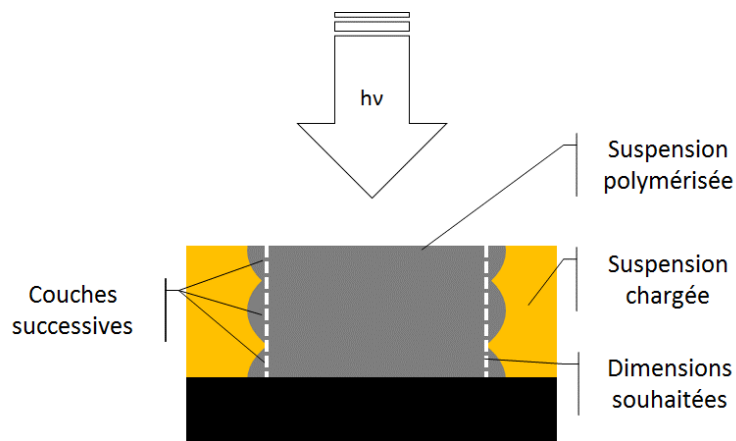


Figure I-16 : Superposition de couches successives sur-polymérisées

Une sous-polymérisation entraînerait au contraire une mauvaise cohésion des couches polymérisées entre elles. Un exemple de pièces dont les couches ne sont pas cohérentes entre elle est présenté sur la Figure I-17.



Figure I-17 : Photographie de pièces imprimées par SLA non cohérentes (ce travail)

Il convient alors d'adapter les paramètres d'impression, notamment la durée d'exposition, de relaxation etc. de façon à obtenir un compromis entre l'épaisseur des couches et leur largeur afin que les couches soient à la fois adhérentes entre elles et à la fois aux dimensions souhaitées.

Par exemple, les travaux de Tarabeux *et al.* représentés sur la Figure I-18 montrent par simulation la distribution énergétique dans les couches de la suspension d'impression. Pour ce jeu de paramètres, latéralement apparaissent des zones polymérisées en escalier. Cette configuration formera un cru dont la surface latérale présente des sur-polymérisations.

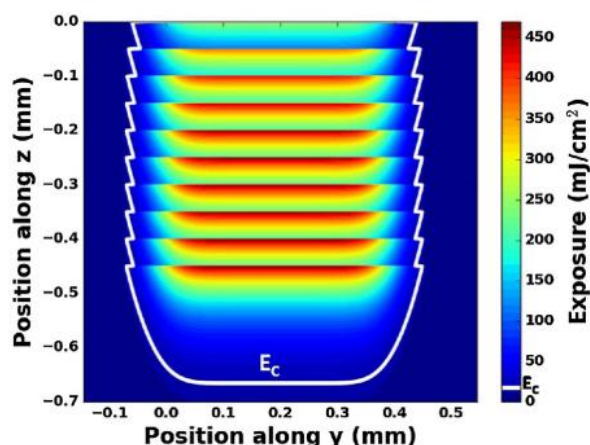


Figure I-18 : Simulation de la distribution énergétique sur plusieurs couches imprimées par SLA, d'après [97]

Sédimentation lors de l'impression

L'impression de céramiques par SLA passe par la préparation d'une suspension chargée et photosensible. Il est primordial que la suspension à imprimer reste stable pour éviter le

changement du taux de charge au cours de l'impression. Une modification du taux de charge provoquerait l'apparition de gradient de propriétés sur les différentes parties de la pièce imprimée.

Bae *et al.* montrent que l'état de ségrégation des particules au sein de la couche imprimée dépend du temps de relaxation avant l'illumination de la suspension par la source lumineuse [98]. La Figure I-19 présente, pour des particules de silice, l'effet de ségrégation en fonction de la durée de relaxation adoptée. La durée de relaxation correspond à la durée entre le moment où le plateau est placé en position pour l'impression et le moment durant lequel la suspension est illuminée.

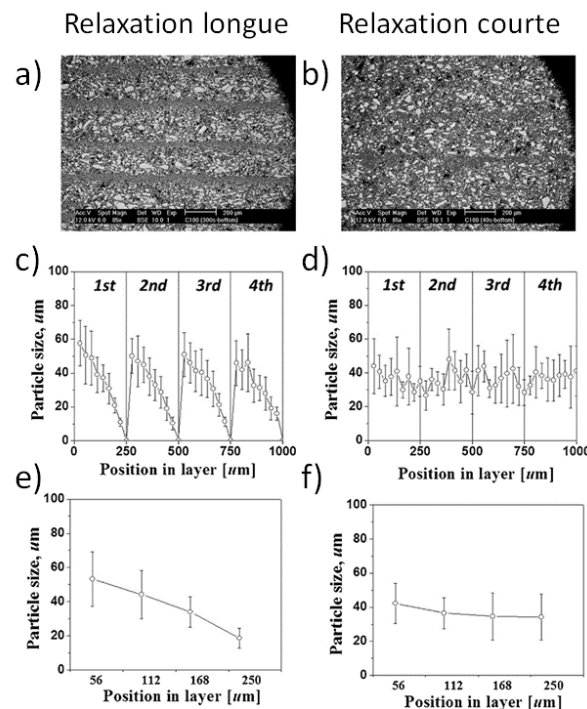


Figure I-19 : Sédimentation de particules de silice lors de la SLA. D'après [98]
 (a,b) micrographies des couches ; (c,d) tailles des particules en fonction de leur position dans les couches ; (e,f) taille moyenne des particules en fonction de leur position dans la couche

La durée de relaxation impacte donc directement l'état de dispersion des particules au sein de la couche. Une durée trop importante laisse le temps aux particules de s'agréger et de sédimenter. Les couches deviennent alors anisotropiques. Au contraire, une bonne maîtrise de la durée de relaxation homogénéise la taille des particules au sein de la couche.

Ces mêmes auteurs montrent que d'autres facteurs permettent de limiter la ségrégation des particules au cours de la relaxation comme par exemple l'augmentation de la puissance de la source lumineuse pour réaliser plus rapidement la polymérisation ou l'utilisation de mélanges bimodaux de poudres [99]. L'effet du mélange bimodal sur la sédimentation en cours d'impression est présenté sur la Figure I-20.

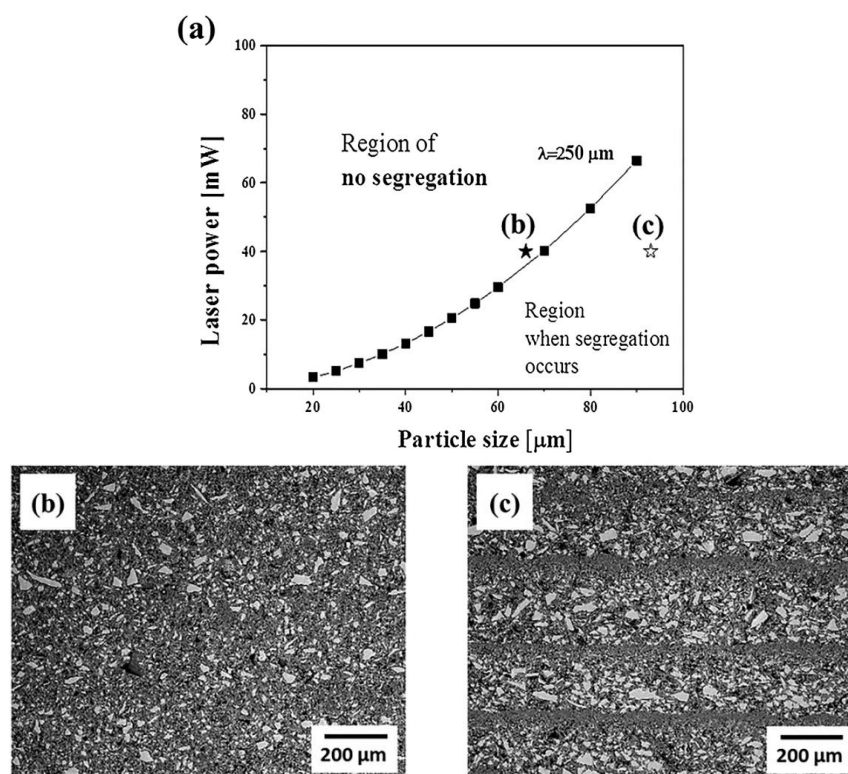


Figure I-20 : Sédimentation lors d'impression en fonction de la charge. (a) Prédiction des conditions de sédimentation. Essais expérimentaux : (b) Charge bimodale et (c) charge grossière. D'après [99]

1.3.4.iv. Facteurs clés pour la réussite de l'impression de céramique par SLA

La formulation de résines pour la mise en forme par SLA de céramique reste à ce jour un challenge. La formulation dépend largement du matériau à mettre en forme mais également de l'appareillage utilisé.

Dans un premier temps, la suspension doit présenter un comportement rhéologique adapté. Généralement un comportement rhéofluidifiant est préféré afin de faciliter l'écoulement de la suspension [100–102]. Néanmoins, le comportement de la suspension dépend amplement de sa composition [82,90].

Les principaux facteurs régissant le comportement de la polymérisation sont le taux de charge, la taille des particules, leurs indices de réfraction ainsi que celui du milieu d'impression. Cependant ces paramètres à eux seuls ne suffisent pas à contrôler l'impression. Il convient également de gérer les durées d'exposition, les puissances apportées par le faisceau lumineux et les durées de relaxation.

Enfin, la source lumineuse a son importance. Si l'utilisation de masques dynamiques permet une illumination homogène de la surface à polymériser, l'utilisation de laser requiert une maîtrise de facteurs comme la vitesse de déplacement et le taux de recouvrement [97].

Quelle que soit la source d'illumination utilisée, la puissance doit être adaptée pour éviter la sur ou sous –polymérisation.

Déterminer un ou des jeux de paramètres adaptés pour l'impression de céramiques par SLA reste un défi et nécessite très souvent une grande quantité d'expérimentations. Généralement cette partie est réalisée par des plans expérimentaux d'essais/erreurs. Récemment, Tarabeux *et al.* [97] ont développé un modèle numérique pour prédire la profondeur et l'épaisseur des couches polymérisées en fonction des facteurs introduits comme la puissance du laser, sa vitesse et le taux de recouvrement. De la même façon, Bae *et al.* [98,99] développent des modèles pour prédire la sédimentation de la charge céramique au cours de l'impression par SLA. Enfin, Manière *et al.* [103] simulent les retraits lors du frittage de pièces en silice élaborées par SLA, afin notamment de prédire la densité relative finale des pièces mais également pour pouvoir adapter les modèles de pièces aux retraits subis. Ce type d'approches permettra dans le futur de faciliter la mise en œuvre de suspensions adaptées à la SLA.

1.3.4.i. Céramiques mises en forme par SLA

La SLA offre désormais une grande versatilité de matériaux céramiques pouvant être mis en forme comme le montre le Tableau I-4. Au-delà du choix du matériau, il faut également voir les applications ainsi accessibles par cette méthode de mise en forme.

Tableau I-4 : Céramiques mises en forme par SLA

Composition	Nom	Références	Année
Al₂O₃	Alumine	[81,95,104,105]	1996 – 2015
ATZ	Alumina Toughened Zirconia	[102]	2020
BaTiO₃	Titanate de barium	[106]	2004
BN-SiO₂		[107]	2019
HAp	Hydroxyapatite	[100,108]	2014-2016
PZT	Titano-Zirconate de Plomb	[109,110]	2002-2018
SiC	Carbure de Silicium	[111–113]	2020
SiO₂	Silice	[81,95,114]	1994-2006
Si₃N₄	Nitrure de silicium	[81]	1996
TCP	Phosphate tricalcique	[115]	2019
ZrO₂	Zircone	[101,102,116,117]	2017-2020
ZTA	Zirconia Toughened Alumina	[118]	2017
45S5	Bioverre	[119]	2020

1.3.5. Mise en forme de céramiques à base d'alumine et de zircon par stéréolithographie

Cette partie présente une revue bibliographique sur la mise en forme par SLA de céramiques alumine, zircon et composites.

1.3.5.i. Mise en forme d'alumine par SLA

L'alumine est une des premières céramiques à avoir été mise en forme par SLA [81,88]. Aujourd'hui, les procédés de SLA permettent d'obtenir des alumines dont les propriétés sont proches de celles obtenues par mise en forme conventionnelle. En effet, des alumines mises en forme par SLA dont la densité relative est proche de 98% présentent une résistance en flexion de l'ordre de 400 MPa, une ténacité allant jusqu'à $6,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ et une dureté atteignant 20 GPa [7,8,120–122]. Néanmoins les modules d'élasticité ne sont que peu présentés, et ceux présentés sont en-deçà des attentes [123]. Li *et al.* n'apportent pas d'hypothèses concernant le module d'élasticité, cependant, les auteurs montrent que le module d'élasticité et la dureté de l'alumine décroissent quand l'épaisseur des couches augmentent [123].

1.3.5.ii. Mise en forme de zircon par SLA

Contrairement à l'alumine, la zircon n'a pas été parmi les premières céramiques mises en forme par SLA. Ainsi, ce sont plutôt des composites qui ont été mis en œuvre avant la zircon [124]. Cependant les études récentes ont rapidement permis de combler ce retard.

Désormais la zircon mise en forme par SLA présente des propriétés mécaniques remarquables, proches de celles obtenues par des procédés de mise en forme conventionnels. Récemment, Osman *et al.* ont élaboré des pièces en Y-TZP dont la densité relative est proche de 100% et pour lesquelles la résistance en flexion s'approche de 1000 MPa, pour un module de Weibull de 7 [125]. Saâdaoui *et al.* ont fabriqué des pièces en zircon par SLA dont la densité relative excède 99% et dont la dureté, le module d'élasticité, la résistance en flexion ainsi que le module de Weibull sont de 13,1 GPa, 213 GPa, 939 MPa et 11, respectivement [126]. Ces résultats sont obtenus à partir de machines commerciales.

1.3.5.iii. Mise en forme de composites alumine-zircon par SLA

De plus en plus d'études dédiées aux composites alumine-zircon sont menées, notamment en termes de formulation [101]. Les propriétés mécaniques atteintes par les céramiques composites mis en forme par SLA sont proches de celles des pièces mises en forme conventionnellement.

Ainsi, Xing *et al.* ont présenté des pièces en ZTA dont la dureté est de 17 GPa et pour lesquelles la résistance en flexion est de presque 600 MPa avec une ténacité de $7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [127]. Wu *et al.* ont montré des pièces en ATZ dont la densité est de l'ordre de 99%, et pour lesquelles la dureté atteint 20 GPa, avec une ténacité atteignant $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [128]. Quant à

Borlaf *et al.*, ils ont obtenu une des pièces en ATZ dense à 99% avec une résistance en flexion proche de 800 MPa [102].

1.3.5.iv. Résumé des propriétés mécaniques obtenues

Le Tableau I-5 rapporte la densité relative et les propriétés mécaniques (dureté, module d'Young, résistance en flexion et ténacité) de pièces céramiques mises en forme par SLA. Il s'agit spécifiquement d'alumine, de zircon, et de composites alumine-zircon. Cette synthèse bibliographique n'a pas vocation à être exhaustive. Les méthodes d'estimation de la résistance en flexion et de la ténacité peuvent varier en fonction des études. Néanmoins, il est possible de convenir que les céramiques mises en forme par SLA possèdent désormais des propriétés mécaniques similaires à celles obtenues par des voies d'élaboration conventionnelles.

Tableau I-5 : Propriétés mécaniques de céramiques mises en forme par SLA
Mesure de la résistance en flexion : ^a 3 points, ^b 4 points, ^c biaxiale ; Mesure de la ténacité par : ^d méthode VIF⁶, ^e SEVNB, ^f Fractographie

Auteur	Grade	Machine	DR (%)	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance en flexion (MPa)	Ténacité (MPa·m ^{1/2})	Réf.
An et al.	Al ₂ O ₃	Appareil maison	99,1	17,9	-	-	-	[129]
Li et al.		ZRapid Tech. AMC150	99	16,2 ± 1,9	275	-	-	[123]
Dehurtevent et al.		Cryoberyl, CryoCeram Printer	98,1		-	$\sigma = 368$ [316-420] ^a $\sigma_0 = 396$ [386-410] ^a $m = 10,2$ [7,9-12,5] ^a	-	[8]
Dehurtevent et al.		Cryoberyl, CryoCeram Printer	98,1	19,9	-	$\sigma = 410$ [380-440] ^a $m = 16.1$ [14.6-17.5] ^a	4.9 ± 0.7 ^d 4.6 ± 0.2 ^e	[7]
Zhou et al.		N/C	99,3	17,5	-	-	-	[130]
Uçar et al.		Lithoz CeraFab 7500	N/C	15,5 ± 1,4	-	$\sigma = 490 \pm 44$	6,5 ± 1,5 ^f	[121]
Xing et al.		ZRapid Tech. AMC150	98,5	-	-	$\sigma = 486 \pm 91$	-	[122]
Wu et al.	ZTA	N/C	96,2	18,7 ± 0,2	-	-	2,8 ± 0,1 ^d 4,7 ± 0,1 ^d	[128]
Wu et al.		N/C	99,5	17,76	-	$\sigma = 530$	5,72 ^d	[118]
Xing et al.		N/C	N/C	17,2 ± 1,0	-	$\sigma = 575 \pm 87$	7.4 ± 1.02	[127]
Wu et al.		N/C	99	17,6	-	-	5,2	[131]
Liu et al.		3D Ceram Ceramaker 300	88-89	14,1	-	-	4,05 ^d	[132]

⁶ VIF : Vickers Indentation Fracture. Estimation de la ténacité en mesurant la longueur des fissures engendrées par l'application d'une charge suffisante sur un pénétrateur Vickers à la surface d'un matériau.

Auteur	Grade	Machine	DR (%)	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance en flexion (MPa)	Ténacité (MPa·m ^{1/2})	Réf.
Wu et al.		N/C	99,0	20,6 ± 0,3	-	-	3,3 ± 0,1 d 5,1 ± 0,1 d	[128]
Borlaf et al.	ATZ	Lithoz CeraFab 7500	98,8	-	-	$\sigma_0 = 781$ [752–813] b m = 10,5 b	-	[102]
Scharzer et al.		Lithoz CeraFab 7500	99	-	-	$\sigma = 430 \pm 60$ c	-	[133]
Licciulli et al.		Appareil maison	≈88		193	$\sigma = 175$ a	-	[124]
Harrer et al.	Y-TZP	Lithoz CeraFab 7500	99,7	13,4 ± 0,2	-	$\sigma_0 = 878$ [836–923] b m = 11,1 [6,8-14,7] b	4,9 ± 0,3	[116]
Borlaf et al.		Lithoz CeraFab 7500	99,1		211 ± 3	$\sigma_0 = 741$ (718–765) b m = 11,4 b	-	[101]
Homa et al.		Lithoz CeraFab 7500	99,1		-	$\sigma = 715$ a	-	[105]
Wang et al.		3S Systems	99,5		-	$\sigma = 731 \pm 48$	-	[134]
Suominen et al.		Lithoz CeraFab 7500	99,7	13,7	-	$\sigma = 576$ a	-	[135]
Osman et al.		Admatec Admaflex 2.0	99,8		-	$\sigma = 943$ [790-1096] a $\sigma_0 = 1007$ [918–1105] a m = 7,0 [4,1-9,8] a	-	[125]
Saâdaoui et al.		Lithoz	>99	13,1	213	$\sigma_0 = 939$ [810–968] a m = 11.2 [7.9–15] a	-	[126]
Xing et al.	ZrO ₂	3D Ceram Ceramaker 300	99,3	13,9 ± 0,6	-	$\sigma = 1154 \pm 182$	6,4 ± 0,3 d	[136]
He et al.		N/C	97,1	13,1	-		6,0 d	[117]

1.3.5.v. Traitements thermiques associés

Le Tableau I-6 présente pour quelques études les durées de traitements thermiques nécessaires pour la densification de pièces mise en forme par SLA. Les durées de traitements thermiques sont longues, notamment pour ce qui est du déliantage.

Tableau I-6 : Durées des traitements thermiques pour des céramiques mises en forme par SLA

Auteur	Grade	Déliantage		Frittage			Durée totale estimée (h)	Référence
		Durée estimé (h)	Rampe (°C.min ⁻¹)	Température (°C)	Palier (h)	Durée estimée (h)		
Dehurtevent <i>et al.</i>	Al ₂ O ₃	80	15	1690	3	6	86	[7,8]
Xing <i>et al.</i>		60	8	1600	1	5	65	[137]
Chartier <i>et al.</i>		44	5	1700	1,5	10	54	[91]
Zhou <i>et al.</i>		16 & 33	10 3.75	1200 1650	0 1,5	8	24 & 41	[130]
Wu <i>et al.</i>	ZTA	16	N/C	1600	4	5-15	21-31	[118]
Borlaf <i>et al.</i>	ATZ	48	5	800	0	14	62	[102]
			2	1450	2			
Borlaf <i>et al.</i>	Y-TZP	48	5	800	0	14	62	[101]
			2	1450	2			
He <i>et al.</i>	ZrO ₂	24	5	800	1	12	36	[117]
			3,75	1500				

Néanmoins, cette étape reste critique à l'égard des défauts pouvant être alors induits [138]. Les travaux de Zhou *et al.* [130] montrent de nouvelles approches pour le déliantage, en travaillant sous air ou sous vide. Les mêmes auteurs proposent également un séchage du cru mis en forme par SLA à l'aide de PEG 400. Une différence de densification est observée par Wu *et al.* [120] selon la méthode de déliantage adoptée (pyrolyse ou déliantage sous vide).

1.3.6. Notions d'hybridation

Les fabrications additive et soustractive possèdent chacune leurs avantages et inconvénients. Il faut désormais s'attendre à une approche d'hybridation [139] des techniques aussi bien additives que soustractives afin d'exploiter au maximum les avantages relatifs de chaque technique [140].

Dès la fin des années 90, Weiss *et al.* proposent une approche hybridant le dépôt sélectif de matière à un usinage des couches [141]. Cette technique prend le nom de *Shape Deposition Manufacturing*. Récemment, Raynaud *et al.* proposent d'hybrider une machine de stéréolithographie et une machine de *robocasting* afin d'élaborer des LTCC⁷, multimatériaux céramique / métal, avec une grande résolution [142]. Parenti *et al.* présentent une machine hybridant une extrusion d'un acier 316L et son fraisage permettant d'obtenir des pièces avec des bons finis de surfaces [143,144].

I.4. Frittage rapide de céramiques par chauffage micro-ondes

Après mise en forme, le compact composé de poudre non dense doit subir un traitement thermique appelé frittage pour être densifié. C'est à ce moment que la pièce acquiert sa forme et ses propriétés finales. Cette partie aborde le frittage d'un point de vue général puis plus spécifiquement par chauffage par MO.

I.4.1. Frittage de céramiques

Cette première section présente le frittage suivant une approche macroscopique et microscopique. Les paramètres et facteurs clés du frittage sont présentés, de même que leurs effets sur les propriétés des pièces. Enfin, les procédés de frittage sont succinctement présentés.

I.4.1.i. Définition du frittage pour des matériaux céramiques

Plusieurs définitions coexistent pour définir le frittage de céramiques, un consensus permet cependant d'avancer certains critères. Le frittage consiste en la consolidation d'un compact plus ou moins poreux par un apport énergétique sans fusion d'au moins de l'un des constituants du compact, et ce, dans le but de minimiser l'énergie libre de surface du matériau [145,146].

Approche macroscopique du frittage

Au cours du frittage, les propriétés du matériau évoluent jusqu'à aboutir aux propriétés finales. L'un des effets les plus visibles du frittage est l'évolution dimensionnelle que présente la pièce après avoir été soumise à un traitement thermique. La Figure I-21 montre l'évolution dimensionnelle d'un échantillon de Y-TZP lors de son chauffage jusqu'à 1300 °C pendant 10 heures.

⁷ LTCC : *Low Temperature Cofired Ceramics* – céramiques co-frittées à basse température

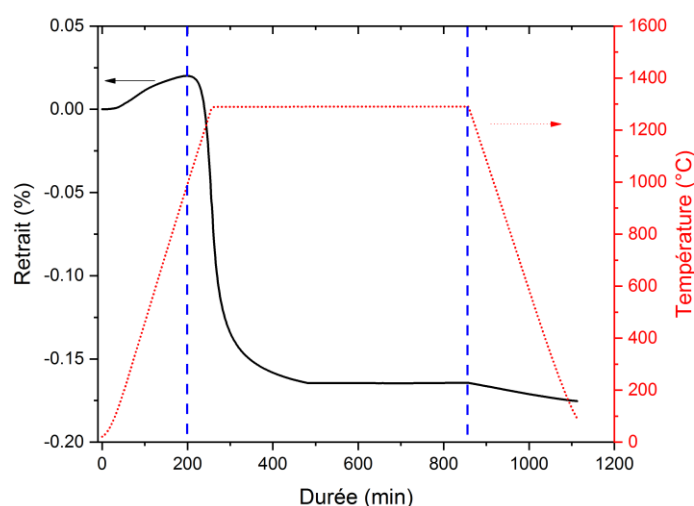


Figure I-21 : Évolution dimensionnelle d'une céramique au cours d'un traitement thermique (ce travail)

Les zones extérieures aux pointillés bleus incluent les phénomènes thermiques de dilatation et de rétractation. La pièce subit un retrait au cours du chauffage. Ce retrait correspond au phénomène de densification de la pièce. La densification se manifeste par le soudage entre eux des grains composant le compact et par l'élimination de la porosité du compact ; ainsi la masse volumique du compact augmente.

La maîtrise des paramètres de frittage est la clé de voûte de la densification. En effet, un frittage mal maîtrisé résultera en une consolidation par coalescence sans densification ou bien en un grossissement des grains par mûrissement d'Ostwald. Les facteurs clés du frittage pour une poudre sont [145,147–149] :

- La température de frittage ;
- La durée du palier ;
- La vitesse d'évolution de la température ;
- L'atmosphère ;
- La composition chimique.

Cette partie vise à présenter les différentes étapes du frittage, puis comment les propriétés du massif obtenu sont affectées par les paramètres de frittage définis ci-dessus, enfin, comment les propriétés du massif définissent les propriétés finales de celui-ci.

Frittage en phase solide

Lorsqu'aucun des composants n'entre en fusion au cours du frittage, on parle de frittage en phase solide. Une fois le compact préparé, le frittage naturel ⁸ en phase solide se décompose en trois étapes [145,147–149] :

- Étape initiale. Les grains restent distincts les uns des autres mais des cous (ou ponts) se forment entre les grains. Les grains ne grossissent pas, ils sont identifiables les uns des autres. Les cous formés entre les grains peuvent atteindre 33% du volume du grain. La densité relative atteinte à la fin du stade initial est de l'ordre de 65%. ;
- Étape intermédiaire. Les grains sont désormais soudés les uns aux autres, il y a élimination de la porosité ouverte. La densité relative atteinte est alors de l'ordre de 90 à 95%.
- Étape finale. La microstructure est désormais polyédrique et présente de la porosité fermée. L'élimination de cette porosité requiert d'évacuer le gaz contenu dans les pores par diffusion. Une compétition a lieu entre la densification et la croissance granulaire.
 - Si la croissance granulaire a lieu, elle se fait au détriment de la densification. La porosité fermée reste présente mais demeure fine ;
 - Si la densification a lieu, la porosité résiduelle se retrouve aux joints de grains multiples.

Ces différentes étapes du frittage et leurs effets sur la structure du compact sont schématiquement représentés sur la Figure I-22.

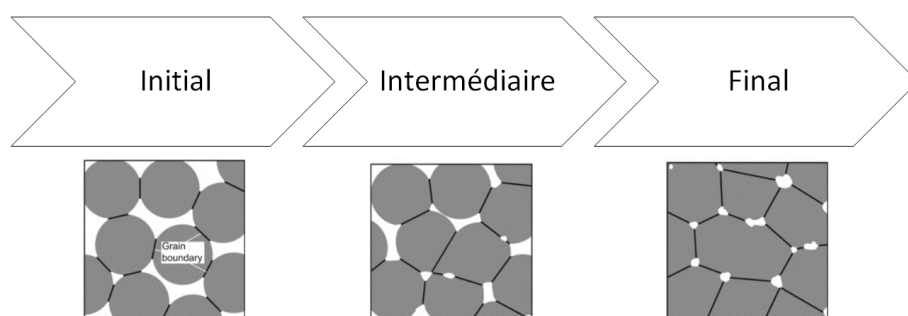


Figure I-22 : Schémas des étapes de frittage. D'après [150]

1.4.1.ii. Facteurs clés du frittage

⁸ La notion de frittage naturel s'oppose au frittage sous charge, lorsque la pièce est soumise à une contrainte mécanique.

La Figure I-23 présente quelques effets de la température et de la durée du palier sur la densité relative et sur la taille des grains, dans le cas d'une alumine. Considérant un temps de palier nul (Figure I-23-a), il apparaît très clairement que la densité augmente avec la température de frittage. Aux plus basses températures, il est nécessaire de prolonger l'isotherme pour densifier la pièce. Néanmoins, le prolongement de l'isotherme provoque la croissance des grains (Figure I-23-b). Bien que les grains présentent déjà une croissance quand la température augmente, cette croissance s'exacerbe lorsque la densité relative approche les 100%.

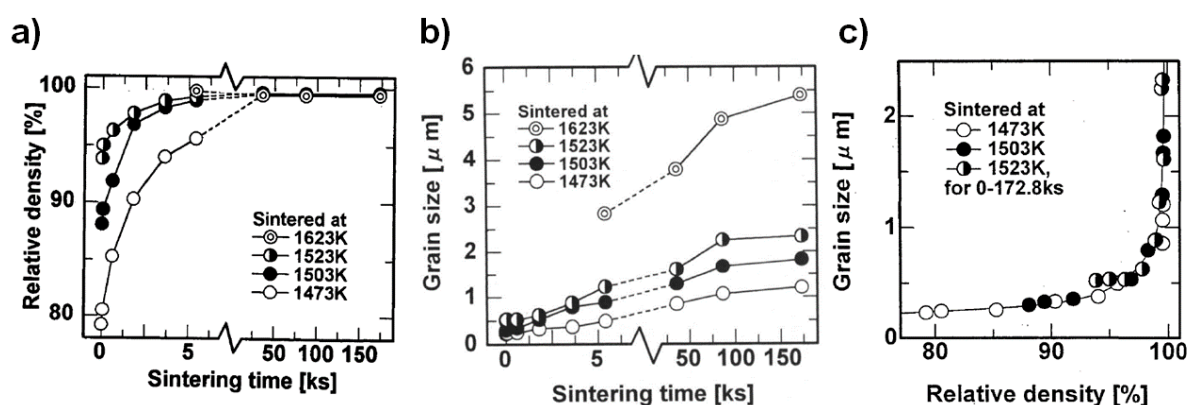


Figure I-23 : Évolution de la densité relative et de la taille des grains d'une alumine pour différentes températures de frittage et différents temps de palier. (a) Effet de la température et de la durée du palier sur la densité ; (b) Effet de la température et de la durée du palier sur la taille des grains ; (c) trajectoires de frittage. D'après [151]

Il convient donc de prendre des précautions dans le choix de la température et de la durée de frittage, car ces paramètres influent fortement sur les propriétés des pièces.

L'augmentation de la vitesse de chauffage permet de modifier la microstructure finale sans perte de densité. Par exemple, une alumine chauffée rapidement permettra d'obtenir une densité relative équivalente à un chauffage normal, mais la microstructure de la pièce chauffée rapidement sera plus fine que celle de la pièce chauffée normalement (Figure I-24).

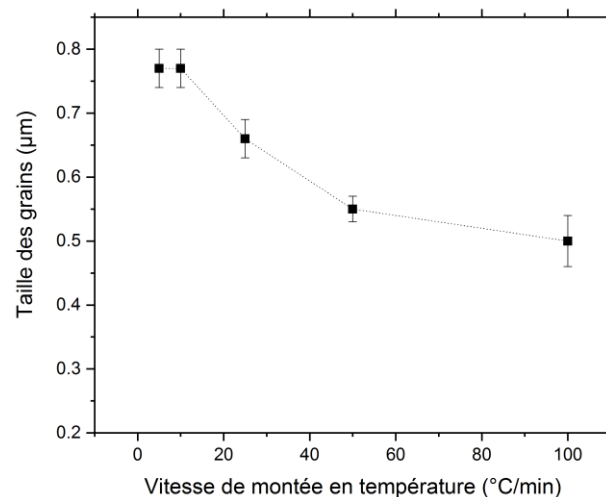


Figure I-24 : Évolution de la taille des grains d'une alumine frittée par frittage rapide selon la vitesse de montée en température. D'après [152]

La Figure I-25 présente, pour des composites alumine-zircone, l'influence de la seconde phase sur la croissance des grains. Sur la Figure I-25-a, différents ajouts de zircon (10 m.% et 20 m.%) dans une matrice d'alumine influencent la croissance des grains du ZTA. Lorsque l'alumine atteint une densité relative de l'ordre de 99%, une croissance des grains peut être observée. Cette croissance est fortement limitée lorsque de la zircon est présente dans le système. La zircon joue le rôle d'inhibiteur de croissance. Ainsi, les composites ZTA sont dotés d'une microstructure fine. La Figure I-25-b présente l'évolution de la taille des grains d'alumine et de zircon en fonction de la quantité de zircon dans le composite. L'augmentation de la taille des grains de zircon est quasi linéaire en fonction de la quantité de zircon présente. Au contraire, l'évolution de la taille des grains d'alumine présente d'abord une forte dépendance à l'ajout de zircon, en diminuant ; puis la taille des grains d'alumine dépend moins de l'ajout de la zircon. La zircon permet donc rapidement de limiter la taille des grains d'alumine. Dans l'autre cas, la présence de particules d'alumine au sein d'une matrice de zircon diminue également la taille des grains de zircon. Ce comportement de limitation de croissance de grain par ajout d'une deuxième phase est décrit par les équations de Zener [153–156].

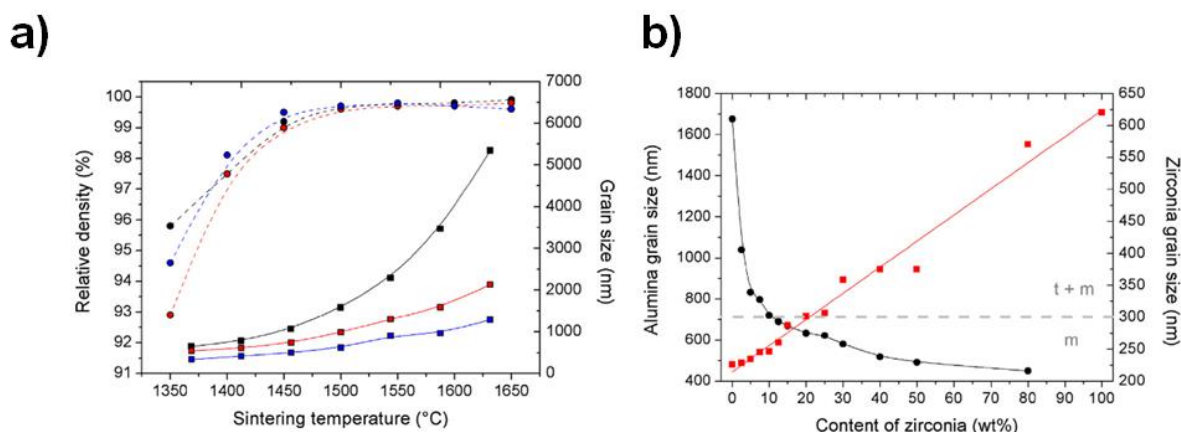


Figure I-25 : Impact de la présence d'une seconde phase sur la croissance des grains, d'après [38]. (a) Évolution de la densité relative (pointillés) et de la taille des grains de l'alumine (courbe pleine) de composites ZTA à différentes températures de frittage. Courbe noire/rond : alumine pure, rouge/carré : ajout de 10 m.% de zirconie, et bleue/carré : ajout de 25 m.% de zirconie. (b) Évolution de la taille des grains d'alumine (noir / rond) et de zirconie (rouge / carré) en fonction de la quantité de zirconie dans des composites alumine-zirconie.

La modification de l'atmosphère (vide par exemple) permet également dans certains cas d'augmenter la densité relative d'une pièce et d'obtenir une microstructure plus fine à cycle thermique identique [157]. La composition de la poudre, son dopage par exemple, peut aussi influencer la microstructure finale. Des dopants peuvent inhiber ou au contraire accélérer la croissance des grains [158].

Le Tableau I-7 retranscrit qualitativement les effets des facteurs décrits ci-dessus sur la densité et la taille des grains après frittage.

Tableau I-7 : Facteurs affectant qualitativement la densification et la taille des grains au cours du frittage

Paramètre	Densité	Taille des grains
Température de frittage	++	+
Durée du palier	+	++
Vitesse de chauffage	+	++
Matériau multiphasique	+	++

1.4.1.iii. Influence de la densité relative et de la taille de grain sur les propriétés mécaniques

Après avoir listé certains facteurs affectant le frittage, il convient de relier les propriétés intrinsèques de la céramique à ses propriétés finales. Nous nous restreindrons ici à la densité et à la taille des grains ainsi qu'aux propriétés mécaniques qui en découlent, à savoir la dureté, le module d'élasticité et la résistance en flexion.

Dureté

La Figure I-26 présente l'effet de la densité et de la taille des grains sur la dureté d'une céramique. La dureté augmente avec la densité, alors que l'augmentation de la taille des grains conduit à la diminution de la dureté.

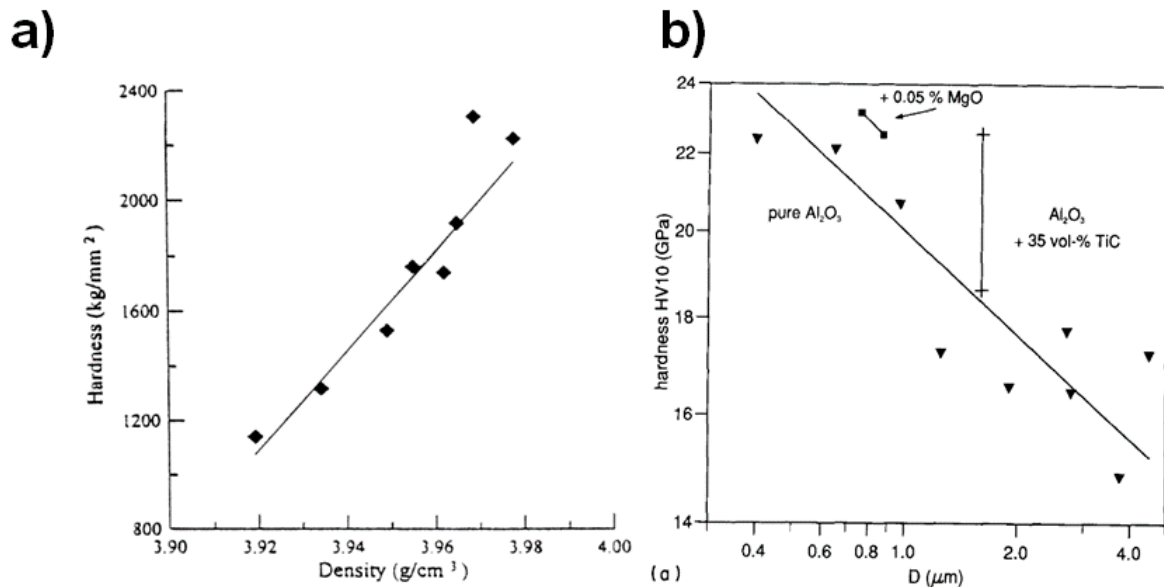


Figure I-26 : Effets sur la dureté d'une alumine (a) de la densité, d'après [159] et de la taille des grains, d'après [160]

Module d'élasticité

Le module d'élasticité est propre au matériau, en outre, plus la pièce est dense, plus son module d'élasticité est élevé comme en témoigne la Figure I-27.

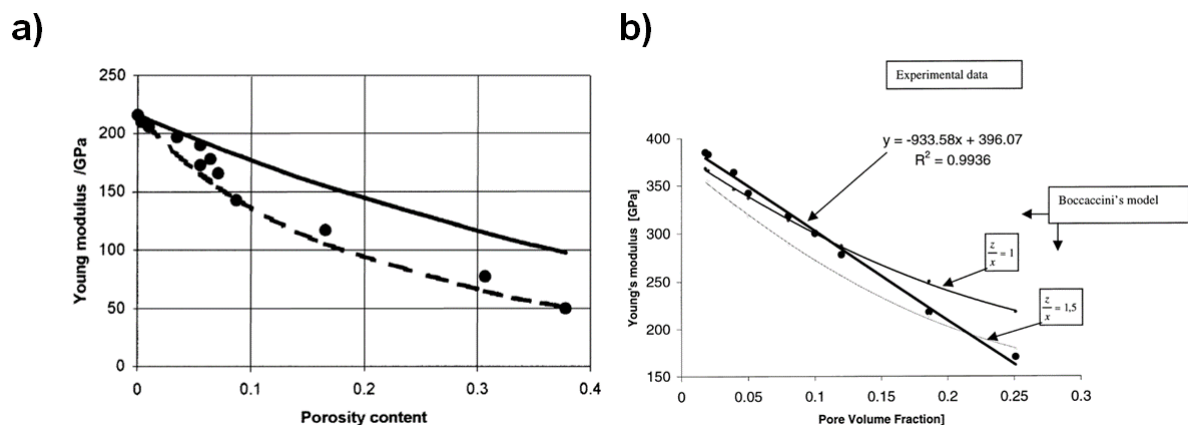


Figure I-27 : Effet de la densité sur le module d'élasticité. (a) pour une Y-TZP, d'après [161], (b) pour une alumine, d'après [162]

Résistance en flexion

La Figure I-28 montre les effets de la densité et de la taille des grains sur la résistance en flexion de matériaux fragiles. La Figure I-28-a met en évidence la dépendance de la

résistance à la flexion à la densité. La Figure I-28-b présente l'évolution de la résistance en flexion d'une céramique Y-TZP selon la température de frittage. La taille des grains augmente avec l'agumentation de la température de frittage. Les mesures sont réalisées à densité égales. Ainsi, la résistance en flexion décroît avec l'augmentation de la taille des grains.

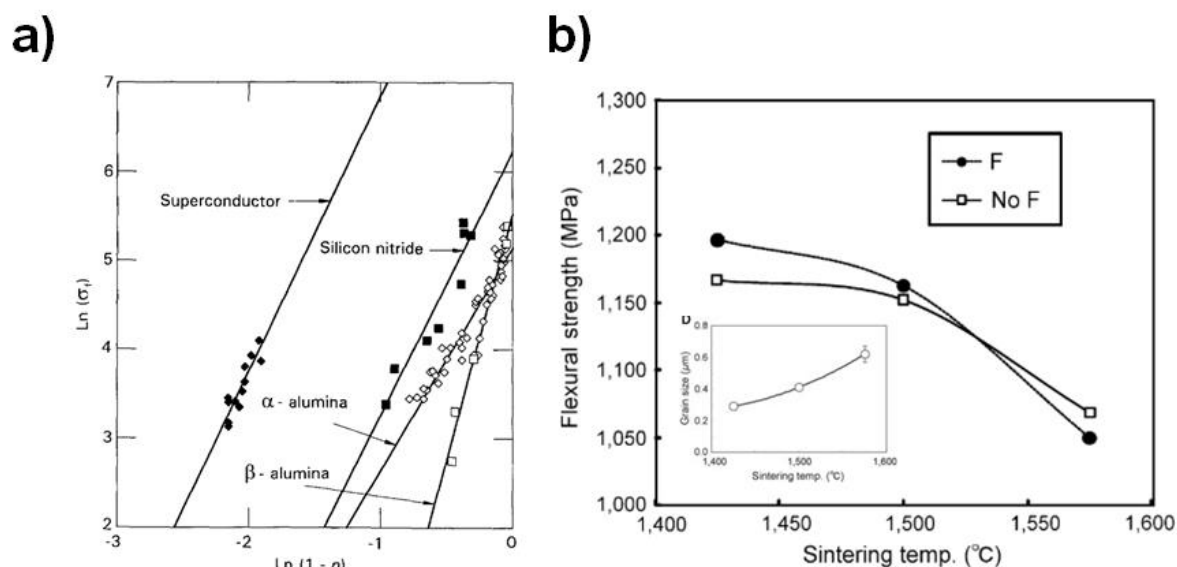


Figure I-28 : Effets sur la résistance en flexion. (a) de la densité, d'après [163]. (b) de la taille des grains, d'après [164]

I.4.1.iv. Méthodes de frittage

Il existe désormais une grande variété de techniques de frittage disponibles. Parmi celles reportées sur la Figure I-29 certaines, comme le SPS⁹, le frittage par MO, le frittage flash et le frittage par induction, sont considérées comme rapides.

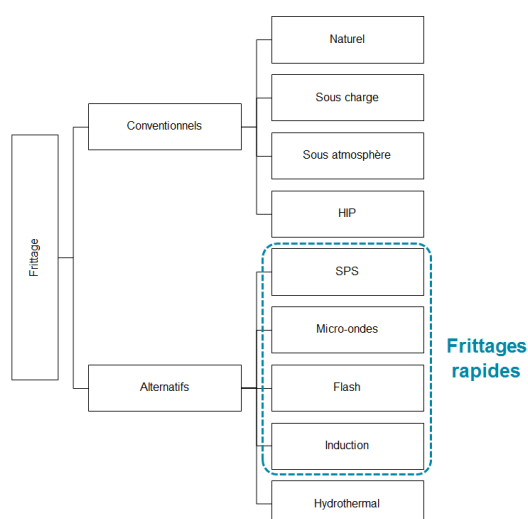


Figure I-29 : Différentes techniques de frittage disponibles

⁹ SPS : Spark Plasma Sintering

Les procédés de frittage rapide promeuvent l'élaboration rapide de pièces, pour lesquelles la microstructure obtenue est fine car la densification est privilégiée à la croissance granulaire [165].

Parmi les procédés de frittage rapide, le frittage flash est limité en termes de morphologie des pièces frittées [166]. Le SPS et le frittage par induction requièrent de placer les pièces à densifier sous une charge, ce qui peut être un problème pour certaines géométries ajourées [167–172]. Ainsi, le frittage par MO est pertinent pour la densification rapide de pièces de forme complexe, fragiles en cru et sans pollution. En effet, lors du chauffage par MO, l'échantillon n'est pas en contact direct avec un corps extérieur et aucune charge ne lui est appliquée. Cependant, les vitesses de montée en température sont légèrement plus faibles que celles atteintes par ces autres techniques, d'où un léger allongement de la durée du traitement thermique.

I.4.2. Généralités sur les micro-ondes

La section suivante détaille les mécanismes de propagation des MO, leur génération, et leur application pour réaliser le chauffage d'échantillons [173–175].

I.4.2.i. Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est le classement des rayonnements électromagnétiques en fonction de leurs longueurs d'ondes et donc de leurs fréquences. La longueur d'onde λ est reliée à la fréquence f par la célérité de la lumière c dans le milieu considéré selon l'Équation I-11.

$$\lambda = \frac{c}{f}$$

Équation I-11

Les domaines, appelés également bandes, présentés sur le Tableau I-8 sont définis notamment selon les phénomènes physiques associés et leur détection.

Tableau I-8 : Domaines du spectre électromagnétique

Domaine	Longueur d'onde (m)	Fréquence (Hz)
Rayon gamma	$< 10 \cdot 10^{-12}$	$> 30 \cdot 10^{18}$
Rayons X	$10 \cdot 10^{-12} - 10 \cdot 10^{-9}$	$30 \cdot 10^{18} - 30 \cdot 10^{15}$
Ultraviolet	$10 \cdot 10^{-9} - 390 \cdot 10^{-9}$	$30 \cdot 10^{15} - 750 \cdot 10^{12}$
Visible	$390 \cdot 10^{-9} - 750 \cdot 10^{-9}$	$770 \cdot 10^{12} - 400 \cdot 10^{12}$
Infrarouge	$750 \cdot 10^{-9} - 0,1 \cdot 10^{-3}$	$400 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{12}$
TéraHertz	$0,1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{12} - 300 \cdot 10^9$
Micro-ondes	$1 \cdot 10^{-3} - 1$	$300 \cdot 10^9 - 300 \cdot 10^6$
Radios	$1 - 1 \cdot 10^8$	$300 \cdot 10^6 - 3 \text{ Hz}$

Les MO ont des fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz correspondant à des longueurs d'onde respectivement de 1 m et 1 mm.

Les fréquences MO sont allouées en fonction de l'usage qui en est fait par des organismes nationaux. En France, la norme NF EN 55011¹⁰ définit les fréquences allouées pour les appareils industriels, scientifiques et médicaux.

I.4.2.ii. Propagation des micro-ondes

Équations de Maxwell

Les équations de Maxwell (Équation I-12, Équation I-13, Équation I-14, Équation I-15) permettent de relier les composantes du champ électromagnétique $\vec{E}$ (champ électrique) et $\vec{B}$ (induction magnétique) aux charges électriques ρ et aux densités de courant $\vec{J}$.

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad \text{Équation I-12}$$

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{Équation I-13}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{Équation I-14}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{J} + \epsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Équation I-15}$$

où ρ est la densité volumique de charge localisée. Le champ électrique et l'induction électrique $\vec{D}$ sont reliés par l'Équation I-16. L'Équation I-17 relie quant à elle l'induction magnétique et le champ magnétique. $\vec{J}$ et $\vec{E}$ sont reliés par la loi d'Ohm reportée par l'Équation I-18.

¹⁰ NF EN 55011 : Appareils industriels, scientifiques et médicaux - Caractéristiques de perturbations radioélectriques - Limites et méthodes de mesure

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad \text{Équation I-16}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad \text{Équation I-17}$$

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad \text{Équation I-18}$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, et σ est la conductivité électrique du milieu.

Propagation dans un milieu

Dans le vide, les charges sont nulles ($\rho = 0$), les équations de Maxwell prennent la forme suivante (Équation I-19, Équation I-20, Équation I-21, Équation I-22) :

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad \text{Équation I-19}$$

$$\text{div} \vec{E} = 0 \quad \text{Équation I-20}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{Équation I-21}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \varepsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Équation I-22}$$

Les propriétés des opérateurs ainsi que le théorème de Schwartz permettent d'arriver aux équations de propagations dites d'Alembert rappelés par l'Équation I-23 et l'Équation I-24 où Δ est l'opérateur Laplacien, avec c défini par l'Équation I-25.

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad \text{Équation I-23}$$

$$\Delta \vec{H} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad \text{Équation I-24}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \cdot \varepsilon_0}} \quad \text{Équation I-25}$$

En régime sinusoïdal, il est possible de proposer une solution satisfaisante à ces équations. Dans un milieu non chargé ($\rho = 0$), de permittivité ε' et de perméabilité μ , les équations de propagations deviennent les équations suivantes (Équation I-26 et Équation I-27)

$$\Delta \vec{E} - j \cdot \omega \cdot \mu \cdot (\sigma + j \cdot \omega \cdot \varepsilon') \cdot \vec{E} = \vec{0} \quad \text{Équation I-26}$$

$$\Delta \vec{H} - j \cdot \omega \cdot \mu \cdot (\sigma + j \cdot \omega \cdot \varepsilon') \cdot \vec{H} = \vec{0} \quad \text{Équation I-27}$$

Avec j , le nombre imaginaire pur tel que $j^2 = -1$ et ω la pulsation définie par l'Équation I-28.

L'onde électromagnétique se décompose en deux ondes composantes : le champ électrique $\vec{E}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ qui forment avec le vecteur d'onde $\vec{k}$ un trièdre direct. Le nombre d'onde k est relié à la longueur d'onde par l'Équation I-28. $\tan(\delta)$ est la tangente de pertes du milieu décrit par l'Équation I-29 et ε'' est facteur de perte du milieu décrit par l'Équation I-30.

$$k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda_g} = \omega \cdot \sqrt{\mu \cdot \varepsilon'} \quad \text{Équation I-28}$$

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Équation I-29}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega} \quad \text{Équation I-30}$$

En se plaçant loin de l'émetteur, l'onde plane progressive également appelée onde Transverse Électrique Magnétique (TEM) prend la caractéristique suivante : les produits des contributions en x et en y de chaque composante s'annulent. Une onde TEM est représentée sur la Figure I-30.

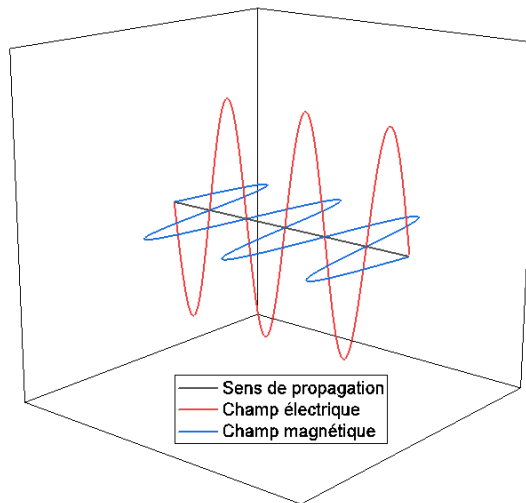


Figure I-30 : Représentation d'une onde TEM

Propagation guidée

Le cas d'une propagation libre ayant été traité, il convient de définir des conditions de propagation des MO dans un guide. En pratique, les guides peuvent revêtir différents aspects : rectiligne, courbe, câble coaxial... Cependant, le montage utilisé lors de ces travaux présentant des guides d'ondes rectangulaires, seul ce cas sera présenté dans ce paragraphe.

Dans un guide d'ondes rectangulaire, une longueur d'onde de coupure λ_c définit la fréquence de fonctionnement du guide par l'Équation I-31.

$$\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda_c^2} \quad \text{Équation I-31}$$

où λ_0 est la fréquence de l'onde lors de sa propagation en espace libre et λ_g la fréquence de l'onde dans le guide d'onde. La longueur d'onde de coupure est géométriquement définie par l'Équation I-32.

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} \quad \text{Équation I-32}$$

où a et b sont les dimensions du guide d'onde et m et n sont les modes de l'onde. Les guides d'ondes répondent à la condition $a=2 \cdot b$. Le mode fondamental transverse électrique TE₁₀ correspond à $m=1$ et $n=0$. Pour que l'onde se propage dans le guide d'onde, λ_0 doit être inférieure à λ_c . Dans le cas contraire, l'onde est évanescence.

I.4.2.iii. Génération des micro-ondes

Il existe différents systèmes de génération de MO. Le type de générateur dépend de la fréquence de travail ainsi que de la puissance souhaitée. Ainsi, dans le domaine MO, les générateurs peuvent être des magnétrons, des gyrotrons, ou des klystrons. Récemment, les générateurs dits « à l'état solide » ont fait leur apparition. Ces derniers fonctionnent avec des semi-conducteurs. Les densités spectrales émises sont plus uniformes qu'avec des magnétrons [176]. Le magnétron est adapté pour une fréquence de 2,45 GHz et pour des puissances atteignant quelques kilowatts.

Le magnétron est composé d'un tube à vide dans lequel un filament est enroulé autour d'une cathode. L'anode est concentrique et entoure la cathode. Des électrons sont émis par une différence de potentiel via le filament chauffé. Les électrons voient leurs trajectoires

modifiées par la présence d'électro-aimants aux extrémités du tube. Les électrons induisent des courants dans des cavités creusées dans l'anode. Ces courants induits génèrent un champ électromagnétique qui est transmis par une antenne vers la sortie du magnétron. Un schéma de magnétron est reporté sur la Figure I-31.

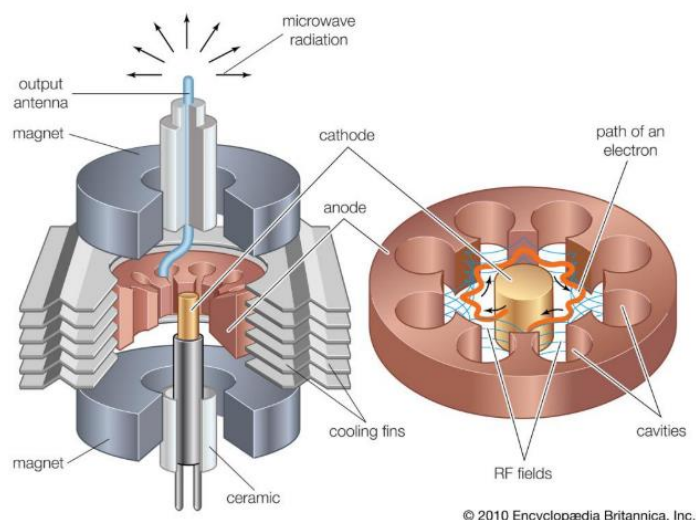


Figure I-31 : Schéma d'un magnétron, d'après [177]

Les MO générées sont ensuite dirigées vers un applicateur par des guides d'ondes décrits précédemment (§I.4.2.ii).

I.4.2.iv. Appicateurs

L'applicateur assure le transfert du rayonnement électromagnétique à l'échantillon à mettre en chauffe. La dimension, la forme et l'orientation de l'applicateur dépendent du matériau à chauffer. Cependant, les applicateurs peuvent être classés en deux familles : les applicateurs multimodes et les applicateurs monomodes.

Appicateurs multimodes

Les applicateurs multimodes sont de taille supérieure à celle du guide d'onde. Ils permettent donc la mise en chauffe de pièces de grandes dimensions. L'onde incidente est réfléchiée par les parois de la cavité. Des ondes stationnaires peuvent se former mais aucun mode ne prédomine. Le chauffage de l'échantillon peut être hétérogène et des points chauds peuvent apparaître. Pour pallier ces phénomènes, un brasseur d'onde est généralement installé à la sortie du guide d'onde pour que l'émission de la MO soit répartie dans l'ensemble de l'applicateur de manière la plus uniforme possible. De plus, la pièce à chauffer est généralement mise en rotation par un plateau avant d'homogénéiser son chauffage. Le cas le plus connu de ce dispositif est le micro-ondes domestique.

Applicateurs monomodes

Lorsqu'un applicateur monomode est utilisé, les MO se réfléchissent de telle sorte qu'une onde stationnaire soit créée. Il s'agit du phénomène de résonance. Du fait de la résonance, des zones de champ plus intenses sont formées. Ainsi, l'applicateur monomode exploite ces zones énergétiques pour mettre en chauffe la pièce.

Le nombre de ventres p de l'onde stationnaire créée dans un applicateur de longueur L est une valeur discrète telle que p soit un multiple de la longueur d'onde guidée comme indiqué par l'Équation I-33.

$$L = p \cdot \frac{\lambda_g}{2} \quad \text{Équation I-33}$$

L'onde transverse électrique prend le nom du nombre de ventres formés. Ainsi, en TE_{105} , cinq ventres sont formés lors de la résonance. Lorsque le matériau est placé au centre d'un ventre de résonance, il bénéficie donc d'un maximum de champ électrique. En revanche, en TE_{104} , le matériau bénéficie du maximum de champ magnétique. Il est ainsi possible de discriminer le type de chauffage réalisé. La Figure I-32 représente schématiquement l'amplitude du champ électrique en fonction du mode fondamental de résonance.

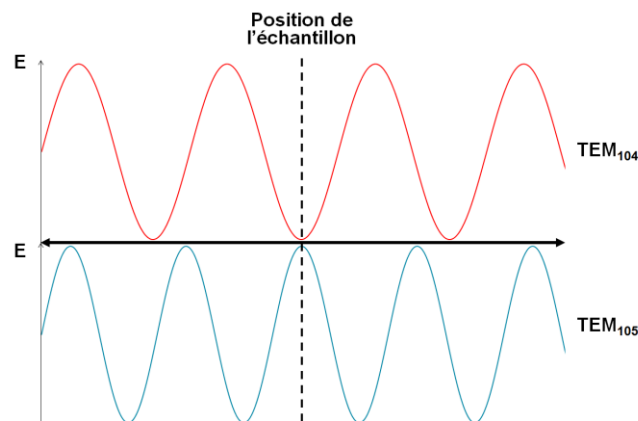


Figure I-32 : Représentation simplifiée de l'amplitude du champ E en fonction du mode de résonance dans un applicateur monomode

I.4.3. Interactions micro-ondes / matière

Il convient désormais de décrire les différentes interactions possibles entre le matériau et les MO. Ces interactions dépendent du champ auquel est soumis le matériau et sont notamment décrites dans les revues de Mishra et de Bhattacharya [178,179].

1.4.3.i. Réponses au champ électrique

Lorsque soumis au champ électrique, le matériau présente deux mécanismes d'absorption de l'énergie MO :

- Les pertes par polarisation électrique, liées aux charges localisées ;
- Les pertes par conduction électrique, liées aux charges libres.

Polarisations et conduction électriques

Lorsque les charges localisées sont soumises au champ électrique, celles-ci peuvent se déplacer très légèrement, il s'agit du phénomène de polarisation. En se polarisant, les charges entraînent une réponse appelée induction électrique. Les charges peuvent être des dipôles, des ions, des nuages électroniques ou bien des interfaces présentes dans le matériau. L'oscillation du champ électrique provoque l'oscillation des charges, cependant lorsque les charges ne peuvent plus suivre l'oscillation du champ électrique, un déphasage apparaît. Ce déphasage est décrit par l'induction électrique selon l'Équation I-34, avec ε^* défini par l'Équation I-35.

$$\vec{D} = \varepsilon^* \cdot \vec{E} \quad \text{Équation I-34}$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad \text{Équation I-35}$$

Dans le domaine MO, toutes les charges (dipôles, ions, électrons, interfaces) sont susceptibles d'intervenir. Les courbes de relaxation de Debye permettent de rendre compte de l'évolution de ε' et ε'' en fonction de la fréquence pour un matériau comme le présente la Figure I-33. La partie réelle ε' indique la capacité du matériau à se polariser tandis que la partie imaginaire ε'' donne une indication sur la capacité du matériau à convertir l'énergie MO en chaleur.

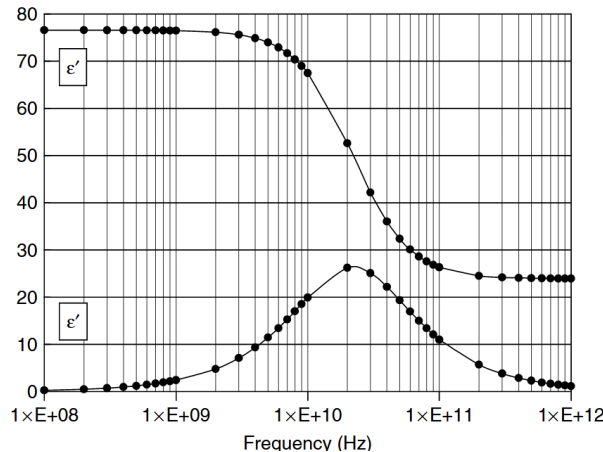


Figure I-33 : Courbes de Debye d'un matériau. D'après [180]

En général c'est le rapport des deux grandeurs, $\tan(\delta)$ (pertes diélectriques) qui est présenté. Il indique la capacité du matériau à se mettre en chauffe sous l'effet du champ électrique. En plus de varier en fonction de la fréquence, $\tan(\delta)$ varie avec la température comme le montre la Figure I-34.

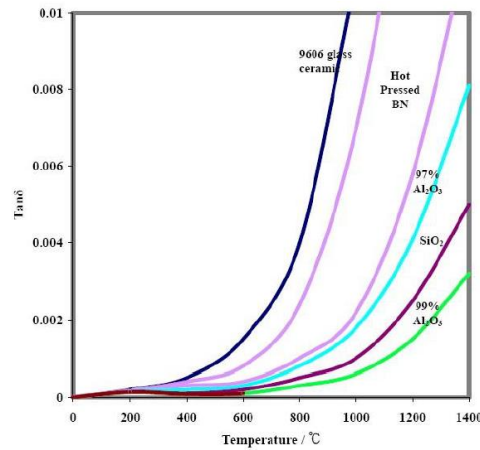


Figure I-34 : variation de $\tan(\delta)$ pour différents matériau en fonction de la température à 2,45 GHz .
D'après [181]

Lors du chauffage par polarisation électrique à une fréquence f et pour un champ électrique d'intensité E , la puissance dissipée P_d est établie par l'Équation I-36.

$$P_d = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon' \cdot \tan(\delta) \cdot E^2 \quad \text{Équation I-36}$$

Le mécanisme d'absorption de l'énergie MO par les charges libres est connu sous le nom d'effet Joule. Un courant électrique est créé dans le matériau de conductivité électrique σ . La puissance dissipée devient l'Équation I-37.

$$P_d = \sigma \cdot E^2 \quad \text{Équation I-37}$$

En combinant les effets par conduction et polarisation, la puissance dissipée par le champ électrique devient l'Équation I-36.

$$P_d = (2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon' \cdot \tan(\delta) + \sigma) \cdot E^2 \quad \text{Équation I-38}$$

Il est ainsi aisé de comprendre que plus le champ électrique sera intense, plus la puissance dissipée sera importante ce qui permettra le chauffage de la pièce.

Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration dépend des contributions les plus intenses au chauffage par le champ électrique.

- Les pertes diélectriques sont majoritaires devant les pertes par conduction :

$$D_p = \frac{\lambda_0}{\pi \cdot \sqrt{2 \cdot \varepsilon_r}} \cdot \frac{1}{\tan(\delta)} \quad \text{Équation I-39}$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{Équation I-40}$$

où ε_r est la permittivité relative du milieu, dans le vide $\varepsilon_r = 1$. Dans ce cas, la profondeur de pénétration est inversement proportionnelle aux pertes diélectriques

- Les pertes par conduction sont majoritaires devant les pertes diélectriques :

$$D_p = \frac{2}{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}} \quad \text{Équation I-41}$$

où μ' est la partie réelle de la perméabilité complexe. La profondeur de pénétration est alors inversement proportionnelle à la conductivité électrique et ne dépend à priori pas des pertes diélectriques du matériau.

1.4.3.ii. Réponses au champ magnétique

De manière analogue au champ électrique, le champ magnétique provoque deux mécanismes d'absorption des MO par le matériau :

- La polarisation magnétique ;
- La conduction magnétique.

Aimantation et courants induits

La polarisation magnétique oriente les moments magnétiques du matériau. Lorsque soumis à une oscillation, les moments provoquent l'apparition d'une aimantation. Le chauffage est réalisé par friction par un processus analogue aux pertes diélectriques. La puissance dissipée s'exprime alors par l'Équation I-42, et l'aimantation induite est exprimée par Équation I-43.

$$P_d = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \mu'' \cdot H^2 \quad \text{Équation I-42}$$

$$\vec{M} = \chi^* \cdot \vec{H} \quad \text{Équation I-43}$$

où χ^* est la susceptibilité magnétique complexe du matériau. La puissance dissipée dépend donc essentiellement du champ magnétique appliqué.

Les courants de Foucault sont créés dans un matériau conducteur soumis à un champ magnétique d'après la loi de Lenz. Ces courants surfaciques vont participer à l'échauffement de la pièce par effet Joule de manière analogue aux mécanismes lorsqu'un champ électrique est présent. La puissance alors dissipée prend la forme décrite par l'Équation I-44 avec ζ une profondeur de peau qui dépend de la pulsation, de la perméabilité magnétique μ et de de la conductivité électrique σ tel que décrit par l'Équation I-45.

$$P_d \propto \frac{1}{\sigma \cdot \zeta} \cdot H^2 \quad \text{Équation I-44}$$

$$\zeta = \sqrt{\frac{2}{\mu \cdot \omega \cdot \sigma}} \quad \text{Équation I-45}$$

Le chauffage dépend alors essentiellement de la conductivité électrique et du champ magnétique appliqué.

Enfin, en combinant les effets de l'aimantation et des courants induits, la puissance dissipée s'exprime par l'Équation I-46.

$$P_d \propto \left(2 \cdot \pi \cdot f \cdot \mu'' + \frac{1}{\sigma \cdot \zeta} \right) \cdot H^2 \quad \text{Équation I-46}$$

Il convient, pour réaliser le chauffage par un champ magnétique, de placer le matériau à un ventre du champ magnétique. De même que pour le champ électrique, le champ magnétique absorbé par le matériau ne correspond pas au champ magnétique incident et décroît en fonction de la profondeur de la pièce mise en chauffe.

I.4.4. Spécificité du frittage par chauffage micro-ondes

Dans cette section, une approche macroscopique est proposée pour définir les comportements que peuvent adopter les matériaux lorsqu'ils sont soumis aux interactions MO / matière. Nous verrons ensuite comment le chauffage par MO peut être mis en œuvre.

I.4.4.i. Comportements des matériaux

Comme nous l'avons vu dans la section précédente (§I.4.3), les puissances dissipées dans le matériau, qu'elles proviennent du champ électrique ou magnétique, dépendent essentiellement de l'intensité du champ appliqué, de la fréquence mais également de la conductivité électrique des matériaux comme le rapportent Mishra et Bhattacharya [178,179].

De ce fait, les matériaux conducteurs massifs ne permettent pas l'absorption des MO, ils sont opaques et réfléchissent ces dernières. Néanmoins, le chauffage de matériaux conducteurs est possible lorsque ces derniers se présentent sous forme d'échantillons pulvérulents compactés. La profondeur de pénétration des MO peut alors s'approcher de la taille des grains [182]. Les matériaux non conducteurs peuvent être isolants ou semi-conducteurs. Il convient alors de s'intéresser à leurs pertes diélectriques et magnétiques. Si ces dernières sont faibles ou nulles, le matériau sera transparent aux MO ; tandis que si elles sont fortes, le matériau absorbera les MO. Une classification selon la conductivité des matériaux est admise et schématiquement représentée sur la Figure I-35

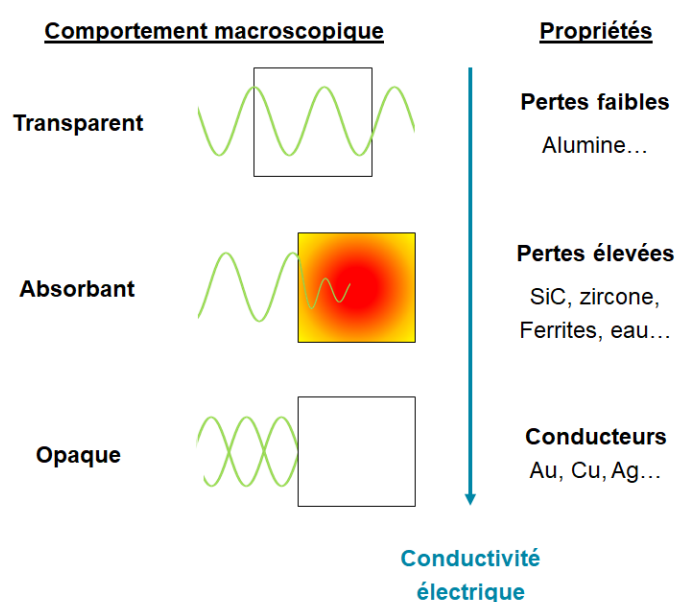


Figure I-35 : Comportement des matériaux face aux micro-ondes

Les propriétés diélectriques peuvent évoluer, en fonction de la fréquence (Figure I-33) mais également en fonction de la température (Figure I-34). Ainsi, le comportement du matériau peut évoluer en fonction du chauffage. Un Emballement thermique peut avoir lieu lorsque le matériau atteint une température critique, et devient subitement absorbant. La température du matériau augmente fortement en peu de temps [183].

Si une réaction chimique a lieu lors du chauffage, le produit de la réaction peut présenter des propriétés diélectriques différentes du ou des réactifs et ainsi modifier le comportement face aux MO.

I.4.4.ii. Mise en œuvre du chauffage par MO

Trois scénarios de chauffage possibles sont décrits dans cette section et résumés sur la Figure I-36 [178,179].

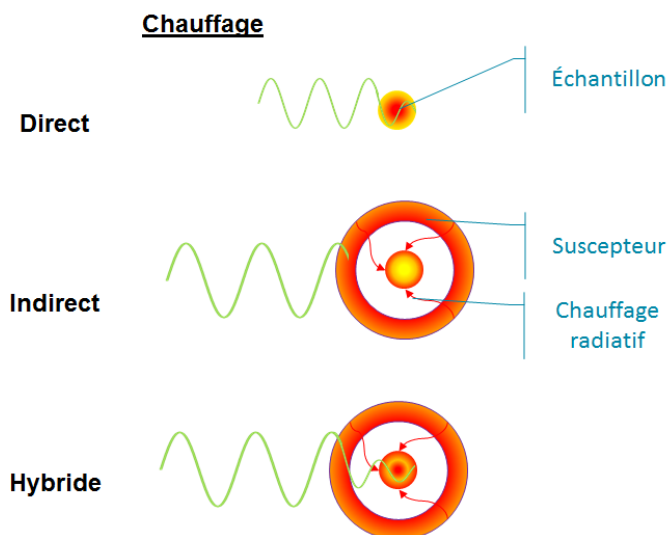


Figure I-36 : Méthodes de chauffage par MO

Chauffage direct

Le chauffage direct d'un matériau se fait lorsque si celui-ci est absorbant dès la température ambiante. L'échantillon à chauffer est placé dans l'applicateur et est soumis aux interactions avec les MO. Au cours de ce chauffage, il est possible que, par dissipations thermiques, l'échantillon ait une peau plus froide que son cœur. Le gradient de température est alors inverse à celui d'un matériau chauffé par radiations infra-rouges.

Chauffage indirect

Lorsque le matériau n'est pas disposé à absorber les MO, il est possible de placer à proximité de celui-ci un susceptible. Le susceptible est un matériau qui absorbe fortement les

MO dès la température ambiante (SiC, ZrO₂ [184]). Le suscepteur absorbe les MO et chauffe la pièce par rayonnement. Le chauffage par MO est donc indirect.

Une autre approche est celle du dopage du matériau par une poudre qui joue le rôle de suscepteur. En exploitant la sélectivité du chauffage par MO, la poudre absorbante mettra en chauffe l'échantillon. Toutefois cette méthode pollue l'échantillon à chauffer [185,186]

Chauffage hybride

Le dernier cas est le chauffage hybride. Lors d'un chauffage hybride, un suscepteur est utilisé. Le chauffage hybride se produit dans deux cas :

- Si la pièce en chauffe, du fait de l'évolution de ses propriétés diélectriques, se met à absorber les MO. Le chauffage sera alors partagé entre le chauffage direct de la pièce, et radiatif de par le suscepteur. Il est peu évident de discriminer l'implication de chaque mode de chauffage ;
- Si la pièce est absorbante, mais est néanmoins placée à proximité d'un suscepteur afin de mieux maîtriser son chauffage.

Dans le cadre de ces travaux, seul le chauffage hybride sera mis en œuvre.

1.4.5. Frittage de céramiques par chauffage micro-ondes

Bien que fournie, la littérature associée au frittage par MO est peu spécifique. Les auteurs ne précisent que rarement le type de dispositif ainsi que les configurations utilisées pour réaliser les traitements thermiques par MO des échantillons. Ainsi la revue bibliographique suivante se restreint volontairement aux articles spécifiant des montages comparables à celui utilisé lors de ces travaux, à savoir les dispositifs monomodes cadencés à 2,45 GHz.

1.4.5.i. Effets micro-ondes

De nombreux auteurs observent lors du frittage par MO d'un matériau une diminution de la température de frittage par rapport au frittage du même matériau par voie conventionnelle comme l'illustre la Figure I-37. Cette diminution peut atteindre 250 °C, et est attribuée par les premiers auteurs la rapportant à l'effet MO sans description précise [187].

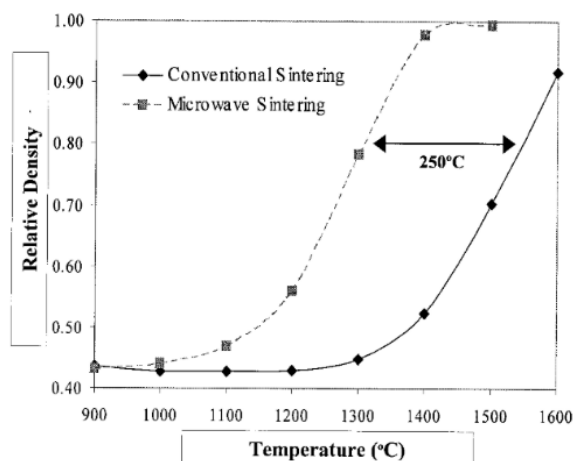


Figure I-37 : Diminution de la température de frittage d'une alumine, attribuée à l'effet MO. D'après [188]

De la même façon de nombreux auteurs rapportent une diminution de l'énergie d'activation des mécanismes de frittage par MO [188–190]. Au-delà des aspects énergétiques, la cinétique de frittage peut également être augmentée lors du chauffage par MO [191,192]. Ces effets ne sont pas propres aux céramiques puisqu'on les retrouve également dans d'autres systèmes, notamment pour les matériaux organiques [193,194].

Le frittage rapide de céramiques par des voies conventionnelles permet d'obtenir des pièces denses, avec quelques minutes seulement de temps de palier [195,196]. Cela permet de discriminer l'aspect thermique de l'effet MO. Concernant les écarts de températures de frittage, ceux-ci sont attribuées à la méthode de mesure adoptée lors des expérimentations [197]. En effet, souvent les températures sont lues par pyrométrie infrarouge pour les procédés MO et par thermocouple sans contact pour les fours conventionnels. Or, ces deux méthodes ne produisent pas les mêmes résultats sans une calibration précise du pyromètre. La température lue par les pyromètres peut également être influencée par le rayonnement des éventuels suscepteurs ou éléments chauffants à proximité de l'échantillon. Ainsi, Wang *et al.* [198] montraient dans un four hybride conventionnel / MO un écart de température notable, alors que récemment Zymelka *et al.* [6] et Croquesel *et al.* [189] ont montré que la différence de température entre les deux procédés est finalement faible, de l'ordre de la dizaine de degrés. Compte tenu des incertitudes liées aux mesures, ces écarts semblent négligeables. Enfin, les trajectoires de frittage sont très proches si on compare les frittages par MO et conventionnel, comme le montre la Figure I-38.

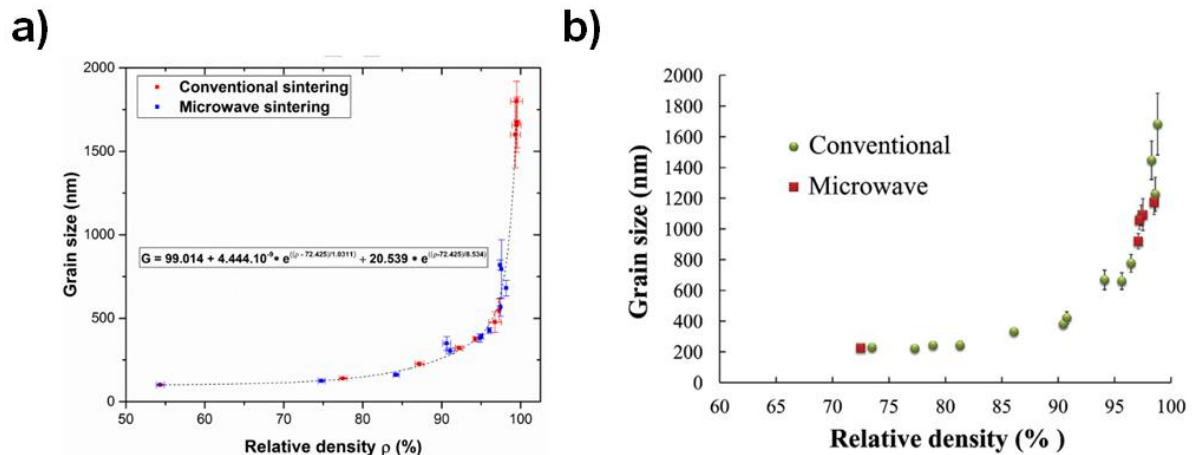


Figure I-38 : Trajectoires de frittage par MO et conventionnel. (a) d'après [197] et (b) d'après [189]

L'effet MO se décompose donc en deux contributions, l'une thermique qui provient du chauffage rapide et l'autre non thermique qui est encore mal expliquée. Si un consensus existe sur ce phénomène non thermique, aucun compromis n'est proposé pour expliquer son origine. Certains auteurs suggèrent que la présence de MO génère une force motrice qui participe à la mobilité des espèces chargées, notamment pour leur diffusion dans le matériau [198], et qui participe à privilégier la densification ainsi que le déplacement et la fermeture des pores [199,200].

I.4.5.ii. Alumine frittée par chauffage micro-ondes

Les études récentes sur l'alumine frittée par MO à 2,45 GHz dans une cavité monomode se concentrent essentiellement sur des considérations thermodynamiques, cinétiques, sur le dopage ainsi que sur l'effet du suscepteur [184,189,201,202].

Peu d'études abordent les propriétés mécaniques de l'alumine frittée par MO. Zhao *et al.* [203] montrent que le frittage MO hybride d'une alumine permet d'obtenir des propriétés mécaniques équivalentes à la même alumine frittée conventionnellement. Toutefois, les propriétés obtenues par les auteurs, notamment la dureté (15 GPa) et la ténacité ($2,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) sont en deçà des propriétés généralement obtenues pour de l'alumine (§1.2.1). Il reste cependant possible de fritter par MO de l'alumine dans une cavité monomode à 2,45 GHz [184,189,201].

I.4.5.iii. Zircone frittée par chauffage micro-ondes

La zircone a également bénéficié d'une grande attention lors du développement des procédés de frittage par MO de céramiques [5,203–205]. Désormais, le frittage par MO de zircone est motivé par le développement de produits dentaires ou biomédicaux [206]. Les massifs frittés sont denses et présentent des propriétés mécaniques voisines des propriétés

de massifs frittés conventionnellement [206,207]. Ainsi les duretés atteignent 15 GPa tandis que les ténacités sont de l'ordre de 5 à 6 MPa·m^{1/2}.

1.4.5.iv. Frittage de composites alumine/zircon

Les composites alumine-zircon connaissent le même essor que la zircon concernant leur frittage par MO pour des applications dentaires [206]. Les propriétés mécaniques obtenues sont comparables à celles obtenues après frittage conventionnel. Ainsi, le ZTA fritté et caractérisé par Benavente *et al.* est dense et sa microstructure submicronique lui confère une dureté de l'ordre de 20 GPa pour un module d'élasticité proche de celui de l'alumine (370 GPa) et une ténacité de 5 MPa·m^{1/2} [208]. À l'opposé, les ATZ produits par Gil-Flores *et al.* [209] présentent également des propriétés mécaniques intéressantes puisque la microstructure est submicronique et la dureté atteint 18 GPa pour un module d'élasticité supérieur à 260 GPa et une ténacité proche de 6 MPa·m^{1/2}.

1.4.5.v. Résumé des propriétés mécaniques obtenues par frittage par MO

Le Tableau I-9 présente quelques propriétés atteignables pour des pièces en alumine, en zircon et des composites alumine-zircon frittés par MO. La littérature est volontairement restreinte à la fréquence de frittage de 2,45 GHz dans une cavité monomode.

Tableau I-9 : Propriétés mécaniques après frittage par MO
 DR : Densité Relative, G : Taille des grains. ¹ VIF

Auteur	Grade	Suscepteur	Mise en forme	Traitement thermique	DR (%)	G (µm)	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)	Ténacité (MPa·m ^{1/2})	Réf.
Zhao et al.	α-alumine	Oui	CIP	20 min @ 1600°C	100	-	14,5 ± 0,2	-	2,2 ± 0,5 ¹	[203]
Croquesel et al.		Oui	PU+CIP	5 min @ 1550°C	99,5	-	-	-	-	[201]
Heuguet et al.		SiC ZrO ₂	PU+CIP	1500°C	98 100	3,0-3,7 1,0-,13	-	-	-	[184]
Benavente et al.	ZTA	Oui	CIP	10 min @ 1400°C	98	< 0,6	≈ 20	≈ 370	≈ 5 ¹	[208]
Presenda et al.		N/C	N/C	10 min @ 1400°C	99,2 ± 0,5	-	19,8 ± 0,5	-	5,3 ± 0,4 ¹	[206]
Presenda et al.	ATZ	N/C	N/C	10 min @ 1400°C	98,5 ± 0,5	-	13,2 ± 0,6	-	6,2 ± 0,6 ¹	[206]
Gil-Flores et al.		Oui	PU	10 min @ 1300°C	99,8	< 0,4	18,4	268	5,7 ¹	[209]

Auteur	Grade	Suscepteur	Mise en forme	Traitement thermique	DR (%)	G (μm)	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)	Ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Réf.
Monaco et al.	Y-TZP	Oui	Pré-fritté	4-6 min @ 1200°C	>99		-	-	-	[210]
Presenda et al.		Oui	Pré-fritté Coulage	10 min @ 1300°C	98 99	< 0,2 < 0,2	13 15	-	4-7 6,5	[207]
Presenda et al.		N/C	N/C	10 min @ 1300°C	99,3 $\pm$ 0,5		14,7 $\pm$ 0,6		5,8 $\pm$ 0,4 ¹	[206]
Borell et al.		Oui	PU	10 min @ 1400°C	99,9	< 0,3	-	-	-	[211]
Borell et al.		Oui	PU	15 min @ 1400°C	99,9	< 0,25	16	-	4	[212]
Zhao et al.		Oui	CIP	20 min @ 1450°C	100	-	12,4 $\pm$ 0,3	-	3,2 $\pm$ 0,3 ¹	[203]

I.5. Conclusions

La première partie de ce chapitre a permis d'appréhender les caractéristiques et les propriétés usuelles des matériaux qui seront utilisés au cours de cette étude. L'alumine, la zirconie et les composites alumine-zirconie sont des céramiques techniques dont les propriétés notamment réfractaires, mécaniques et biocompatibles en font des matériaux de choix pour un large panel d'applications balayant aussi bien les utilisations thermo-structurales que biomédicales.

La seconde partie met en évidence la capacité des procédés additifs, notamment par SLA, à élaborer des céramiques de formes complexes en des temps limités. Cette technique repose sur la photopolymérisation couche par couche d'une résine contenant la céramique à mettre en forme. Cette versatilité dans les géométries pouvant être obtenues ouvrent de nombreuses perspectives pour la production de pièces à haute valeur ajoutée uniques ou en petites séries. Les procédés SLA de céramiques arrivant à maturation, les alumines, zircones et composites produits présentent des propriétés voisines à celles obtenues par des méthodes de mise en forme conventionnelles.

Enfin, la troisième partie présente une approche rapide pour le frittage de céramiques. Le frittage par MO repose sur les interactions MO / matière et permet le chauffage de pièces en céramique. Ce chauffage permet de densifier des alumines, des zircones et des composites alumine-zirconie. Les pièces sont densifiées plus rapidement que par chauffage conventionnel tout en préservant leurs propriétés mécaniques.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présente les différentes méthodes utilisées pour élaborer et pour caractériser les matériaux céramiques étudiés dans ce travail de thèse. La voie habituelle de mise en forme des poudres suivie par le frittage est succinctement rappelée sur la Figure II-1. Les caractérisations interviennent aussi bien sur la poudre de départ que sur les massifs mis en forme.

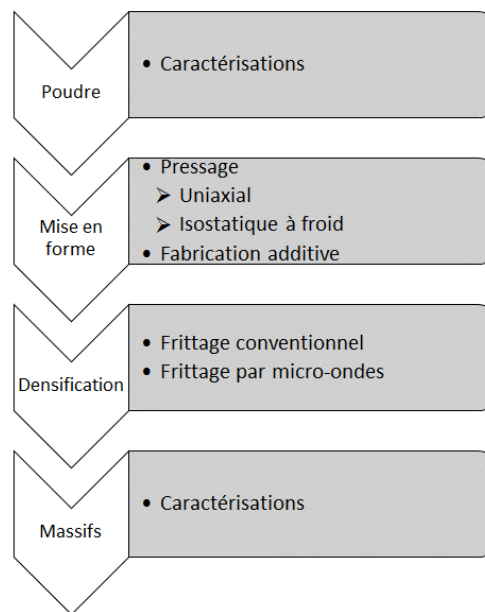


Figure II-1 : Protocole d'élaboration et de caractérisation des matériaux céramiques

La première partie présentera de manière exhaustive les caractérisations mises en œuvre tandis que la seconde partie se focalisera sur les techniques de mise en forme et de densification.

II.2. Techniques de caractérisation

Dans cette première partie, les techniques de caractérisations utilisées pour effectuer les travaux seront présentées. Les paramètres expérimentaux nécessaires à la réalisation des analyses seront également détaillés.

II.2.1. Observation par microscopie optique

Les observations par microscopie optique sont faites avec un microscope direct Zeiss Axioskop 2 Mat et les micrographies optiques sont obtenues avec le logiciel Zen Lite Software en exploitant une caméra Axiocam 105 Color.

II.2.2. Observation par microscopie électronique en balayage

Lorsque le pouvoir de résolution du microscope optique ne permet pas de résoudre les objets à observer, le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé. Le MEB permet d'obtenir des images agrandies de haute résolution des échantillons observés. L'objet à observer est bombardé par un faisceau d'électrons, les électrons secondaires et rétrodiffusés émis suite aux interactions électrons / matières sont captés et analysés. Les techniques d'observation par MEB peuvent être couplées à des techniques d'analyse élémentaire, notamment par spectroscopie dispersive en énergie (EDS¹¹).

II.2.2.i. MEB utilisés

Différents MEB sont utilisés selon les besoins des analyses et les disponibilités des équipements.

MEB Hitachi

Trois MEB Hitachi sont utilisés au cours de l'étude :

- S-3500N, fonctionnement en vide poussé et partiel, couplé avec une analyse élémentaire par EDS. Deux détecteurs à électrons rétrodiffusés et secondaires, équipent ce MEB ;
- SU5000, fonctionnement en vide poussé et partiel, couplé avec une analyse élémentaire par EDS. Ce MEB bénéficie d'un canon à émission de champ (FEG – Field Emission Gun) permettant d'augmenter la résolution des micrographies. Deux détecteurs à électrons rétrodiffusés et secondaires, équipent ce MEB ;
- S8020, fonctionnement en vide poussé et partiel. Ce MEB bénéficie d'un canon à émission de champ (FEG) permettant d'augmenter la résolution des micrographies. Deux détecteurs à électrons rétrodiffusés et secondaires équipent ce MEB.

MEB JEOL

Un MEB de table JEOL JCM-6000 fonctionnant en vide poussé ou partiel équipé de deux détecteurs d'électrons rétrodiffusés et secondaires, a également été utilisé pour des observations à faibles grossissements.

II.2.2.ii. Conditions d'observation

Les différentes conditions d'observation sont adaptées en fonction des échantillons observés mais également en fonction des mesures à réaliser.

¹¹ EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

Vide

Le vide maintenu dans la chambre d'observation des MEB peut être modifié, il est ajusté en fonction de la nature de l'échantillon :

- Vide partiel, pour des échantillons non conducteurs et non métallisés ;
- Vide poussé, pour des échantillons conducteurs ou métallisés.

Détecteur

Les deux détecteurs utilisés sont :

- Le détecteur d'électrons secondaires, préférentiellement pour obtenir des contrastes topographiques ;
- Le détecteur d'électrons rétrodiffusés, préférentiellement pour obtenir des contrastes chimiques.

La tension d'accélération des électrons est adaptée en fonction du vide, la distance de travail est modifiée selon la taille des échantillons, enfin le choix du détecteur se fait afin d'avoir le meilleur contraste possible sur les micrographies, mais également en fonction de l'utilisation des micrographies.

II.2.2.iii. Préparation des échantillons

Selon la nature des échantillons, la préparation diffère. Les protocoles suivis sont détaillés par la suite.

Poudre

Afin d'observer des poudres, une faible quantité est prélevée à la spatule. La poudre est déposée sur un scotch carbone collé sur le porte-échantillon. Le dépôt est légèrement étalé à la spatule, puis soufflé avec de l'air comprimé afin de retirer les grains non collés au scotch carbone. Cette précaution permet d'éviter la propagation des grains dans la chambre d'analyse lors de la mise sous vide ou lors de l'émission des électrons. Enfin, l'échantillon est métallisé (voir §II.2.2.iv).

Massif

Les échantillons massifs sont découpés et enrobés avant d'être polis. Selon l'usage qu'il en est fait, l'enrobage diffère.

➤ Découpe

Selon les dimensions de l'échantillon et la surface à analyser, l'échantillon est découpé à l'aide d'une micro tronçonneuse Secotom-15, Struers, avec une meule diamantée à liant métallique ESCIL. La vitesse du disque est fixée à $3000 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$ et l'avance à $0.005 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

➤ Enrobage

Les échantillons servant à la mesure de la taille des grains sont enrobés dans une résine soluble tandis que les échantillons destinés à être indentés sont enrobés dans une autre résine :

- Pour les échantillons devant être attaqués, l'enrobage est réalisé à froid dans une bague de 30 mm de diamètre avec une résine KM-Back, Presi. Cette résine d'enrobage est soluble dans l'acétone. Les échantillons enrobés peuvent ainsi être retirés sans action mécanique ;
- Pour les échantillons indentés, l'enrobage se fait à chaud dans une enrobeuse de diamètre 30 mm Struers CitoPress-10 avec une résine ESCIL GEP.D rouge. Les paramètres de fonctionnement sont les suivants : durée de chauffage, 3 minutes ; température de chauffage, 180 °C ; pression appliquée, 250 bars ; durée de refroidissement, 2 minutes.

➤ Polissage

Les échantillons enrobés sont montés par 3 ou 6 dans un porte échantillon puis polis. Le polissage semi-automatique est géré par un bras TegraForce-3, Struers, monté sur une polisseuse TegraPol-21, Struers. L'ensemble du protocole de pré-polissage et de polissage ainsi que les consommables utilisés sont détaillés dans le Tableau II-1. Le porte-échantillon est excentré au maximum jusqu'à ce que le bord des échantillons à polir sortent d'environ quelques millimètres du plateau de polissage.

Tableau II-1 : Protocole de pré-polissage et de polissage de l'alumine, de la zircone et des composites alumine/zircone

	Étape 1	Étape 2	Étape 3	Étape 4	Étape 5
Support	TISSEDIAM	I-MAX R	PAD-MAG TOP	PAD-MAG RAM	PAD-MAG NV
Abrasif	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	Oxyde de cérium
Type d'abrasif	Fixe sur support	Fixe sur support	Suspension	Suspension	Suspension
Granulométrie du produit abrasif	40 µm	18 µm	9 µm	3 µm	CeO ₂ : 2,5µm
Débit abrasif	-	-	0,4 ml / 30 sec	0,4 ml / 30 sec	Goutte à goutte
Lubrifiant	Eau	Eau	Reflex LUB	Reflex LUB	Suspension d'oxyde de cérium
Débit lubrifiant	Continu	Continu	0,1 ml / 10 sec	0,1 ml / 10 sec	Ajout avant étape
Force (pour 6 échantillons)	Centrale 30 N	Centrale 30 N	Centrale 25 N	Centrale 20 N	Centrale 15 N
Vitesse plateau	300 tr/min Horaire	300 tr/min Horaire	150 tr/min Horaire	150 tr/min Horaire	150 tr/min Horaire
Vitesse tête	150 tr/min Sens plateau	150 tr/min Sens plateau	135 tr/min Sens plateau	135 tr/min Sens plateau	100 tr/min Sens inverse au plateau
Durée	Mise à niveau	180 sec	240 sec	180 sec	60 sec
Additionnel	-	-	-	-	Rinçage à l'eau pendant 30 sec

➤ Révélation des microstructures

Les microstructures des échantillons à observer sont révélées par attaque thermique. Un four électrique est chauffé à la température d'attaque selon l'Équation II-1. Une fois la température atteinte, l'échantillon est introduit dans le four sur une mousse réfractaire. L'échantillon reste alors 10 minutes dans le four à la température d'attaque.

$$T_{\text{attaque}} = T_{\text{frittage}} - 150^{\circ}\text{C}$$

Équation II-1

L'échantillon est finalement retiré du four et refroidi à l'air libre.

II.2.2.iv. Métallisation

La métallisation des échantillons est effectuée par pulvérisation cathodique d'argent sous argon à 6mbars (dispositif Sputter Coater S150B, Edwards). La distance cible-échantillon est de l'ordre de 3 cm, l'intensité du courant est maintenue à 40 mA pendant 30 secondes.

II.2.3. Observation des microstructures

Les microstructures sont observées au MEB sur des massifs dont la microstructure a été révélée (tel que décrit au §II.2.2.iii) selon les paramètres détaillés au §II.2.2. Les MEB-FEG sont privilégiés pour cet exercice, en effet leur meilleure résolution permet d'observer des microstructures fines qui ne seraient pas visibles autrement.

La mesure de la taille des grains se fait selon la méthode issue des intersections décrite par Mendelson [213]. En pratique, des lignes aléatoirement réparties sur les micrographies représentant les microstructures sont analysées. Pour chaque intersection entre la ligne et un joint de grain, un facteur n est incrémenté de 1, les extrémités de la ligne comptent pour 0,5 si elles n'interceptent pas de joint de grain et pour 1 dans le cas contraire. La taille des grains est alors déterminée par l'Équation II-2.

$$G = 1,56 \cdot \frac{l}{n - 1} \quad \text{Équation II-2}$$

Où l correspond à la longueur de la ligne et 1,56 correspond à un facteur de correction tenant compte de la morphologie tétrakaidécaédrique des grains. Un exemple de mesure de la taille de grain est illustré sur la Figure II-2.

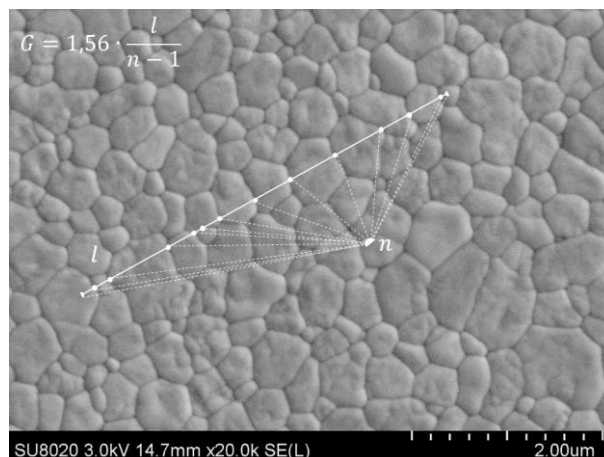


Figure II-2 : Exemple de mesure de la taille des grains par la mesure des intersections

Au moins 1000 grains répartis sur plusieurs micrographies sont comptabilisés pour chaque échantillon afin d'avoir une statistique représentative.

II.2.4. Taille des particules

La mesure de la taille des particules est effectuée par granulométrie laser en voie aqueuse. La mesure repose sur la diffraction de la lumière, émise par un laser, par les particules en suspension. Selon la taille des particules, l'intensité et l'angle de de la lumière diffractée varient. La théorie de Mie donne un diamètre équivalent de particule dans les conditions indiquées, notamment en termes d'indice de réfraction.

II.2.4.i. Préparation des échantillons

Les poudres étant par la suite utilisées en voie aqueuse, notamment pour la mise en forme par stéréolithographie mais également pour leur dispersion, la voie liquide est privilégiée pour la mesure de la répartition granulométrique.

Une solution d'eau distillée au laboratoire est basifiée ou acidifiée en fonction de la poudre à analyser. L'eau distillée dont le pH est ajusté sert de milieu de dispersion des poudres mais également de milieu de mesure pour le granulomètre. Selon la poudre à analyser, le dispersant est également adapté. Les poudres sont alors dispersées avec un faible taux de charge dans le milieu de dispersion. La barbotine ainsi constituée permet d'alimenter la cuve du granulomètre jusqu'à atteindre la quantité requise de matière pour lancer l'analyse.

Pour l'alumine

La solution d'eau distillée est basifiée à $\text{pH} > 10$ à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque (solution à 35%, Fisher Chemicals) afin de stabiliser la suspension et éviter la floculation [214,215]. Les poudres d'alumine sont dispersées par agitation magnétique avec un taux de charge de 10 en masse dans l'eau basifiée et avec l'ajout d'un dispersant, un polyméthacrylate d'ammonium (Darvan-C, Vanderbilt Minerals).

Pour la zircone

La solution d'eau distillée est acidifiée à $\text{pH} < 4$ à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (solution à 37%, Labkem) afin de stabiliser la suspension et éviter la floculation [216,217]. Les poudres de zircone sont dispersées par agitation magnétique avec un taux de charge de 10 en masse dans l'eau acidifiée et avec l'ajout d'un dispersant, un polyélectrolyte anionique (Dolapix CE 64, Zschimmer & Schwarz).

II.2.4.ii. Conditions d'analyse

Le granulomètre utilisé est un Mastersizer 3000, Malvern. Deux agitations, par ultrasons et mécanique, sont imposées jusqu'au début des mesures lors desquelles seule l'agitation mécanique est maintenue. Au moins dix mesures ponctuelles sont effectuées pour obtenir une moyenne de la répartition granulométrique.

Les indices de réfraction des particules sont de 1,780 et 2,130 pour l'alumine et la zircon, respectivement. L'indice de réfraction du milieu d'analyse est de 1,330. Enfin, lors de l'analyse par le système, les particules ne sont pas considérées comme parfaitement sphériques mais anguleuses. Les répartitions granulométriques sont présentées en volume et en nombre.

II.2.5. Surface spécifique

La surface spécifique rend compte de la quantité de surface accessible depuis l'extérieur par unité de masse. La surface spécifique et la réactivité de la poudre sont intimement liées, notamment car l'adsorption chimique se réalise sur la surface disponible de la poudre. La mesure de la surface spécifique repose sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller qui permet de calculer la surface disponible lors de l'adsorption d'un gaz par une quantité connue de poudre.

II.2.5.i. Préparation des échantillons

Les poudres à analyser sont séchées pendant 48 h dans une étuve à 120 °C. Les poudres sont ensuite introduites dans les cellules d'analyse et un dégazage a lieu à 250 °C pendant une nuit sous une pression de 0,1 bar.

II.2.5.ii. Conditions d'analyse

La mesure de la surface spécifique se fait avec un analyseur de surface spécifique TriStar II, Micromeritics. L'adsorption d'azote par les poudres se fait alors que la cellule d'analyse est plongée dans un bain d'azote liquide afin de porter la température de l'échantillon à celle de la température de liquéfaction de l'azote.

II.2.5.iii. Estimation de la taille des particules

À partir de la surface spécifique, il est possible d'estimer la taille des particules associées. Pour ce faire, il faut considérer les particules comme parfaitement sphériques. Le diamètre apparent des particules d_{apparent} est alors calculé selon l'Équation II-3.

$$d_{\text{apparent}} = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad \text{Équation II-3}$$

où ρ est la masse volumique de l'espèce considérée et S la surface spécifique mesurée. Cette technique bien que facile à mettre en œuvre trouve ses limites dans la morphologie des particules limitées aux sphères. Toutefois, il est ainsi possible d'estimer facilement l'ordre de grandeur de la taille des particules.

II.2.6. Retrait lors du frittage

L'analyse dilatométrique permet de suivre la dilatation linéaire d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à un changement de température afin de déterminer le coefficient de dilatation du matériau. Dans le cas d'un compact de poudre, on peut utiliser cette méthode pour mesurer plutôt un retrait en fonction de la température et suivre ainsi le phénomène du frittage en fonction de la température. En pratique, pour un matériau céramique, il s'agit d'évaluer le retrait de la pièce lors du frittage. L'analyse dilatométrique permet alors d'évaluer l'aptitude de la poudre au frittage mais également d'optimiser le cycle de frittage, en termes de rampe en température, température de frittage et durée de palier de frittage.

II.2.6.i. Préparation des échantillons

Les poudres sont mises en forme par pressage isostatique à froid sous 3000 bars de pression pendant 10 minutes, puis les compacts crus sont polis au papier SiC p800, jusqu'à obtenir la forme d'un barreau de dimensions $10 \times 4 \times 4$ mm dont les faces sont parallèles.

II.2.6.ii. Conditions d'analyse

L'analyse est effectuée sur un dilatomètre horizontal Netzch Dil 402C dont le four peut atteindre 1550°C . Sauf mention contraire, le cycle d'analyse est constitué d'une rampe de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ afin d'atteindre 1550°C puis une descente à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à température ambiante sans isotherme. La mesure de température se fait à l'aide d'un thermocouple placé à proximité de l'échantillon. La rampe lente de montée en température et la proximité du thermocouple avec l'échantillon permettent de considérer la température mesurée comme étant la température de l'échantillon.

Étant donné que le palpeur en contact avec l'échantillon et l'enceinte de mesure sont constitués d'alumine, ces pièces subissent une dilatation thermique lors de la mesure. Afin de s'affranchir de ces phénomènes, la courbe de dilatation obtenue est corrigée par soustraction d'une courbe de référence (Figure II-3). La courbe de référence est obtenue en réalisant une mesure sur un échantillon standard, en général, une alumine dense.

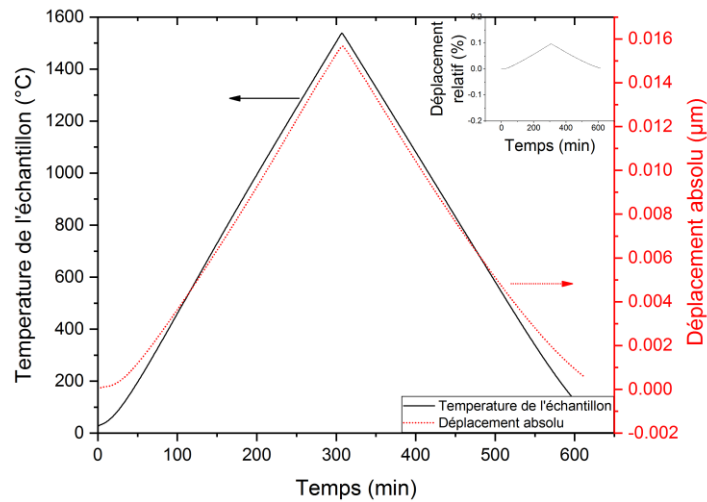


Figure II-3 : Courbe de dilatation de référence, Al_2O_3 dense, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $1550\text{ }^\circ\text{C}$.
En insert, le déplacement relatif.

Le déplacement relatif de l'échantillon suit une évolution linéaire qui correspond à l'évolution de la température. La variation absolue mesurée pour l'échantillon de référence est inférieure à $0,02\text{ }\mu\text{m}$. Cette évolution ne représente que 0,1% de variation relative à la longueur initiale de la référence. Le retrait relatif linéaire est calculé selon l'Équation II-4.

$$\text{Retrait relatif} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{Équation II-4}$$

Où L correspond à la longueur à l'instant t de l'échantillon et L_0 à sa longueur en cru. Les retraits observés par dilatométrie sont vérifiés par des mesures réalisées au pied à coulisse.

II.2.7. Pertes au feu

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon au cours du temps alors que celui-ci est soumis à une augmentation de température. L'analyse thermodifférentielle (ATD) quant à elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre un échantillon et une référence inerte lorsque ceux-ci sont soumis à des évolutions de température. Ces analyses peuvent être couplées et donc avoir lieu simultanément.

II.2.7.i. Préparation des échantillons

Les échantillons à analyser sont séchés 24 heures à $80\text{ }^\circ\text{C}$.

II.2.7.ii. Conditions d'analyse

Les analyses sont faites sur un appareil d'ATD/ATG LabSys Evo, Setaram. L'échantillon à analyser est introduit dans un creuset en alumine. Un creuset en alumine vide sert de référence. L'enceinte d'analyse chauffe les creusets de la température ambiante jusqu'à 800 °C, avec une rampe de montée en température de 5 °C·min⁻¹. Une seconde montée en température dans des conditions identiques a lieu après le retour à l'ambiante. Cette deuxième montée sert de référence et le signal obtenu est soustrait au signal obtenu lors de la première montée en température.

II.2.8. Analyse des phases par diffraction des rayons X

L'analyse élémentaire des échantillons, notamment par EDS, et la connaissance de la composition chimique de l'échantillon ne permettent pas de connaître les phases cristallines en présence. Celle-ci est réalisée par diffraction des rayons X. Cette analyse non destructive permet d'identifier les phases cristallines et également les éventuelles pollutions présentes.

II.2.8.i. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons diffère selon l'état de l'échantillon, s'il est massif ou bien sous forme de poudre.

Massifs

Les massifs sont montés sur un porte-échantillon massif. La hauteur du porte-échantillon est réglée selon la taille du massif.

Poudres

Les poudres sont chargées sur un porte-échantillon à chargement par l'arrière. Ce type de porte-échantillon évite la compaction de la poudre et limite l'apparition d'artefacts liés à une orientation préférentielle des grains.

Le porte-échantillon est monté sur un support qui effectue des révolutions afin d'améliorer la statistique de comptage et, là encore, de limiter l'impact d'une éventuelle orientation préférentielle des grains.

II.2.8.ii. Conditions d'analyse

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X X'Pert Pro, Panalytical. Le montage est en configuration Bragg-Brentano. Le détecteur utilisé est un PIXcel 1D, les mesures sont effectuées avec la raie K_{α1} du cuivre issue d'un tube Coolidge au cuivre. La plage angulaire de la mesure est comprise entre 20 et 80 °, avec un temps d'exposition de 100 s et un pas de 0,02 °.

Après analyse, les diffractogrammes sont interprétés à l'aide du logiciel, X'Pert HighScore, Malvern-Panalytical, et la base de données PDF-2, ICDD.

II.2.9. Mesures des densités

La technique de mesure de la densité change selon l'état de l'échantillon.

II.2.9.i. Masse volumique des liquides

La masse volumique des liquides est obtenue en utilisant une micropipette ainsi qu'une balance de précision. Différents volumes de liquide à évaluer sont prélevés à la micropipette et pesés à la balance de précision. La masse en fonction du volume des prélèvements est représentée sur un graphique. Une régression linéaire permet de déterminer la masse volumique du liquide. Cette détermination s'avère utile afin de prélever un liquide précisément en raisonnant en masse.

II.2.9.ii. Mesure de la masse volumique des poudres

La masse volumique des poudres est déterminée par affinement des résultats de diffraction des rayons X des poudres en utilisant la méthode de Rietveld. La simulation du diffractogramme expérimental permet d'évaluer finement les paramètres de maille et ainsi de déterminer la masse volumique.

Pour réaliser l'affinement de Rietveld, les poudres sont analysées par diffraction aux rayons X tel que décrit §II.2.7. À la différence de l'analyse de phase, la plage angulaire de la mesure est de 10 à 120 °, avec temps d'exposition de 200 s et un pas de 0,013 °.

Affinement de Rietveld

La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme des phases étudiées jusqu'à ce qu'il corresponde de la façon la plus fidèle possible au diffractogramme expérimental de ces phases. Pour ce faire, on affine les paramètres issus d'un fichier de diffraction calculé. Lors de ces travaux, les affinements par la méthode de Rietveld sont réalisés sur le logiciel Profex [218], en utilisant les fiches de référence CIF¹² suivantes, issues de la base de donnée COD (Crystallography Open Database) :

- 04-404-2852 pour l'alumine- α ;
- 04-055-4207 pour la zircon-t pure ;
- 04-016-2092 pour la zircon-t contenant de l'yttrium (Y-TZP¹³).

Les affinements génèrent des facteurs de qualité notés χ^2 , R_{exp} et R_{wp} qui indiquent la justesse de l'affinement. La densité de maille obtenue est calculée par le logiciel.

¹² CIF : *Crystallographic Information Files*

¹³ Y-TZP : *Ytria-Tetragonal Zirconia Polycrystals*

II.2.9.iii. Mesure de la masse volumique des échantillons massifs

La masse volumique des échantillons massifs est déterminée par pesée hydrostatique dans l'eau, selon le principe d'Archimède.

Préparation des échantillons

Les échantillons sont séchés pendant 24 h à 80 °C.

Conditions d'analyse

Après séchage la masse de l'échantillon est relevée et notée $m_{\text{sèche}}$. L'échantillon est placé dans un dessiccateur sous vide pendant 10 min à 0,03 bar environ. L'échantillon est plongé dans de l'eau distillée, en conservant le vide, pendant 2 h. Le vide est cassé et l'eau imprègne les pores ouverts de l'échantillon. L'échantillon est pesé sur une nacelle immergée dans de l'eau distillée et sa masse est notée $m_{\text{immergée}}$. L'eau restant en surface de l'échantillon est retirée avec un linge humide. La masse de l'échantillon contenant de l'eau distillée dans ses pores est notée m_{humide} .

À l'issue de ces manipulations, il est possible de calculer la masse volumique de l'échantillon selon l'Équation II-5.

$$\rho_{\text{mesurée}} = \frac{m_{\text{sèche}}}{m_{\text{humide}} - m_{\text{immergée}}} \cdot \rho_{\text{eau}} \quad \text{Équation II-5}$$

où $m_{\text{sèche}}$ correspond à la masse sèche de l'échantillon, $m_{\text{immergée}}$ correspond à la masse de l'échantillon immergée dans le fluide d'immersion, ici de l'eau, m_{humide} correspond à la masse de l'échantillon après un séchage de la surface et ρ_{eau} correspond à la masse volumique du fluide d'immersion, ici de l'eau prise dans les conditions normales de température et de pression, soit 1 g.cm⁻³.

La densité relative de l'échantillon est obtenue en faisant le rapport entre la masse volumique mesurée et celle théorique, comme indiqué dans l'Équation II-6.

$$\rho_{\text{relative}} = 100 \cdot \frac{\rho_{\text{mesurée}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad \text{Équation II-6}$$

Où $\rho_{\text{mesurée}}$ est définie par l'Équation II-5 et $\rho_{\text{théorique}}$ est définie dans le §II.2.9.ii.

Il est possible, avec ces mesures, de déterminer la porosité totale au sein de l'échantillon, à l'aide de l'Équation II-7.

$$Porosité_{totale} = 100 \cdot \frac{(masse_{humide} - m_{immergée}) - (\frac{m_{sèche} \cdot \rho_{eau}}{\rho_{théorique}})}{m_{humide} - m_{immergée}} \quad \text{Équation II-7}$$

Il est également possible de déterminer la porosité ouverte, c'est-à-dire les pores qui sont accessibles par l'extérieur, d'après l'Équation II-8.

$$Porosité_{ouverte} = 100 \cdot \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{humide} - m_{immergée}} \quad \text{Équation II-8}$$

Enfin, la porosité fermée se calcule en faisant la différence des porosités totale et fermée tel qu'indiqué sur l'Équation II-9.

$$Porosité_{fermée} = Porosité_{totale} - Porosité_{ouverte} \quad \text{Équation II-9}$$

Dans le cas où $p_{relative}$ dépasse 94%, la porosité ouverte est considérée comme nulle [219]. La masse humide peut alors être considérée comme la masse sèche. Le calcul de la porosité fermée devient alors celui décrit dans Équation II-10.

$$\begin{aligned} Porosité_{fermée\ cor.} &= Porosité_{totale\ cor.} \\ &= 100 \cdot \frac{(masse_{sèche} - m_{immergée}) - (\frac{m_{sèche} \cdot \rho_{eau}}{\rho_{théorique}})}{m_{sèche} - m_{immergée}} \end{aligned} \quad \text{Équation II-10}$$

La densité relative corrigée se calcule alors selon l'Équation II-11.

$$\rho_{relative\ corrigée} = 100 - Porosité_{fermée} \quad \text{Équation II-11}$$

II.2.10. Propriétés diélectriques à température ambiante

Le comportement des matériaux en termes d'interaction micro-ondes / matière peut être estimé en déterminant les propriétés diélectriques et en particulier le facteur de pertes (§I.4.2.ii). Celui-ci est mesuré à la température ambiante afin de connaître le comportement du matériau vis-à-vis des micro-ondes.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad \text{Équation I-35}$$

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Équation I-29}$$

II.2.10.i. Préparation des échantillons

Des pastilles de 32 mm de diamètre sont mises en forme par pressage uniaxial sous 24 MPa puis pressées à froid de manière isostatique sous 300 MPa pendant 10 min. Ces pastilles sont frittées de manière conventionnelle afin d'obtenir un échantillon massif dense à plus de 99% dont l'épaisseur dépasse 5 mm. Les faces sont rectifiées, puis une face est polie miroir pour y réaliser la mesure.

II.2.10.ii. Conditions d'analyse

Les mesures sont faites au laboratoire CRISMAT de Caen, sur un appareillage EPSmeter SOL 2450, Sairem. Les mesures sont réalisées à 2,45 GHz à température ambiante. La mesure permet d'obtenir la constante diélectrique ainsi que le facteur de perte.

II.2.11. Viscosité des suspensions

II.2.11.i. Préparation des échantillons

Les suspensions sont préparées peu de temps avant la mesure afin d'éviter tout phénomène de sédimentation durant le repos.

II.2.11.ii. Conditions d'analyse

Les analyses se font avec un rhéomètre – viscosimètre Gemini, Bohlin. La géométrie utilisée est un système cône-plan. La température est maintenue à 25 °C à l'aide d'une plaque à effet Pelletier.

Afin que les suspensions aient toutes le même historique, la suspension est précontrainte par un pré-cisaillement à 25 s⁻¹, puis le cisaillement d'analyse a lieu. La mesure de viscosité dynamique est la moyenne des viscosités dynamiques mesurées lors du plateau à 300 s⁻¹. La programmation de mesure est présentée sur la Figure II-4.

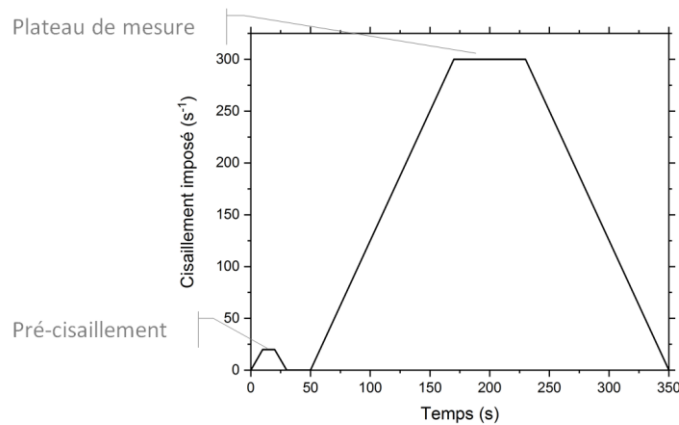


Figure II-4 : Cisaillements imposés lors des mesures de viscosité des suspensions

II.2.12. Dureté et module d'élasticité

L'indentation permet de déterminer la dureté d'un matériau. La dureté se définit comme la résistance du matériau à la pénétration. Ainsi, pour déterminer la dureté par indentation, l'instrument applique une charge à un pénétrateur sur le matériau à tester et l'empreinte résultante est mesurée.

Cette technique est complétée en instrumentant le pénétrateur, c'est-à-dire en suivant l'évolution de son déplacement en fonction de la charge appliquée. Les informations récoltées permettent notamment le calcul du module d'élasticité du matériau.

II.2.12.i. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est décrite dans la partie §II.2.2.iii.

II.2.12.ii. Conditions d'analyse

Les essais d'indentation sont réalisés avec un indenteur instrumenté Zhu 0.2, Zwick Roell. Le pénétrateur est un indenteur Vickers. La charge est appliquée et retirée en 30 secondes. La charge maximale appliquée est de 9,81 N pendant 13 s. Une série d'au moins 16 essais par échantillon est produite.

II.2.12.iii. Mesure de la dureté Vickers

Cette mesure consiste à laisser l'empreinte d'un diamant pyramidal à base carrée dans le matériau à tester, à une charge donnée. Ensuite, à l'aide d'outils d'observation et de mesure, les dimensions de l'indent (empreinte) sont déterminées. La dureté Vickers, HV, s'exprime selon l'Équation II-12.

$$HV = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin(\frac{136^\circ}{2})}{d^2} = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad \text{Équation II-12}$$

où F est la force appliquée en N et d la longueur de la diagonale de l'empreinte en mm. La Figure II-5 illustre la morphologie et la taille typique d'un indent sur un échantillon de zircon.

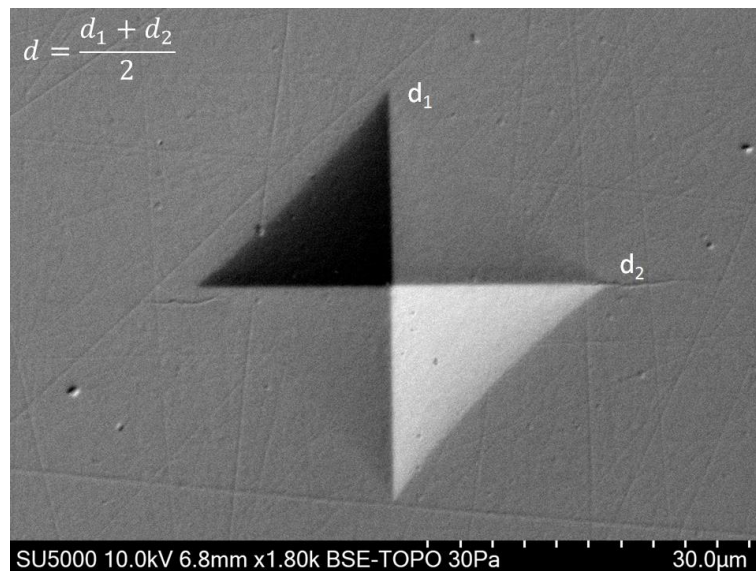


Figure II-5 : Micrographie MEB d'un indent pour mesurer la dureté Vickers

La longueur des diagonales est calculée en faisant la moyenne des longueurs des deux diagonales.

Effet de taille

L'effet de taille d'empreinte ou « Indentation Size Effect » – ISE correspond à l'évolution de la dureté du matériau en fonction de la charge appliquée. Différentes explications de ce phénomène sont données sans consensus.

La Figure II-6 présente l'évolution de la dureté de différents matériaux en fonction de la charge appliquée. Le phénomène d'ISE apparaît pour les faibles charges d'indentation et conduit à surestimer la dureté, jusqu'à atteindre un plateau de dureté dite vraie pour laquelle la charge n'a plus d'influence.

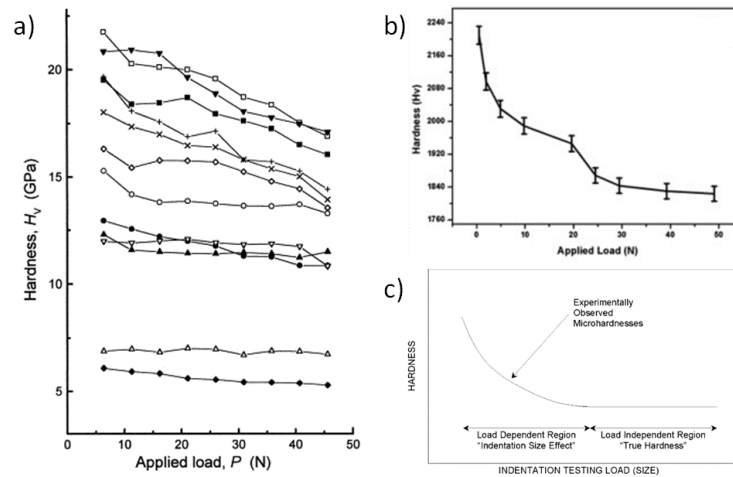


Figure II-6 : Phénomène d'ISE. (a) pour une variété de céramiques [220] ($\blacksquare$) Si_3N_4 , ($\square$) Si_3N_4 , ($\bullet$) Si_3N_4/SiC_w , ($\circ$) Al_2O_3 , ($\blacktriangle$) TZP, (Δ) mullite, (∇) ZTM, ($\blacktriangledown$) SiC , ($\blacklozenge$) verre, ciments $Ti(C,N)$: ($\diamond$)-1; (+)-2; ($\times$)-3 ; (b) pour un ZTA [221] ; pour un monocristal de $NiAl$ [222]

Il convient donc, lors des essais d'indentation, de s'affranchir de ce phénomène en appliquant des charges assez élevées sans pour autant fissurer le matériau.

II.2.12.iv. Mesure du module d'élasticité

La mesure du module d'élasticité se fait par l'approche d'Oliver et Pharr [223]. Il convient, dans un premier temps, de représenter la courbe de profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée, telle que présentée sur la Figure II-7.

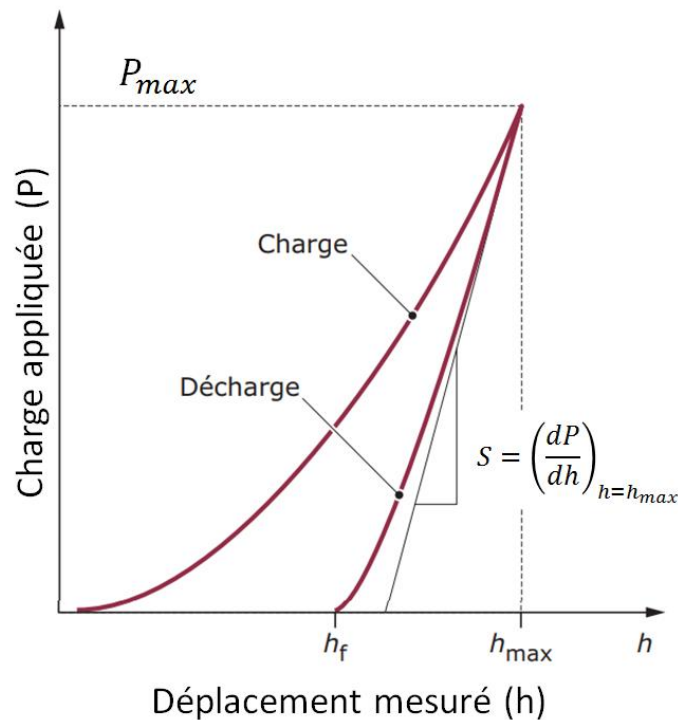


Figure II-7 : Courbe typique charge-déplacement obtenue lors d'un essai d'indentation instrumentée [224]

La raideur S , correspond à la tangente à la pente de décharge au moment où l'indenteur a atteint la charge maximale P_{max} fixée et la profondeur maximale h_{max} de pénétration. Oliver et Pharr [223] généralisent la solution de Sneddon [225] qui relie la raideur et le module réduit tel que décrit dans l'Équation II-13.

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_c} \quad \text{Équation II-13}$$

où, E_r est le module réduit défini dans l'Équation II-14, et A_c l'aire de contact projetée de l'indenteur définie par l'Équation II-15.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad \text{Équation II-14}$$

où, ν et ν_i sont les coefficients de poisson du matériau indenté et de l'indenteur, respectivement, et E et E_i sont les modules d'élasticité du matériau indenté et de l'indenteur, respectivement. Le module d'élasticité de l'indenteur est égal à 1141 GPa tandis que son coefficient de Poisson est égal à 0,07 [226].

$$A_c = k \cdot h^2 \quad \text{Équation II-15}$$

où, k correspond à un coefficient géométrique dépendant de l'indenteur et h la profondeur d'indentation.

Finalement, en représentant la courbe de déchargement par un polynôme, il est possible d'établir l'Équation II-16.

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = m \cdot B \cdot (h_{max} - h_f)^{m-1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_c} \quad \text{Équation II-16}$$

où, m et B sont des paramètres extraits de la courbe expérimentale. Il est alors possible d'estimer le module d'élasticité du matériau testé.

II.2.13. Essais de flexion

II.2.13.i. Préparation des échantillons

Les échantillons analysés sont des barreaux dont les dimensions sont $20 \times 4 \times 3$ mm. Pour obtenir ces dimensions, les pièces brutes sont rectifiées. La face en traction (posée sur les deux appuis) est polie jusqu'à l'obtention d'un poli miroir. Les arêtes sur la longueur de cette face sont chanfreinées afin d'éliminer la pollution et les éventuels défauts liés au polissage pouvant provoquer la rupture de la barrette.

II.2.13.ii. Conditions d'analyse

Les essais de flexion sont réalisés au Belgian Ceramic Research Centre, sur une machine d'essais mécaniques universelle de type Zwick Z100 dotée d'une cellule de force de 10 kN. Les essais sont réalisés en flexion 3 points avec un entraxe de 15 mm. La vitesse de chargement pour ces essais est de $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

II.2.13.iii. Évaluation de la résistance en flexion

La contrainte à la rupture σ_F en flexion 3 points est calculée selon l'Équation II-17.

$$\sigma_F = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot L}{b \cdot h^2} \quad \text{Équation II-17}$$

où F est la force maximale appliquée au moment de la rupture, L la longueur entre les appuis (entraxe), b la largeur de l'éprouvette et h la hauteur de l'éprouvette.

La moyenne des contraintes à la rupture sur plusieurs échantillons renvoie une première information qui est complétée par une analyse selon le formalisme de Weibull [227] pour laquelle l'erreur-type sur le module est déterminée par la méthode du maximum de vraisemblance (« Maximum Likelihood ») avec un intervalle de confiance à 95%. La mise en œuvre de l'analyse est détaillée en Annexe 1.

II.2.14. Mesure de la rugosité arithmétique sans contact

La mesure de rugosité arithmétique sans contact se fait par microscopie confocale. Cette technique d'analyse repose sur la microscopie optique à faible profondeur de champ. L'appareil utilise une source laser monochromatique et une reconstitution des images est effectuée à différentes profondeurs de champ afin d'obtenir une image en trois dimensions de la surface observée. La topographie de l'image ainsi obtenue peut être analysée pour déterminer la rugosité arithmétique de la surface.

II.2.14.i. Préparation des échantillons

Afin d'obtenir un massif dont les faces sont parallèles, l'échantillon est monté sur une lame de verre épaisse. De la pâte collante est placée entre la lame et l'échantillon et une pastilleuse manuelle est utilisée pour positionner l'échantillon, tout en protégeant sa surface.

II.2.14.ii. Conditions d'analyse

Les mesures sont réalisées avec un microscope confocal VK-X250, Keyence. La longueur d'onde de travail est de 408 nm, les acquisitions sont faites avec un objectif $\times 20$. Une fois l'image enregistrée, les données sont analysées à l'aide du logiciel dédié MultFileAnalyser, Keyence. Les images sont traitées sans redressement (tilt) ou modification (comblement). Les plans verticaux et horizontaux sont analysés à l'aide de 31 lignes de mesures séparées de 30 pixels chacune. La longueur totale mesurée est de 400 μm tandis que la longueur de coupure (cut-off) est de 80 μm . Il y a donc 5 zones de mesures qui sont analysées par segment. Trois zones sélectionnées aléatoirement sur la surface de l'échantillon sont analysées. Les résultats présentés correspondent aux extrema de rugosité arithmétique de la surface obtenus sur les trois mesures.

II.3. Techniques d'élaboration des céramiques

Dans cette deuxième partie, les méthodes de mises en forme et de densification utilisées au cours de ces travaux sont décrites. Les techniques non conventionnelles, au cœur de ce sujet de thèse, seront abordées en détail.

II.3.1. Mise en forme par pressage

Différents types de pressage, uniaxial et isostatique à froid, sont utilisés pour réaliser la mise en forme d'échantillons compacts cylindriques. L'avantage de ces techniques réside dans la simplicité de leur mise en œuvre et leur rapidité d'élaboration. Cependant, les pièces ainsi formées présentent des géométries simples : cylindre, pavé, tore... Dans le contexte de ces travaux, le pressage sera essentiellement utilisé pour produire des pièces servant à des essais de faisabilité ou bien pour déterminer des propriétés de référence.

II.3.1.i. Pressage uniaxial

Le pressage uniaxial est effectué dans une matrice à simple effet. La poudre est placée entre deux contre-pistons dans la chambre et le piston transmet la charge appliquée par une presse uniaxiale manuelle.

Préparation de l'échantillon

Au préalable de la mise en place de la poudre, la chambre et les contre-pistons sont lubrifiés au pinceau à l'aide d'acide stéarique en suspension à 10 vol.% dans de l'acétone.

Conditions de pressage

Sauf mention contraire, le pressage est effectué sous 75 MPa pendant 1 minute.

II.3.1.ii. Pressage isostatique à froid

Contrairement au pressage uniaxial, le pressage isostatique permet d'appliquer une pression sur l'ensemble de la poudre et donc d'obtenir un pressage homogène sur l'ensemble du massif.

Préparation de l'échantillon

La poudre à presser est introduite dans un moule en silicone dont les dimensions internes sont proches du compact à réaliser. Le moule en silicone est refermé par un bouchon et placé dans un étui hermétique sous vide.

Conditions de pressage

L'étui est introduit dans une presse isostatique à froid HP Systems utilisant de l'eau comme milieu de pressage. Sauf mention contraire, le pressage est effectué sous 300 MPa pendant 10 minutes.

II.3.2. Mise en forme par fabrication additive

Cette partie détaille le fonctionnement des machines de mise en forme additive de céramiques utilisées dans cette étude. Le déroulement général d'une impression 3D par SLA est détaillé sur la Figure II-8. Dans ce travail de thèse, trois appareils de SLA sont utilisés : le CryoCeram Printer de Cryoberyl Software, équipement disponible au LMCPA et les CeraFab 7500 et 8500 de Lithoz, équipements mis à notre disposition par Bosch GmbH et Cerix. Le but de ce travail n'est pas de comparer les appareils mais d'exploiter au mieux leurs potentiels pour réaliser la mise en forme des matériaux souhaités.

La SLA, technique de mise en forme additive, repose sur la photopolymérisation ou photoréticulation sélective d'une résine photosensible. La photoréticulation est initiée par une source lumineuse et se propage dans la résine. Lors de la réticulation, la résine emprisonne la charge céramique préalablement introduite.

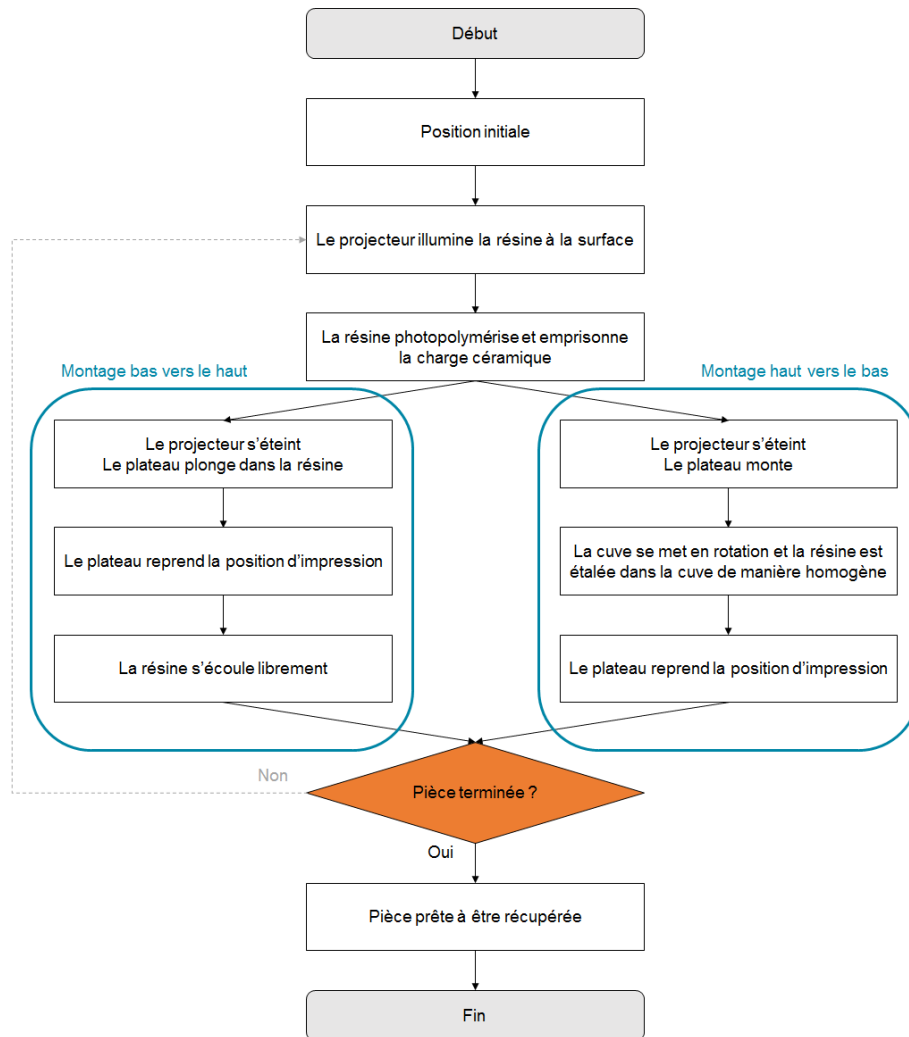


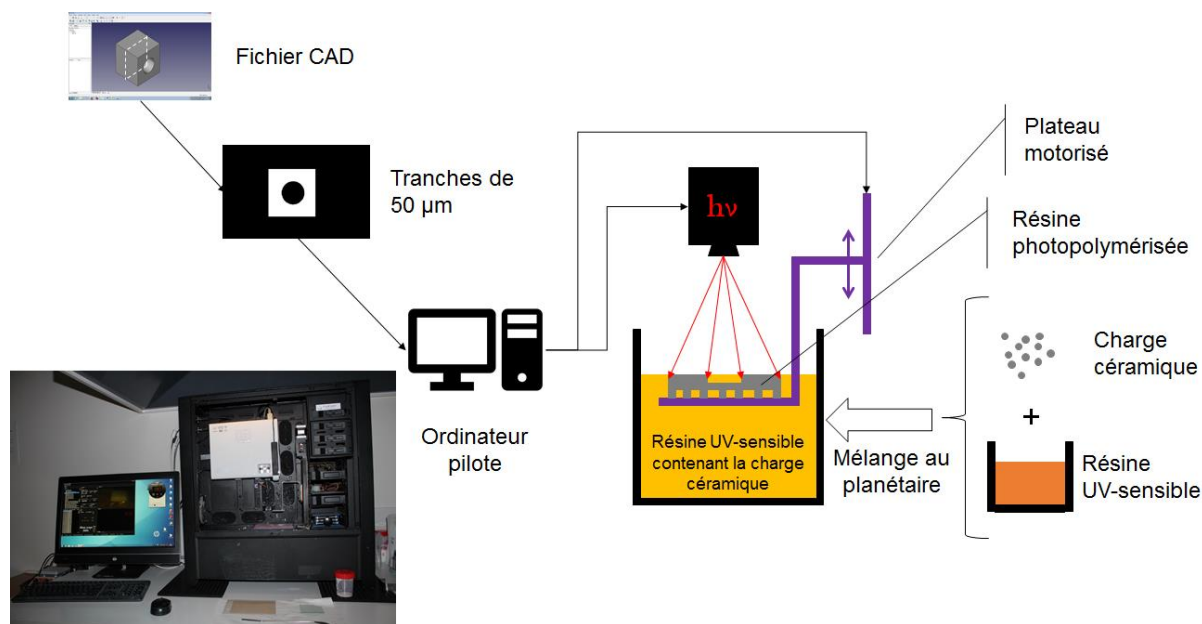
Figure II-8 : Fonctionnement général d'une imprimante par stéréolithographie

Un plateau accueille à sa surface la pièce en cours d'impression. Celui-ci se déplace verticalement permettant ainsi la circulation de la suspension imprimable. Deux variantes seront présentées par la suite. Dans un cas, la pièce est imprimée du bas vers le haut, sur l'appareil CryoCeram Printer ; dans l'autre cas, la pièce est imprimée du haut vers le bas dans le cas des machines Lithoz. La SLA est dite méthode de fabrication additive indirecte car elle doit être suivie par des étapes de déliantage et de frittage de la pièce massive formée.

II.3.2.i. CryoCeram printer

Le schéma de fonctionnement de l'imprimante CryoCeram Printer est détaillé sur la Figure II-9. Cette imprimante est pilotée par un logiciel propriétaire permettant de paramétrer l'impression à partir des images des tranches générées depuis le fichier CAD de la pièce à mettre en forme. Le système est original car la lumière est projetée depuis le haut vers la surface libre de la suspension. Ainsi la pièce s'imprime du bas vers le haut. De plus, ce système ne dispose pas de racleur ou bien de lame contraignant la suspension. Ainsi, la suspension évolue en écoulement libre et la pièce est maintenue dans la cuve par son

adhérence au plateau. Le projecteur exploite la technologie *Digital Light Processing* – DLP. Ainsi, l'ensemble de la tranche à imprimer est illuminé durant la période nécessaire à la polymérisation.



L'imprimante CryoCeram Printer est utilisée pour mettre en forme l'alumine et les composites alumine-zircone. Les paragraphes suivants décrivent plus spécifiquement la mise en forme par SLA et les post-traitements thermiques effectués.

Mise en forme

Avant sa mise en forme, la poudre doit être mise en suspension dans une résine adaptée. Pour ce faire, l'alumine est introduite dans une jarre de broyage, puis la résine est ajoutée (C1-Alumina, CryoBeryl Software). Les quantités sont ajustées en fonction du taux de matière sèche voulu, compris entre 66,7 vol.% et 72,8 vol.% (soit pour l'alumine entre 75 et 80 m.%). Des billes en zircone de différents diamètres (14, 10 et 8 mm) permettent l'agitation. L'ensemble est agité au broyeur planétaire pendant 30 minutes à 150 tours par minute. Après homogénéisation, la suspension est transvidée dans un béccher en plastique qui servira de cuve.

En amont, le fichier CAD est créé sur un logiciel dédié, FreeCAD software et enregistré au format « .STL ». Le fichier est ensuite « tranché » à une épaisseur de 50 µm avec le logiciel Creation Workshop. Des piliers de maintien sont ajoutés pour assurer la tenue de la pièce lors de l'impression. Ces étapes sont représentées sur la Figure II-10.

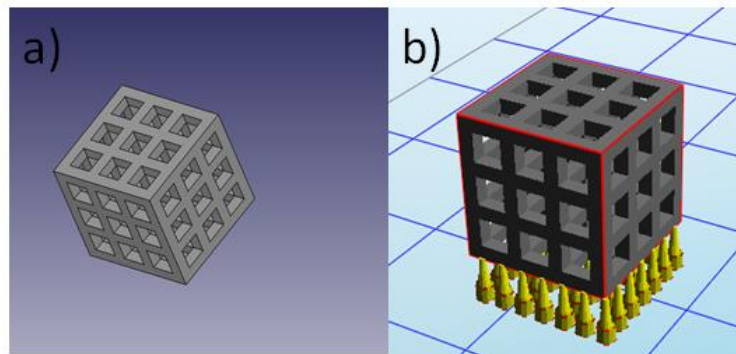


Figure II-10 : Préparation du fichier à imprimer. (a) CAD sur FreeCAD et (b) mise en place des piliers de maintien sur Creation Workshop

Après mise en place, l'impression a lieu en suivant les paramètres renseignés dans le logiciel et détaillés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Paramètres d'impression avec l'imprimante 3D CryoCeram Printer

Paramètre	Description	Plage de variation typique
Couches de pré-exposition	Ces couches sont volontairement surpolymérisées afin d'assurer l'adhésion de la pièce imprimée au plateau d'impression	4
Pré-exposition	Durée d'illumination par le projecteur des couches de pré-exposition, cette valeur est nettement supérieure à l'exposition	25 s
Exposition	Durée d'illumination par le projecteur lors de l'impression des couches	5 à 11 s
Relaxation	Durée pendant laquelle la suspension peut s'écouler librement	7 à 11 s
Plongée	Durée pendant laquelle le plateau immerge la pièce dans la suspension entre deux couches	4 s
Profondeur	Profondeur de plongée du plateau entre deux couches	2500 μm
Épaisseur des couches	Résolution verticale de la pièce imprimée	25-50 μm

Le déroulement de l'impression suit le processus décrit sur la Figure II-8. Une fois les pièces terminées, celles-ci sont retirées du plateau d'impression (voir Figure II-11) à l'aide d'une spatule. Les pièces sont rincées dans trois bains successifs d'isopropanol (99,7%) afin de diluer et d'éliminer au mieux la résine d'impression non polymérisée. Le quatrième bain d'isopropanol est accompagné d'agitation par ultrasons pendant 15 minutes en mode balayage (S15 ElmaSonic, Elma). Une fois nettoyées, les pièces sont placées sur des mousses d'alumines et séchées pendant 24 heures à l'air libre à température ambiante.

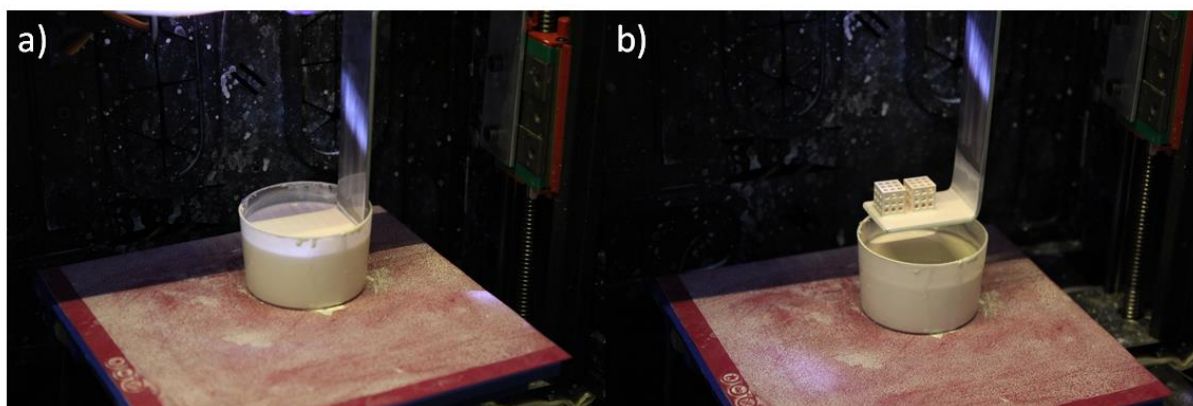


Figure II-11 : Cube en alumine macroporeux imprimé par SLA au LMCPA, (a) lors de la dernière couche d'impression, (b) après avoir descendu la cuve d'impresion

À l'issue de ces étapes de mise en forme, les pièces sont dites en cru et doivent par conséquent subir les traitements thermiques adaptés.

II.3.2.ii. Lithoz CeraFab 8500

Les imprimantes Lithoz Cerafab 7500 & 8500 sont des imprimantes commerciales dont les dimensions de plateau surclassent l'imprimante CryoCeram Printer. Le schéma du principe de fonctionnement est reporté sur la Figure II-12. Contrairement à l'appareil précédent, celles-ci disposent d'une cuve munie d'un racleur. Le racleur se déplace entre deux polymérisations, et la cuve se met alors en rotation permettant d'homogénéiser la suspension d'impression au cours du travail. L'illumination se fait par un projecteur exploitant la technologie LED et utilisant des micro-miroirs pour orienter la lumière. Enfin, contrairement à l'appareil de chez Cryoberyl, les pièces « sortent » de la cuve et sont imprimées du haut vers le bas.

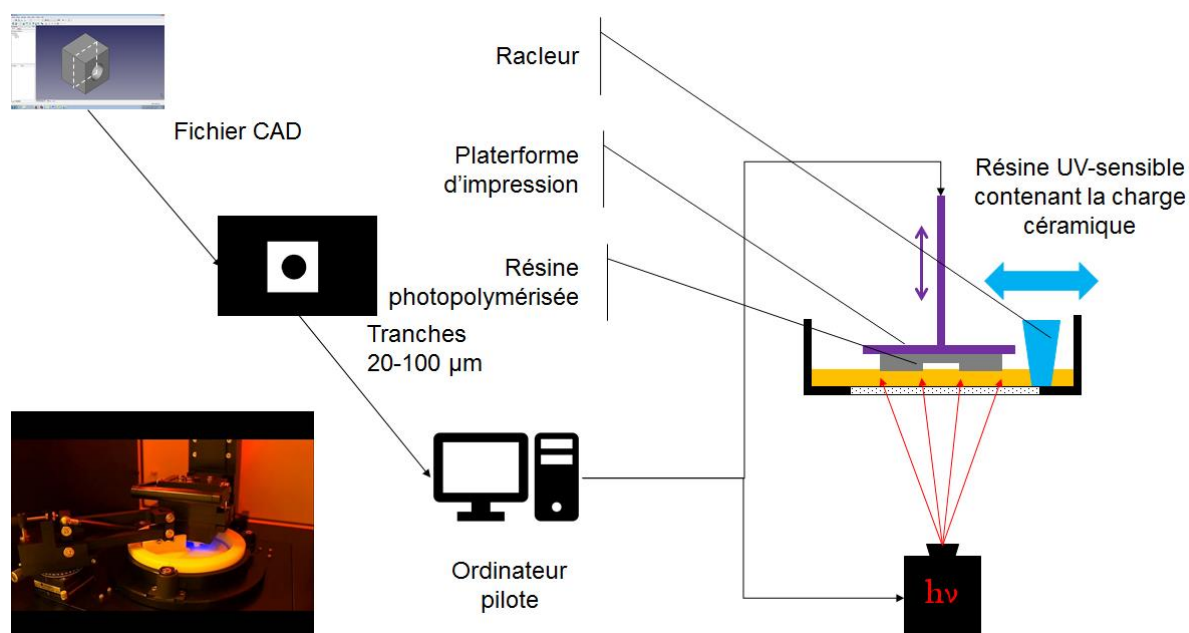


Figure II-12 : Schéma et photographie illustrant le fonctionnement de l'imprimante CeraFab 8500

Les appareils CeraFab 7500 & 8500 utilisent des résinées d'impression proposées par Lithoz. Parmi les matériaux disponibles, il est possible d'imprimer de l'alumine, de la zircone, du nitrure de silicium, du phosphate tricalcique, de l'hydroxyapatite et de la silice. Au cours de l'étude détaillée dans le Chapitre IV, la zircone de grade 3Y 230 sera mise en forme par les imprimantes de Lithoz. Il s'agit d'une zircone yttrée à 3% molaire.

Les paragraphes suivants détaillent plus spécifiquement la mise en forme de pièces à l'aide de ces équipements ainsi que les étapes qui lui succèdent.

Mise en forme

Le processus d'impression est sensiblement identique à celui de l'imprimante CryoCeram Printer. Le fichier CAD de la pièce est dessiné sur un logiciel de CAD, puis un logiciel propriétaire permet de réaliser le fichier « .STL » et la découpe des tranches. Ce même logiciel permet de piloter la machine d'impression 3D. Des paramètres propriétaires confidentiels donc non détaillés dans cette étude permettent d'assurer le bon fonctionnement de l'impression.

L'impression suit le déroulé du processus détaillé sur la Figure II-8. À l'issue de l'impression, les pièces sont retirées de la plateforme d'impression et nettoyées à l'aide d'une solution LithaSol 20, Lithoz, projetée par de l'air. Les pièces nettoyées sont séchées dans une étuve à 50 °C, puis suivent trois traitements thermiques.

Traitements thermiques

Le premier traitement thermique, appelé pré-conditionnement thermique, permet de relâcher les contraintes mécaniques dans la pièce. Le deuxième traitement correspond au déliantage. Enfin, le dernier traitement est le frittage. Les cycles en amont du frittage sont détaillés sur la Figure II-13.

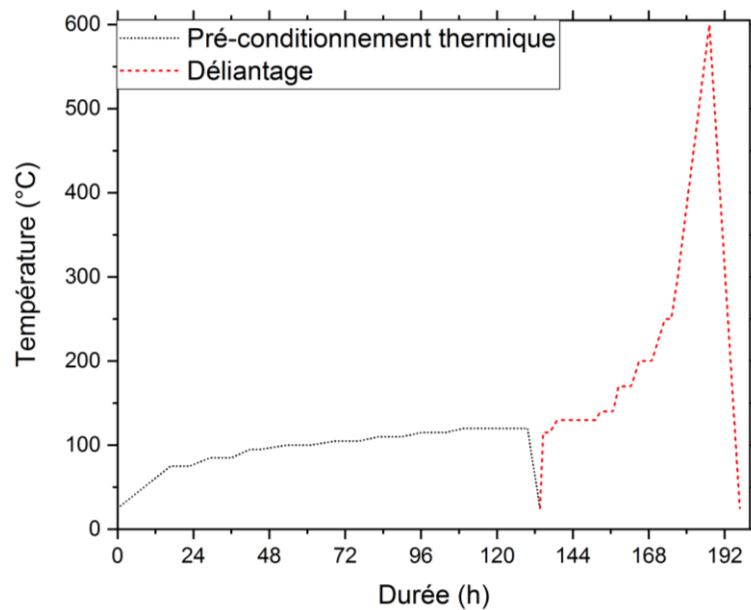


Figure II-13 : Cycles thermiques effectués avant le frittage pour les pièces en zircon 3Y 230 imprimées avec les appareils CeraFab 7500 & 8500

Le cycle de frittage de la zircon 3Y 230 recommandé par Lithoz est décrit sur la Figure II-14. La durée du cycle de frittage conventionnel dure un peu plus de 24 heures.

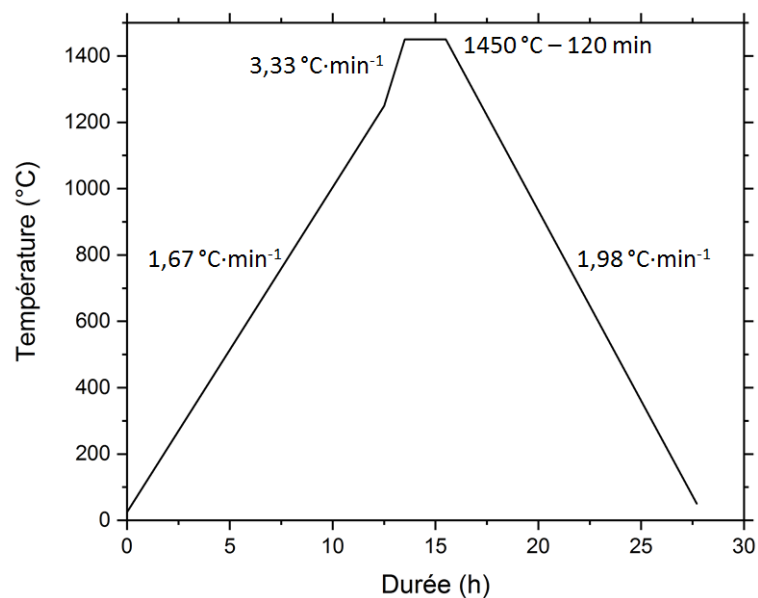


Figure II-14 : Cycle de frittage de la zircon 3Y 230

II.3.2.iii. Comparaison des appareils de mise en forme par SLA

Le Tableau II-3 compare qualitativement, de manière non exhaustive, les imprimantes 3D utilisées au cours de ces travaux de thèse.

Tableau II-3 : Comparaison qualitative des équipements d'impression 3D utilisés au cours des travaux (les matériaux disponibles mais non utilisés sont grisés pour chaque machine)

Équipement	Cryoberyl software, CryoCeram printer	Lithoz, CeraFab 7500	Lithoz, CeraFab 8500
Résolution latérale (µm)	≈ 100	40	60
Épaisseur d'impression (µm)	25 à 50	10 à 100	
Dimensions imprimables (mm)	20 × 30 × 30	76 × 43 × 170	115 × 64 × 200
Source lumineuse	DLP	DLP - LED	
Longueur d'onde de fonctionnement (nm)	350-400	460	
Vitesse d'impression	10 mm par heure	100 couches par heure	
Matériaux imprimables	Alumine Hydroxyapatite Zircone Composites alumine-zircone	Alumine Zircone Nitrure de silicium Hydroxyapatite Phosphate tricalcique Silice	

Bien que les appareils présentent des disparités, il faut surtout en retenir les surfaces imprimables de beaucoup plus grandes dimensions pour les appareils Lithoz que pour l'appareil CryoCeram Printer.

II.4. Techniques de frittage

Cette partie présente succinctement les fours conventionnels et micro-ondes (MO) utilisés pour fritter les pièces.

La détermination des cycles de frittage (durée de palier et température de palier) n'est pas présentée dans ce manuscrit. Brièvement, l'analyse du retrait par dilatométrie sur un compact en cru (voir §II.2.6) permet d'estimer la température de frittage. Une analyse dilatométrique sur un isotherme à cette température permet d'estimer la durée du palier à maintenir lors du frittage. Des essais de frittage sont alors réalisés en suivant le cycle pré-déterminé. L'analyse, par la densité, de la pièce permet enfin d'ajuster le cycle de frittage. Cette démarche se transpose au frittage par MO.

II.4.1. Frittage conventionnel

Deux fours électriques sont utilisés au cours de ces travaux en fonction de leurs disponibilités :

- HTK 40/17, ThermConcept ; dont le volume utile est de 40 l et la température maximale de 1750°C ;
- HT 16/17, Nabertherm ; dont le volume utile est de 16 l et la température maximale de 1750°C.

Les températures des fours sont régulièrement vérifiées à l'aide d'anneaux de mesure de la température (PTCR-HLT, Ferro). La consigne du four est donc adaptée en fonction des résultats des tests. L'ensemble des frittages conventionnels reportés dans le chapitre IV a été réalisé dans le four HT 16/17 Nabertherm.

II.4.2. Frittage par micro-ondes

Cette partie décrit le fonctionnement et l'utilisation du four MO employé au cours de cette étude. Une photographie et un schéma de principe sont présentés sur la Figure II-15.

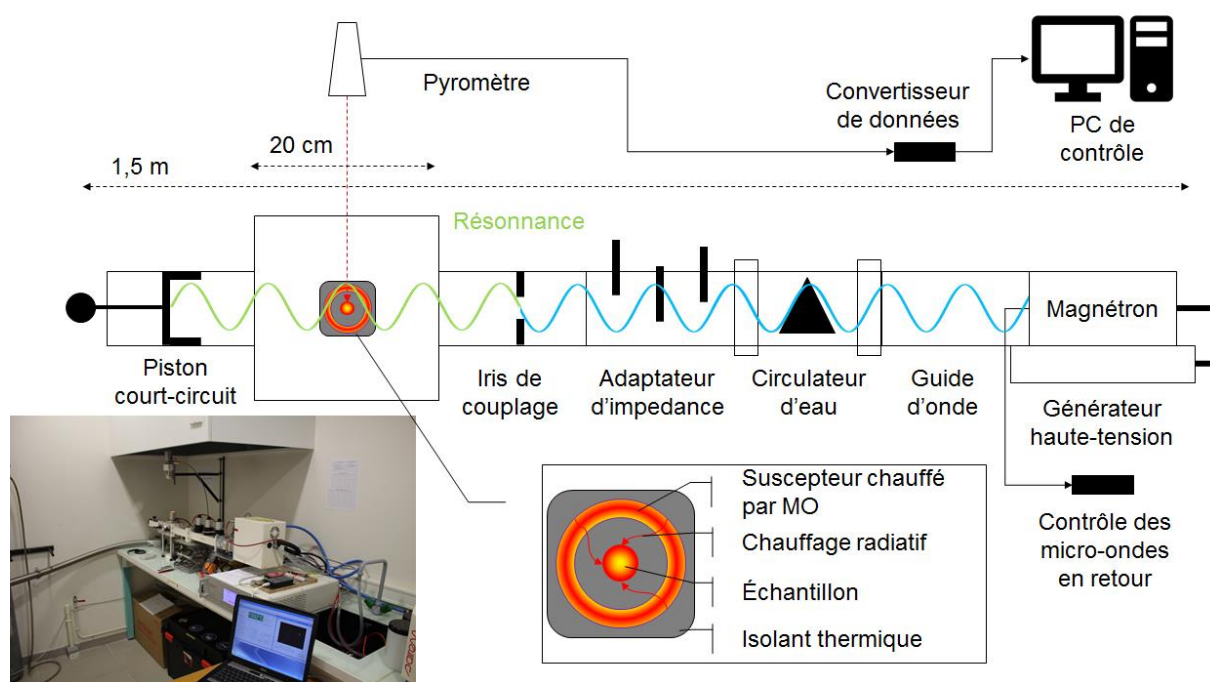


Figure II-15 : Schéma et photographie illustrant le fonctionnement du banc de frittage par MO Sairem

Une alimentation haute-tension fonctionnant jusqu'à 2000 W par incrément de 10 W excite un magnétron. La fréquence d'oscillation du magnétron est de 2450 MHz. L'onde générée se propage dans un guide d'onde. Un circulateur permet, à l'aide d'un système de ferrite, de piéger les ondes réfléchies et de les évacuer dans une charge d'eau. L'ensemble circulateur et charge à eau prend le nom d'isolateur. L'adaptateur d'impédance, AI3S, composé de trois plongeurs, permet d'affiner la résonance qui a lieu entre l'iris de couplage et le piston de court-circuit. L'iris de couplage se comporte comme un miroir semi-réfléchissant et laisse passer les MO incidentes et réfléchit les ondes réfléchies. Le Piston Court-Circuit se

comporte comme un miroir. Ainsi, des ondes stationnaires apparaissent et forment la résonance.

Une antenne reliée à une diode photosensible située au niveau du circulateur permet de mesurer la puissance électrique réfléchie. Celle-ci est minimisée à l'aide du mouvement du piston et de l'adaptateur d'impédance, en optimisant la résonance.

La résonance a lieu en mode TE_{105}^{14} , ainsi un ventre de champ électrique est situé au centre de l'applicateur, ce qui correspond également à un nœud de champ magnétique. L'applicateur est une cavité en aluminium doté de deux cheminées verticales. Ces cheminées sont dimensionnées selon un multiple du quart de la longueur d'onde de travail pour empêcher la fuite de MO. Deux hublots, dont un qui sert de porte, sont positionnés horizontalement et perpendiculairement au sens de propagation des MO. La résonance des MO est en permanence adaptée en déplaçant le piston court-circuit et les plongeurs de l'adaptateur d'impédance. L'iris de couplage est quant à elle immobile. Dans les conditions de départ du mode TE_{105} , l'iris et le piston court-circuit sont distants de 431,8 mm.

La mesure de température se fait avec un pyromètre Modline 5, Ircon (longueur d'onde : 1,6 μm et plage de fonctionnement : 350-2000 $^{\circ}\text{C}$) relié à un ordinateur par un convertisseur. L'affichage et le suivi de température se font sur le logiciel ModView. L'émissivité est fixée à 0,8. Cette valeur, établie de manière expérimentale, permet une bonne correspondance entre les valeurs de densité relative à une température donnée obtenues après frittage conventionnel et frittage par micro-ondes. Cette détermination n'est pas présentée dans ce manuscrit.

Dans la pratique, la gestion du cycle thermique se fait manuellement selon la boucle suivante :

1. La puissance incidente est adaptée
2. Le Piston Court-Circuit est déplacé pour minimiser la puissance réfléchie
3. Les plongeurs de l'Al3S sont déplacés pour affiner la puissance réfléchie
4. Lorsqu'un isotherme est atteint, la boucle reprend depuis l'item 1

II.4.2.i. Isolant thermique

Afin de confiner la chaleur autour de l'échantillon, celui-ci est placé dans un isolant thermique. Cet isolant thermique doit respecter un cahier des charges strict :

- i. Résistance aux hautes températures, jusqu'à 1700 $^{\circ}\text{C}$ en service ;

¹⁴ Transverse Électrique

- ii. Grande inertie chimique et physique aux températures de fonctionnement, afin de garantir l'intégrité de l'échantillon mais également de la cavité ;
- iii. Transparence aux MO, sur la plage de température de fonctionnement, afin de ne pas perturber les champs électromagnétiques au sein de la cavité ;
- iv. Facilité de mise en forme, afin d'adapter facilement l'isolant au choix de suscepteur et / ou d'échantillon.

L'isolant thermique choisi dans le cadre de cette thèse est le Fiberfrax Duraboard 1600, Unifrax. Il s'agit d'un isolant en fibres de céramique réfractaire, composé de silice et d'alumine sous la forme de mullite et d'alumine. Un cliché MEB présenté sur la Figure II-16 et réalisé avant service permet de se rendre compte de la composition fibreuse de l'isolant.

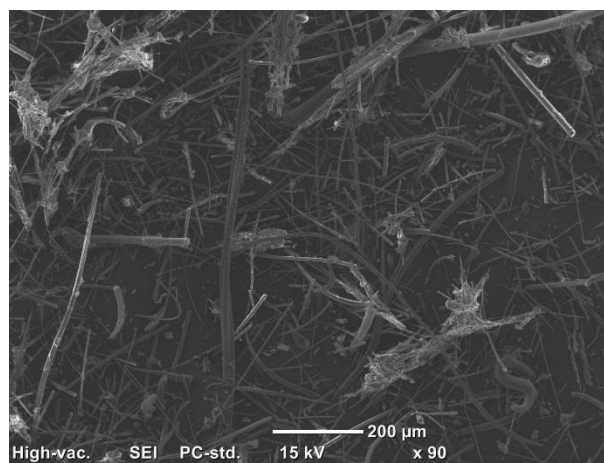


Figure II-16 : Isolant thermique avant usage

Après un cycle thermique dont la température est proche de la limite d'utilisation, il peut se produire des points chauds notamment à cause de la formation d'arcs électriques. Un point chaud a été observé par MEB et est présenté sur la Figure II-17. Le matériau perd alors son caractère isolant puisque les fibres frittent et ouvrent des zones non fibreuses. Il est donc nécessaire de s'assurer régulièrement de l'intégrité de l'isolant utilisé.

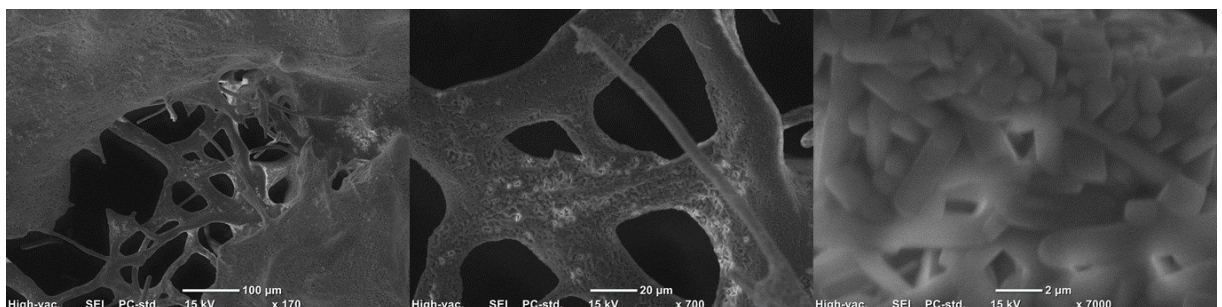


Figure II-17 : Isolant thermique après service et l'apparition d'un point chaud.

Les isolants sont usinés sous forme de pavé de $8 \times 8 \times 4$ cm. Le centre est creusé pour permettre l'installation de l'échantillon et du suscepteur en SiC. La partie supérieure présente une ouverture, de façon à permettre la mesure de température par le pyromètre.

II.4.2.ii. Suscepteurs

Selon la morphologie des échantillons, différents suscepteurs sont utilisés. Les morphologies principales sont l'anneau et la grille obtenue par extrusion. Les suscepteurs utilisés sont présentés sur la Figure II-18. Ils sont composés de carbure de silicium SiC. Le SiC est reconnu comme étant un matériau dont les propriétés diélectriques permettent l'interaction avec les MO dès la température ambiante [179].

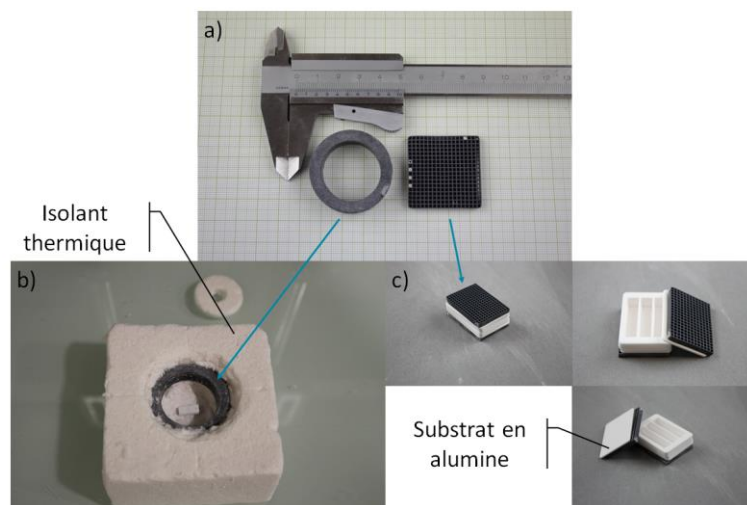


Figure II-18 : Photographies des suscepteurs utilisés pour ce travail : (a) anneau et pièce extrudée en SiC, (b) l'anneau de SiC dans une boîte isolante, (c) pièce en SiC extrudée et découpée pour former un sandwich avec des chambres de frittage en alumine.

Les échantillons pressés et imprimés dont aucune dimension n'excède 20 mm sont placés au centre d'un anneau de SiC (Figure II-18-b) tandis que les barreaux de plus grandes dimensions sont placés dans des chambres de frittage (Figure II-18-c). Les chambres de frittage sont obtenues en découpant au laser (Finecut Y 130M, Osai) des substrats en alumine (1,016 mm d'épaisseur, Kyocera) puis en superposant ces derniers jusqu'à obtenir les dimensions souhaitées.

Les chambres de frittage sont placées verticalement dans la boîte isolante ; les échantillons sont les uns au-dessus des autres afin de bénéficier au maximum des interactions avec le champ électrique, le vecteur $\vec{E}$ étant dirigé de manière verticale.

Chapitre III : Couplage de la mise en forme additive par stéréolithographie et du frittage par micro-ondes d'alumine

III.1. Introduction

Ce troisième chapitre traite de l'élaboration de pièces en alumine de géométrie complexe en un temps très court. Pour ce faire, la fabrication additive d'alumine par SLA est couplée avec le frittage par MO.

La mise en forme par SLA des alumines est obtenue à l'aide de l'appareil CryoCeram printer.

Dans ce chapitre, nous étudions l'aptitude de deux alumines commerciales pour le frittage par MO et pour la mise en forme par SLA. Des mélanges de deux alumines commerciales sont ensuite réalisés afin d'effectuer le couplage. En effet, nous montrons que l'alumine la plus grossière possède une bonne aptitude à la mise en œuvre, mais que sa densification complète nécessite une température trop élevée pour le dispositif micro-ondes exploité tandis que l'alumine plus fine densifie à plus basse température mais sa mise en forme par SLA n'a pas été possible avec notre équipement démunie d'un racleur. L'étude qui est proposée dans ce premier chapitre est résumée sur la Figure III-1.

Le choix s'est porté sur l'alumine comme matériau car il s'agit d'une céramique technique très utilisée et dont les comportements sont relativement bien connus. Ainsi, l'alumine a déjà été mise en forme par SLA par le passé [8,9] et frittée par MO monomode à 2,45 GHz [189,202,228].

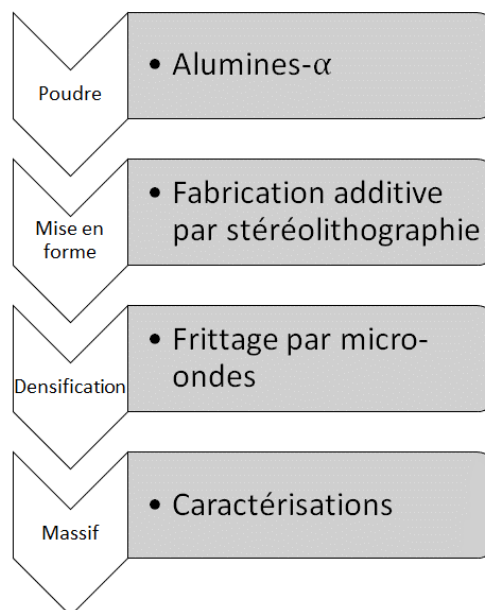


Figure III-1 : Approche expérimentale du Chapitre III

III.2. Nuances commerciales

Dans cette première partie, deux aluminés CT1200SG (Almatis) et P172LSB (Altéo) sont désagglomérées et caractérisées. Les poudres ainsi obtenues sont destinées à être frittées par MO après mise en forme par SLA. Les résultats permettront de mieux cerner les aptitudes de ces deux grades d'alumine.

Pour plus de lisibilité, les températures de frittage utilisées dans ce chapitre sont récapitulées dans le Tableau III-1 selon la mise en forme adoptée (pressage ou fabrication additive par SLA) et la voie de frittage suivie (frittage conventionnel, CVS ou frittage par MO, MWS).

Tableau III-1 : Température de frittage des aluminés selon la mise en forme et la voie de frittage

Alumine	CT1200SG - grossière				P172LSB - fine			
Mise en forme	Pressage		Fabrication additive		Pressage		Fabrication additive	
Frittage	CVS	MWS	CVS	MWS	CVS	MWS	CVS	MWS
Température de frittage (°C)	1650	1650	1690	1650	1550	1550	1650	1650

Ces paramètres sont adaptés en fonction des limitations technologiques liées aux techniques mais également en fonction de résultats expérimentaux afin de maximiser la densité relative obtenue et pouvoir ainsi comparer les pièces à densité relative équivalente.

III.2.1. Caractérisations des poudres d'aluminés

Deux aluminés- α sont utilisés au cours de cette étude, la CT1200SG (Almatis) et la P172LSB (Altéo). Les propriétés indiquées par les fournisseurs sont reprises dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Données fournisseurs des poudres d'alumine [229,230]

Alumine	CT1200SG	P172LSB
d_{50} (μm)	1,3	0,4
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	3,1	8,0
Impuretés chimiques (m.%)	<0,3	<0,2
Na_2O	0,06	0,05
Fe_2O_3	0,02	0,02
SiO_2	0,05	0,03
CaO	0,04	0,02
MgO	0,07	0,05

La CT1200SG présente une taille d'agglomérats plus importante que la P172LSB, ce paramètre influencera fortement les aptitudes au frittage et à l'impression des deux poudres. La surface spécifique de la P172LSB est logiquement plus élevée que celle de la CT1200SG. Enfin, la CT1200SG est dopée avec une quantité plus importante de MgO que la P172LSB. L'oxyde de magnésium, MgO, est utilisé comme aide au frittage et comme inhibiteur de croissance des grains [231,232].

III.2.1.i. Morphologie et taille des particules

La morphologie des particules d'alumines est observée au MEB, tandis que leur taille est analysée par granulométrie laser.

Morphologie des grains

La Figure III-2 présente les micrographies obtenues pour les poudres d'alumine commerciales. Les poudres sont agglomérées, les grains présentent une morphologie facettée. Cette morphologie est en accord avec la technique de préparation des poudres faisant appel à un super-broyage [229,230]. Les poudres d'alumine présentent également une répartition en termes de taille peu homogène.

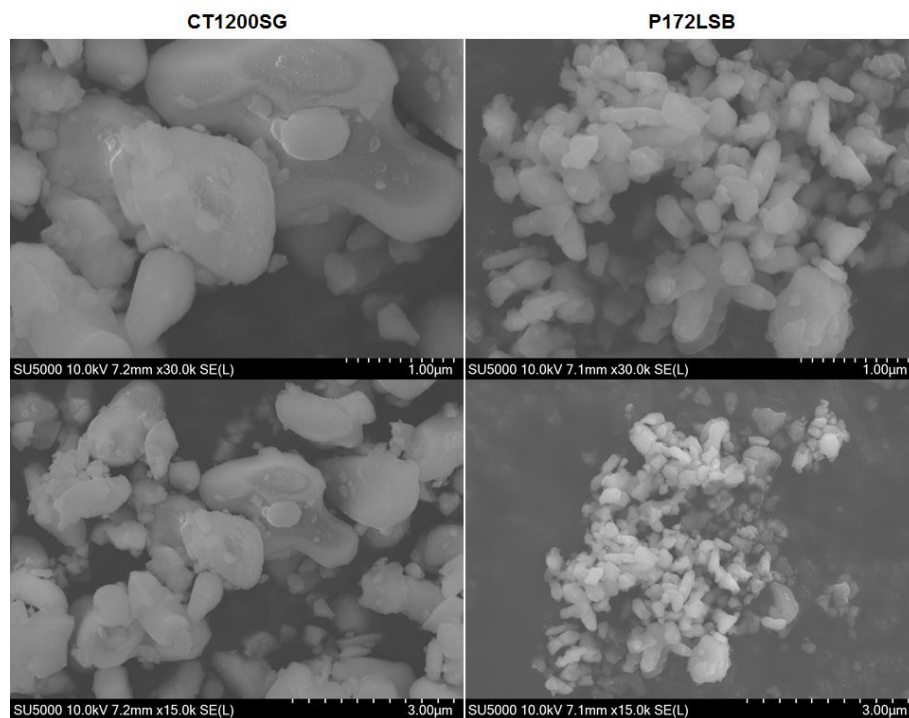


Figure III-2 : Micrographies MEB des poudres d'alumine CT1200 SG et P172LSB

Des particules fines et grossières sont visibles. Plusieurs répartitions granulométriques sont observables pour la CT1200SG. Des tailles de grains différentes sont également visibles pour la P172LSB.

Taille des particules par granulométrie laser

La Figure III-3 présente la répartition granulométrique des poudres d'alumine. L'analyse par granulométrie laser confirme les observations par MEB, puisque plusieurs populations de taille sont présentes. Les d_{50} mesurés sont de 1,3 et 0,5 μm pour la CT1200SG et la P172LSB, respectivement. Enfin, les d_{50} obtenus sont en accord avec les d_{50} indiqués par les fournisseurs.

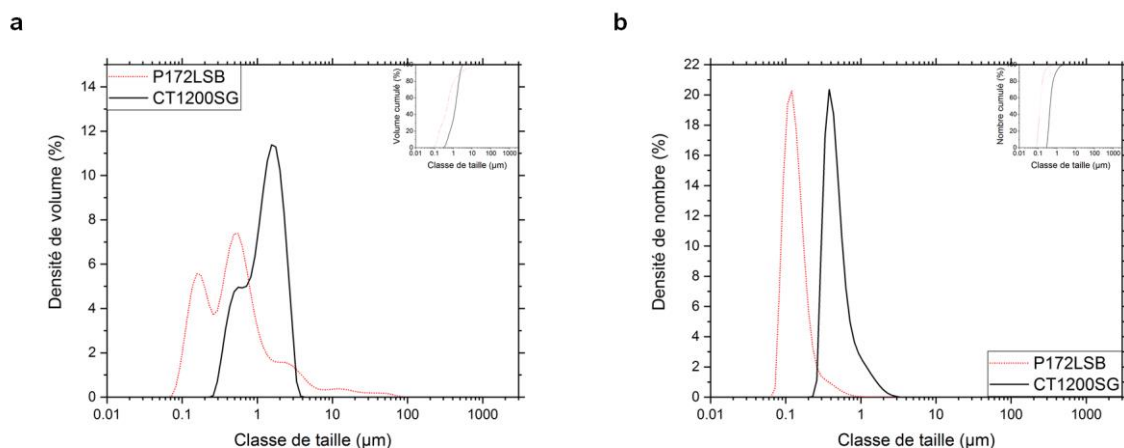


Figure III-3 : Diagrammes de répartition granulométrique des alumines CT1200SG et P172LSB.
(a) En volume et (b) en nombre

Il faut cependant rester critique à l'égard de ces mesures, les tailles mesurées sont en effets celles des agglomérats et non des grains. Les diamètres équivalents obtenus doivent être confrontés aux autres méthodes de caractérisation. Les agglomérats dans la P172LSB visibles sur la Figure III-2 se retrouvent dans les résultats granulométriques en densité de volume. Cependant, compte-tenu des résultats en densité de nombre, ces agglomérats semblent marginaux.

III.2.1.ii. Surface spécifique

Les analyses de surfaces spécifiques par la méthode BET réalisées sur les poudres d'alumine sont présentées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Surfaces spécifiques des alumines CT1200SG et P172LSB

Alumine	CT1200SG	P172LSB
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$2,8 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$
Surface spécifique indiquée par le fournisseur ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	3,1	8,0
Diamètre apparent calculé des grains (μm)	0,54	0,19

Les résultats des mesures réalisées sont voisins des valeurs proposées par les fournisseurs. L'alumine P172LSB présentant une surface spécifique plus importante que la

CT1200SG, elle présentera une réactivité au frittage plus importante. Les diamètres apparents calculés confortent la taille de grain mesurée par la méthode granulométrique. Les ordres de grandeurs sont respectés.

III.2.1.iii. Structure cristalline

Les diffractogrammes par rayons X des alumines commerciales sont présentés sur la Figure III-4. L'identification des phases met en évidence l'absence de phase secondaire. Les poudres utilisées ne sont donc pas polluées et uniquement constituées d'alumine- α .

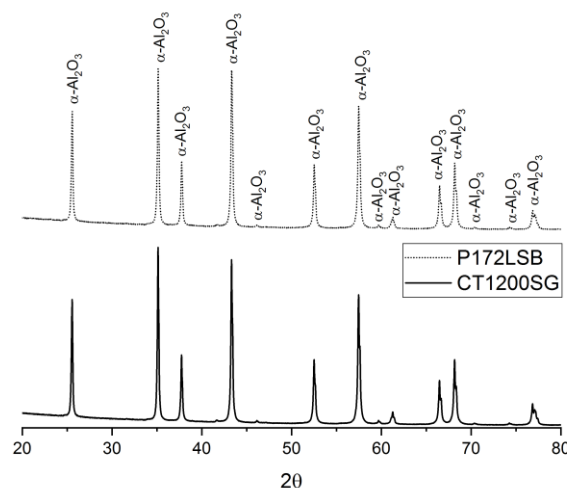


Figure III-4 : Diffractogrammes des poudres d'alumine CT1200SG et P172LSB

L'identification des pics de diffractions a été réalisée en utilisant une fiche PDF¹⁵ de l'alumine α .

III.2.1.iv. Densité des poudres

Les masses volumiques des alumines, mesurées par affinement de Rietveld, sont présentées dans le Tableau III-4. Les masses volumiques sont identiques pour les deux alumines.

Tableau III-4 : Masses volumiques des alumines CT1200SG et P172LSB

Alumine	CT1200SG	P172LSB
Densité	3,981	3,981

Ces valeurs de densité serviront de densité théorique lors des calculs de densité relative par la suite. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure III-5.

¹⁵ Alumine- α PDF 01-089-7717.

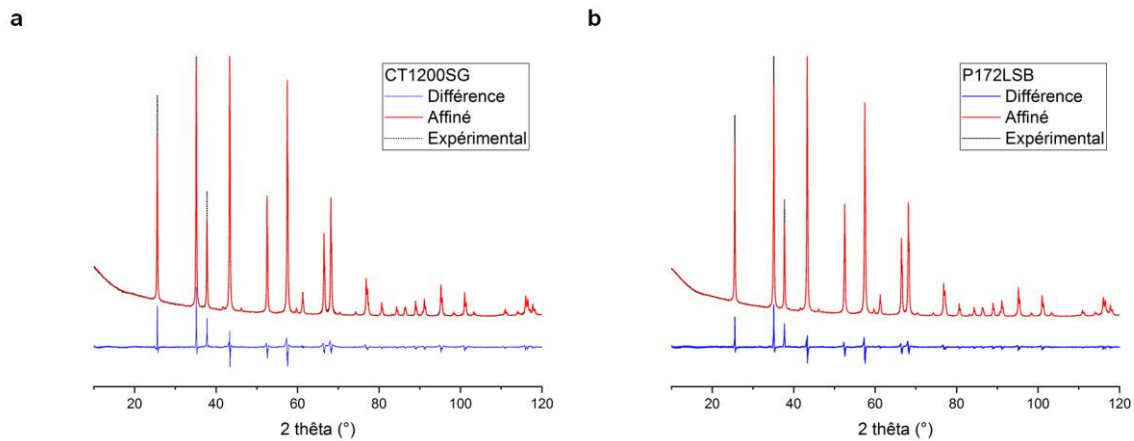


Figure III-5 : Diffractogrammes expérimentaux et simulés par affinement de Rietveld. (a) CT1200SG et (b) P172LSB

III.2.1.v. Retrait lors du frittage

Les analyses dilatométriques des alumines sont présentées dans la Figure III-6. La température maximale de fonctionnement du dilatomètre, à savoir 1550 °C, ne permet pas une densification complète des deux alumines, ce qui explique la différence importante de retrait relatif entre les deux alumines. Cependant, l'analyse permet de déterminer les températures de début de frittage.

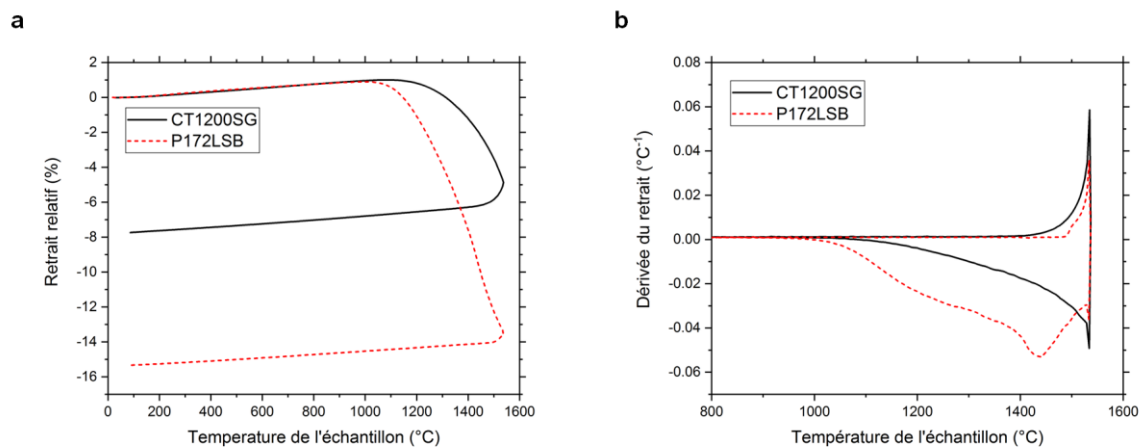


Figure III-6 : Analyses dilatométriques des alumines CT1200SG et P172LSB. (a) retraits relatifs lors du frittage et (b) dérivées premières du retrait relatif par rapport à la température, pour une montée en température de 5 °C·min⁻¹

Le phénomène de frittage débute vers 1000 °C pour l'alumine P172LSB, tandis que pour la CT1200SG, un décalage d'environ 200 °C vers les plus hautes températures est observé. L'alumine P172LSB présente une vitesse de densification la plus élevée centrée sur 1450 °C. Les densités relatives des alumines après dilatométrie ainsi que leurs variations linéaires sont présentées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Variations linéaires et masses volumiques des alumines CT1200SG et P172LSB après dilatométrie

Alumine	CT1200SG	P172LSB
Variation linéaire observée en dilatométrie (%)	7,8	15,3
Densité relative après dilatométrie (%)	76 ± 1	94 ± 1

Les variations observées en dilatométrie et mesurées au pied à coulisse coïncident. Les densités relatives des alumines confirment l'absence de densification complète. Le phénomène est d'autant plus marqué pour l'alumine la plus grossière. Ces observations sont en accord avec la réactivité des poudres vue précédemment (§III.2.1.ii)

III.2.1.vi. Comportements diélectriques à température ambiante

Les propriétés diélectriques mesurées à température ambiante à une fréquence de 2,45 GHz sont présentées dans le Tableau III-6. Les alumines présentent une tangente de pertes très faible, insuffisant pour permettre leur mise en chauffe directe par interaction MO / matière.

Tableau III-6 : Propriétés diélectriques des alumines CT1200SG et P172LSB

Alumine	CT1200SG	P172LSB
Constante diélectrique ϵ'	9,3	9,1
Facteur de perte ϵ''	0,001	0,001
$\tan(\delta)$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$

Ces valeurs de propriétés diélectriques sont en accord avec celles de la littérature [179,233–235]. Ces résultats expliquent la nécessité de travailler en chauffage hybride lors du frittage par MO des alumines.

III.2.2. Désagglomération des poudres

Cette deuxième section présente les différentes étapes de désagglomération des poudres d'alumine afin de les préparer à leur usage ultérieur.

III.2.2.i. Mise en suspension des alumines

Démarche adoptée

La démarche employée pour désagglomérer les poudres d'alumine est schématiquement présentée sur la Figure III-7. Les poudres sont mises en suspension dans de l'eau distillée et une quantité prédéterminée de dispersant est ajoutée. Après homogénéisation, les suspensions sont caractérisées en termes de comportement rhéologique.

Les matières premières sont les alumines présentées dans le §III.2.1, un polyméthacrylate d'ammonium (Darvan-C, Vanderbilt Minerals) est utilisé comme dispersant,

de l'ammoniaque (Solution à 35%, Fisher Chemicals) est permet d'ajuster le pH de l'eau et de l'eau distillée préparée au laboratoire est utilisée comme milieu de dispersion.

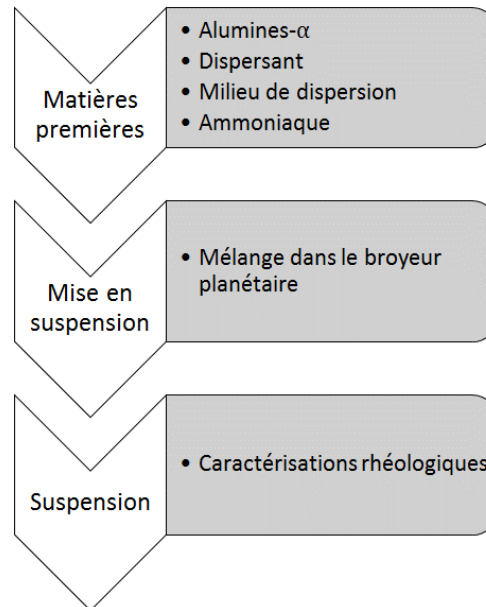


Figure III-7 : Démarche expérimentale adoptée pour désagglomérer les poudres d'alumine

Le Darvan-C étant sous forme d'un liquide, un prélèvement en volume est préféré au prélèvement en masse par commodité. Dans le but de déterminer la masse volumique du Darvan-C, de la solution est prélevée avec une micropipette de 200 μl et son volume est pesé sur une balance de précision. Après plusieurs prélèvements, la masse de Darvan-C en fonction du volume de Darvan-C est représentée et la pente de la régression linéaire de ces valeurs indique la masse volumique de la solution de Darvan-C. La régression est présentée sur la Figure III-8 et la masse volumique ainsi obtenue est de 1,11 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

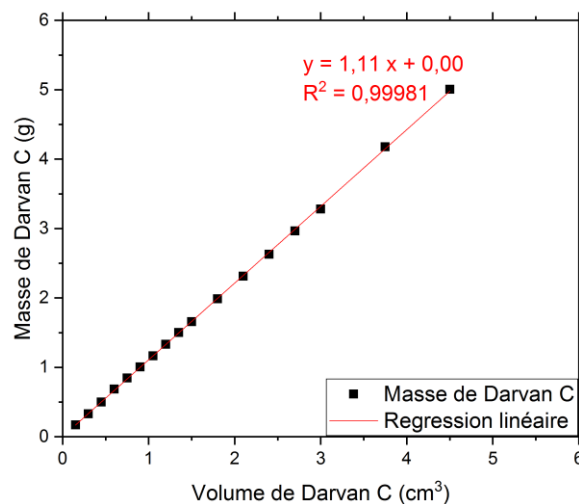


Figure III-8 : Détermination de la masse volumique du Darvan C

Désagglomération des aluminés

Le pH de l'eau distillée est ajusté au-delà de 10 (contrôle avec pH-mètre) en ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque afin de stabiliser la suspension et éviter la floculation [214,215]. La masse voulue d'alumine est préparée afin d'obtenir des suspensions à des taux de charge de 80 m.% et déposée dans la jarre du broyeur planétaire. L'eau distillée basifiée et le volume nécessaire de Darvan C sont ajoutés à la poudre. L'ensemble est homogénéisé au broyeur planétaire pendant 30 min à 150 tour.min⁻¹.

Après homogénéisation, le pH de la suspension est contrôlé au papier pH, puis la suspension est utilisée pour les caractérisations rhéologiques. La viscosité instantanée à 300 s⁻¹ est reportée en fonction de la quantité de Darvan-C rapportée à la surface d'alumine disponible selon l'Équation III-1.

$$Quantité\ surfacique_{Darvan\ C} = \frac{\rho_{Darvan\ C} \cdot Volume_{Darvan\ C}}{masse_{alumine} \cdot surface\ spécifique_{alumine}} \quad \text{Équation III-1}$$

L'évolution de la viscosité instantanée des suspensions d'alumine en fonction de la quantité de Darvan-C est présentée sur la Figure III-9.

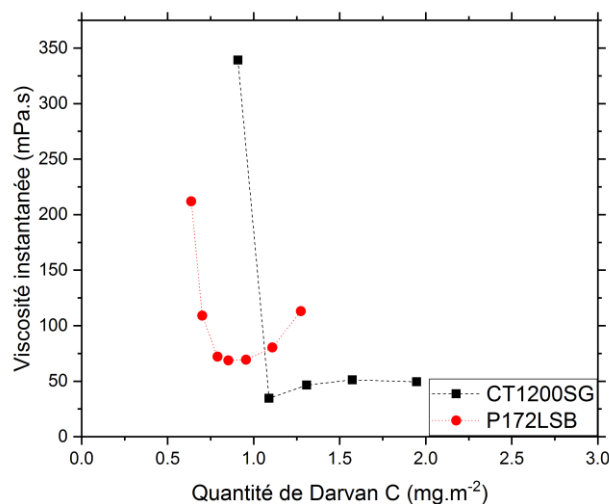


Figure III-9 : Évolution de la viscosité instantanée en fonction de la quantité de Darvan-C dans la barbotine pour les aluminés CT1200SG et P172LSB

La diminution de la viscosité observée lors de l'ajout du Darvan-C est propre à l'action du dispersant. Cependant, lorsque le dispersant sature la surface disponible, les chaînes polymériques du Darvan-C vont générer un encombrement et provoquer une augmentation de

la viscosité. Les quantités optimales de dispersant Darvan-C, correspondant aux minimums de viscosité, sont de 1,1 et 0,9 mg·m⁻² pour l'alumine CT1200SG et P172LSB, respectivement.

III.2.2.ii. Préparation des poudres à l'emploi

Après désagglomération en voie aqueuse basique dans le broyeur planétaire les suspensions sont congelées en les immergeant dans de l'azote liquide, puis déshydratées au lyophilisateur pendant 48 h. Une fois sèches, les poudres sont décompactées en les tamisant à 200 µm avant d'être placée à l'étuve à 80°C. Les poudres sont alors prêtes à l'emploi.

III.2.3. Frittage des aluminés mises en forme par pressage

Dans cette section, les aluminés sont densifiées par deux voies de frittage, les massifs obtenus sont caractérisés en termes de propriétés mécaniques et d'un point de vue microstructural. Le frittage conventionnel permet de définir les objectifs à atteindre lors du frittage par MO.

Les poudres d'alumine désagglomérées sont mises en forme par pressage uniaxial sous 74 MPa. Les pastilles ainsi obtenues sont alors frittées et les propriétés des massifs sont investiguées.

III.2.3.i. Frittage conventionnel

Les paramètres de frittage choisis pour maximiser la densité relative et les propriétés des pastilles frittées conventionnellement sont présentées dans le Tableau III-7.

Tableau III-7 : Propriétés des aluminés CT1200SG et P172LSB frittées de manière conventionnelle après mise en forme par CIP

Alumine	CT1200SG	P172LSB
Température de frittage (°C)	1650	1550
Durée du palier (min)	180	180
Densité relative (%)	97 ± 1	99 ± 1
Dureté Vickers (GPa)	17 ± 1	18 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	348 ± 22	355 ± 15
Taille des grains (µm)	3,2 ± 0,6	2,6 ± 0,3

Les cycles de frittage permettent d'obtenir des massifs dont la densité relative dépasse 97%. Les duretés sont comprises entre 16 et 19 GPa, c'est l'alumine la plus fine qui présente la dureté la plus élevée. Cela peut s'expliquer par la taille des grains, plus faible dans les massifs d'alumine P172LSB (2,6 contre de 3,2 µm pour l'alumine CT1200SG) [160,236]. Les modules d'élasticité, intrinsèques au matériau, sont quant à eux semblables quel que soit le grade d'alumine considéré, avec une valeur proche de 350 GPa. Ceci est expliqué par des

valeurs de densités relatives proches pour les deux types d'alumine. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature [27,28,237].

Les micrographies des alumines CT1200SG et P172LSB frittées par voie conventionnelle sont présentées sur la Figure III-10. Les micrographies confirment les densités relatives mesurées par pesée hydrostatique. La CT1200SG dispose d'une microstructure plus homogène que la P172LSB qui, elle, présente une grande disparité en termes de taille de grain. En effet, des grains submicroniques côtoient des grains dont l'une des dimensions dépasse plusieurs microns.

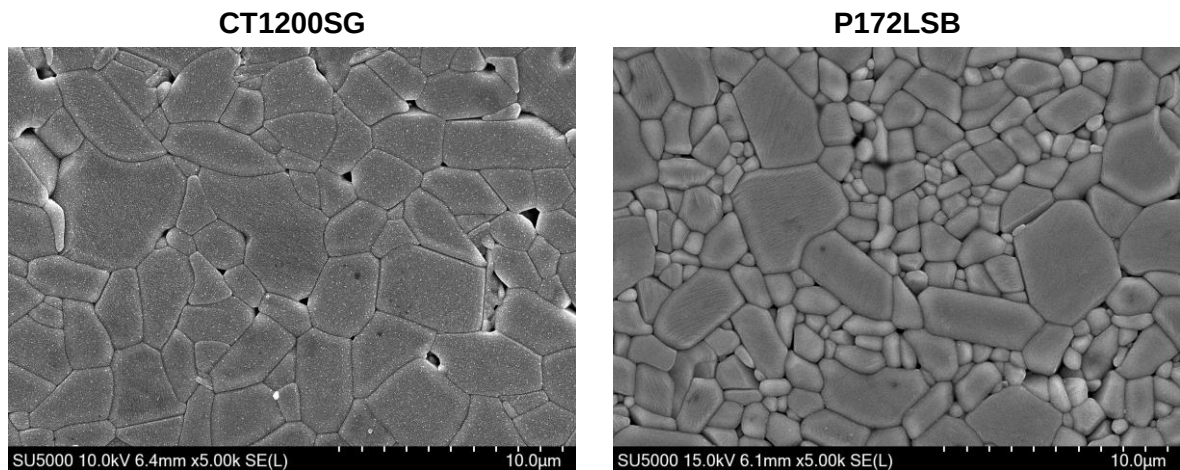


Figure III-10 : Micrographies des alumines CT1200SG et P172LSB mises en forme par CIP et frittées de manière conventionnelle

III.2.3.ii. Frittage par micro-ondes

Les propriétés des pastilles d'alumine frittées par MO, aux mêmes températures que le frittage conventionnel vu précédemment mais pour des durées de frittage plus courtes, sont présentées dans le Tableau III-8. L'alumine grossière nécessitant une température de frittage plus élevée que la température maximale d'utilisation de l'isolant thermique de la cavité MO, il a été choisi de présenter les résultats obtenus pour un cycle de 20 min @ 1650 °C.

Tableau III-8 : Propriétés des alumines mises en forme par CIP et frittées par MO

Alumine	CT1200SG	P172LSB
Température de frittage (°C)	1650	1550
Durée du palier (min)	20	20
Densité relative (%)	82 ± 1	98 ± 1
Dureté Vickers (GPa)	11 ± 1	21 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	234 ± 12	371 ± 20
Taille des grains (µm)	-	2,6 ± 0,3

La densification de l'alumine CT1200SG est incomplète, la densité relative obtenue est de 82%, ce qui explique les propriétés faibles valeurs de module d'élasticité et de dureté. Les propriétés mécaniques associées sont donc inférieures à celles de la P172LSB, plus dense que la CT1200SG. La dureté qui dépend fortement de la porosité présente [238] chute à 11 GPa tandis que le module d'Young est aux environs de 230 GPa.

Les micrographies des alumines frittées sont présentées sur la Figure III-11. Les alumines présentent des microstructures hétérogènes. Cette hétérogénéité est davantage marquée dans le cas de l'alumine P172LSB.

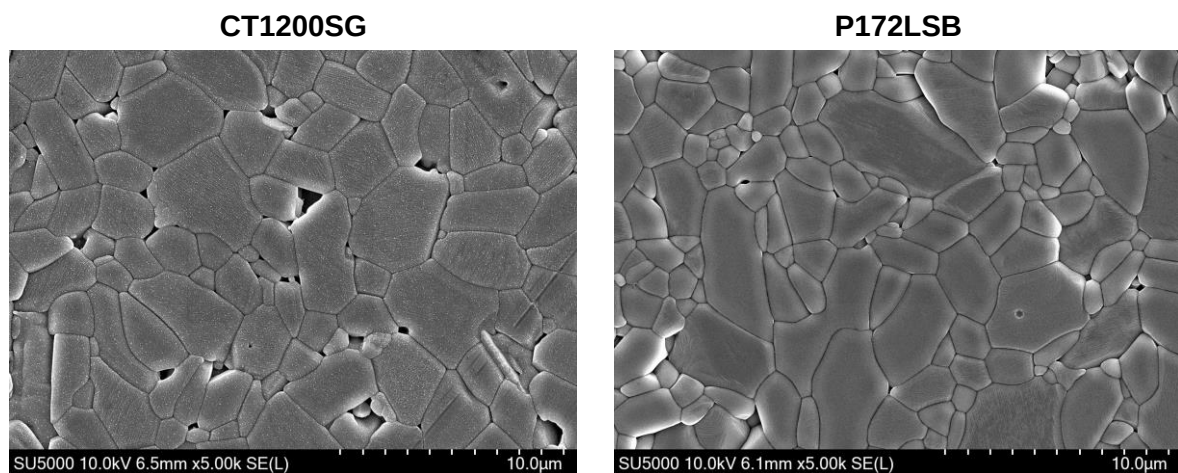


Figure III-11 : Microstructures des alumines CT1200SG et P172LSB mises en forme par CIP et frittées par MO

III.2.4. Mise en forme par stéréolithographie des alumines

Dans cette section, les alumines sont mises en forme par SLA. Après densification par frittage conventionnel, les massifs imprimés sont caractérisés. Ces résultats permettront de vérifier les propriétés mécaniques des alumines mises en forme par SLA et frittées de manière conventionnelle afin d'établir une cible à atteindre lors du frittage par MO de ces mêmes pièces.

III.2.4.i. Démarche expérimentale

La démarche expérimentale est schématisée sur la Figure III-12. Les alumines CT1200SG et P172LSB sont mises en forme par SLA, puis déliantées et frittées par voie conventionnelle. Les massifs obtenus sont alors caractérisés.

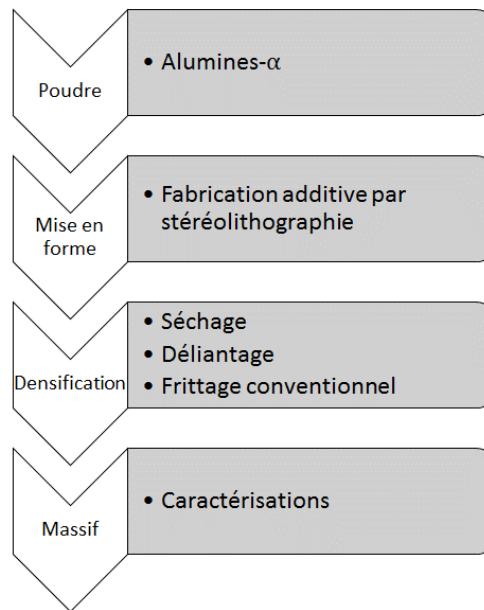


Figure III-12 : Schéma de la démarche expérimentale pour la mise en forme par SLA des alumines

III.2.4.ii. Mise en forme des pièces

Des travaux antérieurs [8,9] ont montré la faisabilité de l'impression des alumines CT1200SG (Almatis) et CT3000SG (Almatis). Bien que les alumines CT3000SG (Almatis) et P172LSB (Altéo) soient deux grades commerciaux différents, leurs propriétés, détaillées dans le Tableau III-9, sont voisines, notamment en termes de taille de particules et en termes de surface spécifique. Ainsi les paramètres d'impression de la CT3000SG sont reportés à la P172LSB.

Tableau III-9 : Comparaison des propriétés données par les fournisseurs des alumines P172LSB et CT3000SG [229,230]

Alumine	P172LSB	CT3000SG
d₅₀ (μm)	0,4	0,5
Surface spécifique (m².g⁻¹)	8,0	7,5
Impuretés chimiques (%)	<0,2	<0,3
Na₂O	0,05	0,08
Fe₂O₃	0,018	0,02
SiO₂	0,0325	0,03
CaO	0,02	0,02
MgO	0,045	0,07

Les paramètres d'impression utilisés pour les alumines commerciales sont détaillés dans le Tableau III-10. Ces paramètres ont été déterminés au cours de travaux précédents [8,9].

Tableau III-10 : Paramètres d'impression des aluminés CT1200SG et P172LSB

Alumine	CT1200SG	P172LSB / CT300SG
Taux de charge (m.%)	80	75
Taux de charge (vol.%)	72,8	66,7
Couches de pré-exposition	4	4
Pré-exposition (s)	25	25
Exposition (s)	5	7
Relaxation (s)	9	8
Plongée (s)	4	4
Profondeur (µm)	2500	2500
Épaisseur des couches (µm)	50	50

Après impression et nettoyage, les pièces imprimées sont cohésives et ne présentent pas de défauts apparents. Après séchage, les pièces sont déliantées.

III.2.4.iii. Déliantage

Afin de déterminer les cycles thermiques de déliantage adaptés aux échantillons, une étude est menée pour appréhender le comportement de la résine et des pièces en cru mises en forme par SLA lors de la mise en chauffe. Le déliantage, permet d'éliminer les organiques présents dans le cru, notamment la résine polymérisée. Des analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles sont menées sur la résine C1-alumina polymérisée seule et sur une pièce d'alumine CT1200SG (80 m.%) imprimée par SLA. Les résultats sont présentés sur la Figure III-13.

L'analyse ATD/ATG de la résine polymérisée (Figure III-13-a) met en évidence une perte au feu de l'ordre de 100% une fois la température de 800 °C atteinte. Les départs au feu sont caractérisés par les pics exothermiques dont les températures sont d'environ 200, 350, 375, et 550 °C. Ainsi la zone de travail pour éliminer la résine polymérisée se situe entre 200 et 550 °C.

L'analyse ATD/ATG d'un massif d'alumine à 80 m.% imprimé par SLA (Figure III-13-b) permet d'affiner les températures de déliantage. La perte au feu à 800 °C est de l'ordre de 16%, cette valeur est inférieure à la quantité de résine introduite. Cette différence s'explique par la présence de solvants volatiles au sein de la résine qui s'évaporent avant même les analyses ATD/ATG. Les départs se produisent à 200, 350, et 500 °C, et la perte en masse est ininterrompue et quasi linéaire de 250 à 500 °C.

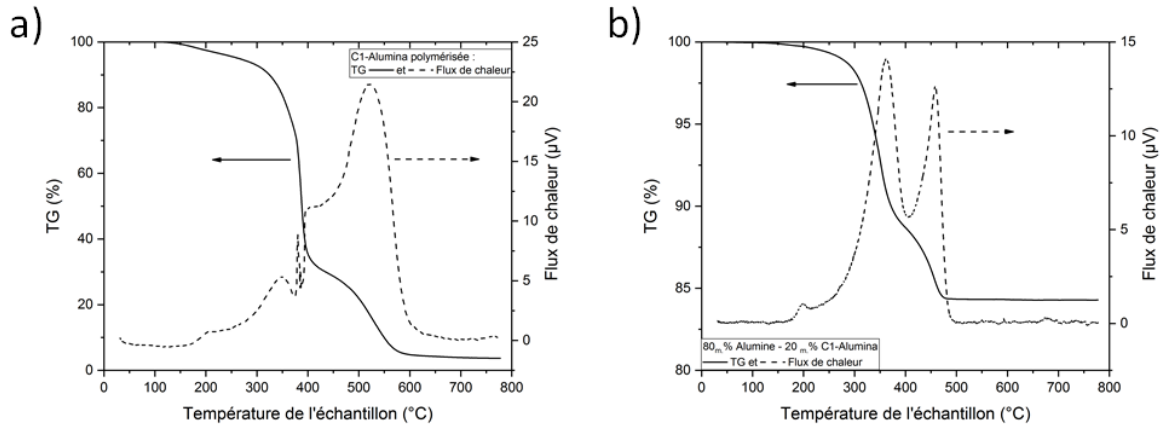


Figure III-13 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles. (a) Résine C1-Alumina polymérisée et (b) Échantillon massif d'alumine produit à partir de 80 m.% d'alumine et 20 m.% de résine C1-alumina

Un décalage de la température de décomposition des organiques est observable lorsque la charge céramique est présente. Le départ au feu des organiques lorsque la résine est chargée par l'alumine a lieu à plus basse température. La charge céramique n'altère pas la dégradation thermique mais la facilite comme cela a souvent été rapporté [239–242].

Considérant ces résultats, un cycle de déliantage est proposé et présenté sur la Figure III-14. Les cinétiques de chauffage sont réduites en comparaison avec les essais d'ATD/ATG à $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et deux paliers sont présents, l'un à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'éliminer au maximum les produits organiques et un deuxième à $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de s'assurer que l'ensemble des phases organiques a été éliminé avant d'entamer l'étape de frittage.

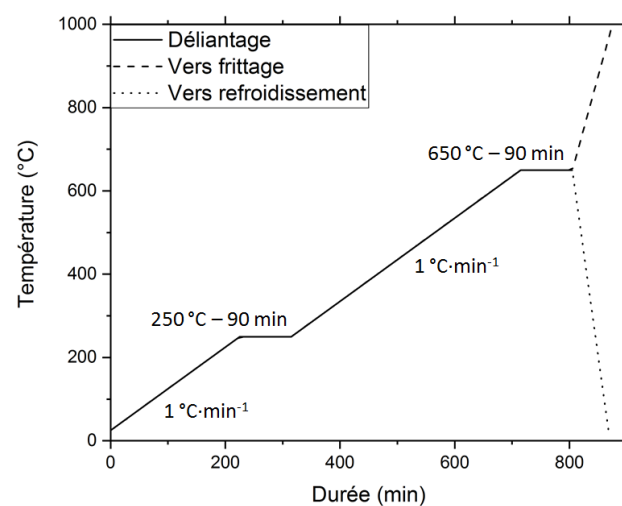


Figure III-14 : Cycle de déliantage réalisé pour les pièces imprimées avec l'appareil CryoCeram Printer

III.2.4.iv. Anisotropie du retrait relatif

Le frittage, confère aux pièces leurs propriétés finales. Le frittage s'accompagne d'un retrait. La superposition de couches lors de l'impression 3D crée une anisotropie morphologique qui se répercute physiquement. Pour mettre en évidence cette anisotropie et également l'anticiper, des essais dilatométriques sont menés sur des échantillons d'alumine CT1200SG imprimés à 80 m.% selon deux orientations. La première (XY) est perpendiculaire au plan d'impression, la seconde est selon le sens d'impression (Z). Les résultats sont reportés sur la Figure III-15. Le profil de température de l'analyse dilatométrique suit le cycle de déliantage présenté précédemment (Figure III-14), et atteint 1550 °C pendant 3h avec une rampe de 5 °C·min⁻¹ après le déliantage. Le cycle thermique ne permet pas de fritter complètement les échantillons.

La différence de retrait (3%) est significative entre le sens d'impression et les plans d'impression, mettant en évidence l'anisotropie de retrait lors du frittage.

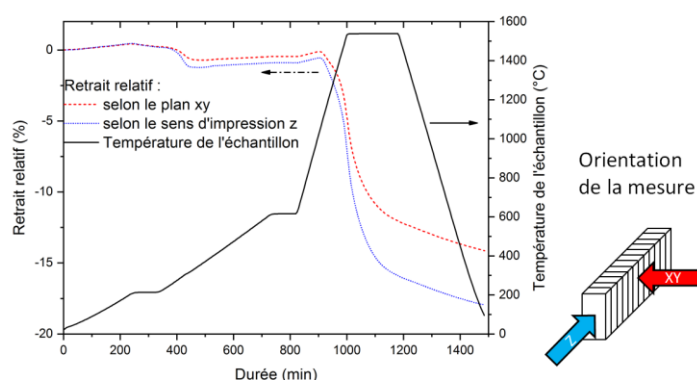


Figure III-15 : Courbes dilatométriques obtenues selon l'orientation des pièces imprimées sur l'appareil CryoCeram Printer. Échantillon massif d'alumine produit à partir de 80 m.% d'alumine et 20 m.% de résine C1-alumina.

Afin de compléter l'étude précédente, des pièces en alumine CT1200SG à 80 m.% imprimées sont déliantées et frittées. Leurs retraits sont analysés afin de définir des facteurs de correction à apporter pour sur-dimensionner les pièces et obtenir des pièces aux dimensions attendues. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Facteurs de correction et de surdimensionnement de l'alumine imprimée par SLA sur l'appareil CryoCeram Printer

Orientation	XY	Z
Retrait (%)	16	19
Facteur de surdimensionnement	1,16	1,19

Bien que ces surdimensionnements permettent d'obtenir des pièces aux dimensions voulues, cette approche reste simpliste puisque les échantillons de référence sont des barreaux et des cubes. L'approche ne prend pas en considération les contraintes et les phénomènes non linéaires qui pourraient apparaître sur des pièces de forme complexes et notamment lorsque les plans d'impressions de la pièce sont différents des plans du plateau d'impression. De plus ces valeurs peuvent éventuellement varier en fonction de la granulométrie de la poudre utilisée mais également en fonction du taux de charge utilisé.

III.2.4.v. Frittage des pièces imprimées

Avant frittage, les pièces, bien que fragiles, restent cohésives et sans défauts apparents. La Figure III-16 présente des photographies et des micrographies optiques de la surface des pièces imprimées et frittées. Les massifs issus de l'alumine P172LSB présentent des délaminations entre les différentes couches, visibles sur la Figure III-16-f. Au contraire, la CT1200SG forme des pièces donc le plan perpendiculaire à l'impression est lisse et pour lequel aucune délamination n'est visible à l'œil ni au microscope optique.

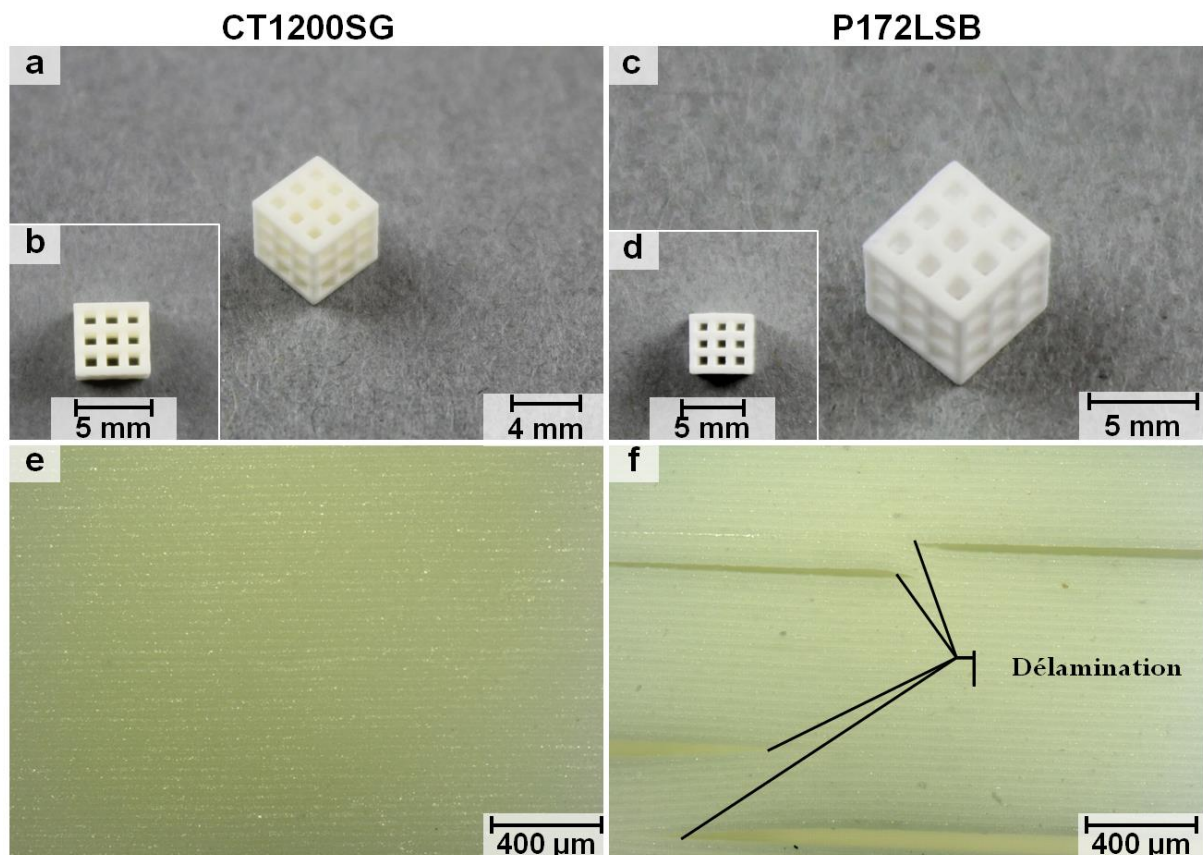


Figure III-16 : Pièces en alumine CT1200SG et P172LSB, mises en forme par SLA et frittées de manière conventionnelle. (a et b) photographies et (e) micrographies optiques de la CT1200SG. (c et d) photographies et (f) micrographies optiques de la P172LSB

Les propriétés de l'alumine CT1200SG imprimée et frittée sont résumées dans le Tableau III-12. La densité relative et la dureté après frittage sont comparables à celles obtenues après mise en forme conventionnelle. Le module d'élasticité est, quant à lui, légèrement plus faible après mise en forme par SLA. La diminution du module peut s'expliquer par la présence de micro défauts non-visibles et de très faibles délaminations localisées. La taille des grains est quant à elle plus élevée après mise en forme par SLA qu'après mise en forme conventionnelle (11 μm contre 3,2 μm). Lors de la mise en forme par SLA, et plus spécifiquement lors du déliantage, la phase organique disparaît, ce qui éloigne les grains dans le compact par rapport à un compact issu d'un pressage. Lors du frittage cet éloignement peut être défavorable à la densification car la diffusion est alors limitée. Il semble ici que la densification ait eu lieu, mais que celle-ci ait été accompagnée d'une croissance granulaire exagérée. Cette croissance exagérée peut s'expliquer par la température de frittage de 1690 °C nécessaire à la densification du compact.

L'alumine P172LSB présente de la délamination inter-couche (Figure III-16-f), ses propriétés mécaniques seront probablement dégradées, de plus, la taille des grains n'a pas pu être mesurée du fait de la surface abîmée.

Tableau III-12 : Propriétés des aluminés imprimés et frittés de manière conventionnelle

Alumine	CT1200SG	P172LSB
Température de frittage (°C)	1690	1650
Durée du palier (min)	180	180
Densité relative (%)	98 $\pm$ 1	94 $\pm$ 1
Dureté Vickers (GPa)	17 $\pm$ 1	9 $\pm$ 1
Module d'élasticité (GPa)	314 $\pm$ 17	189 $\pm$ 22
Taille des grains (μm)	11,0 $\pm$ 3,4	-

Concernant l'alumine CT1200SG, la mise en forme par SLA a permis, après densification, d'obtenir des massifs ayant des propriétés mécaniques similaires aux pièces mise en forme par pressage. L'alumine P172LSB, quant à elle, présente des propriétés mécaniques fortement inférieures aux attentes lorsqu'elle est mise en forme par SLA. Cela s'explique par les phénomènes de délamination des couches observées par microscopie optique. La Figure III-17 présente les microstructures révélées. Il apparaît clairement pour la P172LSB un état de surface fortement détérioré, et ce, sur l'ensemble de la surface, notamment à cause d'arrachement de grains. Cet arrachement peut provenir d'un manque de cohésion du massif dense, mis en évidence par la délamination ou bien même par la préparation des pièces.

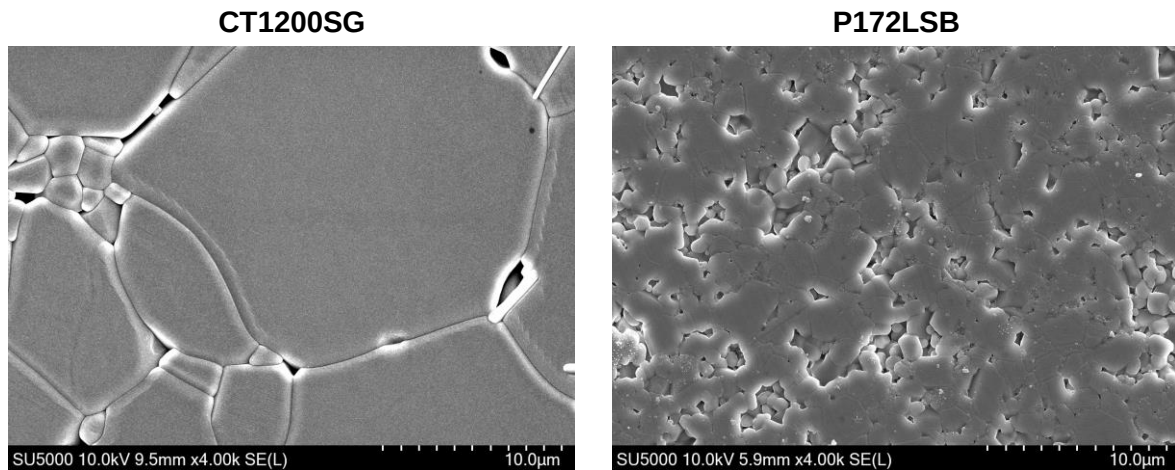


Figure III-17 : Micrographie des aluminés CT1200SG et P172LSB imprimées par SLA et frittées de manière conventionnelle

Dans le but de déterminer les causes de la délamination de l'échantillon mis en forme avec l'alumine P172LSB, la surface a été observée au MEB. Les observations sont présentées sur la Figure III-18. Il n'est pas possible de d'identifier la cause de la délamination, celle-ci pouvant être due à une croissance anormale des grains ou bien à la présence d'un agglomérat/agrégat de grains. Les observations au MEB montrent la présence de zones linéaires (mises en évidence sur les micrographies) dont l'écartement correspond à l'épaisseur d'impression. Cependant, rien n'indique si ces zones sont profondes ou en surface car issues d'une légère sur ou sous –polymérisation des couches.

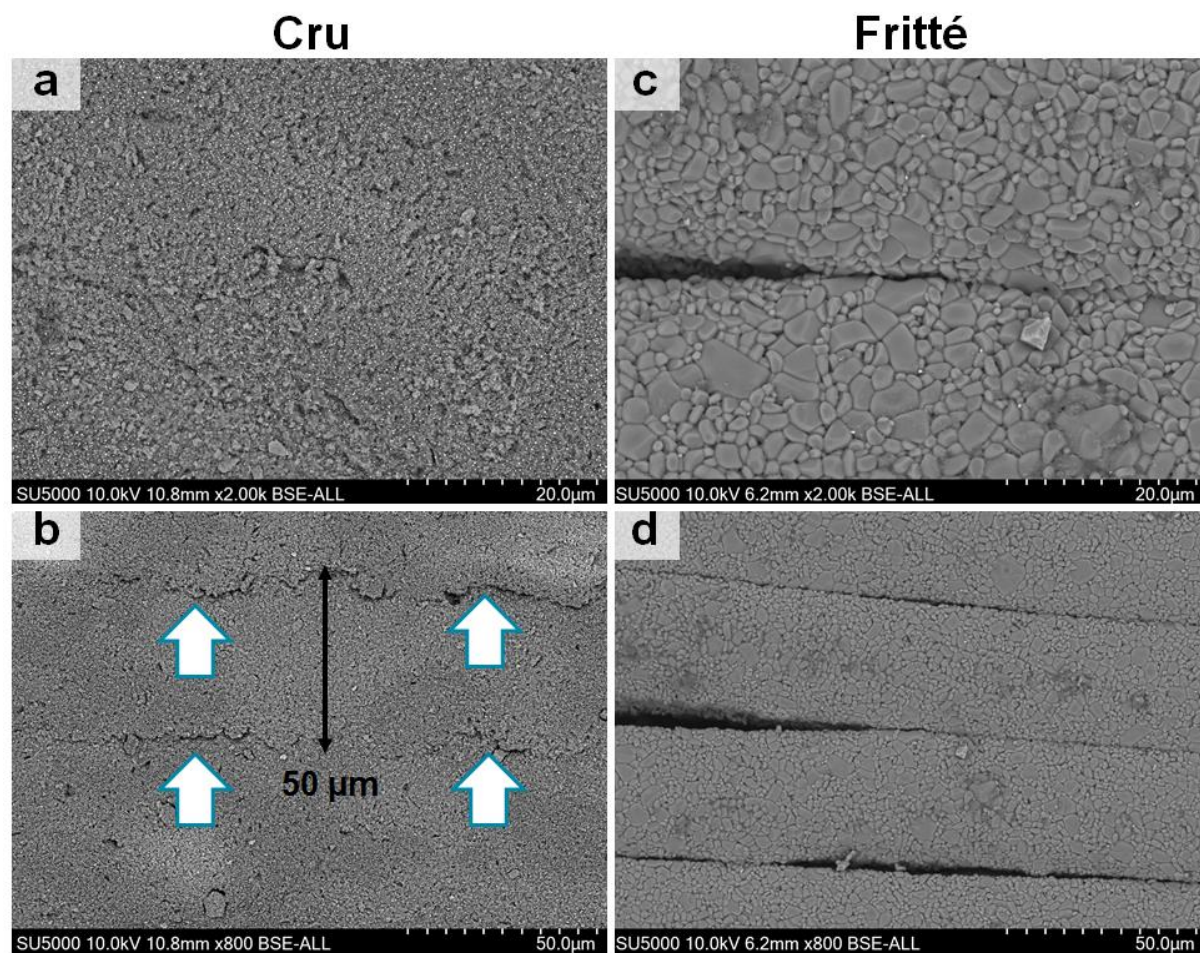


Figure III-18 : Micrographies de la surface brute de l'alumine P172LSB imprimée par SLA, (a et b), en cru. (c et d) frittée.

Il est donc difficile de formuler une hypothèse sur les causes de la délamination, cependant, le déliantage pourrait être mis en cause. En effet, le taux de charge est inférieur pour la P172LSB comparé à la CT1200SG. Ainsi, la diffusion des constituants organiques en phase gazeuse, à travers la matière, est davantage susceptible d'entraîner l'apparition de défauts tels que la délamination. De plus, le compact ainsi formé après déliantage est moins dense que celui obtenu avec un taux de charge supérieur.

L'alumine P172LSB, la plus fine, présente une bonne aptitude au frittage par MO, cependant, l'apparition de délamination inter-couche a été systématique lors du frittage de ce grade d'alumine après mise en forme par SLA. Par contre, l'alumine CT1200SG plus grossière ne présente pas ces défauts mais n'a pas pu être densifiée complètement par MO en raison de sa température de frittage trop élevée qui dépasse la température limite de service de l'isolant thermique. Le Tableau III-13 récapitule de manière qualitative les aptitudes des deux grades d'alumine

Tableau III-13 : Aptitudes qualitatives des alumines CT1200SG et P172LSB

Alumine	CT1200SG	P172LSB
Frittage par MO	☹️	😊
Mise en forme par stéréolithographie	😊	☹️

Aucun consensus n'a pu être trouvé dans l'optique de coupler la mise en forme par SLA et le frittage par MO puisqu'aucun des deux grades d'alumine ne satisfait pleinement aux deux techniques.

III.3. Mélanges d'alumines

Dans l'optique de réaliser le couplage de la mise en forme par SLA et du frittage par MO, les alumines précédemment présentées sont mélangées afin de tirer parti du meilleur de leurs spécificités respectives.

III.3.1. Pertinence des mélanges d'alumine

Cette première section se propose de justifier la pertinence des mélanges d'alumine. La littérature [243–247] met en évidence l'intérêt de mélanger les deux grades d'alumine en termes de compaction et en termes de viscosité des suspensions. Cette partie se restreint volontairement à des mélanges de deux classes, les mélanges ternaires pouvant être encore plus pertinents, ils augmenteraient cependant drastiquement le nombre d'expérimentations.

III.3.1.i. Effet sur l'empilement granulaire

Les mélanges de particules ont depuis longtemps été étudiés, en effet, les empilements granulaires permettent de minimiser les vides et donc de minimiser la porosité [243].

La démarche la plus intuitive consiste à remplir les vides laissés par les particules par des particules plus fines que les premières. Cette approche trouve rapidement sa limite du fait (i) de l'interprétation qui est faite des particules, en les considérant parfaitement sphériques et donc non angulaires, (ii) de l'omission des effets empiriques comme les effets de bord ou les effets d'interférences.

Powers propose dans les années 60 un modèle théorique et empirique de l'évolution des vides laissés entre les particules pour différents ratios de mélange de particules et différents rapports de diamètre entre les particules [243]. Cette approche est présentée sur la Figure III-19. L'effet bénéfique entre deux populations de particules se manifeste dès que le rapport des diamètres des particules est inférieur à 0,5. Un ratio entre les tailles de grain, avoisinant 65% de gros pour 35% de fins, présente l'indice des vides le plus faible.

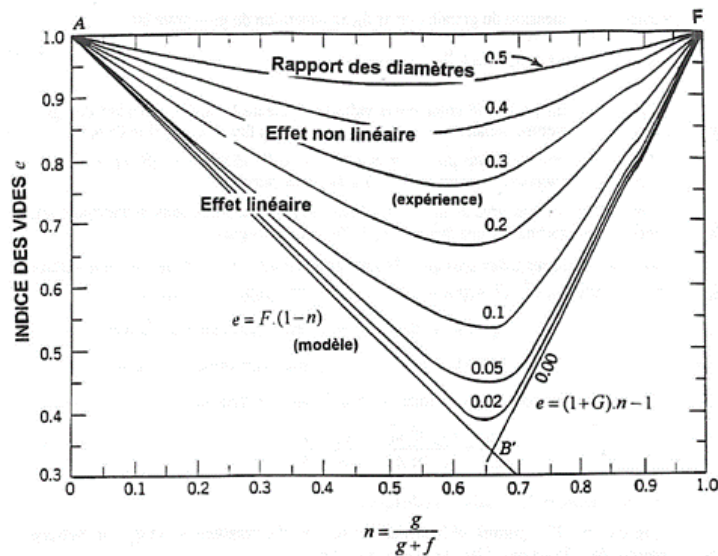


Figure III-19 : Évolution de l'indice des vides pour un mélange bimodal en fonction du rapport des diamètres, d'après [243]

En pratique, lors du compactage de la poudre, la densité apparente ne suit pas une loi linéaire des mélanges. Les particules fines viennent remplir les vides laissés entre les particules grossières comme le présente schématiquement la Figure III-20. Ainsi, un optimum est atteint comme le prédit le modèle de Powers.

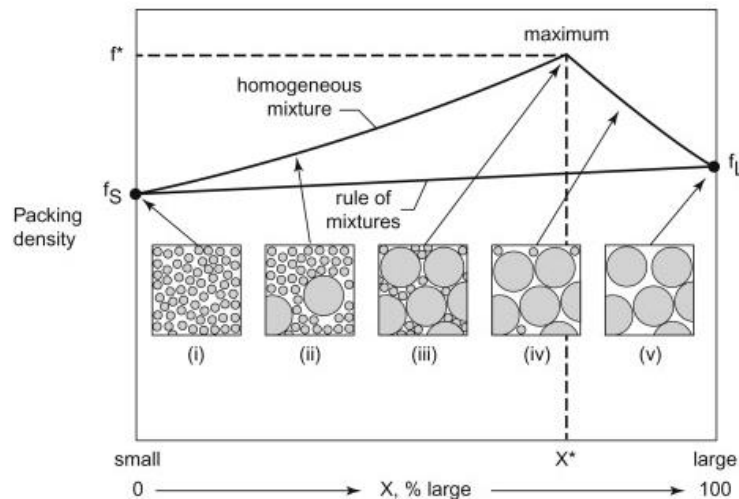


Figure III-20 : Évolution de la compacité d'un compact issu d'un mélange de poudre. D'après [248,249]

Dans le cas des aluminés CT1200SG et P172LSB, le rapport des diamètres, en considérant les d_{50} , atteint 0,38. L'effet du mélange sera non linéaire d'après Power, mais néanmoins existant. L'optimum de ratio devrait être compris entre 60 et 70% de grosses particules complétées par des fines.

III.3.1.ii. Effet sur la viscosité des suspensions

L'intérêt des mélanges de particules ne se cantonne pas uniquement aux empilements granulaires. En effet, les céramistes y voient aussi un avantage pour la préparation de barbotines.

Farris propose également dans les années 60 la prédiction de la viscosité d'un mélange bimodal de particules en fonction du taux de charge pour différents ratios de grosses particules et de fines [244]. Cette approche est présentée sur la Figure III-21. Si pour de faibles taux de charge l'influence du mélange est peu marquée sur la viscosité, pour des taux de charge plus élevés (au-delà de 50 m.%) la viscosité évolue en fonction du ratio de particules grosses et fines. Cette évolution se caractérise par un minimum de viscosité aux alentours du ratio 60 à 70 m.% de grosses particules complétés par des fines.

Dans le cas de la mise en forme par SLA, le taux de charge massique est supérieur à 70 m.%. En augmentant le taux de charge, la mise en forme par SLA est favorisée, notamment pour ce qui est de la densification des pièces et leurs propriétés finales [8]. Le mélange de taille de particules peut ainsi s'avérer être pertinent pour maintenir une viscosité exploitable tout en augmentant le taux de charge.

Le ratio idéal en termes d'empilement granulaire correspond avec la plage de ratio permettant de minimiser la viscosité.

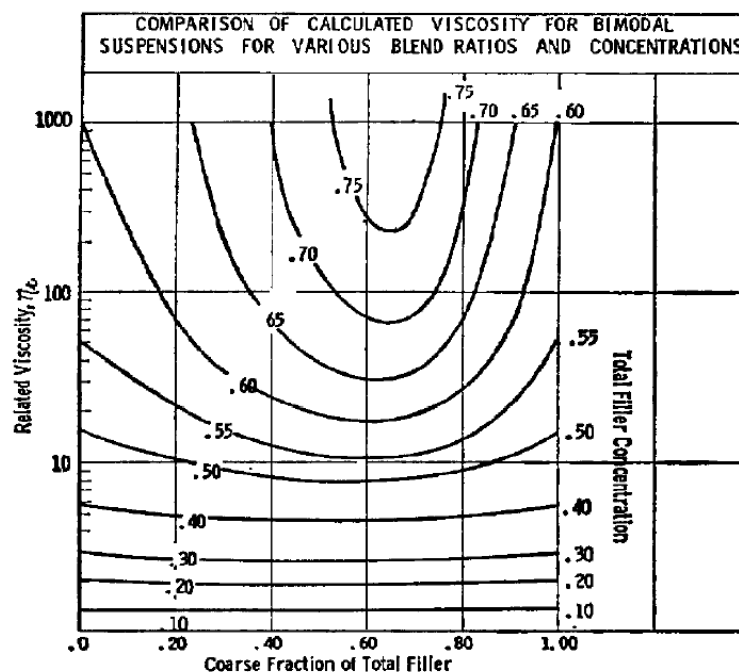


Figure III-21 : Prédiction de la viscosité d'un mélange bimodal quelconque en fonction de la quantité de particules grossières et de particules fines et en fonction du taux de charge , d'après [244]

III.3.1.iii. Effets sur la densification

En plus des effets sur les rhéologies des poudres et de leurs empilements, les mélanges peuvent apporter des propriétés d'intérêt pour les céramiques. Quatre paramètres peuvent être étudiés pour mettre en avant les effets des mélanges sur la densification :

- i. La densité relative en cru ;
- ii. La température de frittage ;
- iii. La densité après frittage ;
- iv. La taille des grains après frittage.

Il est difficile de déterminer un consensus et des règles générales pouvant s'appliquer aux mélanges de taille de particules tant les résultats peuvent être disparates. Les paragraphes suivants essaient toutefois de montrer quelques effets possibles.

Densité relative en cru

Les densités relatives à cru passent par des optimums lorsque des mélanges de poudres sont introduits. Ces optimums dépendent des ratios de poudre introduits. L'obtention de crus de haute densité est difficile à partir de poudres monodisperses. La Figure III-22 montre l'évolution de la densité relative de compacts produits à partir de différentes distributions granulométriques (G.S.D.¹⁶) de particules en alumine.

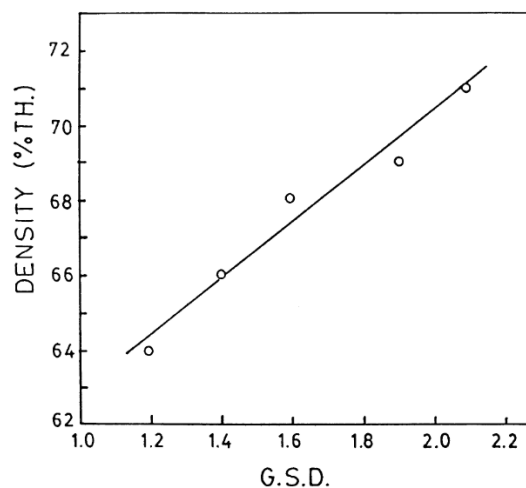


Figure III-22 : Évolution de la densité relative en cru selon la distribution granulométrique (ici d'alumine), d'après [245]
Plus le G.S.D. diminue plus la distribution est monomodale

¹⁶ GSD : *Geometric Standard Deviation*, écart-type géométrique. Le G.S.D. est obtenu en divisant la taille moyenne des particules par la taille de particule correspondant à 80 en masse de la population.

Les crus présentent donc d'une meilleure compaction lorsque des mélanges de taille de particules sont introduits [248].

Température de frittage

La température de frittage est également affectée par la distribution en taille de la poudre à densifier. La Figure III-23 présente la température de frittage nécessaire pour atteindre 96% et 98% de densité relative pour différentes distribution granulométriques (G.S.D.).

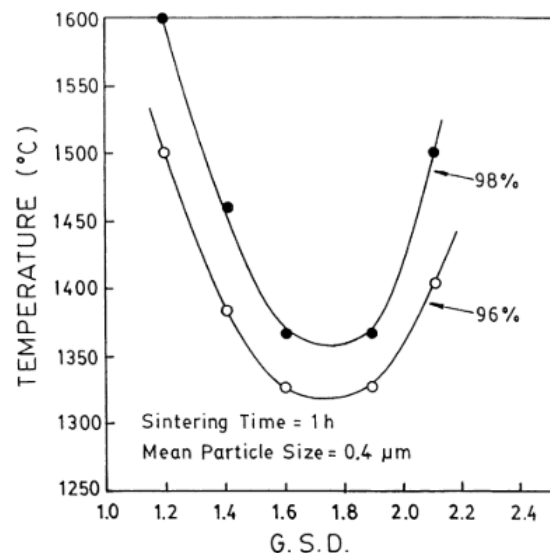


Figure III-23 : Température de frittage nécessaire pour atteindre des compacts denses pour différentes distributions d'alumines, d'après [245]
Plus le G.S.D. diminue plus la distribution est monomodale

Les distributions monomodales demandent des températures de frittage bien plus élevées, pour obtenir des densités relatives égales, que les distributions multimodales. Cependant, une distribution trop étendue n'est pas favorable à la densification. Il convient donc de déterminer un optimum.

Densité après frittage

La densité relative obtenue après frittage varie en fonction de la distribution granulométrique, mais également en fonction de la température de frittage appliquée. La Figure III-24 présente la densité relative obtenue pour différentes distributions granulométriques (G.S.D.) d'alumine et différentes températures de frittage.

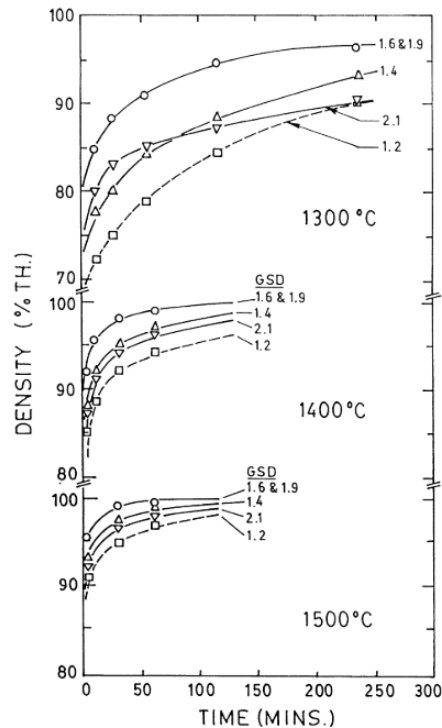


Figure III-24 : Densités après frittage pour différentes distribution granulométriques d'alumine et température de frittage , d'après [245]
Plus le G.S.D. diminue plus la distribution est monomodale

Plusieurs phénomènes sont mis en avant par l'étude de Ma *et al.* [245] :

- Les distributions granulométriques monomodales et trop étendues ne sont pas favorables à la densification ;
- Les mélanges présentent des densités relatives finales toujours plus importantes que les distributions trop étendues ou monomodales ;
- L'effet bénéfique des mélanges diminue avec l'augmentation de la température.

Il est ainsi possible d'obtenir un compact dense avec un mélange de particules, et ce avec un gain de temps ou de température de frittage.

Taille des grains après le frittage

Enfin, la taille des grains après densification est un bon indicateur du comportement au frittage de la céramique. Différents comportements peuvent être observés. La Figure III-25 présente les trajectoires de frittage de plusieurs distributions d'alumine dans les travaux de Ma *et al.* [245].

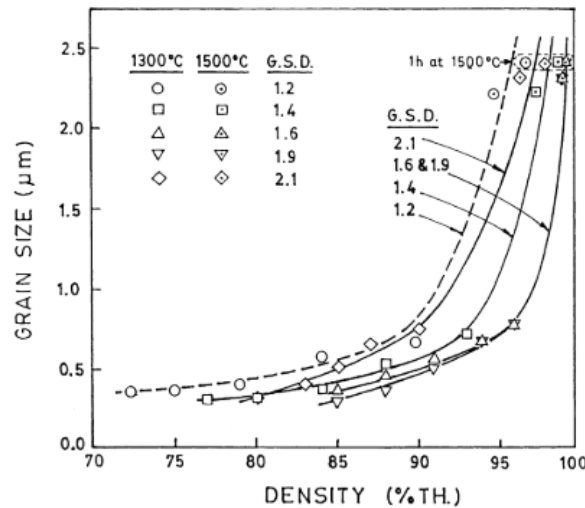


Figure III-25 : Trajectoires de frittage pour différentes distribution granulométriques d'alumine, d'après [245]

Plus le G.S.D. diminue plus la distribution est monomodale

Les distributions monomodales et étendues présentent des tailles de grains supérieures à celles obtenues pour les autres mélanges. Il est intéressant de noter que les mélanges produisent des grains plus petits à densité égale. La croissance exacerbée des grains est inévitable quelle que soit la distribution granulométrique utilisée.

Cependant, pour Hirata *et al.* [246], la taille moyenne des grains d'un mélange d'alumine se situe entre les tailles de l'alumine la plus grossière et celles de l'alumine la plus fine frittées séparément [246]. Lorsque la température de croissance des particules est atteinte pour l'alumine la plus fine, alors la croissance débute également pour le mélange d'alumine. La taille des grains augmente alors fortement avec la température de frittage. Ceci s'explique par la différence de rayon de courbure entre les particules fines et grosses [246]. L'évolution de la taille des grains peut affecter d'autres propriétés finales de la céramique comme sa transparence, sa dureté ou bien sa résistance en compression [246].

Ces résultats sont également observés par Smith & Messing [247], qui montrent une uniformisation de la taille des grains par l'usage de mélanges bimodaux d'alumine. Ils n'observent néanmoins pas de bénéfice à la densification lors du frittage de mélange d'alumine.

III.3.2. Préparation des mélanges d'alumines

Dans cette section, trois mélanges d'alumines sont préparés, désagglomérés et caractérisés. Leurs compositions massiques sont reportées dans le Tableau III-14.

Tableau III-14 : Dénomination des mélanges d'alumine préparés

Alumine	CT1200SG	P172LSB
6G4P	60 _m .%	40 _m .%
6,5G3,5P	65 _m .%	35 _m .%
7G3P	70 _m .%	30 _m .%

III.3.2.i. Désagglomération d'un mélange d'alumine

Les mélanges d'alumines sont préparés de la même façon que les alumines séparées. En utilisant les résultats de l'étude rhéologique du §III.2.2, il est possible de calculer les quantités de Darvan-C nécessaires pour désagglomérer les mélanges d'alumines. Ce rapide calcul suivant une loi des mélanges permet d'estimer le point de départ autour duquel la variation du taux de Darvan-C sera effectuée. Les résultats des calculs effectués selon l'Équation III-2 sont présentés dans le Tableau III-15.

$$\text{Quantité surfacique}_{\text{Darvan-C attendue}}^{\text{mélange}} = \frac{\text{masse}_{\text{Darvan-C}}^{\text{mélange}}}{\text{Surface}_{\text{Darvan-C}}^{\text{mélange}}} \quad \text{Équation III-2}$$

Tableau III-15 : Quantités de Darvan C calculées pour obtenir l'optimum de dispersion des mélanges d'alumine

Mélange	6G4P	6,5G3,5P	7G3P
Quantité de Darvan C calculée (mg·m ⁻²)	0,99	1,00	1,01

Les quantités ainsi calculées en tenant compte des fractions de particules fines et grosses sont identiques et égales à 1 mg·m⁻². Les résultats de l'étude rhéologique à 300 s⁻¹ pour les mélanges d'alumines sont présentés dans la Figure III-26. Pour chacun des mélanges, un minimum de viscosité est obtenu, correspondant au point de désagglomération.

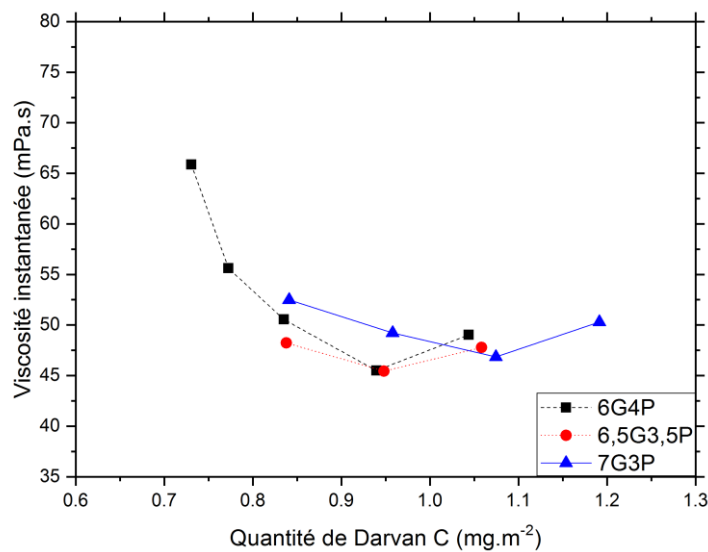


Figure III-26 : Évolution de la viscosité instantanée en fonction de la quantité de Darvan C dans la barbotine pour les mélanges d'alumine préparés

Les optimums de Darvan-C pour les mélanges d'alumine sont détaillés dans le Tableau III-16. Les mélanges 6G4P et 6,5G3,5P ont des optimums de dispersion proches tandis que le mélange 7G3P nécessite un peu plus de Darvan-C. La viscosité instantanée des mélanges dispersés est d'environ 45 mPa.s, ce qui est plus faible que les viscosités des alumines seules et dispersées (50 à 75 mPa.s pour la CT1200SG et la P172LSB, respectivement). Ces résultats sont en accord avec les prédictions de Farris [244].

Tableau III-16 : Optimums de Darvan C pour disperser les suspensions des mélanges d'alumine

Mélange	6G4P	6,5G3,5P	7G3P
Optimum de Darvan C ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	0,94	0,95	1,10

Quel que soit le mélange, les optimums de dispersion sont proches de leur valeur calculée, d'environ $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$.

La préparation des poudres prêtes à l'emploi est identique à celle décrite dans le §III.2.2.ii. Des suspensions de mélanges d'alumine sont préparées avec les optimums de Darvan-C puis congelées et lyophilisées pendant 48h. La poudre obtenue est tamisée à $200 \mu\text{m}$.

III.3.2.ii. Caractérisation des mélanges d'alumines

Après préparation, les mélanges d'alumine sont caractérisés par observation MEB et par analyse dilatométrique.

Les observations MEB des mélanges d'alumine sont présentées sur la Figure III-27. Les poudres sont désagglomérées, aucun agglomérat ni agrégat n'est visible. Les dimensions des particules indiquent que l'étape de mélange au broyeur planétaire n'a pas altéré la granulométrie des poudres.

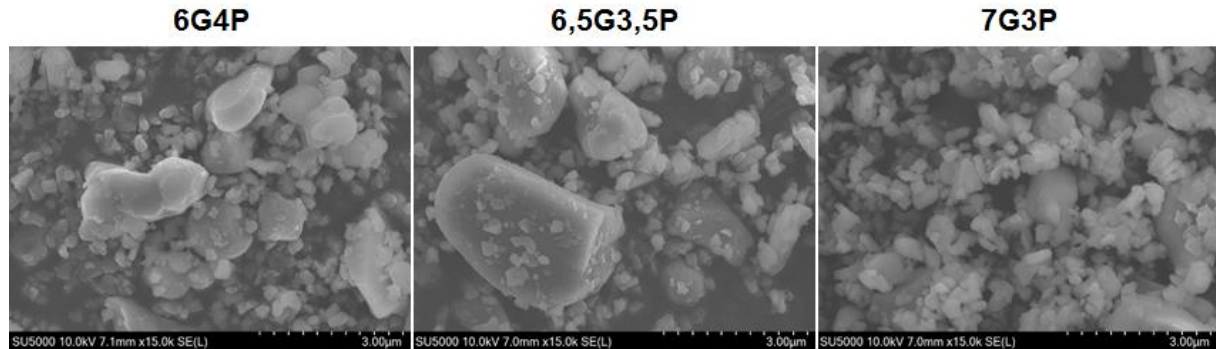


Figure III-27 : Micrographies MEB des mélanges d'alumine 6G4P, 6,5G3.5P et 7G3P

Les analyses dilatométriques des mélanges d'alumines sont présentées sur la Figure III-28. Les températures de début de frittage des mélanges d'alumine se situent entre les températures des alumines seules. De même, les retraits relatifs atteints après frittage se situent entre les poudres seules.

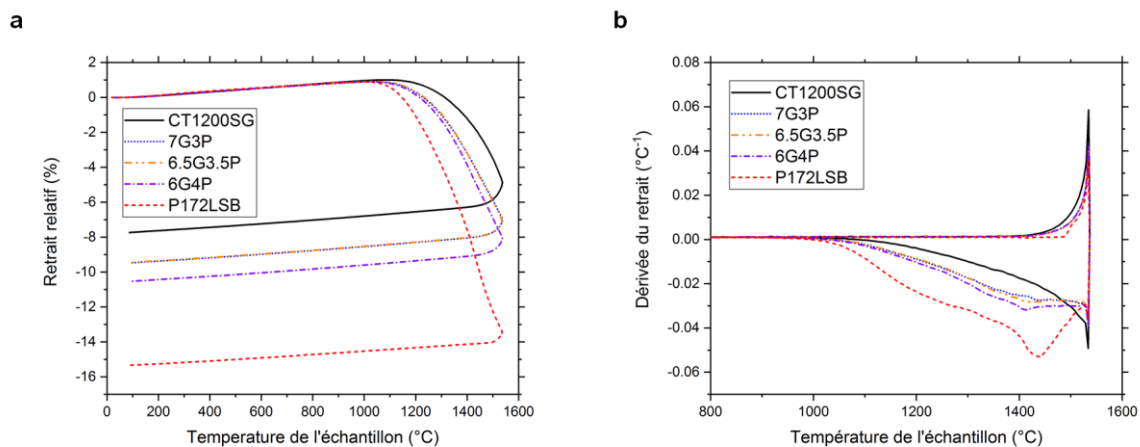


Figure III-28 : Analyses dilatométriques comparative des mélanges d'alumine.
(a) retraits relatifs lors du frittage et (b) dérivées premières du retrait relatif par rapport à la température pour une montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Le Tableau III-17 reporte les variations dimensionnelles observées et mesurées ainsi que les densités relatives des pièces après frittage. Les densités obtenues après frittage sont en accord avec les retraits observés ou mesurés. Pour les mélanges, un premier phénomène de frittage, correspondant aux fines particules a lieu vers 1400°C , tandis qu'un deuxième phénomène de frittage a lieu à plus haute température.

Tableau III-17 : Variations linéaires et masses volumiques des alumines et des mélanges d'alumines après dilatométrie

Alumine	CT1200SG	7G3P	6,5G3,5P	6G4P	P172LSB
Variation linéaire observée en dilatométrie (%)	7,7%	9,5%	9,5%	10,5%	15,3%
Densité relative après dilatométrie (%)	76 ± 1	88 ± 1	86 ± 1	87 ± 1	94 ± 1

Bien que différents en termes de composition, les mélanges d'alumine présentent un comportement au frittage sensiblement semblable entre eux.

III.3.3. Frittage des mélanges d'alumine mis en forme par pressage

Cette partie se propose d'exploiter les mélanges d'alumine afin de réaliser leur frittage conventionnel. Une première étude permet d'optimiser le cycle de frittage conventionnel, puis les propriétés des massifs sont investiguées. Le mélange présentant le meilleur potentiel est alors retenu pour réaliser une étude plus poussée sur son frittage par MO. La démarche expérimentale est résumée schématiquement sur la Figure III-29.

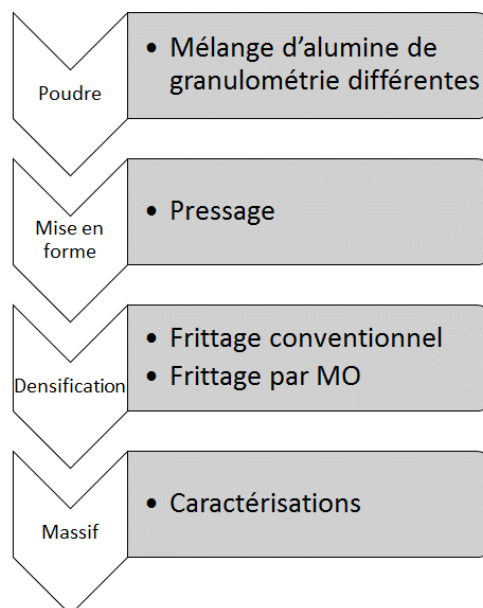


Figure III-29 : Démarche expérimentale pour le frittage des mélanges d'alumine

III.3.3.i. Frittage conventionnel

Les mélanges d'alumine sont mis en forme par pressage uniaxial. Les pastilles ainsi obtenues sont frittées par voie conventionnelle à différentes températures. L'évolution de la densité relative des mélanges en fonction de la température de frittage est présentée sur la

Figure III-30. La densité des massifs augmente avec la température de frittage ; jusqu'à atteindre un seuil de 98%. Ce seuil est atteint à 1650°C.

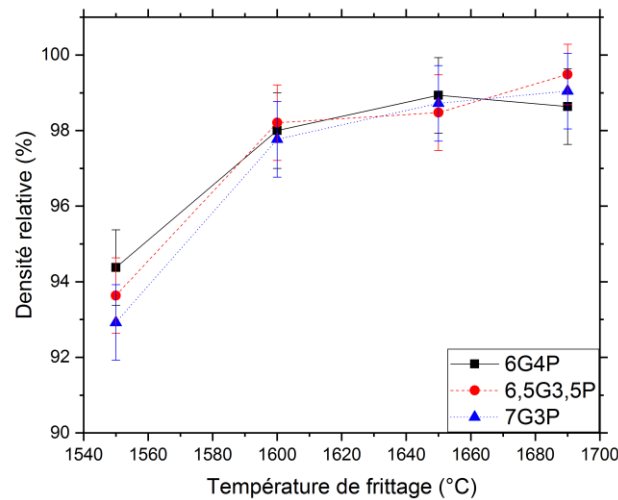


Figure III-30 : Influence de la température de frittage sur la densité des mélanges d'alumine mis en forme par pressage uniaxial et frittés de manière conventionnelle

Les massifs frittés à 1650°C sont investigués en termes de propriétés mécaniques. Le choix de cette température de frittage a été effectué afin de correspondre à une température atteignable par chauffage MO. Cette température correspond également à la température de frittage la plus basse pour laquelle la densité relative dépasse les 98% pour le mélange 6G4P. Ainsi il sera plus aisé de comparer les massifs frittés de manière conventionnelle et par MO.

Les duretés et les modules d'Young des frittés obtenus à partir des mélanges d'alumine à 1650°C sont présentés sur la Figure III-31. Les propriétés mécaniques sont maintenues quel que soit le mélange d'alumine concerné.

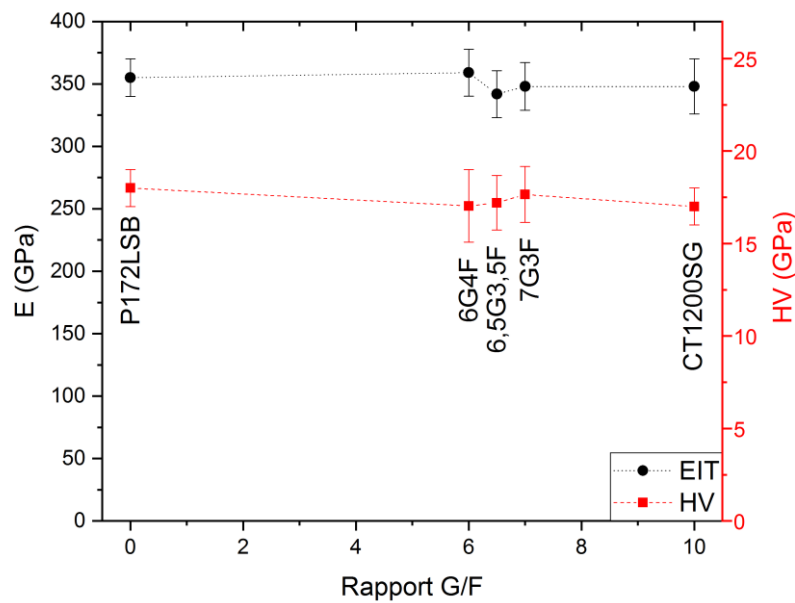


Figure III-31 : Propriétés mécaniques des mélanges d'alumine mis en forme par pressage uniaxial et frittées de manière conventionnelle à 1650°C

Après ces essais préliminaires, le mélange 6G4P est sélectionné pour les investigations ultérieures. Ce mélange contient le moins d'alumine CT1200SG, favorable à la mise en forme par SLA, mais présente la meilleure densification aux basses températures.

Afin de tirer le meilleur parti possible de ce mélange, la poudre est mise en forme par pressage isostatique à froid. Les pastilles sont frittées de manière conventionnelle. Leurs propriétés investiguées sont reprises dans le Tableau III-18. Un gain de densité, de dureté et de module d'élasticité peut être observé par rapport au mélange mis en forme par pressage uniaxial. Ceci peut s'expliquer par une meilleure compaction du cru lors du pressage isostatique.

Tableau III-18 : Propriétés du mélange d'alumine 6G4F mis en forme par CIP et fritté de manière conventionnelle

Propriété	Valeur
Température de frittage (°C)	1650
Durée du palier (min)	180
Densité relative (%)	99 ± 1
Dureté Vickers (GPa)	20 ± 2
Module d'élasticité (GPa)	370 ± 20
Taille des grains (µm)	3,6 ± 0,8

Les propriétés ainsi obtenues sont supérieures à celles obtenues pour les poudres seules et permettent d'établir un objectif à atteindre lors du frittage par MO. La microstructure obtenue est présentée sur la Figure III-32. Les grains présentent des inhomogénéités de taille, puisque des grains d'environ 1 μm de taille côtoient des grains d'une dizaine de microns de taille.

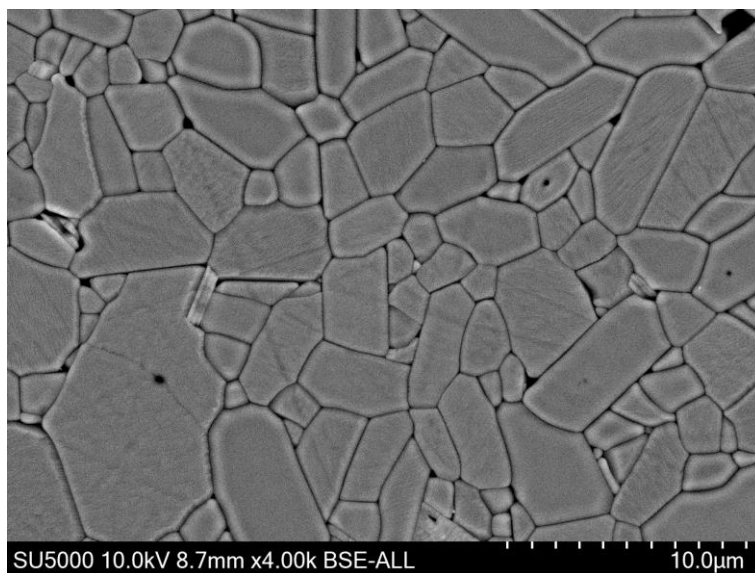


Figure III-32 : Microstructures du mélange d'alumine 6G4P mis en forme par CIP après frittage conventionnel à 1650°C pendant 3h

III.3.3.ii. Frittage par micro-ondes

Le mélange d'alumine mis en forme par pressage isostatique à froid est également fritté par MO. Les propriétés obtenues sont reportées dans le Tableau III-19 et la microstructure est présentée sur la Figure III-33. Cette densification permet d'obtenir des propriétés équivalentes à celles obtenues par frittage conventionnel. Il est également intéressant de constater que la dureté se maintient malgré une légère baisse de la densité relative par rapport au frittage conventionnel. Cela pourrait s'expliquer par la microstructure plus fine obtenue par la voie MO [160,250,251].

Tableau III-19 : Propriétés du mélange d'alumine 6G4F mis en forme par CIP et fritté par MO

Propriété	Valeur
Température de frittage (°C)	1650
Durée du palier (min)	20
Densité relative (%)	95 $\pm$ 1
Dureté Vickers (GPa)	20 $\pm$ 2
Module d'élasticité (GPa)	364 $\pm$ 10
Taille des grains (μm)	2,4 $\pm$ 0,4

L'objectif est atteint en termes de propriétés mécaniques et ce avec une durée de frittage réduite par rapport au frittage conventionnel. La Figure III-33 présente la microstructure du mélange d'alumine 6G4P mise en forme par CIP après frittage par MO. Les particules sont plus petites qu'après frittage conventionnel, et de la porosité intergranulaire est visible aux joints triples.

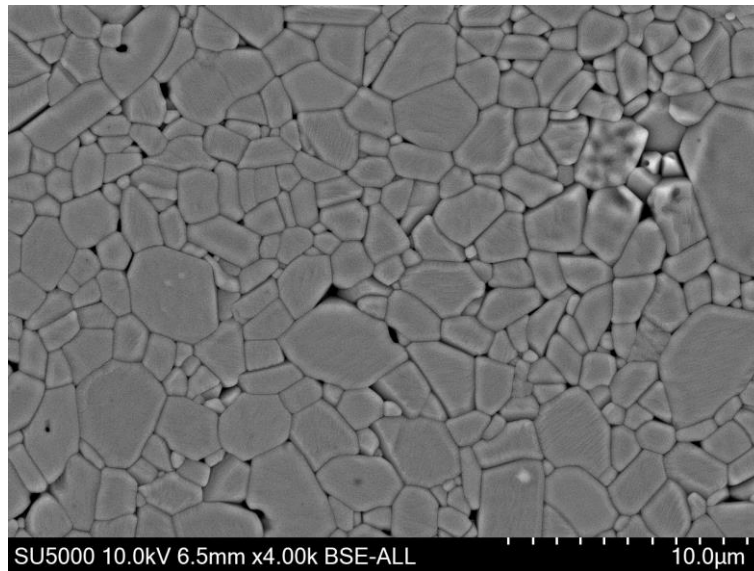


Figure III-33 : Microstructure du mélange d'alumine 6G4P mis en forme par CIP après frittage par MO à 1650°C pendant 20 min

Le mélange d'alumine 6G4P permet une densification par voie MO comparable à celle effectuée par voie conventionnelle. Les propriétés mécaniques ainsi obtenues sont proches de celles obtenues après frittage conventionnel et ce pour des temps de traitement thermique réduits. Désormais le verrou du frittage par MO d'une alumine pouvant être compatible avec l'impression par SLA est levé.

III.3.4. Mise en forme par stéréolithographie d'un mélange d'alumine

Dans cette partie, les résultats précédents sont exploités. Il a été montré qu'un mélange d'alumine contenant des particules grossières, favorables à la mise en forme par SLA, peut être densifié par MO. Il convient désormais de s'assurer qu'il est possible d'imprimer ce mélange en accédant ensuite à des propriétés mécaniques équivalentes aux précédentes. Le mélange d'alumine 6G4P est utilisé pour la mise en forme additive par SLA tel que résumé sur la Figure III-34.

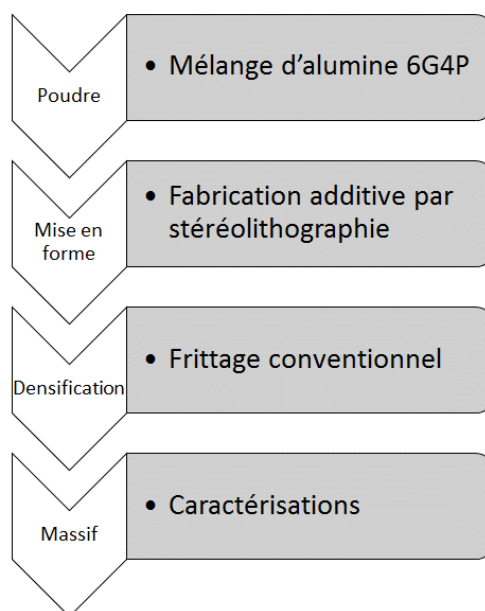


Figure III-34 : Démarche expérimentale pour la mise en forme additive du mélange d'alumine

Les paramètres de mise en forme sont détaillés dans le Tableau III-20, et sont identiques à ceux utilisés pour la mise en forme de l'alumine P172LSB (Tableau III-10). Des essais avec les paramètres d'impression de l'alumine CT1200SG ont également été menés mais n'ont pas permis d'aboutir à la mise en forme du cru, en effet les couches ne sont pas assez cohésives les unes avec les autres.

Tableau III-20 : Paramètres d'impression du mélange d'alumine 6G4P

Paramètre	Valeur
Taux de charge (m.%)	75
Taux de charge (vol.%)	66,7
Couches de pré-exposition	4
Pré-exposition (s)	25
Exposition (s)	7
Relaxation (s)	8
Plongée (s)	4
Profondeur (µm)	2500
Épaisseur des couches (µm)	50

Les pièces imprimées sont cohésives et sans défauts apparents. Les pièces sont alors séchées, déliantées, et frittées par voie conventionnelle avant d'être caractérisées. Des photographies représentatives des pièces et des observations par microscopie optique sont présentées sur la Figure III-35. Il n'apparaît aucun défaut, ou délamination.

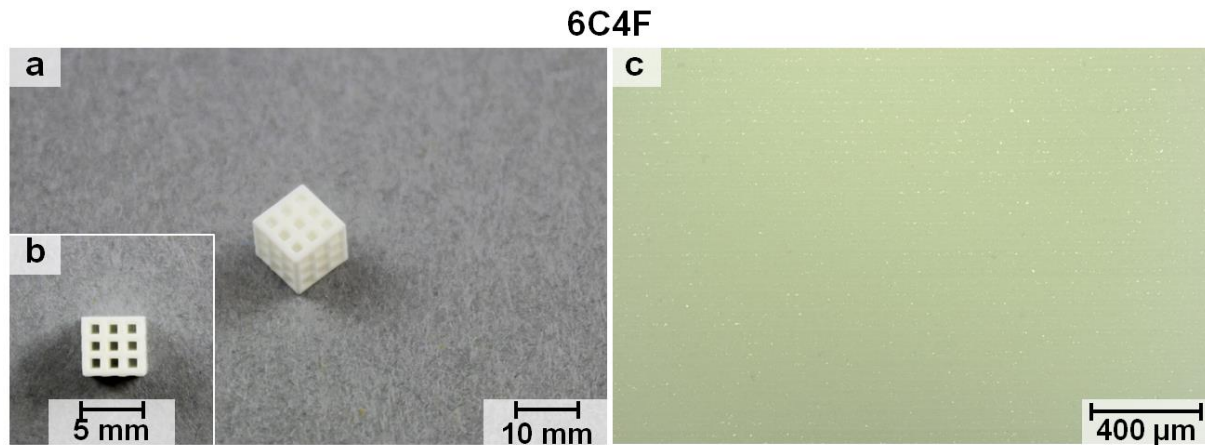


Figure III-35 : Pièces en 6G4P imprimées et frittées conventionnellement, (a et b) photographies et (c) micrographies optiques

Les propriétés des pièces densifiées par voie conventionnelle sont investiguées et reportées dans le Tableau III-21. La densité relative et les propriétés mécaniques obtenues pour ce mélange sont comparables à elles obtenues pour l'alumine CT1200SG mise en forme par SLA et frittée par voie conventionnelle (Tableau III-12). Les propriétés mécaniques sont cependant inférieures à ce qu'il est possible d'obtenir pour de l'alumine mise en forme conventionnellement et frittée de manière conventionnelle (Tableau III-7 & Tableau III-18).

Tableau III-21 : Propriétés du mélange d'alumine 6G4P mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle

Paramètre	Valeur
Température de frittage (°C)	1650
Durée du palier (min)	3
Densité relative (%)	97 ± 1
Dureté Vickers (GPa)	15 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	296 ± 12
Taille des grains (μm)	$3,2 \pm 0,5$

La microstructure du mélange d'alumines 6G4P mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle est présentée sur la Figure III-36. La microstructure n'est pas homogène, des grains dont la taille dépasse $10 \mu\text{m}$ côtoient des grains submicroniques. La croissance exagérée de grains dans un mélange bimodal a été observé par Hirata *et al.* [246] qui justifient ce phénomène par l'alimentation des gros grains lors du frittage par les petits.

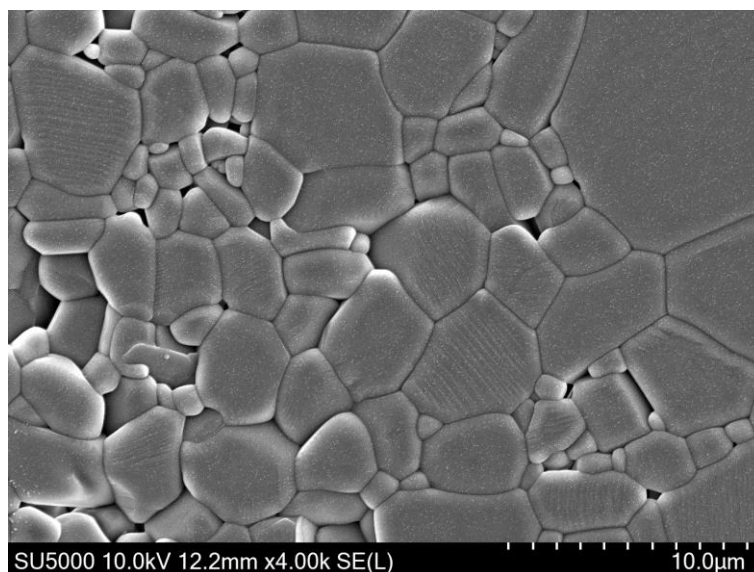


Figure III-36 : Micrographie du mélange d'alumine 6G4P mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle

Au cours de cette partie, des mélanges d'alumine sont préparés, désagglomérés et densifiés par voie conventionnelle. Une étude de la densification des mélanges d'alumine a mis en évidence leur bonne aptitude au frittage mais également leurs comportements mécaniques similaires à celui des aluminas seules. Le Tableau III-22 récapitule les aptitudes qualitatives des aluminas.

Tableau III-22 : Aptitudes qualitatives des aluminas

Alumine	CT1200SG	6G4P	P172LSB
Frittage par MO	☹️	😊	😊
Mise en forme par SLA	😊	😊	☹️

En élaborant le mélange 6G4F, un compromis a donc été trouvé entre l'aptitude au frittage par MO de l'alumine P172LSB et l'aptitude à la mise en forme par SLA de l'alumine CT1200SG.

III.4. Couplage de la mise en forme par stéréolithographie et du frittage par micro-ondes d'alumine

Un compromis permettant d'obtenir une poudre pouvant être mise en forme par SLA et frittée par micro-onde a désormais été trouvé. Cette partie se propose de réaliser le couplage de ces deux techniques et de caractériser les pièces obtenues de la sorte.

III.4.1. Démarche expérimentale

La démarche expérimentale est résumée dans la Figure III-37 et reste similaire à ce qui a été fait précédemment.

Le mélange d'alumine 6G4P est mis en forme par SLA, les paramètres d'impression sont ceux détaillés dans le Tableau III-20. Après séchage, les échantillons sont déliantés par voie conventionnelle. Une pièce déliantée est placée précautionneusement dans le four MO. Le traitement thermique par MO est effectué et la pièce obtenue est caractérisée.

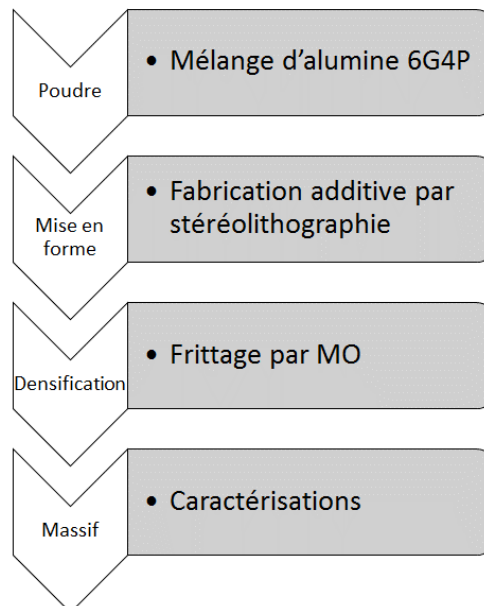


Figure III-37 : Schéma de la démarche expérimentale pour la mise en forme additive du mélange d'alumine et le frittage par MO

Après traitement thermique à 1650 °C pendant 20 min, la pièce obtenue présente une densité relative de 89%. Ce résultat, bien qu'encourageant est en deçà des résultats obtenus précédemment.

La durée du palier est portée à 60 min, tout en conservant la température de frittage à 1650 °C. La densité relative atteint alors la valeur de 93%. Les propriétés du mélange d'alumine 6G4F mis en forme par SLA et fritté par MO sont détaillées dans le Tableau III-23.

La densité relative obtenue est proche de celle atteinte par frittage MO avec le mélange 6G4P mis en forme par pressage (93% contre 95%). Néanmoins, la dureté et le module

d'élasticité sont inférieurs puisque de 12 et 236 GPa, respectivement. Cela peut s'expliquer par la présence de micro défauts non visibles ou bien de délaminations localisées. De plus, la littérature montre que des pièces en alumine mises en forme de manière additive peuvent, malgré une densité relative supérieure à 99%, présenter des modules d'élasticité et des duretés inférieures à ce qui a pu préalablement être obtenu puisque de 270 et 16 GPa, respectivement [123].

Tableau III-23 : Propriétés du mélange d'alumine 6G4P imprimé et fritté par MO

Paramètre	Valeur
Température de frittage (°C)	1650
Durée du palier (min)	60
Densité relative (%)	93 ± 1
Dureté Vickers (GPa)	12 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	236 ± 22
Taille des grains (µm)	2,9 ± 0,4

La microstructure obtenue est présentée sur la Figure III-38. La microstructure est relativement homogène. La porosité apparente rend compte de la densité relative de 93%.

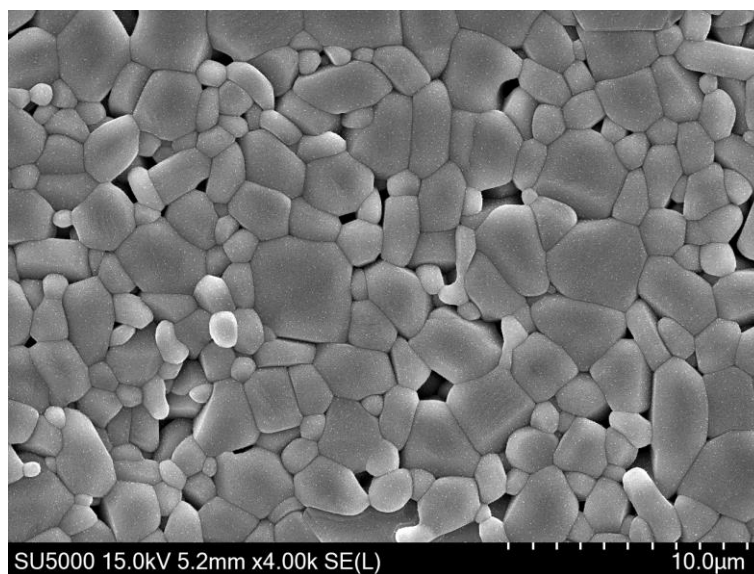


Figure III-38 : Micrographie du mélange d'alumine 6G4P imprimé par SLA et fritté par MO

À des fins de comparaison, l'alumine CT1200SG mise en forme par SLA est également frittée par MO après déliantage. Un traitement thermique identique de 60 min à 1650 °C est effectué. La densité relative obtenue est de 84%. Cet essai illustre la pertinence du mélange d'alumine puisque la densité alors obtenue dans les mêmes conditions de frittage est supérieure de 10%.

III.4.2. Gain de temps effectif

Le couplage de la mise en forme par SLA avec le frittage par MO a permis d'élaborer une pièce en alumine, de forme complexe, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, l'aspect temporel n'a pas été pris en compte. La Figure III-39 représente le temps nécessaire au déliantage et au frittage par voie conventionnelle et par MO de l'alumine mise en forme par SLA. La figure met clairement en évidence le gain de temps lors du frittage par MO.

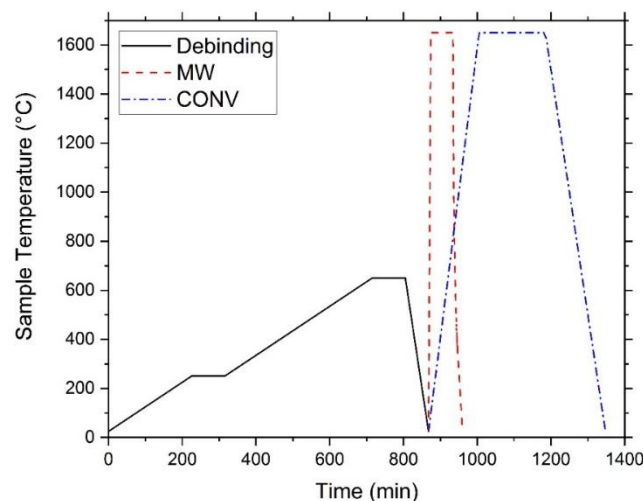


Figure III-39 : Comparaison des temps de frittage conventionnel et par MO de l'alumine imprimée

Le gain de temps relatif en ne considérant que le frittage est de l'ordre de 80% en utilisant le chauffage par MO. Tandis que le gain de temps sur l'ensemble du traitement thermique est de 40% en passant par la voie MO.

III.4.3. Domaine d'utilisation du couplage

Le gain de temps par le couplage de la mise en forme additive par SLA et du frittage par MO est cependant à relativiser. En effet, si le temps de frittage et l'énergie consommée par le frittage sont réduits en chauffage par MO, le nombre de pièces produites n'est pas comparable aux traitements thermiques conventionnels. Il faut donc rester critique à l'égard de ces résultats et relativiser le nombre de pièces produites par rapport au gain de temps.

Néanmoins, ce couplage reste pertinent pour produire rapidement des pièces de géométrie complexes ou sur mesures. Ainsi il est possible d'appliquer ce procédé à des biomatériaux pour des utilisations telles que la restauration dentaire. Une couronne dentaire en alumine a été imprimée par SLA et est présentée sur la Figure III-40.



*Figure III-40 : Couronne dentaire en alumine imprimée par SLA.
Avec l'aimable autorisation du Dr. Dehurtevent pour l'utilisation du fichier STL.*

Les discussions précédentes se sont focalisées sur le frittage uniquement, au détriment du déliantage. Cependant, le déliantage est une étape clé pour la réussite de la mise en forme par fabrication additive de céramiques. Un gain de temps significatif pourrait être envisageable sur cette partie du traitement thermique, néanmoins, le déliantage de composés organiques par chauffage MO peut être délicat du fait de phénomènes physiques (i et ii) et de limitations dues au matériel utilisé (iii et iv) :

- i. La régulation en température par MO reste compliquée à basse température. Cette difficulté pourrait se matérialiser par un échauffement trop brusque, et une élimination violente des composés organiques entraînera une circulation trop brusque de fluide au sein du cru menant à l'apparition de craquelures ou de délaminations ;
- ii. Des gaz organiques issus du liant peuvent également absorber les MO et jouer le rôle de susceptible, entraînant l'apparition de points chauds, voire des plasmas ce qui perturberait la régulation thermique et altérerait la pièce ;
- iii. Il est nécessaire d'utiliser un pyromètre adapté aux gammes de températures de déliantage (de l'ambiante à 650°C) afin de maîtriser le chauffage ;
- iv. Le spectre électromagnétique émis par le générateur à basse puissance n'est pas centré sur 2,45 GHz, ce qui se traduit par l'éloignement du maximum électrique du centre de la cavité. Ainsi un chauffage inhomogène s'opère, ce qui a pour conséquence l'apparition de gradients thermiques au sein du matériau en chauffe et donc éventuellement des contraintes voire des craquelures.

Le déliantage par MO de pièces mises en forme par SLA reste donc un défi pour lequel des verrous technologiques doivent être levés.

III.5. Conclusions

Des pièces issues de deux aluminés, la P172LSB et la CT1200SG, ont été élaborées. Pour ce faire, les aluminés ont été caractérisés, désagglomérés, mis en forme par pressage ou SLA et frittés conventionnellement ou par MO. Les deux aluminés se différencient essentiellement par leur granulométrie, l'une (CT1200SG) est plus grossière que la seconde (P172LSB). Du fait de leurs caractéristiques, ces aluminés présentent des aptitudes différentes.

Le frittage conventionnel a pu être appliqué pour les deux aluminés, sous forme de cru compacté par pressage, menant ainsi à des massifs denses à 97% ou plus, présentant un module d'élasticité de 350 GPa et une dureté de 18 GPa. En revanche, seule la densification par MO de l'alumine la plus fine a été possible. En effet, la densification de l'alumine grossière n'a pas été possible du fait de sa réactivité plus faible et de la limitation en température de l'isolant thermique utilisé. Les propriétés obtenues après frittage par MO sont similaires voire améliorées du fait de la microstructure plus fine comparées à celles obtenues après frittage conventionnel. Ainsi, le module d'élasticité est de l'ordre de 370 GPa et la dureté de l'ordre de 21 GPa.

La mise en forme par SLA des deux aluminés a été réalisée ; cependant l'alumine la plus fine s'est délaminée lors du traitement thermique. L'alumine la plus grossière, a formé des massifs denses à hauteur de 98%, avec un module d'élasticité de 310 GPa et une dureté de 17 GPa.

Afin de trouver un compromis entre l'aptitude au frittage par MO de l'alumine la plus fine, et l'aptitude à la mise en forme par SLA de la plus grossière des aluminés, un mélange des deux aluminés a été préparé (60 m. %-40 m. % de CT1200SG et de P172LSB, respectivement). Les frittages conventionnels et MO du mélange mis en forme par pressage ont permis d'obtenir des massifs denses à plus de 95%, présentant des modules d'élasticité de 360 GPa et une dureté de 20 GPa. En parallèle, après mise en forme par SLA et frittage conventionnel, le massif obtenu a présenté une densité relative de 97%, un module d'élasticité de 300 GPa et une dureté de 15 GPa.

Finalement, le mélange d'aluminés a été mis en forme par SLA puis fritté par MO, ce qui a permis d'obtenir des massifs denses à 94%, avec un module d'élasticité de 230 GPa, et une dureté de 12 GPa, tout en présentant un gain de temps relatif de l'ordre de 80% par rapport au frittage conventionnel.

Chapitre IV : Mise en forme additive par stéréolithographie et frittage par micro-ondes de zircone

IV.1. Introduction

Ce chapitre s'intéresse à l'élaboration rapide de pièces en zircone. Pour ce faire, nous étudions le couplage de la fabrication additive de zircone avec le frittage par MO. La mise en forme de la zircone est réalisée sur des appareils Lithoz CeraFab 7500 & 8500 dans les locaux de Bosch, Immenstadt, Allemagne.

L'étude proposée dans ce chapitre est résumée sur la Figure IV-1. Nous réalisons, dans un premier temps, l'impression de pièces en zircone compatibles avec des essais mécaniques de flexion trois points. Ces barreaux sont ensuite frittés par voie conventionnelle ou par MO. Nous montrons que le chauffage par MO permet d'obtenir des propriétés similaires à ce qui est faisable par voie conventionnelle. Enfin, nous discutons plus en détails des mécanismes de rupture lors de la flexion et de la viabilité du procédé.

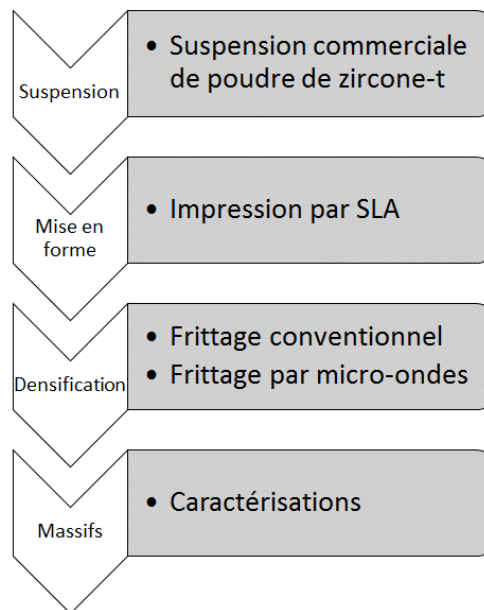


Figure IV-1 : Démarche expérimentale adoptée dans le chapitre IV

Le choix s'est porté sur la zircone car cette céramique technique est un matériau relativement bien connu. De plus, la mise en forme par SLA de zircone a déjà été réalisée, notamment sur des appareils Lithoz [101,102,116,135,252], et la faisabilité du frittage par MO monomode à 2,45 GHz de zircone a déjà été montrée [206,211,212].

IV.2. Impression des pièces

Cette première section présente succinctement la poudre de zircon utilisée pour les impressions et le dimensionnement des pièces imprimées.

IV.2.1. Nuance de zircon imprimée

Lithoz commercialise des suspensions dans lesquelles la zircon mise en forme par SLA dans ce chapitre est déjà incorporée. Il n'existe donc pas de fiche technique pour la poudre de zircon utilisée par le fabricant. Cependant, Lithoz met à disposition des informations qui sont reprises dans les paragraphes suivants. Le Tableau IV-1 présente les propriétés de la résine d'impression chargée LithCon 3Y 230, notamment le taux de matière sèche ainsi que la viscosité dynamique.

Tableau IV-1 : Propriétés de la résine d'impression chargée LithaCon 3Y230

Paramètre	Valeur
Taux de matière sèche (vol.%)	45
Viscosité dynamique ¹⁷ (Pa·s ⁻¹)	21

À titre de comparaison, lors de la mise en forme par SLA de l'alumine avec l'appareil du LMCPA, les taux de charge varient entre 66,7 et 77,8 vol.%. A ces taux de charge, mais avec des particules en suspensions de taille micrométrique, la viscosité dynamique n'excède pas 130 mPa·s⁻¹ alors que pour la zircon, la viscosité atteint 21000 mPa·s⁻¹. Cependant, étant donné que les imprimantes CeraFab 7500 & 8500 disposent toutes deux de racleurs, des viscosités aussi importantes sont compatibles avec l'impression.

Le Tableau IV-2 reprend les propriétés des pièces obtenues après frittage conventionnel de la zircon LithaCon 3Y 230. Il faut toutefois rester critique à l'égard de ces résultats fournis par Lithoz puisque ceux-ci sont procurés à titre indicatif et n'ont pas été mesurés sur des pièces de zircon LithaCon 3Y 230 imprimées mais sur de la zircon mise en forme de manière conventionnelle. Il n'est pas précisé s'il s'agit là des propriétés du grade commercial de zircon utilisé par Lithoz ou bien de la zircon stabilisée à 3% molaire par yttrium de façon générale.

¹⁷ Déterminée avec un taux de cisaillement de 50 s⁻¹ à 20 °C

Tableau IV-2 : Propriétés des pièces en LithaCon 3Y 230 mise en forme de manière conventionnelle après frittage, d'après Lithoz

Paramètre	Valeur
Module d'élasticité (GPa)	205
Ténacité (MPa·m ^{1/2})	10
Dureté (GPa)	14,8

Ces propriétés serviront néanmoins de repère tout au long de ce chapitre.

IV.2.2. Dimensions des pièces

Les dimensions finales des pièces à obtenir sont de 20 × 4 × 3 mm³. Ces dimensions permettent de réaliser des essais de flexion trois points. De plus, il sera possible d'effectuer d'autres caractérisations sur ces barreaux, notamment des essais mécaniques d'indentation instrumentée, et des caractérisations microstructurales.

Il n'a pas été possible de suivre la norme ASTM C1161-13¹⁸ car celle-ci exige des éprouvettes de dimensions 45 à 50 × 4 × 3 mm³ pour réaliser les essais en flexion quatre points. L'impression de pièces de 45 à 50 mm de long aurait été trop longue et trop coûteuse. En outre, il aurait été impossible de procéder au frittage par micro-ondes de pièces de telles dimensions. L'impression de pièces compatibles pour des essais en flexion trois points est donc privilégiée.

Le sens d'impression des barreaux a été choisi afin d'obtenir des éprouvettes dont l'orientation sera la moins favorable aux essais en flexion. En effet, les éprouvettes ainsi obtenues présentent des inter-couches perpendiculaires à la contrainte appliquée lors de l'essai. Les inter-couches sont des zones propices à la rupture car elles constituent des zones où la cohésion est potentiellement réduite.

Afin d'obtenir les dimensions souhaitées, il faut tenir compte de deux aspects : (i) le retrait volumique ayant lieu lors du frittage et (ii) la perte de matière lors de la rectification et du polissage des éprouvettes. La détermination des paramètres de surdimensionnement se fait par des analyses dilatométriques.

IV.2.2.i. Détermination des facteurs de surdimensionnement

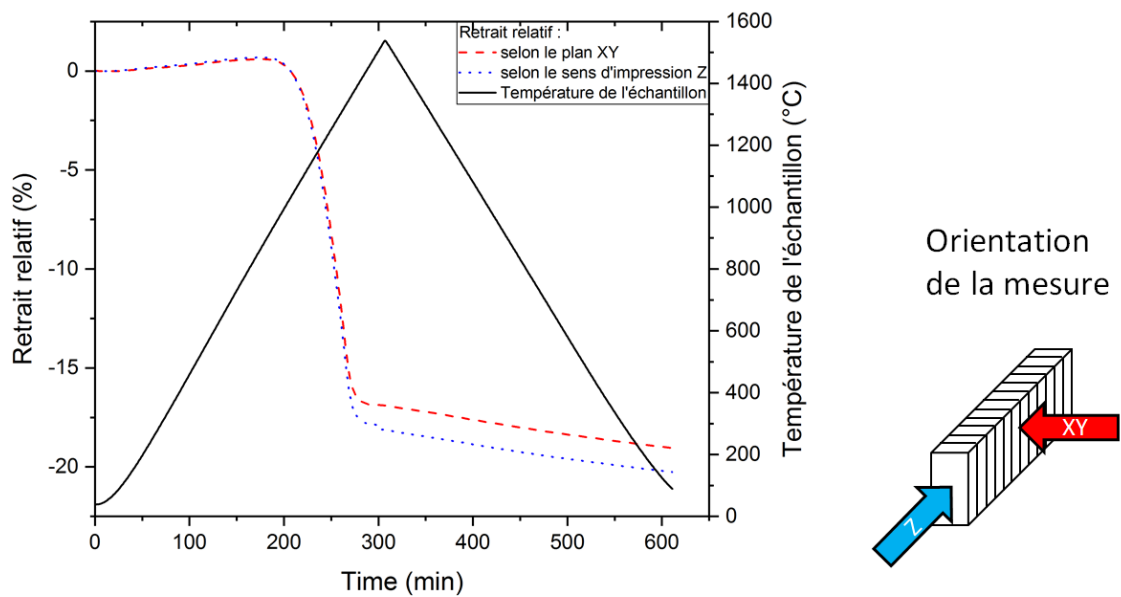
La mise en forme de pièces avec les appareils Lithoz génère des anisotropies structurales. Bien que les couches imprimées aient des épaisseurs plus faibles avec la SLA Lithoz qu'avec la SLA Cryoberyl (20 µm contre 50 µm, respectivement), les anisotropies sont

¹⁸ ASTM C1161-13 : Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature

visibles et représentées sur la Figure IV-2-a. Ainsi le plan XY présente un retrait moins important que celui observé dans le sens d'impression Z (19,0 contre 20,3 %, respectivement).

Les essais dilatométriques n'ayant pas été réalisés dans les conditions préconisées par Lithoz mais en suivant une montée en température de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sans isotherme, un deuxième essai suivant le plan XY est réalisé et présenté sur la Figure IV-2-b en suivant les recommandations de Lithoz. Les retraits selon le plan XY sont alors identiques et de 19%. Les mesures obtenues et présentées sur la Figure IV-2-a sont donc exploitables.

a)



b)

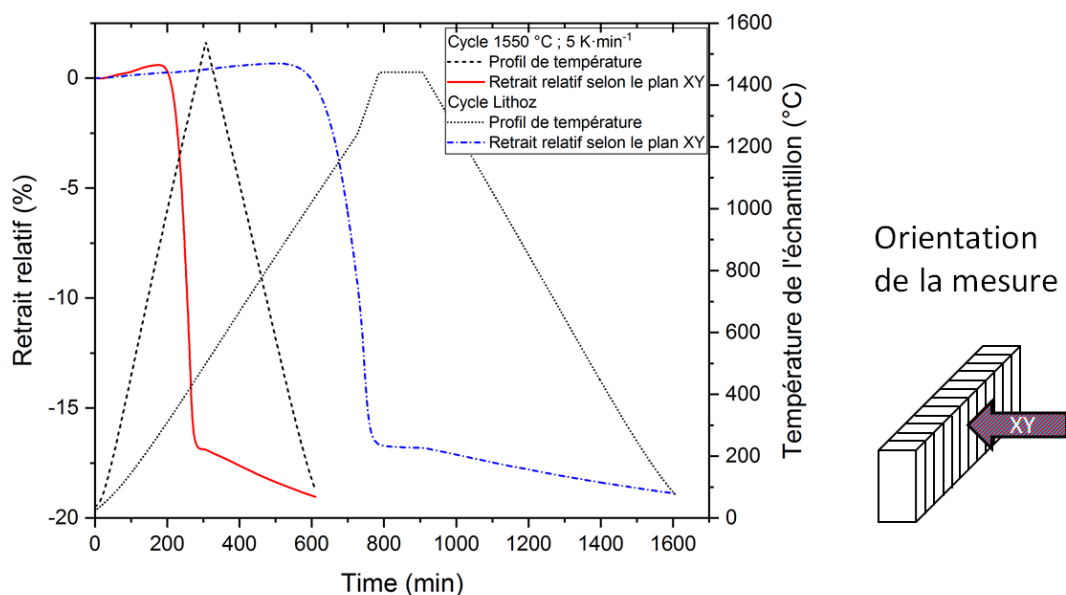


Figure IV-2 : Courbes dilatométriques obtenues selon l'orientation des pièces imprimées (échantillons massifs de zircon 3Y230) avec les appareils Cerafab 7500 & 8500, (a) selon les orientations de mesure et (b) selon le cycle thermique imposé.

Les résultats précédents permettent de justifier les facteurs de compensations utilisés pour obtenir les pièces dans les dimensions demandées. Les analyses sont réalisées sur des pièces déliantées et donc une partie du retrait ayant lieu lors du déliantage (non mesuré) n'est pas visible sur les courbes de dilatométrie. Les retraits et les facteurs de corrections sont reportés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Facteurs de correction et de surdimensionnement de la zircon 3Y 230 sur les appareils Lithoz CeraFab 7500 & 8500

Orientation	XY	Z
Retrait linéaire lors du frittage (%)	19,0	20,3
Facteur de surdimensionnement	1,291	1,339

IV.2.2.ii. Dimensions des pièces imprimées

Ainsi, les facteurs de surdimensionnement sont appliqués selon la direction considérée, puis une légère augmentation volumique des pièces est réalisée afin d'obtenir une marge de sécurité. Les dimensions des pièces imprimées sont alors de $26,7 \times 5,8 \times 4,5$ mm. La Figure IV-3 présente le schéma des pièces, leurs dimensions ainsi qu'une photo d'une pièce en cru et après frittage.

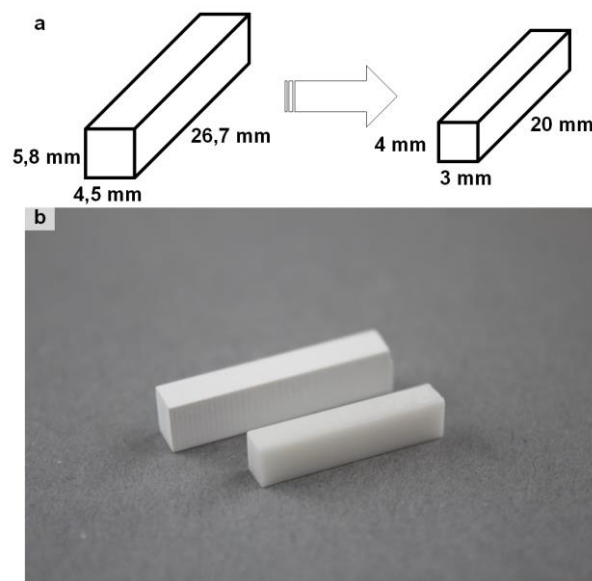


Figure IV-3 : Pièces de zircon imprimées. (a) schéma des dimensions avant et après frittage et rectification, et (b) photographie d'une pièce en cru et d'une pièce frittée

Lors de l'impression, le nombre de barreaux change selon l'imprimante utilisée. Ainsi, avec l'imprimante CeraFab 7500, 32 pièces sont imprimées à la fois tandis qu'avec la CeraFab 8500, 50 pièces sont imprimées simultanément.

À l'issue de l'impression, les pièces sont nettoyées, puis séchées. Un prétraitement thermique est appliqué afin de relâcher les contraintes résiduelles générées par l'impression, puis les pièces sont déliantées. Le déliantage est effectué sur des substrats en alumine qui servent de support. Les pièces ne sont pas déplacées entre le déliantage et le frittage afin de garantir leur intégrité.

Les séries de pièces imprimées sont mélangées aléatoirement afin d'homogénéiser les résultats et de ne pas être dépendant des lots d'impression.

IV.3. Frittage des pièces

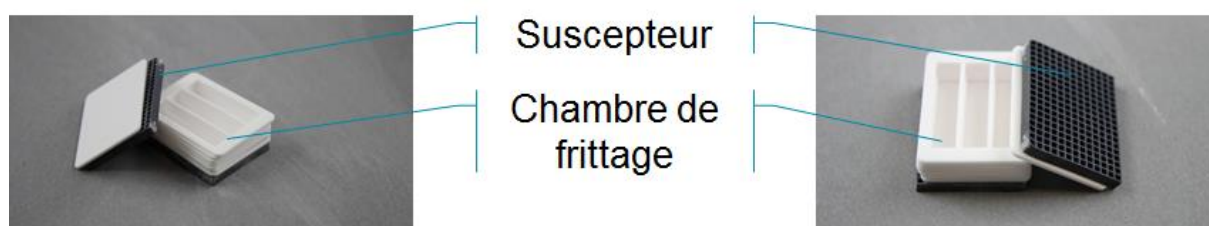
Cette section présente le frittage des pièces en zircon 3Y 230 imprimées par SLA. Une première partie présente succinctement la mise en place du frittage par MO de ces pièces, puis, la discussion s'oriente sur la comparaison des propriétés mécaniques obtenues selon la voie de frittage.

IV.3.1. Configuration du frittage par micro-ondes

La dimension caractéristique des pièces est de 27 mm, ce qui ne permet pas de disposer plusieurs pièces dans un anneau de SiC utilisé comme suscepteur lors du chauffage par MO. Une configuration alternative est utilisée dans cette étude à l'aide de chambres de frittage décrites dans le Chapitre II.

IV.3.1.i. Disposition

La disposition des chambres de frittage est présentée par des photographies sur la Figure IV-4. Trois échantillons peuvent être frittés, simultanément, par MO dans cette configuration.



Lors de l'utilisation des chambres de frittage, l'ensemble de trois chambres est placé à la verticale dans la boîte isolante et les substrats en alumine servent de cible pour la mesure de température par le pyromètre. Si la température extérieure des chambres de frittage est mesurée, il est difficile de connaître la température à l'intérieur des chambres et plus spécifiquement la température des échantillons. Cependant, le caractère répétable des

résultats ayant été vérifié à une température donnée, cette méthode de mesure de la température semble pertinente.

IV.3.1.ii. Détermination des paramètres de frittage

Afin de déterminer la température idéale de frittage par MO, des lots de 3 échantillons sont frittés, puis la densité relative du lot est mesurée par la méthode d'Archimède. La Figure IV-5 présente l'évolution de la densité relative d'un lot de 3 échantillons de zircon LithCon 3Y 230, préalablement déliantés, en fonction de la température de frittage et ce pour un palier de 5 minutes. À partir de 1430 °C, la densité relative moyenne atteinte est de 100%.

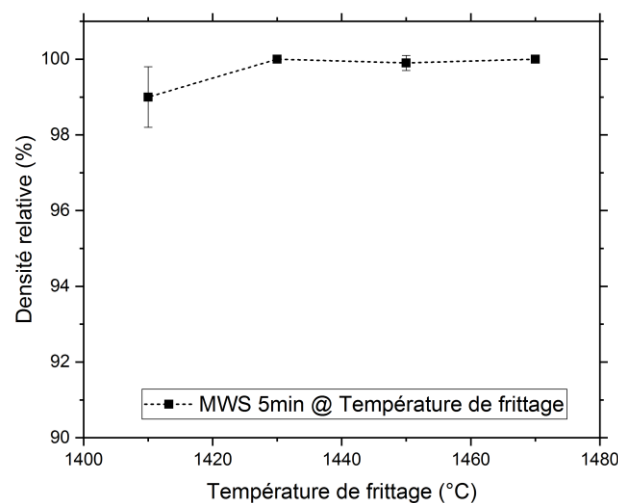


Figure IV-5 : Détermination de la température de frittage par MO de la zircone 3Y 230

La température de frittage est choisie à 1430 °C. La Figure IV-6 présente un cycle thermique typique de frittage de la zircone 3Y 230.

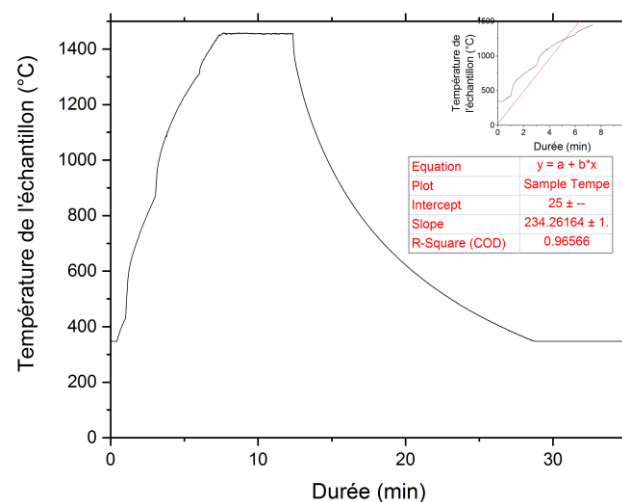


Figure IV-6 : Cycle thermique de frittage par MO typique de la zircone 3Y 230

La montée en température jusqu'à 1430 °C se fait en 7 à 8 minutes, ce qui correspond à une rampe en température apparente de l'ordre de 200 °C·min⁻¹. Après le palier de 5 minutes, le refroidissement se fait en environ 20 minutes. Ainsi, le cycle thermique complet se déroule en environ 35 minutes.

IV.3.2. Caractérisations des pièces

Cette section présente les caractérisations tant du point de vue mécanique que du point de vue microstructural de la zircon 3Y 230 et ce selon la voie de frittage utilisée. Dans un premier temps, la densité de la zircon 3Y 230 est déterminée.

IV.3.2.i. Densité de la zircon 3Y 230

La Figure IV-7 présente les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur les massifs de zircon 3Y 230, et ce, selon le procédé de frittage employé. En cru, la zircon 3Y 230 présente un mélange de phases tétragonale et monoclinique. Après le frittage, quelle que soit la voie de frittage suivie, il ne subsiste que la phase tétragonale. La zircon est donc bien stabilisée par l'yttrium dans sa phase tétragonale.

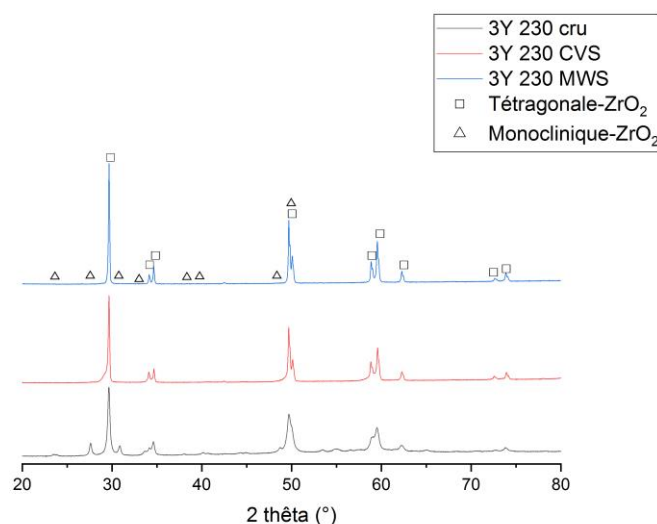


Figure IV-7 : Diffractogrammes de massifs de zircon 3Y 230 en cru et après frittage conventionnel (CVS) et par MO (MWS)

L'identification des pics de diffractions a été réalisée en utilisant une fiche PDF¹⁹ de zircon tétragonale et une fiche PDF²⁰ de zircon monoclinique. La densité de la zircon 3Y 230 calculée par affinement de Rietveld est présentée dans le Tableau V 3. Pour effectuer l'affinement de la zircon 3Y 230, un massif fritté conventionnellement à 1450°C pendant 2 heures et poli est utilisé. De plus, la densité calculée a été pondérée par le logiciel en fonction

¹⁹ Zircon-t PDF : 01-080-2187

²⁰ Zircon-m PDF : 01-089-9066

de la présence phase de zircon-t pure et de phase de zircon-t stabilisée par yttrium afin d'obtenir une approche macroscopique de la poudre. En effet, l'ensemble de maille de zircon ne présente pas une substitution par l'yttrium.

Tableau IV-4 : Masse volumique de la zircon 3Y 230

Zircon	3Y 230
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	6,047

Cette valeur de masse volumique servira à déterminer la densité théorique lors des calculs de densité relative. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure IV-8.

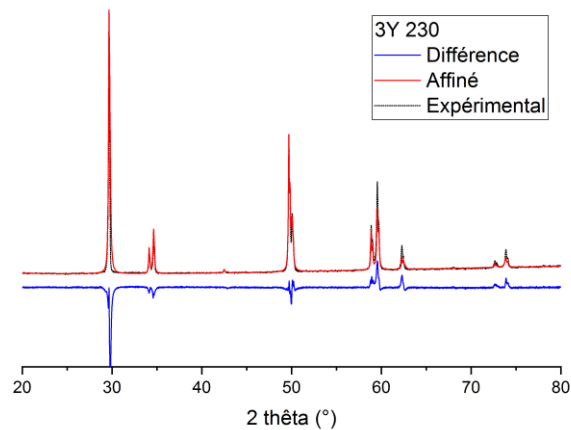


Figure IV-8 : Diffractogrammes expérimentaux et simulés par affinement de Rietveld de la zircon 3Y 230

IV.3.2.ii. Anisotropie des résultats

Afin de vérifier l'isotropie des propriétés, les analyses mécaniques (indentation instrumentée) et microstructurales (taille des grains) sont exécutées sur deux plans définis schématiquement sur la Figure IV-9.

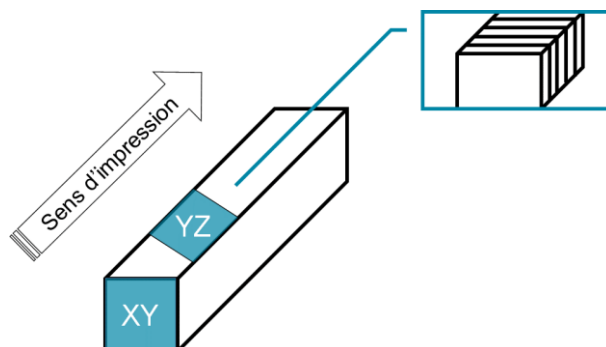


Figure IV-9 : Représentation schématique des plans de mesure des propriétés mécaniques et des observations de la microstructure pour la zircon 3Y 230

IV.3.2.iii. Frittage conventionnel

Les propriétés des pièces de zircon 3Y 230 imprimées et frittées par voie conventionnelle sont présentées dans le Tableau IV-5. La densité relative obtenue est proche de 99%, la résistance en flexion atteint environ 1300 MPa et le module de Weibull est de 9,8. La dureté, le module d'élasticité et la taille des grains ont été mesurées selon 2 plans différents d'impression et les valeurs obtenues sont très proches : de l'ordre de 14 GPa pour la dureté, 240 GPa pour le module et 0,5 μm pour la taille moyenne des grains.

Tableau IV-5 : Propriétés des pièces en zircon LithaCon 3Y 230 après frittage conventionnel

Frittage	CVS	
Température de frittage (°C)	1450	
Durée du palier (min)	120	
Nombre de pièces caractérisées	20	
Densité relative (%)	98,6 $\pm$ 0,4	
Résistance en flexion 3 points (MPa)	1248 $\pm$ 129	
Résistance caractéristique en flexion 3 points (MPa)	1314 $\pm$ 32	
Module de Weibull	9,8 [8,0-11,6]	
Rugosité arithmétique de la surface (μm)	0,02 $\leq$ Ra $\leq$ 0,03	
Plan de mesure	XY	YZ
Dureté (GPa)	14,5 $\pm$ 0,2	14,3 $\pm$ 0,2
Module d'élasticité (GPa)	238,12 $\pm$ 5,2	242,4 $\pm$ 14,5
Taille des grains (μm)	0,46 $\pm$ 0,05	0,48 $\pm$ 0,05

Les valeurs de résistance en flexion sont obtenues en flexion trois points, ce qui surestime légèrement la valeur de résistance en flexion habituellement présentée en flexion quatre points parce que le volume sollicité à dimension d'éprouvette équivalente est plus faible en flexion trois points [253]. Ces valeurs de contrainte à rupture en flexion sont néanmoins élevées par rapport à ce que rapporte la littérature pour la zircon mise en forme par SLA / LCM²¹ [102,105,135]. Ces résultats sont d'autant plus prometteurs que les essais sont réalisés de sorte que la force appliquée soit perpendiculaire au sens d'impression afin d'appliquer la contrainte sur les zones inter-couches. Il s'avère que les résultats mettent en évidence l'absence d'une fragilisation de la zone inter-couche. En effet, la contrainte à rupture en flexion trois points atteint des valeurs similaires à la mise en forme conventionnelle de zircon stabilisée à l'yttrium [16,254–256]. Les résultats ainsi obtenus sont encourageants et montrent

²¹ LCM : Lithography-based Ceramic Manufacturing. Nom commercial du procédé de SLA produit par Lithoz.

qu'il est possible d'obtenir des pièces de zircone par fabrication additive qui présentent des propriétés similaires à celles obtenues après mise en forme conventionnelle.

Pour compléter les résultats de résistance en rupture par flexion trois points, les faciès de rupture sont observés pour les échantillons de plus faible et de plus haute contrainte à rupture. Les fractographies sont reportées sur la Figure IV-10.

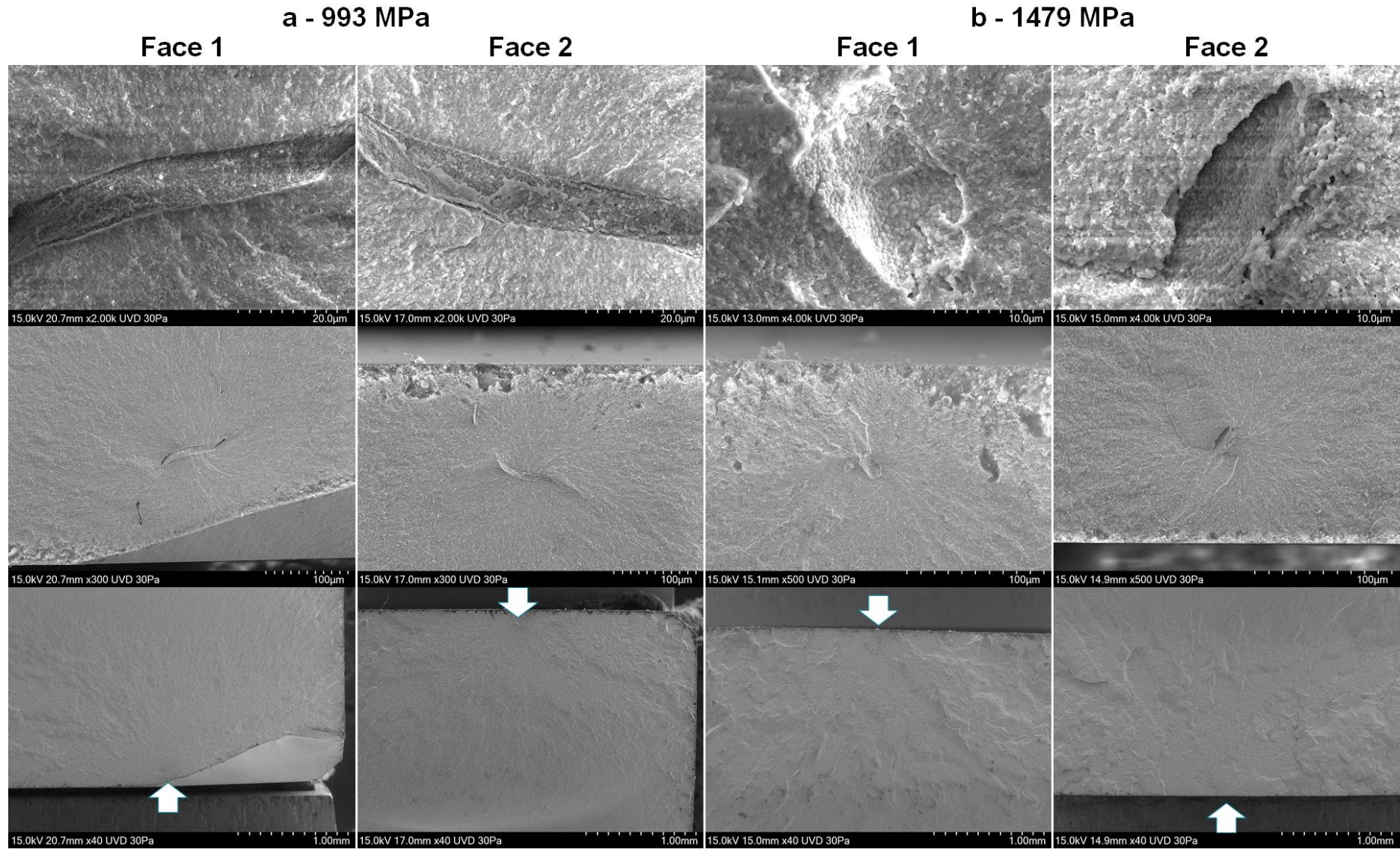


Figure IV-10 : Faciès de rupture pour la zircone 3Y 230 après flexion trois points. (a) 993 MPa, et (b) 1479 MPa
Les origines de fracture sont mis en évidence par les flèches

À la lumière de ces fractographies, il semblerait que le défaut critique est présent dans la masse de l'échantillon et non en surface. Cette approche doit être prise avec prudence car le nombre d'analyses de fractographie est fortement restreint.

La fracture apparaît transgranulaire pour les deux faciès de rupture. Les fractographies montrent la présence de cavités dans lesquelles les grains ont pu croître librement, et qui semblent à l'origine de la fracture. Les cavités sont situées à une centaine de micromètres en profondeur dans le matériau. Les tailles caractéristiques des défauts sont de 100 μm et de 10 μm pour les contraintes à rupture de 993 et 1479 MPa, respectivement.

Ces cavités peuvent provenir de la mise en forme par LCM. Lors de l'impression une fois la couche polymérisée, la plateforme remonte, la cuve est mise en mouvement puis la plateforme redescend. Cette étape est primordiale car le cru déjà mis en forme se place à l'interface résine / air. Il est alors possible que des bulles d'air restent prisonnières et forment ainsi ces cavités. Il est cependant difficile de déterminer si la fissure a suivi ou non une trajectoire le long d'une zone inter-couche.

Les résultats sont reportés sur la Figure IV-11. Ces fractographies permettent d'émettre deux hypothèses :

- i. Le défaut à l'origine de la rupture peut-être une cavité liée à la mise en forme ;
- ii. Le régime de contrainte à rupture peut être gouverné par la taille du défaut.

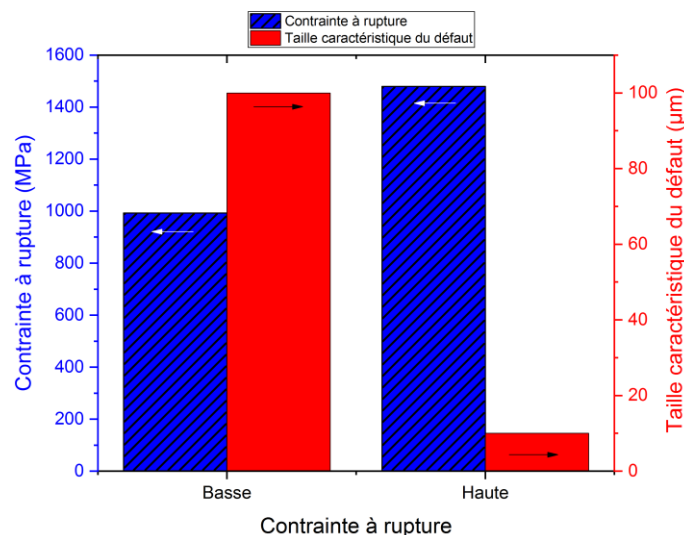


Figure IV-11 : Contrainte à rupture en flexion trois points et taille de défaut caractéristique pour la zircon 3Y 230 imprimée par SLA et frittée conventionnellement

La Figure IV-12 présente les microstructures de la zircon 3Y 230 frittée par voie conventionnelle pour les différents plans d'observation. Lors des observations, les zones inter-couches n'étaient pas visibles, ce qui confirme l'hypothèse d'adhésion des couches entre elles

de manière intime. L'absence de porosité visible confirme les mesures de densité par pesée hydrostatique. Les grains sont homogènes et aucune croissance anormale n'est observée.

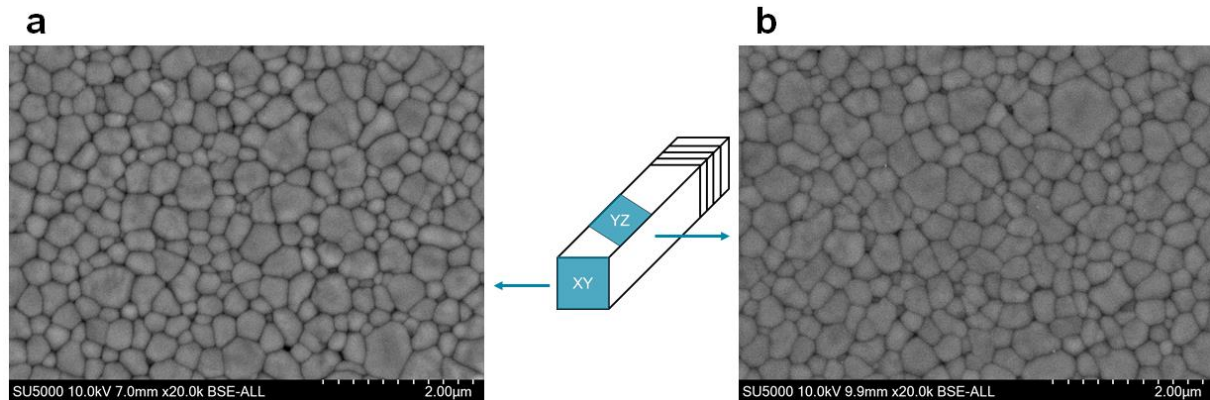


Figure IV-12 : Microstructures de la zirconie LithaCon 3Y 230 après frittage conventionnel.
(a) Sur le plan XY et (b) sur le plan YZ

La Figure IV-13 présente les analyses de Weibull réalisées sur les essais de flexion trois points après le frittage conventionnel. Une seule famille de rupture est mise en évidence. Ainsi, un seul type de défaut serait à l'origine de la rupture. Il est donc possible de formuler l'hypothèse que les zones fragiles inter-couches ne soient pas à l'origine de la rupture puisque la contrainte en rupture correspond à la valeur obtenue lors d'une élaboration conventionnelle de zirconie stabilisée [29]. La présence de pores ou de cavités issus de l'impression pourrait alors être à l'origine des ruptures [101,102].

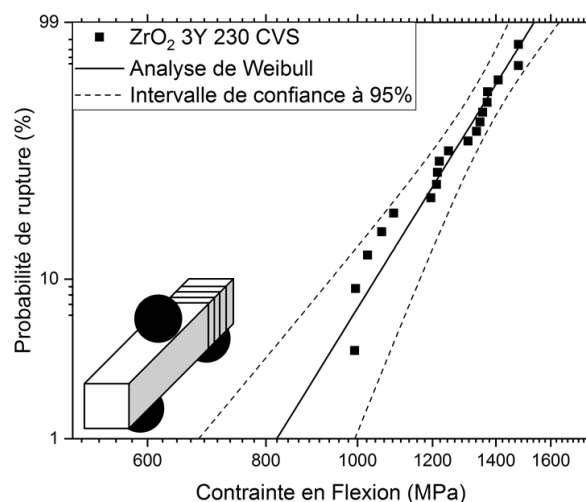


Figure IV-13 : Représentation de Weibull de la résistance en flexion trois points de la zirconie LithaCon 3Y 230 après frittage conventionnel

Ainsi, la mise en forme par fabrication additive LCM de la zirconie 3Y 230 a permis d'obtenir des massifs, après frittage conventionnel, qui présentent des propriétés similaires à

ce qui est obtenu lors de la fabrication conventionnelle. Il reste désormais à s'assurer que ces résultats seront reproductibles avec le frittage par MO.

IV.3.2.iv. Frittage par micro-ondes

Les propriétés des pièces de zircon 3Y 230 imprimées et frittées par MO sont présentées dans le Tableau IV-6. La densité relative obtenue est proche de 99%, la résistance en flexion atteint 1100 MPa, et le module de Weibull est de 8,1. La dureté, le module d'élasticité et la taille des grains sont isotropes et proches de 14 GPa, 240 GPa et 0,5 μm , respectivement. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par frittage conventionnel. Plus spécifiquement, les grains présentent une taille similaire à ceux obtenus lors du frittage conventionnel. Il est souvent attendu des compacts frittés par MO de disposer d'une microstructure plus fine qu'en frittage conventionnel. Ce n'est pas le cas ici, d'une part car la poudre de zircon est fine et donc très réactive, une croissance des grains est prévisible, d'autre part car la température de frittage dans les chambres de frittage ne peut être mesurée. Il n'est pas possible de s'assurer que les frittages sont réalisés à des températures similaires.

Tableau IV-6 : Propriétés des pièces en zircon LithaCon 3Y 230 après frittage par MO

Frittage	MWS	
Température de frittage (°C)	1430	
Durée du palier (min)	5	
Nombre de pièces caractérisées	22	
Densité relative (%)	98,7 $\pm$ 0,5	
Résistance en flexion 3 points (MPa)	1114 $\pm$ 147	
Résistance caractéristique en flexion 3 points (MPa)	1187 $\pm$ 33	
Module de Weibull	8,1 [6,7-9,5]	
Rugosité arithmétique de la surface (μm)	0,08 $\leq$ Ra $\leq$ 0,1	
Plan de mesure	XY	YZ
Dureté (GPa)	14,7 $\pm$ 0,2	14,4 $\pm$ 0,2
Module d'élasticité (GPa)	239,6 $\pm$ 5,5	244,0 $\pm$ 5,1
Taille des grains (μm)	0,52 $\pm$ 0,05	0,55 $\pm$ 0,05

Le frittage par MO permet d'obtenir des propriétés mécaniques de la zircon 3Y 230 semblables à ce qui est fait par frittage conventionnel pour des durées réduites. Les microstructures de la zircon 3Y 230 en fonction de l'orientation des plans après frittage par MO sont présentées sur la Figure IV-14. Il n'y a pas de porosité visible ce qui coïncide avec les densités relatives obtenues par pesée hydrostatique et les grains ont une taille régulière et homogène.

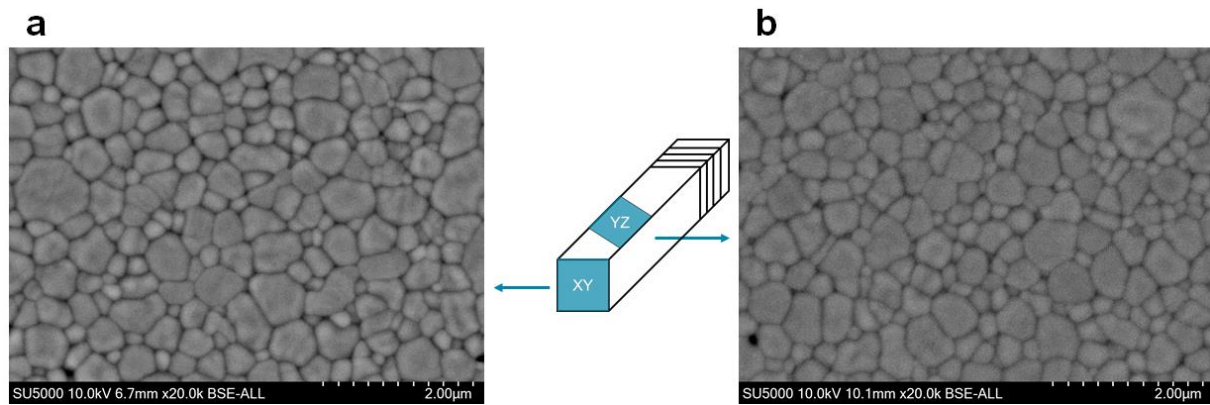


Figure IV-14 : Microstructures de la zirconie LithaCon 3Y 230 après frittage par MO

La Figure IV-15 présente l'analyse de Weibull de la résistance en rupture de la zirconie 3Y 230 après frittage par MO. Un seul type de défaut provoquant la rupture est visible. De plus, la valeur de module de Weibull obtenu est de 8,1. Cette valeur n'est pas significativement différente du module obtenu après frittage conventionnel (9,8). Ainsi, il est possible d'avancer que les défauts présents après frittage par MO sont similaires aux défauts présents après frittage conventionnel.

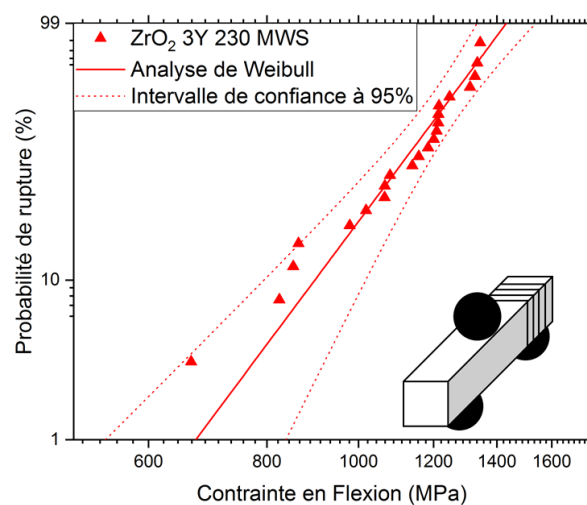


Figure IV-15 : Représentation de Weibull de la résistance en flexion trois points de la zirconie LithaCon 3Y 230 après frittage par MO

Ces résultats montrent que l'approche réalisée en couplant le frittage par MO à la mise en forme par fabrication additive de zirconie permet d'élaborer des pièces dont les propriétés mécaniques sont similaires à celles atteintes par voie conventionnelle.

IV.4. Discussion des propriétés mécaniques de la zircone mise en forme par SLA selon le procédé de frittage

Cette section présente une comparaison quantitative des propriétés obtenues après frittage de la zircone 3Y 230 en fonction du procédé de frittage.

IV.4.1. Propriétés mécaniques et approche microstructurale

Dans le but de comparer les propriétés mécaniques de la zircone 3Y 230 en fonction du procédé de frittage, celles-ci sont présentées dans le Tableau IV-7.

Les propriétés sont clairement semblables. La densité relative approche les 99%, ce qui permet d'obtenir, avec des grains de 0,5 μm environ, une dureté de 14 GPa et un module d'Young de 240 GPa. Les résistances en flexion ne présentent pas de différence significative, néanmoins la moyenne arithmétique des valeurs de contraintes à rupture obtenues avec le frittage par MO est légèrement inférieure à celles obtenues par le frittage conventionnel. Il est difficile de définir si cette légère variation provient de la technique de frittage ou de la préparation des échantillons. En effet, la rugosité arithmétique de surface varie entre 0,02 et 0,03 μm pour le frittage conventionnel et de 0,08 à 0,10 μm pour le frittage par MO. L'état de surface peut impacter immédiatement la résistance en flexion [256]. Rappelons également que les fractographies montrent des origines de fracture sous la surface des pièces.

Tableau IV-7 : Propriétés moyennes des pièces en zircone LithaCon 3Y 230 après frittage

Frittage	CVS	MWS
Température de frittage (°C)	1450	1430
Durée du palier (min)	120	5
Nombre de pièces caractérisées	20	22
Densité relative (%)	98,6 $\pm$ 0,4	98,7 $\pm$ 0,5
Résistance en flexion 3 points (MPa)	1248 $\pm$ 129	1114 $\pm$ 147
Résistance caractéristique en flexion 3 points (MPa)	1314 $\pm$ 32	1187 $\pm$ 33
Module de Weibull	9,8 [8,0-11,6]	8,1 [6,7-9,5]
Rugosité arithmétique de la surface (μm)	0,02 $\leq$ Ra $\leq$ 0,03	0,08 $\leq$ Ra $\leq$ 0,10
Dureté (GPa)	240,3 $\pm$ 10,1	241,8 $\pm$ 5,4
Module d'élasticité (GPa)	14,4 $\pm$ 0,2	14,5 $\pm$ 0,2
Taille des grains (μm)	0,47 $\pm$ 0,05	0,53 $\pm$ 0,05

IV.4.2. Résistance en flexion trois points

Ce paragraphe discute de l'évolution de la résistance à la rupture en flexion selon la préparation de l'éprouvette et selon le procédé de frittage. Cette approche est schématisée sur la Figure IV-16.

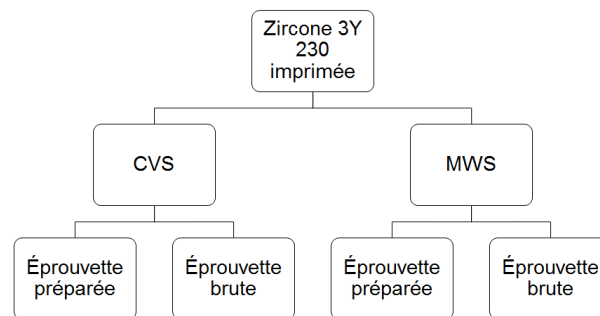


Figure IV-16 : Schéma de préparation des échantillons de zircon 3Y 230, selon le procédé de frittage

Les éprouvettes sont soit préparées tel que décrit dans le Chapitre II, avec un polissage et un chanfreinage, soit utilisées telles qu'elles sont obtenues après densification. Les résistances en flexion de la zircon 3Y 230 présentées dans le Tableau IV-8 sont détaillées en fonction du frittage réalisé mais également en fonction de la préparation de l'éprouvette. En effet, la préparation des éprouvettes avant la mise en contrainte modifie l'état de surface de celles-ci. Lors de l'étape de polissage, l'état de surface évolue et la rugosité diminue. Cependant, les pièces mises en forme par LCM sont vendues sans polissage ni tribo-finition. Il est donc pertinent de s'assurer des propriétés mécaniques des pièces telles qu'issues de l'élaboration.

Les éprouvettes présentent toutes les mêmes densités relatives quel que soit le procédé de frittage. Pour les deux techniques de frittage, les résistances en flexion sont inférieures lorsque l'éprouvette n'est pas préparée. Cette tendance peut s'expliquer par l'état de surface des pièces. En effet, les pièces polies présentent un état de surface dont la rugosité est inférieure à $0,1\ \mu\text{m}$ tandis que les pièces brutes présentent une rugosité arithmétique comprise entre $0,2$ et $0,3\ \mu\text{m}$. La rugosité pourrait expliquer la présence d'amorce de fissure et donc la dégradation des contraintes en rupture de flexion. Il y aurait alors deux types de défauts issus de l'élaboration possibles, les premiers contenus dans la masse et les seconds à la surface des pièces.

Concernant les pièces frittées par voie conventionnelle, la résistance en flexion trois points chute de 38% lors des essais des échantillons bruts de cuisson. De même, le module de Weibull chute et est compris entre 5,2 et 7,4. La modification de ce module pourrait signifier que le type de défaut critique présent diffère avec les échantillons préparés.

En ce qui concerne les pièces frittées par MO, la résistance en flexion trois points présente une chute de 37% lors des essais sur des échantillons sans préparation. De même, le module de Weibull diminue de 8,1 à 6,1. Cependant, cette évolution n'est pas significative puisque comprise dans l'intervalle de confiance à 95%. Néanmoins, il devient difficile de savoir si l'absence de préparation de l'échantillon (rectification – polissage) n'a pas laissé présents des défauts de surface pouvant servir d'amorce à la fissuration.

Enfin, du point de vue des pièces testées sans préparation, à état de surface et densité relative équivalents, les résistances en flexion sont significativement différentes. Le frittage conventionnel produit des pièces dont la résistance est 8% plus élevée que celles obtenues après frittage par MO. Cependant, le module de Weibull ne se voit pas dégradé lors du frittage par MO. Cela pourrait alors indiquer des mécanismes de ruptures similaires entre ces pièces.

Tableau IV-8 : Résistance en flexion des pièces en zircon *LithaCon 3Y 230* après frittage

Frittage	CVS		MWS	
Température de frittage (°C)	1450		1430	
Durée du palier (min)	120		5	
Type d'éprouvette	Préparée	Brute	Préparée	Brute
Nombre de pièces caractérisées	20	22	22	24
Densité relative (%)	98,6 ± 0,4	98,8 ± 0,6	98,7 ± 0,5	98,4 ± 0,5
Résistance en flexion 3 points (MPa)	1248 ± 129	765 ± 118	1114 ± 147	701 ± 105
Résistance caractéristique en flexion 3 points (MPa)	1314 ± 32	825 ± 29	1187 ± 33	753 ± 27
Module de Weibull	9,8 [8,0-11,6]	6,3 [5,2-7,4]	8,1 [6,7-9,5]	6,1 [5,1-7,1]
Rugosité arithmétique de la surface (µm)	0,02 ≤ Ra ≤ 0,03	0,3 ≤ Ra ≤ 0,4	0,08 ≤ Ra ≤ 0,1	0,3 ≤ Ra ≤ 0,4

La Figure IV-18 présente une photographie des éprouvettes de flexion non préparées en zircon 3Y 230 frittée par MO. Les annotations permettent de distinguer des propagations de fissures droites ou déviées. Ces modes de fissures ne produisent pas de contraintes en ruptures significativement différentes (723 ± 94 MPa pour le mode dévié et 682 ± 115 MPa pour le mode droit). De plus, les fissures déviées indiquent que la zone inter-couche n'a pas été favorisée lors du clivage. Ces zones soupçonnées d'être peu cohésives sont en fait très cohésives.



Figure IV-17 : Photographies des éprouvettes de flexion en zircon 3Y 230 frittée par MO sans préparation après rupture.
(#) Rupture droite et (*) Rupture déviée

La Figure IV-18 présente les représentations de Weibull pour les pièces de zircon 3Y 230 selon la voie de frittage et selon la préparation des éprouvettes. Pour les deux frittages, la contrainte à rupture en flexion diminue lorsque les éprouvettes ne sont pas préparées. À cela s'ajoute une diminution du module de Weibull.

Concernant les essais après frittage par MO et sans préparation d'éprouvette, deux familles de ruptures se dessinent. La première, à faible contrainte à rupture présente une forte pente, tandis que la seconde à plus haute contrainte à rupture présente une pente plus faible.

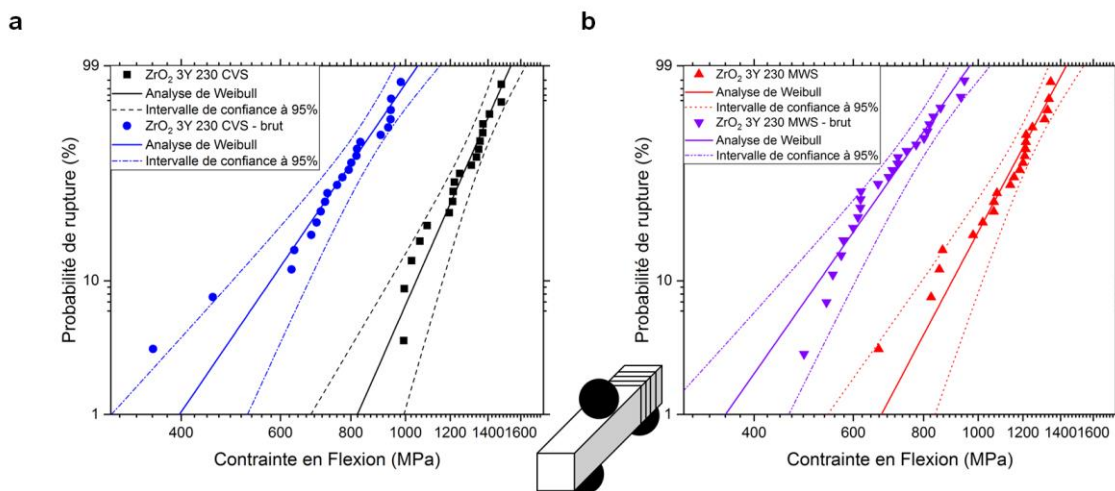


Figure IV-18 : Représentation de Weibull de la résistance en flexion trois points de la zircon LithaCon 3Y 230 selon le mode de préparation des échantillons. (a) après frittage conventionnel et (b) après frittage par MO

Les deux familles de contraintes à rupture de la zircon 3Y 230 frittée par MO sans préparation d'éprouvette sont analysées séparément. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IV-9. Les échantillons, bien que similaires, présentent alors une résistance en flexion et un module de Weibull différents.

La population dont la rupture se fait aux basses contraintes présente un module de Weibull de l'ordre de 19. Il semble alors que les défauts générant la rupture soient différents de ceux provoquant la rupture aux contraintes les plus élevées. En effet, aux hautes contraintes, la résistance à rupture en flexion est de l'ordre de 780 MPa pour un module de Weibull de 8,8. Cette résistance correspond aux résultats obtenus sur les éprouvettes non préparées réalisées en frittage conventionnel. Le module de Weibull quant à lui correspond à ceux obtenus sur les éprouvettes préparées. La population de rupture aux contraintes élevées correspondrait alors au même type de rupture que celui observé pour les échantillons frittés de manière conventionnelle.

Tableau IV-9 : Analyses de Weibull des populations de rupture de la zircone 3Y 230 frittée par MO sans préparation d'éprouvette

Frittage	MWS	
Température de frittage (°C)	1430	
Durée du palier (min)	5	
Population de rupture	Basses contraintes	Hautes contraintes
Nombre de pièces caractérisées	9	15
Densité relative (%)	98,3 ± 0,3	98,5 ± 0,7
Résistance en flexion 3 points (MPa)	575 ± 43	786 ± 100
Résistance caractéristique en flexion 3 points (MPa)	592 ± 11	830 ± 25
Module de Weibull	18,9 [13,6-24,2]	8,8 [7,1-10,5]

En conséquence, un mécanisme de rupture en flexion est peut-être identifié sur les éprouvettes de zircone 3Y 230. Ce mécanisme dépend fortement de l'état de surface des éprouvettes. En effet, la contrainte à la rupture des éprouvettes augmente lorsque la rugosité de surface diminue. Il est possible que le défaut provoquant la rupture soit : (i) interne au matériau lorsque la surface n'est pas rugueuse ou (ii) issu de la surface lorsque celle-ci est rugueuse.

Le deuxième mécanisme peut éventuellement être exacerbé par le frittage par MO. En effet, la population de rupture aux faibles contraintes observée pour les éprouvettes non préparées, frittées par MO pourrait être issue de défauts aux inter-couches initiés par le retrait rapide des pièces, conséquence du frittage rapide. Ces défauts seraient éliminés lors de la préparation des échantillons pour les essais sur des éprouvettes préparées. De même ces défauts ne seraient pas créés lors du chauffage lent observé lors du frittage conventionnel.

IV.4.3. Gain de temps effectif

Les durées de traitement thermique de la zircon 3Y 230 sont représentées sur la Figure IV-19 en fonction du frittage effectué. La durée totale de frittage par MO de la zircon 3Y 230 correspond à 40 minutes tandis que le frittage conventionnel dure environ 28 heures. Le gain de temps effectif est alors d'environ 97%.

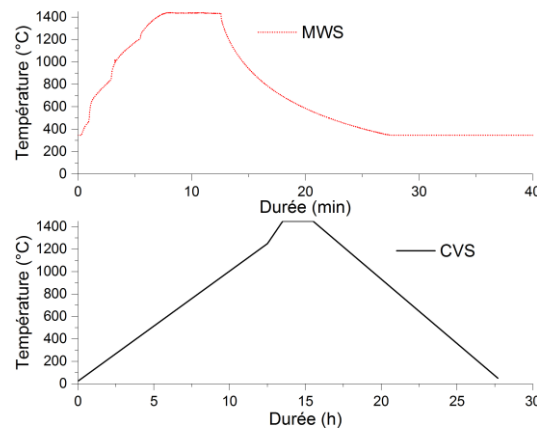


Figure IV-19 : Comparaison des durées de frittage de la zircon LithaCon 3Y 230.

Il faut cependant rester prudent sur ce gain de temps puisqu'ici trois échantillons sont frittés par batch MO tandis qu'un batch conventionnel pourrait fritter plusieurs dizaines d'échantillons. De plus, le cycle thermique proposé par Lithoz n'est pas optimisé.

Ainsi, le travail sur des pièces spécifiques produites en petits lots reste intéressant, mais dès lors que des grandes séries sont produites, il devient rapidement plus intéressant de réaliser un frittage conventionnel. Le frittage par MO permet d'obtenir durant la durée du cycle thermique conventionnel jusqu'à 50 pièces. Dès lors, il devient plus intéressant de fritter par voie conventionnelle des lots de plus de 50 pièces.

Bien qu'actuellement le nombre d'échantillons soit limité à 3 lors du frittage par MO, il est possible d'augmenter ce nombre à 6 en doublant les chambres de frittage. Il faudrait alors 6 h pour fritter 50 pièces. Or, il faut 24 h d'impression pour produire 50 pièces. Il est donc envisageable de fonctionner en flux continu d'impression et de traitement thermique des pièces par MO. Cela permettrait, de plus, d'obtenir des pièces dans des délais plus courts qu'avec un frittage conventionnel, tout en préservant leurs propriétés mécaniques.

IV.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, une nuance de zircone yttrée a été mise en forme par fabrication additive sur une imprimante de grande dimension. Les pièces ainsi obtenues sont des barreaux dont les dimensions sont compatibles avec les essais de résistance en flexion trois points. Après frittage conventionnel ou par MO, les propriétés des barreaux ont été investiguées et comparées.

La zircone 3Y 230 a été imprimée sous la forme de barreaux de dimensions $26,7 \times 5,8 \times 4,5 \text{ mm}^3$ pour obtenir après frittage et préparation des éprouvettes de dimensions $20 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$.

La zircone 3Y 230 présente une bonne aptitude au frittage, avec une température est de 1450°C . Le frittage conventionnel a permis d'atteindre une densité relative proche de 99%, une dureté, un module d'élasticité et une taille de grain de 14 GPa, 240 GPa et $0,5 \mu\text{m}$, respectivement. La résistance à la flexion a atteint 1250 MPa pour un module de Weibull de 10. Tandis que le frittage par MO mène à une densité relative de l'ordre de 99% et une dureté, un module d'élasticité et une taille de grain de 15 GPa, 240 GPa et $0,5 \mu\text{m}$. La résistance en flexion a atteint 1100 MPa pour un module de Weibull de 8.

L'étude a montré que le frittage par MO permet d'obtenir des propriétés similaires à ce qui est obtenu dans le cas du frittage conventionnel, sur la zircone 3Y 230 imprimée. Une étude plus approfondie a démontré que l'état de surface des éprouvettes gouverne la résistance en flexion puisque des éprouvettes frittées dans les mêmes conditions, non préparées, ont une contrainte à la rupture au moins 37% moins élevées que celle des éprouvettes préparées. Enfin, le gain de temps effectif sur le frittage d'un lot d'échantillon était de l'ordre de 97%. Ce gain de temps doit être mis en relation avec la quantité de pièces frittées entre la voie conventionnelle et par MO. Il est ainsi possible sur des petites productions de gagner du temps en réalisant le frittage des pièces par MO.

Finalement, ce chapitre a mis en avant que le couplage mise en forme additive par SLA suivie d'un frittage par MO peut être effectué sur une autre céramique que l'alumine. Contrairement à l'alumine, la zircone présente les mêmes propriétés après densification par MO par rapport à la voie conventionnelle. Le dernier verrou à lever sera celui de la durée des déliantages qui à eux seuls consomment une part importante de la durée totale du traitement thermique.

Chapitre V : Élaboration rapide de composites alumine/zircone de forme complexe : Frittage par micro-ondes des composites

V.1. Introduction

Ce dernier chapitre expose la préparation et le frittage par MO de composites alumine/zircone et également leur mise en forme par SLA. Afin d'y parvenir, nous étudions une alumine et une zircone à partir desquelles sont formées trois nuances de composites. Les composites sont caractérisés avant et après leur mise en forme et leur frittage en voie conventionnelle ou par MO. Enfin, nous mettons en forme un composite par SLA à l'aide de l'appareil CryoCeram Printer du LMCPA. L'étude réalisée dans ce chapitre est résumée sur la Figure V-1.

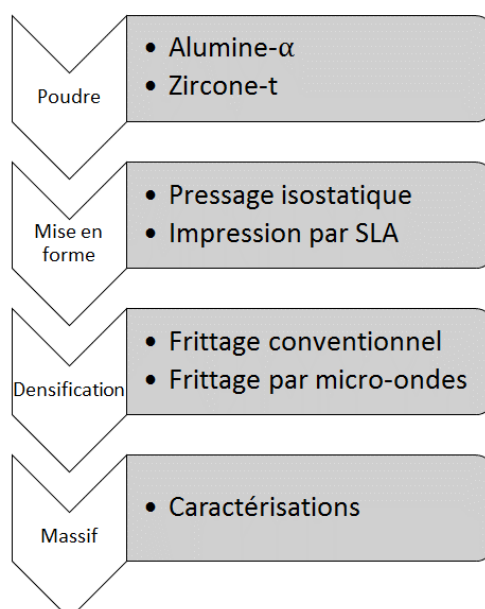


Figure V-1 : Démarche expérimentale adoptée dans le Chapitre V

Les composites alumine-zircone ont été choisis car ces céramiques techniques présentent une large gamme d'application couvrant aussi bien les utilisations biomédicales que les outils de coupe. Les composites alumine-zircone disposent d'atouts comme les mécanismes de renforcement et la stabilisation de la zircone contre la dégradation, que nous avons abordés au Chapitre I. De plus en plus, les composites alumine-zircone sont étudiés tant du point de vue de leur mise en forme par SLA que de leur frittage par MO.

V.2. Préparation des composites

Dans cette première section, les poudres d'alumine et de zircon sont caractérisées. Trois nuances de composites sont préparées et caractérisées à partir de ces poudres de départ.

V.2.1. Caractérisations des poudres commerciales

V.2.1.i. Données fournisseurs

Deux poudres ont été utilisées au cours de cette étude, l'alumine P172LSB (Altéo) et la zircon stabilisée à l'yttrium à 3% molaire 3YSE (Tosoh). Les propriétés indiquées par les fournisseurs sont reprises dans le Tableau III-2.

Tableau V-1 : Données fournisseurs des poudre d'alumine et de zircon [230,257]

Matériau	P172LSB	3YSE	
d₅₀ (µm)	0,4	Particules	0,09
		Granules	60
Surface spécifique (m²·g⁻¹)	8,0	7,2	
Impuretés chimiques (m.%)	<0,2	Y ₂ O ₃	5,2
	Na ₂ O 0,05	HfO ₂	<5
	Fe ₂ O ₃ 0,018	Al ₂ O ₃	0,1
	SiO ₂ 0,0325	SiO ₂	0,02
	CaO 0,02	Fe ₂ O ₃	0,01
	MgO 0,045	Na ₂ O	0,06

Les deux poudres présentent une taille de grain similaire, cependant, la zircon est fournie sous la forme de granules. Ces granules ont une taille moyenne de l'ordre de 60 µm et présentent une grande plage de variation du fait de la technique de granulation. La surface spécifique indiquée pour la zircon est celle des particules composants les granules.

V.2.1.ii. Morphologie et taille des particules

La morphologie des particules d'alumine et de zircon est observée au MEB, tandis que leurs tailles sont analysées par granulométrie laser.

Morphologie des grains

La Figure V-2 présente les micrographies des poudres utilisées. Les poudres ne sont pas agglomérées, les particules présentent une morphologie facettée. Si l'alumine P172LSB présente une répartition inhomogène de la taille des particules, la zircon 3YSE présente quant à elle des grains dont la taille est similaire.

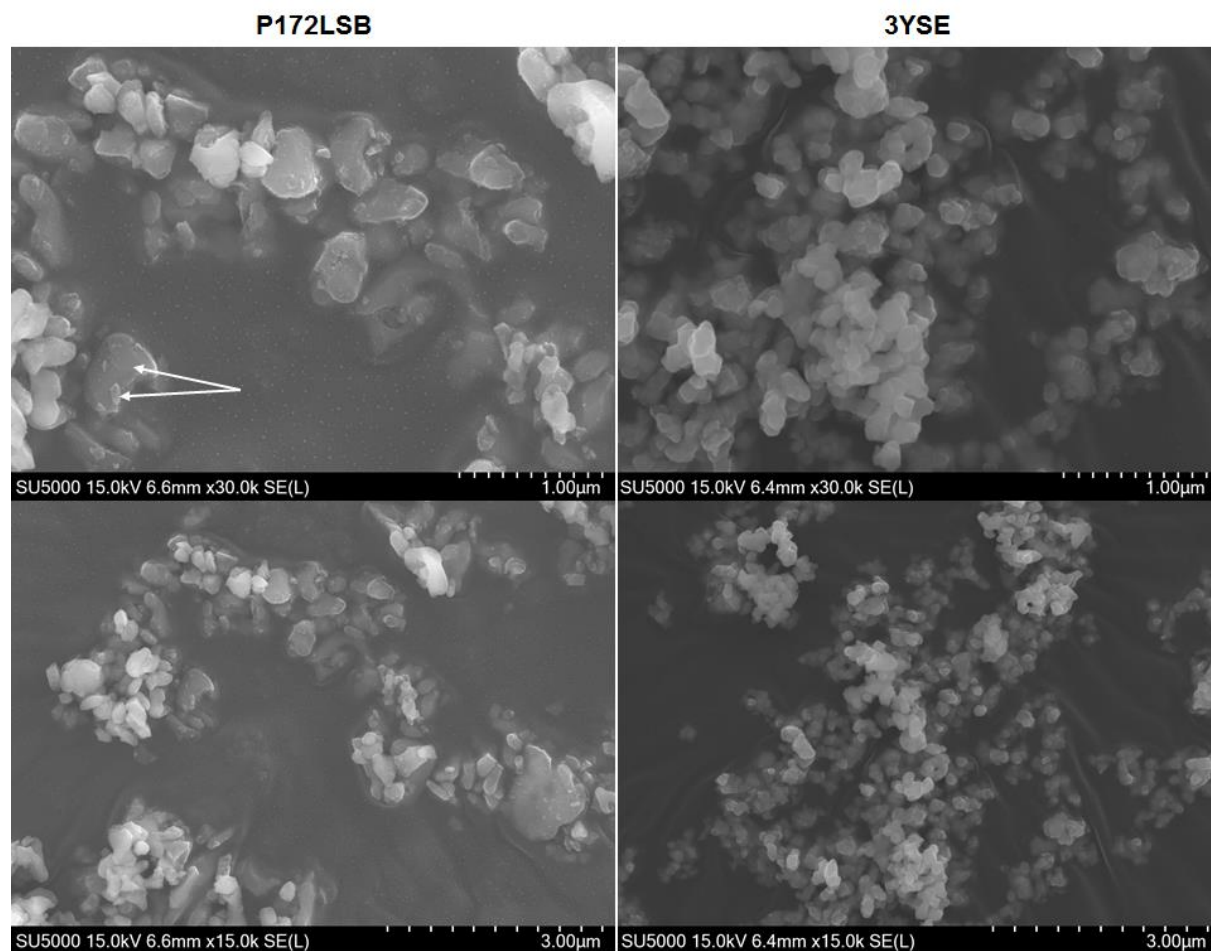


Figure V-2 : Micrographies MEB des poudres d'alumine P172LSB et de zircone 3YSE
Des inhomogénéités de taille de particules sont mis en évidence par des flèches pour l'alumine

Afin de mettre en évidence les granules composant la zircone, la poudre de zircone 3YSE n'est pas soufflée lors de sa préparation avant les observations au microscope électronique à balayage. La Figure V-3 montre les granules de zircone.

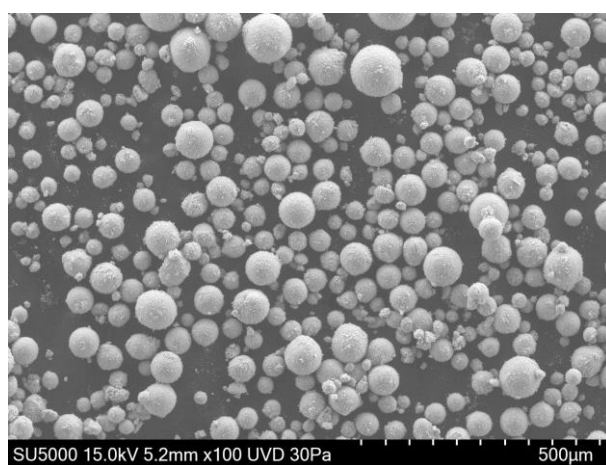


Figure V-3 : Micrographie MEB des granules de la poudre de zircone 3YSE

Les granules présentent une plage de taille allant de quelques microns à quelques centaines de microns.

Taille des particules par granulométrie laser

La Figure III-3 présente les répartitions granulométriques des poudres d'alumine P172LSB et de zircon 3YSE. Les répartitions sont présentées en volume et en nombre. La répartition granulométrique de la zircon 3YSE est monomodale et son d_{50} est de l'ordre de 0,4 μm et de 0,1 μm en volume et en nombre, respectivement. Ces valeurs sont similaires à celles reportées dans la littérature [102] et aux données des fournisseurs [257]. L'alumine P172LSB présente une répartition granulométrique mettant en avant plusieurs classes de taille de particule, comme il est visible sur les micrographies (Figure V-2), illustrant l'inhomogénéité de la taille de grain. Cependant, lorsque la répartition granulométrique est traitée en nombre, celle-ci montre une répartition monomodale dont le d_{50} est de l'ordre de 0,4 μm , ce qui correspond au d_{50} donné par le fournisseur [230].

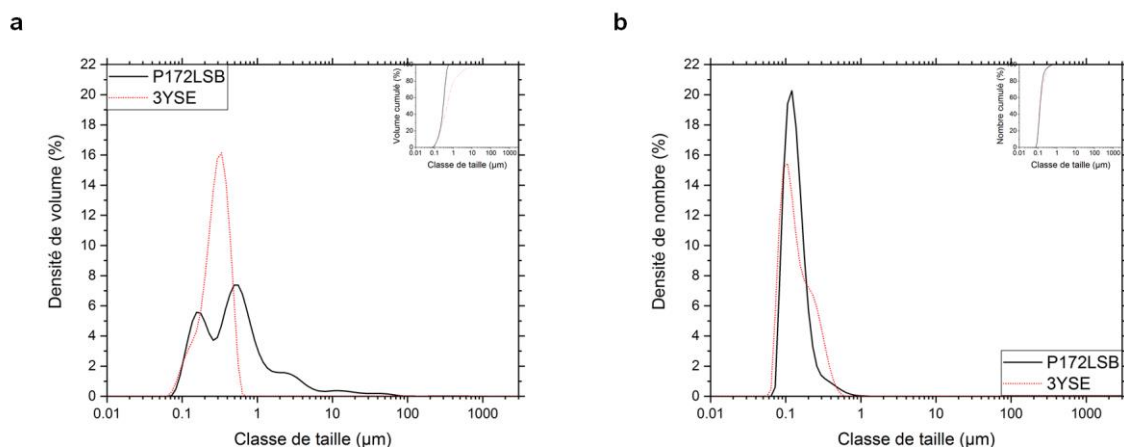


Figure V-4 : Analyses granulométriques des poudres d'alumine P172LSB et de zircon 3YSE. (a) en volume et (b) en nombre

V.2.1.iii. Surface spécifique

Les analyses de surface spécifiques par la méthode BET réalisées sur les poudres sont présentées dans le Tableau III-3.

Tableau V-2 : Surfaces spécifiques des poudres d'alumine et de zircon

Alumine	P172LSB	3YSE
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$7,8 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$
Surface spécifique indiquée par le fournisseur ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	8,0	7,2
Diamètre apparent calculé des grains (μm)	0,19	0,15

Les valeurs sont sensiblement similaires à celles indiquées par les fournisseurs. De même, les diamètres apparents de grain calculés présentent des ordres de grandeurs similaires avec les résultats obtenus lors des analyses granulométriques.

V.2.1.iv. Structure cristalline

Les diffractogrammes des poudres d'alumine P172LSB et de zircone 3YSE sont présentés sur la Figure III-4. L'alumine P172LSB est composée uniquement d'alumine- α , tandis que la zircone 3YSE présente un mélange de phases monoclinique (m) et tétragonale (t).

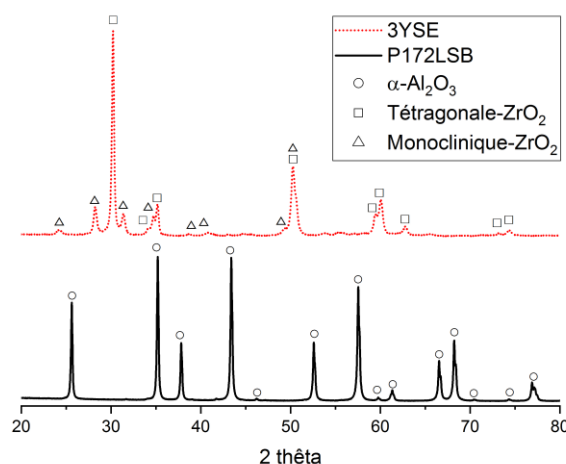


Figure V-5 : Diffractogrammes des poudres d'alumine P172LSB et de zircone 3YSE

La zircone 3YSE est stabilisée à l'yttrium, ainsi, lors du refroidissement après un chauffage, celle-ci ne devrait pas subir la transformation de phase $t \rightarrow m$. Afin de s'en assurer, de la poudre de 3YSE est calcinée dans un four électrique à 1400 °C pendant 2 h. Les diffractogrammes des poudres de zircone 3YSE brute et 3YSE calcinée sont présentés dans la Figure V-6. Les phases t et m sont présentes pour la zircone brute tandis que pour la zircone calcinée, seule la phase t est visible.

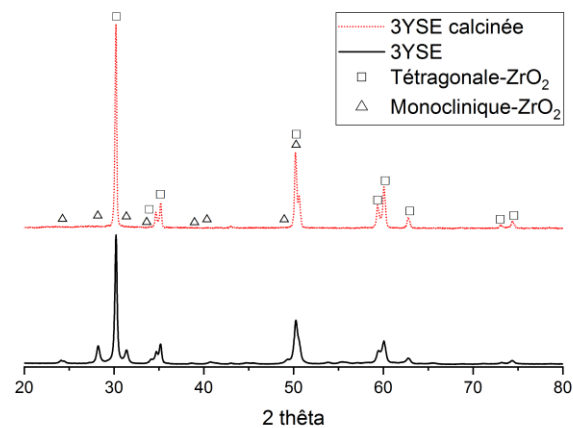


Figure V-6 : Diffractogrammes de la zircone 3YSE en brut et après calcination à 1400 °C

Il est évident que la transformation de phase $t \rightarrow m$ n'a pas lieu au refroidissement, la zircone 3YSE est bien stabilisée dans sa phase téragonale. De plus, aucune pollution n'est visible.

V.2.1.v. Densité des poudres

Les masses volumiques des poudres, mesurées par affinement de Rietveld, sont présentées dans le Tableau V-3. Pour effectuer l'affinement de la zircone 3YSE, la poudre a été calcinée à 1400 °C pendant 2h avant analyse par DRX. De plus, la densité calculée a été pondérée par le logiciel en fonction de la présence de zircone-t pure et de zircone-t stabilisée et contenant l'yttrium dans la maille.

Tableau V-3 : Masses volumiques des poudres d'alumine et de zircone

Poudre	P172LSB	3YSE
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,981	6,046

Ces valeurs de masse volumique serviront à établir la densité théorique lors des calculs de densité relative. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure V-7.

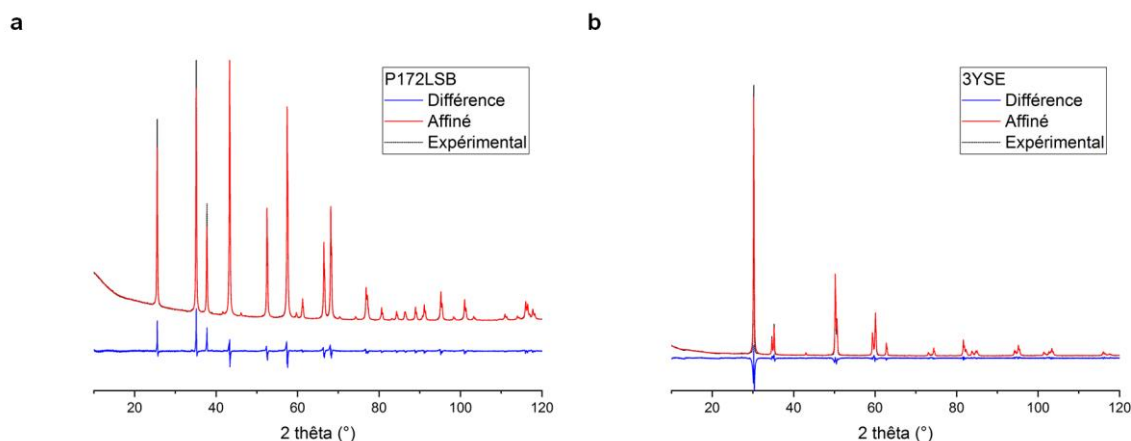


Figure V-7 : Diffractogrammes expérimentaux et simulés par affinement de Rietveld. (a) P172LSB et (b) 3YSE

V.2.1.vi. Retrait lors du frittage

Les analyses dilatométriques des poudres d'alumine P172LSB et de zircone 3YSE sont présentées dans la Figure III-6. Comme vu précédemment, la température maximale de fonctionnement du dilatomètre ne permet pas une densification complète de l'alumine. À l'opposé, la zircone présente un cycle de densification quasiment complet. L'analyse permet de déterminer les températures de début de frittage. Les phénomènes de frittage débutent à environ 1050 °C pour les deux matériaux.

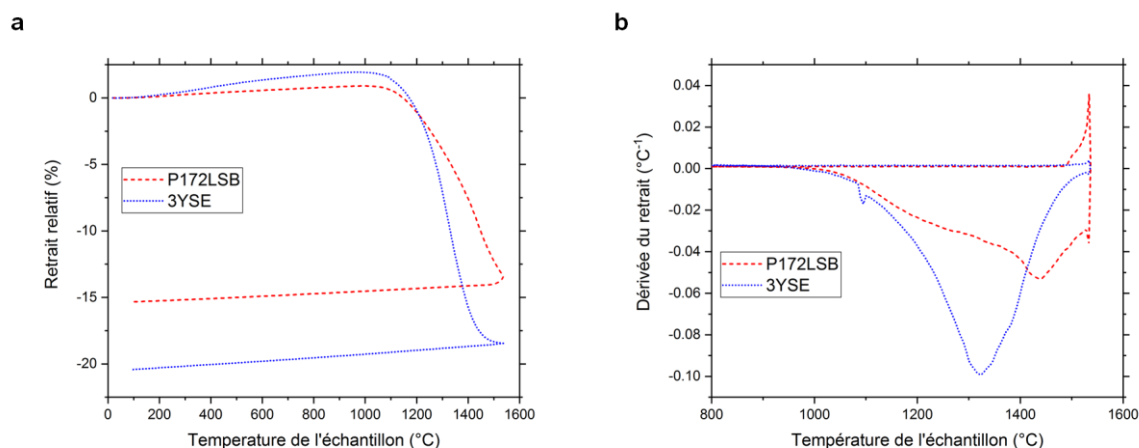


Figure V-8 : Analyses dilatométriques pour une montée en température de 5 °C·min⁻¹ des poudres d'alumine P172LSB et de zircone 3YSE. (a) Retrait linéaire lors du frittage et (b) Dérivées premières du retrait par rapport à la température

La vitesse de densification est maximale vers 1350 °C et 1450 °C pour la zircone et l'alumine, respectivement. Le Tableau III-5 présente les variations linéaires et les densités obtenues lors des essais de dilatométrie.

Tableau V-4 : Variations linéaires et masses volumiques des poudres d'alumine et de zircon après dilatométrie

Alumine	P172LSB	3YSE
Variation linéaire observée en dilatométrie (%)	15,3	18,6
Densité relative après dilatométrie (%)	94 ± 1	99 ± 1

Les variations observées en dilatométrie et mesurées au pied à coulisse sont similaires. La zircon présente une densification complète tandis que l'alumine présente une densité relative de 94%.

V.2.1.vii. Comportement diélectrique à température ambiante

Les propriétés diélectriques à température ambiante obtenues à une fréquence de 2,45 GHz sont présentées dans le Tableau III-6. L'alumine et la zircon présentent une tangente de pertes très faible, insuffisant pour permettre le chauffage direct par interaction micro-ondes / matière dès la température ambiante.

Tableau V-5 : Propriétés diélectriques de l'alumine et de la zircon

Alumine	P172LSB	3YSE
Constante diélectrique ϵ'	9,1	28,9
Facteur de perte ϵ''	0,001	0,001
$\tan(\delta)$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$

Ces résultats sont en accord avec la littérature [179,233–235] et expliquent la nécessité de travailler en chauffage hybride lors du frittage par MO de l'alumine, de la zircon et de leurs composites. Il convient également de rappeler ici que ces mesures sont réalisées sur des pièces frittées et denses.

V.2.2. Préparation des composites

Plusieurs nuances de composites sont préparées avec différentes proportions d'alumine et de zircon. Ces composites sont préparés à partir de suspensions traitées par broyage-attribution. La dénomination et la préparation des composites sont détaillées dans cette section.

V.2.2.i. Composites préparés

Les dénominations des trois composites préparés ainsi que leurs fractions massiques et volumiques sont reportées dans le Tableau V-6. Les densités des composites sont déterminées par une loi des mélanges.

Tableau V-6 : Dénominations, compositions et densités des composites

Composite	Fraction massique (m.%)		Fraction volumique (vol.%)		Densité théorique
	P172LSB	3YSE	P172LSB	3YSE	
75AZ	75	25	66	34	4,35
50AZ	50	50	61	39	4,80
25AZ	25	75	82	18	5,35

Ces composites balayent la gamme alumine-zircone. Des lois des mélanges permettent d'estimer les propriétés atteignables des composites en prenant pour bornes l'alumine P172LSB et la zircone 3YSE.

V.2.2.ii. Préparation des poudres

Les poudres sont préparées suivant un protocole en voie aqueuse et faisant appel à un broyage-attribution afin de les désagglomérer. La préparation des composites a été réalisée par le Belgian Ceramic Research Centre à Mons, Belgique selon une recette interne, dans le cadre du projet Tech2Fab.

Deux dispersants sont utilisés lors de cette étape de préparation : (i) un polyméthacrylate d'ammonium (Dolapix CE64, Zschimmer & Schwarz) et (ii) un citrate d'ammonium (Ammonium citrate tribasic 97+%, Alfa Aesar). Les poudres sont mises en suspension séparément :

- Une suspension d'alumine P172LSB chargée à 20 vol.% dans de l'eau distillée dont le pH est ajusté à 10 par ajout d'ammoniaque (solution à 25 m.%) est stabilisée par ajout de 0,15 m.% (par rapport à la quantité de matière sèche) de polyméthacrylate d'ammonium et 0,03 m.% (par rapport à la quantité de matière sèche) de citrate d'ammonium ;
- Une suspension de zircone 3YSE chargée à 16,9 vol.% dans de l'eau distillée dont le pH est ajusté à 10 par ajout d'ammoniaque (solution à 25 m.%) est stabilisée par ajout de 0,15 m.% (par rapport à la quantité de matière sèche) de polyméthacrylate d'ammonium.

Après 10 minutes d'agitation, les deux suspensions sont mélangées selon les quantités voulues afin de former le composite souhaité. 0,4 m.% (par rapport à la quantité de matière sèche) de polyméthacrylate d'ammonium est ajouté dans la suspension qui est ensuite mélangée par attrition (MiniCer, Netzch) pendant 120 min à 4000 tours·min⁻¹ avec des billes

en zircon stabilisée à l'yttrium de 0,3 mm de diamètre (YTZ grinding media, Tosoh). La suspension est lyophilisée et la poudre sèche obtenue est tamisée à 200 μm .

V.2.3. Caractérisations des composites

Les poudres obtenues sont caractérisées afin de s'assurer de la dispersion des phases et également pour déterminer les comportements des composites au frittage.

V.2.3.i. Morphologie des particules

La Figure V-9 présente les micrographies des poudres de composite préparées. Les mélanges sont intimes et il n'y a pas d'agglomérat ni d'agrégat visibles.

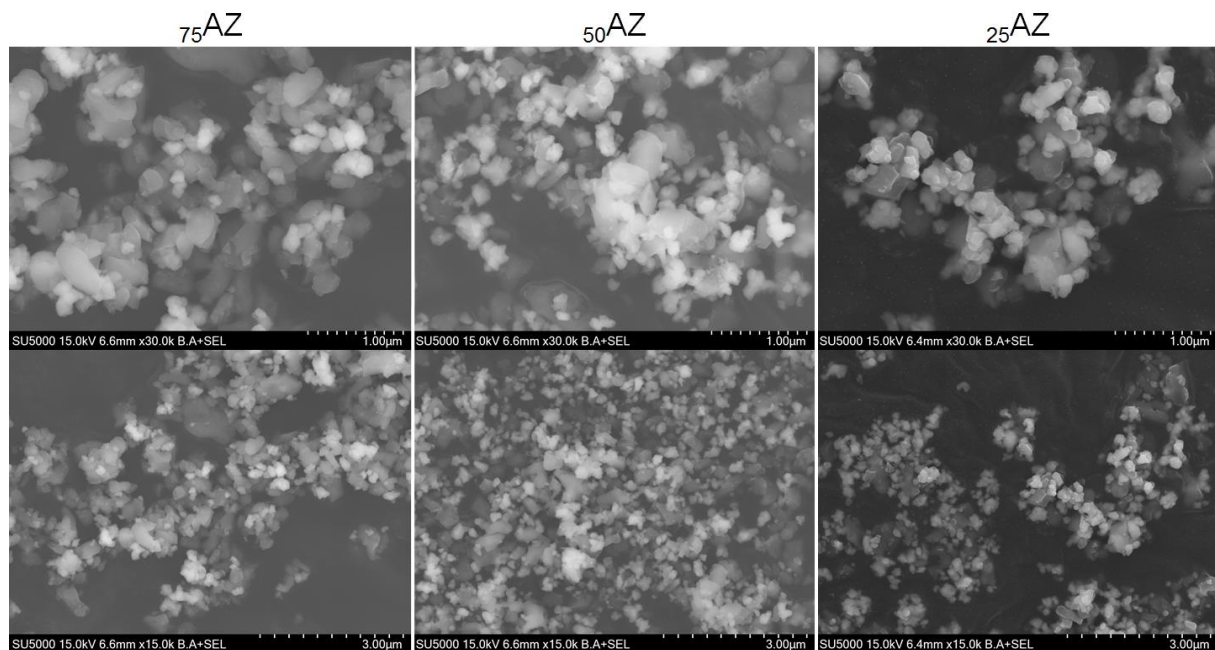


Figure V-9 : Micrographies MEB des poudres de composites. La zircon apparaît en contraste clair.

Une analyse EDS permet de déterminer les proportions d'oxyde en présence dans les composites. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-7. Les quantités d'alumine et de zircon sont respectées dans les composites.

Tableau V-7 : Quantification des composites préparés par EDS

Composite	Fraction massique attendue (m.%)		Composition quantifiée par EDS (m.%)	
	Alumine P172LSB	Zircon 3YSE	Al_2O_3	ZrO_2
75AZ	75	25	75,2	24,8
50AZ	50	50	50,9	49,1
25AZ	25	75	25,3	74,7

Les composites répondent aux compositions voulues et la dispersion des deux phases semble être convenable.

V.2.3.ii. Structure cristalline

Les diffractogrammes des poudres de composites préparées sont présentés sur la Figure V-10. Sur ces diffractogrammes apparaissent les pics de l'alumine- α de zircone-t et de zircone-m. Aucune pollution, ayant pu se produire lors des étapes de préparation des composites, n'est détectée.

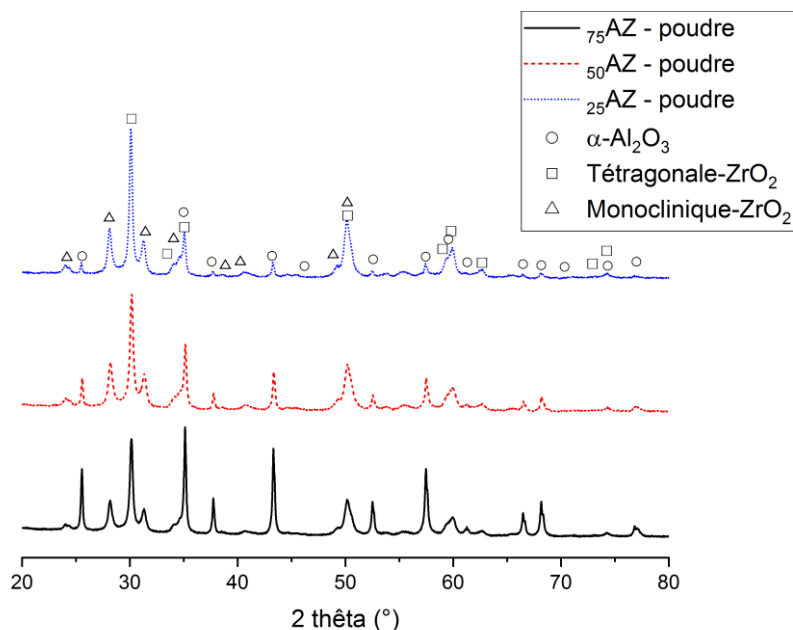


Figure V-10 : Diffractogrammes des poudres de composites

Les intensités relatives des familles des pics de diffraction des composites évoluent en fonction de la quantité de chaque matériau dans la nuance de composite. Ainsi, dans le composite $_{75}\text{AZ}$, les pics liés à l'alumine sont plus intenses que dans le composite $_{25}\text{AZ}$ et inversement pour la zircone.

V.2.3.iii. Retrait lors du frittage

Les analyses dilatométriques des poudres de composites sont présentées sur la Figure V-10.

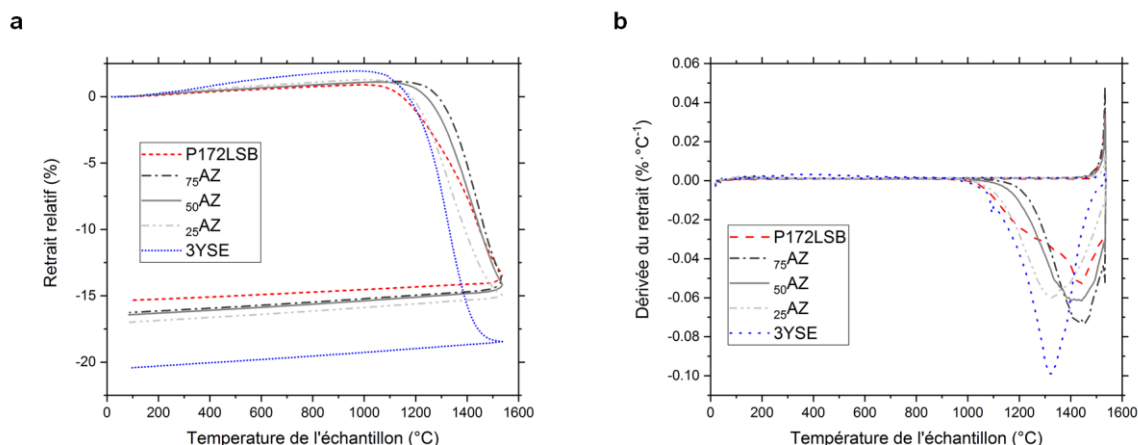


Figure V-11 : Analyses dilatométriques des composites. (a) Retrait lors du frittage et (b) dérivées premières des retraits par rapport à la température, pour une montée en température de 5 °C·min⁻¹

Les variations dimensionnelles observées en dilatométrie ainsi que les densités relatives après les essais dilatométriques sont reportés dans Tableau V-8. Les composites présentent un retrait encadré par celui des deux matériaux. En effet, la zircon présente le plus fort retrait et l'alumine le plus faible. Plus la part de zircon dans l'alumine est importante, plus le retrait est important. Les températures de frittages sont gouvernées par la phase majoritaire. En effet, les composites ₇₅AZ et ₅₀AZ ont une température de frittage centrée sur celle de l'alumine tandis que le composite ₂₅AZ a une température de frittage centrée sur celle de la zircon. Enfin, les composites présentent une densification comprise entre celle de l'alumine et celle de la zircon à cycle thermique équivalent. Les densités relatives des composites sont supérieures à 96% après les essais dilatométriques.

Tableau V-8 : Variations linéaires et densités des composites après dilatométrie

Matériau	P172LSB	₇₅ AZ	₅₀ AZ	₂₅ AZ	3YSE
Variation linéaire observée en dilatométrie (%)	15,3	16,3	16,4	17,0	18,6
Densité relative après dilatométrie (%)	94 ± 1	96 ± 1	97 ± 1	98 ± 1	99 ± 1

Ces résultats sont engageants et laissent supposer que le frittage par MO sera réalisable puisque les composites frittent en deçà de 1550 °C.

V.3. Frittages des composites

Le but de cette section est de fritter les composites par voie conventionnelle et par MO, puis d'investiguer les propriétés atteintes après densification.

Les crus sont mis en forme par pressage isostatique à froid afin de créer des cylindres de 10 mm de haut pour 10 mm de diamètre.

V.3.1. Densification des composites

Les composites et les matériaux mis en forme par pressage sont frittés par voie conventionnelle (CVS²²) et par MO (MWS²³). Les rampes de températures sont fixées à 5 °C·min⁻¹ pour les frittages conventionnels tandis que pour le frittage par MO, ce sont des puissances qui sont imposées pour des durées. Ainsi, bien que proches, les rampes en température diffèrent pour le frittage par MO, notamment parce que :

- i. Les aluminés, zircons et composites n'ont pas les mêmes propriétés diélectriques, et donc réagissent différemment à l'exposition de MO ;
- ii. Les aluminés, zircons et composites n'ont pas les mêmes émissivités en fonction de la température. La température lue par le pyromètre est ainsi possiblement légèrement biaisée (biais inférieur à 20°C) ;
- iii. À volume identique, les masses d'alumine, zircon et composites sont différentes. La masse à mettre en chauffe diffère donc légèrement.

Les paramètres de frittage sont reportés dans le Tableau V-9, la plage de variation de la température se situe entre 1450 et 1550 °C selon la nuance frittée.

Tableau V-9 : Paramètres de frittage des composites

Frittage	CVS		MWS	
Paramètre	Température de frittage (°C)	Palier (min)	Température de frittage (°C)	Palier (min)
P172LSB	1550	180	1550	20
75AZ	1550	180	1550	20
50AZ	1500	180	1500	20
25AZ	1450	180	1450	20
3YSE	1450	180	1450	20

Des cycles thermiques effectifs sont présentés sur la Figure V-12. Il est choisi de ne présenter que les extremums des cycles thermiques afin d'alléger la figure.

²² CVS : Conventional sintering

²³ MWS : Microwave sintering

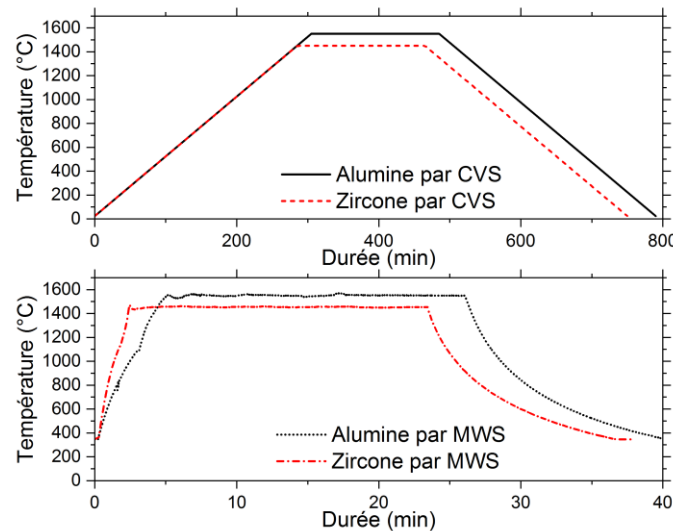


Figure V-12 : Durée des traitements thermiques appliqués à l'alumine P172LSB et à la zircone 3YSE

Le frittage par MO apparaît clairement plus rapide que le frittage conventionnel. Le gain de temps relatif lors la densification est de l'ordre de 94%. Il convient cependant de s'assurer que le gain de temps acquis sur le frittage des composites permet de maintenir voire d'améliorer leurs propriétés mécaniques.

V.3.2. Caractérisations des composites

Cette section compare les propriétés des composites obtenus en fonction de leur procédé de frittage. Les composites sont frittés selon le même protocole que celui décrit dans précédente (§V.3.1), puis leurs propriétés sont investiguées.

V.3.2.i. Structures cristallines des composites

Les diffractogrammes du composite $_{25}AZ$ avant frittage (poudre) et après frittage (fritté) sont présentés sur la Figure V-13. La poudre est composée de trois phases : (i) alumine- α , (ii) zircone-m et (iii) zircone-t. à l'issue du frittage, seules deux phases subsistent : (i) alumine- α , et (ii) zircone-t. Ces résultats mettent en évidence la stabilisation de la phase zircone-t dans le composite. De plus, un affinement des pics est observable ce qui indique une croissance des cristallites lors du frittage.

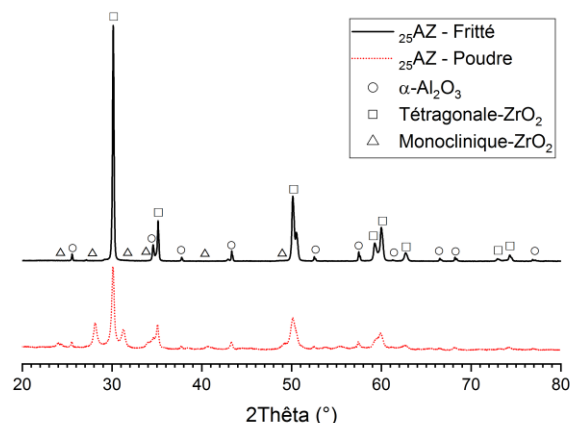


Figure V-13 : Évolution des structures cristallines du composite $_{25}\text{AZ}$ lors du frittage

Les mêmes résultats sont observés pour les autres nuances de composites. Leurs diffractogrammes après densification sont présentés dans la Figure V-14.

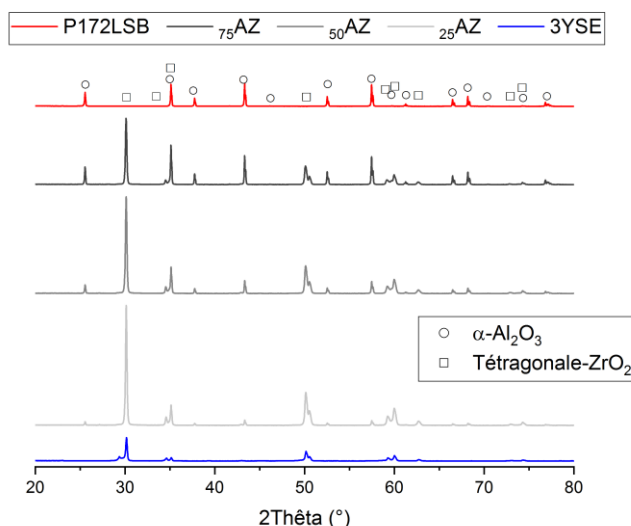


Figure V-14 : Diffractogrammes des massifs d'alumine, de zircone et de composites

Ces résultats sont vérifiés quelle que soit la voie de frittage utilisée.

V.3.2.ii. Densité relative des composites

Les densités relatives des composites sont reportées dans le Tableau V-10. La densité relative minimale atteinte est de $98 \pm 1\%$ pour l'ensemble des matériaux.

Tableau V-10 : Densités relatives des composites mis en forme par CIP après frittage

Matériau	Frittage conventionnel	Frittage par MO
P172LSB	98 ± 1 %RD	98 ± 1 %RD
75AZ	99 ± 1 %RD	99 ± 1 %RD
50AZ	99 ± 1 %RD	99 ± 1 %RD
25AZ	99 ± 1 %RD	98 ± 1 %RD
3YSE	99 ± 1 %RD	99 ± 1 %RD

Les paramètres de frittage sélectionnés permettent donc d'obtenir des massifs denses pour les deux voies de frittage étudiées.

V.3.2.iii. Module d'élasticité des composites

L'évolution des modules d'élasticité en fonction de la nature de l'échantillon et de la voie de frittage utilisée est présentée sur la Figure V-15.

Au premier regard, les modules d'élasticité suivent une évolution linéaire. L'alumine P172LSB frittée par voie conventionnelle présente un module légèrement en-deçà des attentes présentées dans le Chapitre I, mais la moyenne n'est pas significativement différente de celle obtenue après frittage par MO. Le module d'élasticité étant intrinsèque au matériau, et les valeurs de densité relative atteintes étant similaires, il n'est pas attendu que ce premier évolue en fonction du frittage puisque les densités sont identiques quelle que soit la voie de frittage adoptée. Le module d'Young évolue donc d'environ 220 GPa pour la zircon jusqu'à 380 GPa pour l'alumine. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature [14,28,258–260] qui rapporte des modules d'élasticité jusqu'à 400 GPa pour l'alumine, 210 GPa pour la zircon.

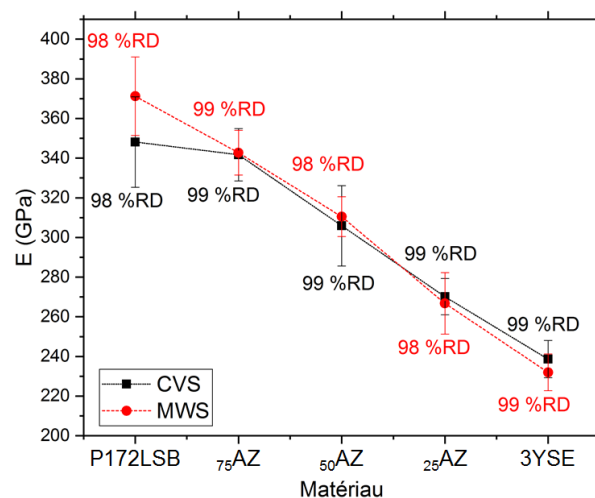


Figure V-15 : Module d'élasticité des composites mis en forme par CIP en fonction du frittage

Ces observations sont cohérentes avec la littérature. En effet, lors de l'ajout d'une deuxième phase dans un matériau, les propriétés mécaniques du composite sont modifiées en fonction de la fraction volumique insérée. Voigt [261] et Reuss [262] proposent deux approches prédisant le comportement élastique macroscopique des composites en considérant une orientation des phases parallèle pour Voigt et perpendiculaire pour Reuss.

Les bornes de Voigt et de Reuss sont définies par l'Équation V-1 et l'Équation V-2, respectivement.

$$E_{Voigt} = E_{Alumine} \cdot v_{Alumine} + E_{Zircone} \cdot v_{Zircone} \quad \text{Équation V-1}$$

$$\frac{1}{E_{Reuss}} = \frac{v_{Alumine}}{E_{Alumine}} + \frac{v_{Zircone}}{E_{Zircone}} \quad \text{Équation V-2}$$

où $E_{Alumine}$ et $E_{Zircone}$ sont les modules d'élasticité de l'alumine et de la zircone, respectivement et $v_{Alumine}$ et $v_{Zircone}$ sont les fractions massiques de l'alumine et de la zircone, respectivement. À partir de ces modèles, il est possible de tracer des fuseaux encadrant les valeurs théoriques des modules d'élasticité des composites. La Figure V-16 présente les modules d'élasticité en fonction des nuances de composites, de leur voie de frittage, et en faisant apparaître les bornes de Voigt & Reuss.

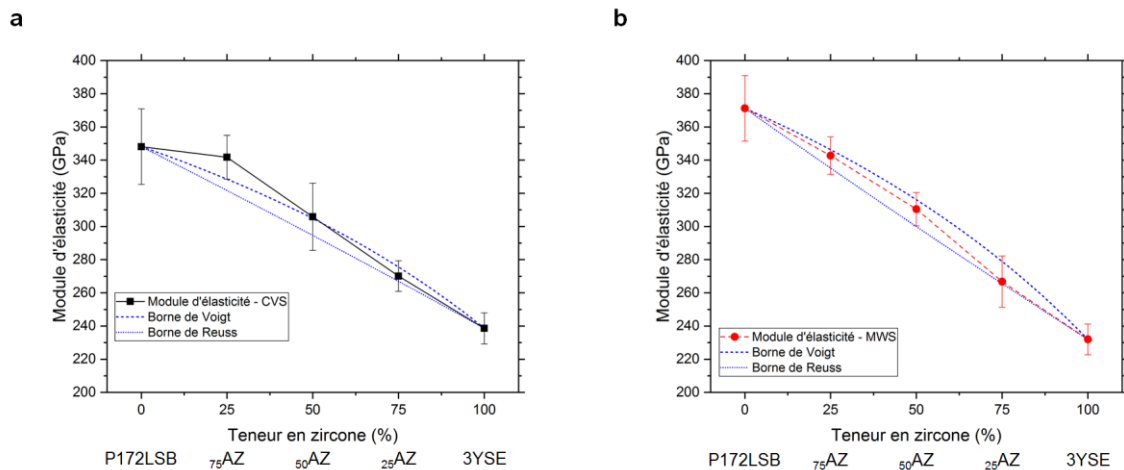


Figure V-16 : Module d'élasticité des composites mis en forme par CIP en fonction du frittage faisant apparaître les bornes de Voigt et Reuss.

Les modules d'élasticité des composites frittés par MO sont parfaitement encadrés par les bornes de Voigt et de Reuss. En tenant compte de l'incertitude liée à la mesure du module d'élasticité, les composites sont encadrés par les bornes de Voigt et Reuss lors du frittage par voie conventionnelle.

V.3.2.i. Dureté Vickers des composites

Les duretés Vickers des composites en fonction de la voie de frittage utilisée sont présentées dans la Figure V-17. Les valeurs de dureté allant de 20 GPa pour l'alumine à 14 GPa pour la zircon. Contrairement au module d'élasticité, la dureté ne suit pas une loi des mélanges, en outre, les composites frittés par MO ont tendance à présenter une dureté plus élevée que ceux frittés de manière conventionnelle. La dureté des céramiques est principalement régie par la densité [238] et la taille des grains [160,250]. Ici, les densités sont équivalentes, seule la taille des grains investiguée ci-dessous peut permettre d'expliquer la différence de dureté.

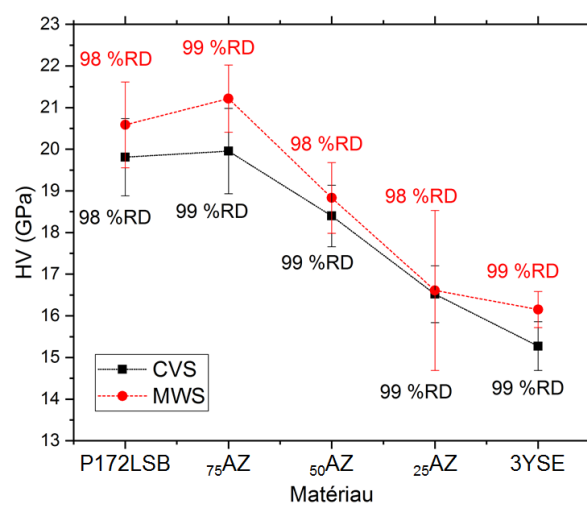


Figure V-17 : Dureté Vickers des composites mis en forme par CIP en fonction du procédé de frittage

V.3.2.ii. Taille de grain des composites et relation avec la dureté

L'évolution de la taille des grains des composites selon la voie de frittage est présentée sur la Figure V-18. Hormis pour l'alumine et le composite 75AZ fritté par voie conventionnelle, les grains sont submicroniques. Il n'y a pas de différence de taille de grain pour l'alumine quelle que soit la voie de frittage utilisée. Cependant, une différence à l'avantage du frittage par MO est visible pour les autres nuances.

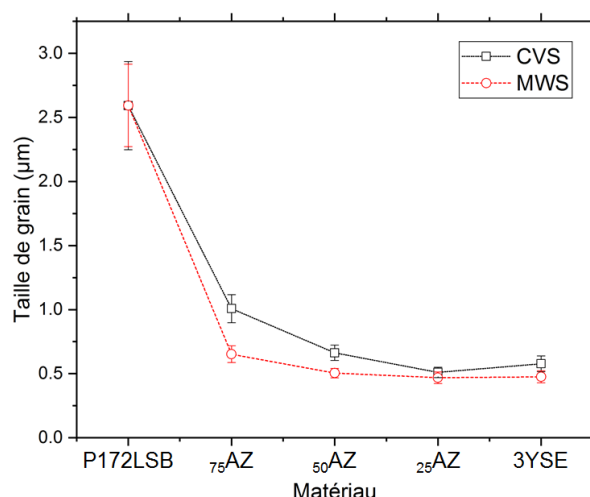


Figure V-18 : Tailles des grains des composites mis en forme par CIP en fonction du frittage

Le Tableau V-11 rapporte les différences relatives observées pour les propriétés des composites, entre le frittage par MO et le frittage conventionnel.

Tableau V-11 : Différences relatives de propriétés des composites selon la voie de frittage

Composite	P172LSB	75AZ	50AZ	25AZ	3YSE
Différence de dureté (%)	3,9	6,3	2,4	0,5	5,7
Différence de taille de grain entre les voies de frittage (%)	-0,1	35,3	23,9	8,0	17,6
Différence de densité (%)	<1	<1	<1	<1	<1

Globalement, les composites présentant les plus grandes différences de taille de grain entre les deux procédés de frittage sont également ceux qui présentent les plus grandes différences de dureté. Ces résultats mettent en évidence la possibilité d'atteindre des valeurs de dureté plus élevées après frittage par MO, comparé au frittage conventionnel, conséquence d'une microstructure plus fine.

V.3.2.iii. Microstructures des composites

Les microstructures des composites et des matériaux purs sont présentées sur la Figure V-19. Hormis pour l'alumine P172LSB, les microstructures sont homogènes. Les composites présentent une dispersion des deux phases. Les microstructures confirment les valeurs élevées de densité (>99 %) mesurées par pesée hydrostatique.

Les microstructures de l'alumine P172LSB présentent toutes les deux une forte inhomogénéité, des grains submicroniques côtoyant des grains dont les dimensions peuvent atteindre 10 µm. Il est possible que l'alumine présente un début de croissance de grain anormale et ce, malgré la présence d'oxyde de magnésium (MgO, 450 ppm) inhibiteur de

croissance granulaire. Les analyses granulométriques montrent que l'alumine P172LSB ne présente pas une distribution monomodale. Il est donc possible qu'au cours du frittage, les particules d'alumine les plus fines aient alimenté les plus grosses provoquant ainsi une croissance exagérée [246].

Les composites $_{75}\text{AZ}$ et $_{50}\text{AZ}$, en comparaison avec l'alumine P172LSB présentent une taille de grain plus faible. La zirconne présente a joué le rôle de seconde phase inhibitrice de croissance [153–156]. Il en est de même pour le frittage conventionnel du composite $_{25}\text{AZ}$ en comparaison avec la zirconne 3YSE, la taille des grains du premier est inférieure à la zirconne seule.

Le frittage par MO est bénéfique aux composites puisqu'une microstructure plus fine et une densité après frittage similaire à celles obtenues après frittage conventionnel, permettent une amélioration des valeurs de dureté et une conservation des valeurs de module d'élasticité. De plus, le mélange intime de l'alumine et de la zirconne dans les poudres de composites permet de réaliser des matériaux homogènes du point de vue macroscopique

V.4. Couplage de la mise en forme d'un composite par stéréolithographie et du frittage par micro-ondes

V.4.1. Démarche adoptée

Cette section présente la mise en forme par SLA du composite $_{75}AZ$ sur l'équipement du LMCPA et les propriétés obtenues après son frittage conventionnel et par MO. La démarche expérimentale adoptée est schématiquement rappelée sur la Figure V-20.

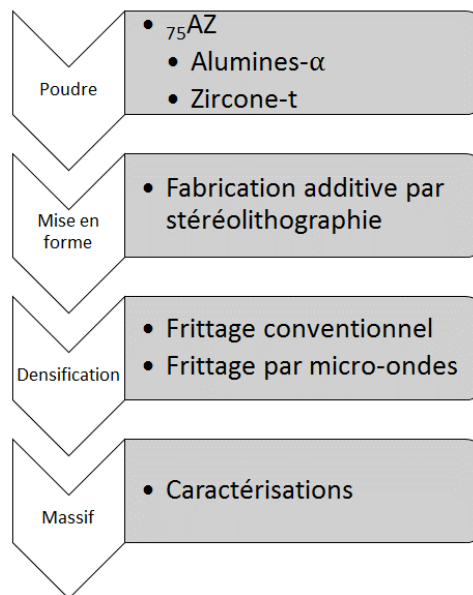


Figure V-20 : Schéma de la démarche expérimentale pour la mise en forme additive du composite $_{75}AZ$ et de son frittage

V.4.2. Impression du composite $_{75}AZ$

Le composite considéré est le composite $_{75}AZ$ car il présente le plus fort taux de charge en alumine, matériau le plus favorable à la mise en forme par SLA avec l'équipement CryoCeram Printer disponible au LMCPA. La résine C1-alumina se prête à l'impression d'alumine et d'hydroxyapatite. La zircon 3YSE dont les particules ne font que quelques dizaines de nanomètre n'est pas appropriée à l'impression avec cette résine. Il est donc préférable dans un premier temps de minimiser la quantité de phase non favorable à l'impression introduite dans la suspension.

Cependant, la différence d'indice de réfraction entre la zircon monoclinique (2,05) et la zircon tétragonale (2,25) peut être un avantage pour modifier l'indice de réfraction global de la poudre utilisée. La résine étant prévue pour l'impression de l'alumine, son indice de réfraction est proche de celui d'une alumine (1,7 [90,263]). L'indice de réfraction de la poudre s'approchant alors plus de celle de la résine, cela participe à faciliter la mise en forme par SLA [264].

Les paramètres d'impression utilisés sont détaillés dans le Tableau III-10. Ces paramètres sont adaptés de travaux antérieurs réalisés au laboratoire [9].

Tableau V-12 : Paramètres d'impression du composite $_{75}AZ$

Matériau	$_{75}AZ$
Taux de charge (m.%)	70
Taux de charge (vol.%)	60,9
Couches de pré-exposition	4
Pré-exposition (s)	25
Exposition (s)	11
Relaxation (s)	11
Plongée (s)	4
Profondeur (μm)	2500
Épaisseur des couches (μm)	50

Après impression, nettoyage et séchage, les pièces ne présentent ni défaut visible ni déformation apparente. Une photographie de pièces en cru est présentée sur la Figure V-21.

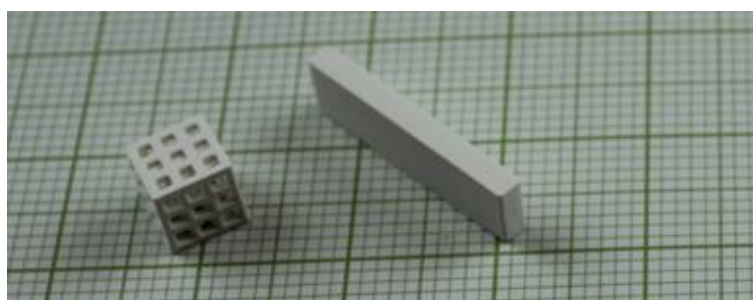


Figure V-21 : Photographie de pièces en composite $_{75}AZ$ mis en forme par SLA, en cru

V.4.3. Frittage d'un composite alumine-zircone mis en forme par stéréolithographie

Les pièces de composite $_{75}AZ$ obtenus par SLA sont déliantées selon le protocole décrit dans le Chapitre II.

Après déliantage, les pièces sont frittées par voie conventionnelle à 1550 et 1600 °C. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau V-13. À 1550 °C, température de frittage du composite, les pièces présentent un manque important de densification puisque la densité relative n'atteint même pas 80%. Un frittage à 1600 °C pendant 3 h permet d'atteindre 94% de densité relative. Cette différence de température de frittage entre les pièces pressées et imprimées peut s'expliquer par la mise en forme adoptée. En effet, une fraction volumique importante du composite est occupée par la résine d'impression (40 vol.%). Une fois la résine

éliminée après le déliantage, l'espace occupée par la résine est vide, ce qui éloigne les grains les uns des autres. La densification est nécessairement plus compliquée de ce fait puisque la diffusion des espèces est gênée.

Tableau V-13 : Propriétés du composite $_{75}AZ$ mis en forme par SLA et fritté par voie conventionnelle

Paramètre	Valeur	
Température de frittage (°C)	1550	1600
Durée du palier (min)	180	180
Densité relative (%)	78 ± 1	94 ± 1
Dureté Vickers (GPa)	-	19 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	-	254 ± 17
Taille des grains (μm)	-	$1,2 \pm 0,2$

En considérant le frittage du composite $_{75}AZ$ pendant 3 h @ 1600 °C, les pièces mises en forme par SLA et par pressage (§V.3.2) présentent des densités relatives semblables. Le module d'élasticité du composite $_{75}AZ$ est bien inférieur (250 GPa par SLA contre 340 GPa par pressage). La dureté reste quant à elle similaire avec une valeur de l'ordre de 19 GPa.

Au vu des résultats précédents, il est possible de formuler les hypothèses suivantes :

- i. Le composite $_{75}AZ$ mis en forme par SLA et fritté conventionnellement à 1600 °C présente une densité semblable à la mise en forme par pressage ;
- ii. De la délamination apparaît aux intercouches ;
- iii. La structure du massif mis en forme par SLA est comparable à une structure lamellaire.

Lors de l'indentation, les défauts étant orthotropes, une compaction homogène se produit aux intercouches, lieu de délamination. L'effondrement participe à la chute du module d'élasticité tout en préservant la dureté. La Figure V-22 présente une micrographie du composite $_{75}AZ$ après mise en forme par SLA et frittage conventionnel à 1600 °C pendant 3 h. De la délamination aux intercouches apparaît clairement confirmant l'hypothèse de l'effondrement lors de l'indentation.

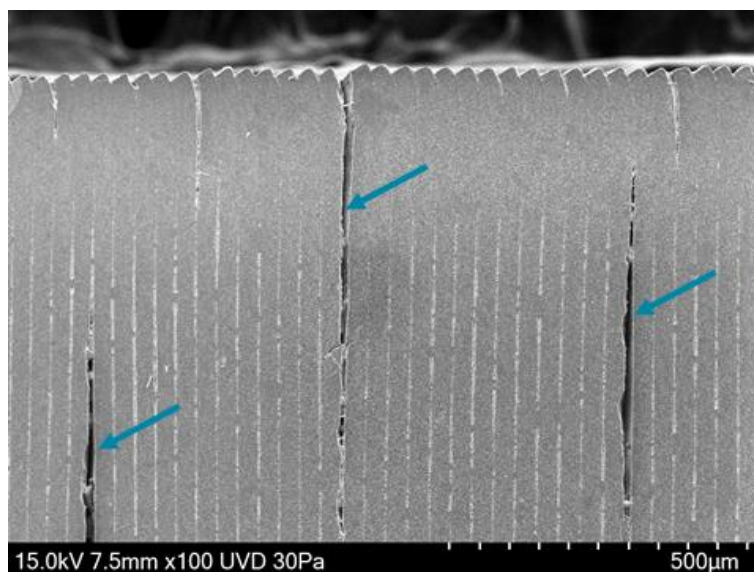


Figure V-22 : Micrographie MEB perpendiculaire au sens d'impression du composite $_{75}AZ$ mis en forme par SLA après frittage conventionnel, les flèches mettent en évidence les délaminations

La microstructure du composite $_{75}AZ$ mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle est présentée sur la Figure V-23. La microstructure est en accord avec la densité relative mesurée par pesée hydrostatique. De la porosité inter granulaire est présente aux points triples. Le composite présente une microstructure dont l'homogénéité et le mélange des phases sont moins marqués que pour la mise en forme conventionnelle. En effet, des agglomérats de zircons sont visibles à plusieurs endroits de la microstructure. Il est possible que le composite n'ait pas été stable dans la suspension d'impression favorisant ainsi des agglomérats.

La taille moyenne des grains est de $1,2\text{ }\mu\text{m}$. Cette taille de grain est identique à celle des pièces mise en forme par pressage ($1,2 \pm 0,2\text{ }\mu\text{m}$ contre $1,0 \pm 0,1\text{ }\mu\text{m}$, respectivement). La mise en forme par SLA permet de maintenir la microstructure.

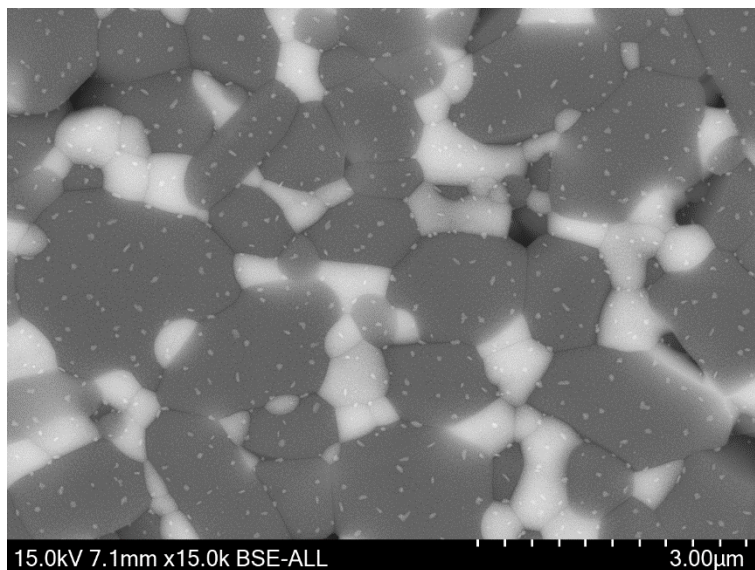


Figure V-23 : Micrographie MEB du composite $_{75}AZ$ mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle. La zircone apparaît en nuance claire. Des points blancs correspondent à des dépôts d'argent issus de la métallisation

Bien que le module d'élasticité du composite mis en forme par SLA et fritté de manière conventionnelle reste en deçà des valeurs obtenues après frittage conventionnel d'un compact de $_{75}AZ$ mis en forme par pressage, la dureté et la densité relative restent quant à eux comparables. Ainsi cette approche permet d'ouvrir à d'autres matériaux, que l'alumine et la zircone seule, le frittage par MO de pièces mises en forme par SLA.

Des pièces de composite $_{75}AZ$ mis en forme par SLA, nettoyées et déliantées sont frittées par MO, les densités relatives sont reportées dans le Tableau V-14. À 1550 °C pendant 20 minutes, paramètres du frittage par MO du composite, les pièces ne sont pas denses et n'atteignent même pas 80% de densité relative. Des frittages sont effectués à 1600 °C pendant 10, 20 et 30 minutes. La densité relative augmente avec le temps de frittage jusqu'à atteindre 96% pour 30 minutes de temps de palier.

Tableau V-14 : Densité du composite $_{75}AZ$ mis en forme par SLA et fritté par MO

Paramètre	Valeur			
Température de frittage (°C)	1550	1600		
Durée du palier (min)	20	10	20	30
Densité relative (%)	77 ± 1	79 ± 1	82 ± 1	96 ± 1

La Figure V-24 présente la microstructure du composite $_{75}AZ$ après mise en forme par SLA et frittage par MO à 1600 °C pendant 30 minutes. La porosité visible semble plus importante que celle mesurée par pesée hydrostatique. Sans surprise, l'homogénéité de la microstructure et le mélange des phases sont en accord avec la microstructure obtenue par

frittage conventionnel de la pièce. Des agglomérats sont visibles de zircone et d'alumine sont visible.

La taille de grain mesurée est de $0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Cela correspond à ce qui est obtenu lors du frittage par MO de pièces mise en forme par pressage ($0,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$).

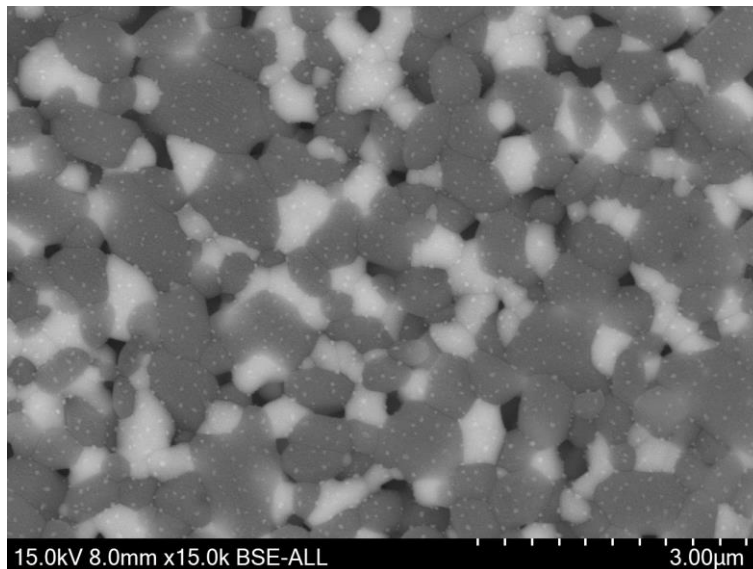


Figure V-24 : Micrographie MEB du composite $_{75}\text{AZ}$ mis en forme par SLA et fritté par MO. La zircone apparaît en nuance claire. Des points blancs correspondent à des dépôts d'argent issus de la métallisation.

Néanmoins, l'appréciation de la micrographie présentée sur la Figure V-24 amène à traiter avec prudence la densité relative présentée dans le Tableau V-14. En effet, des zones de porosité sont clairement visibles et peuvent laisser supposer, à la vue de leur quantité, une densité relative inférieure à 96%. Un traitement (seuillage) par analyse d'image (Image J) indique une densité relative de l'ordre de 90 à 92%, plus proche de ce qui est observable sur la microstructure. La différence avec la mesure par pesée hydrostatique pourrait provenir d'effets capillaires de l'eau sur le cube ajouré imprimé.

À titre de comparaison, les différentes microstructures obtenues pour le composite $_{75}\text{AZ}$ sont reportées dans la Figure V-25. Le mélange intime des phases est clairement mieux produit lors du pressage à l'opposé de l'impression par SLA. La méthode de frittage ne semble cependant pas altérer la microstructure, aucune croissance exagérée n'étant observable.

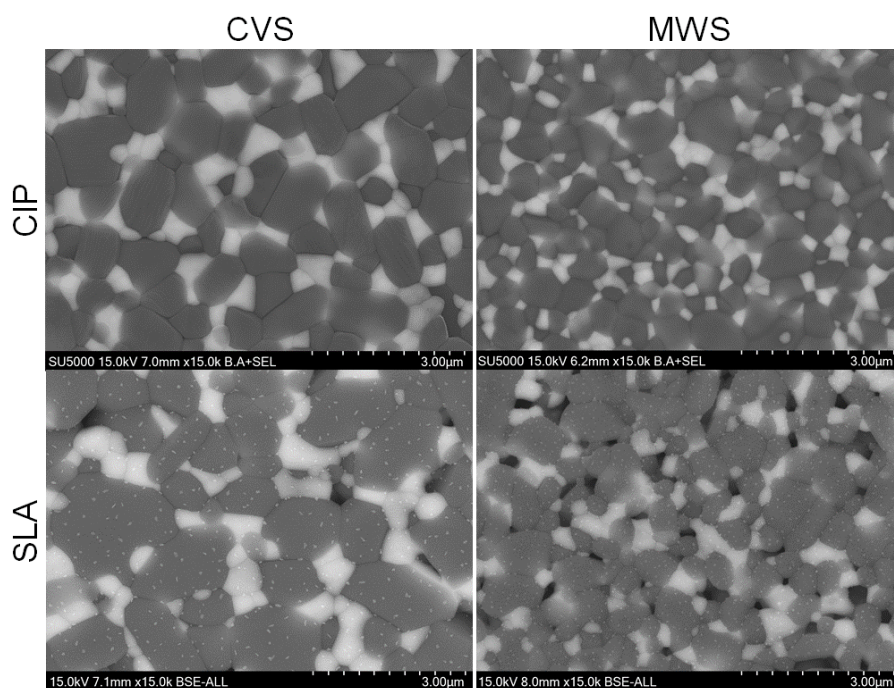


Figure V-25 : Microstructures du composite $_{75}AZ$

V.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, une alumine (P172LSB) et une zircon (3YSE) ont été caractérisées afin, notamment, d'apprécier leur aptitude au frittage. À partir de ces deux matériaux, trois nuances de composites ont été préparées, puis caractérisées. Enfin, ces composites ont été frittés par voie conventionnelle et par MO afin d'en comparer les propriétés mécaniques. Finalement, le composite présentant la plus forte teneur en alumine ($_{75}AZ$) a été mis en forme par SLA et fritté afin d'en appréhender ses propriétés mécaniques.

L'alumine P172LSB et la zircon 3YSE présentent toutes les deux une bonne aptitude au frittage, notamment du fait de leur faible taille de particules et donc de leur forte réactivité. Les matériaux peuvent fritter à une température inférieure ou égale à 1500 °C, ce qui permet d'envisager le frittage par MO. À partir de ces matériaux, trois nuances de composites ont été préparées par mélange mécanique. Les composites ont également été caractérisés. Ils ont présenté une bonne aptitude au frittage, à l'instar de leurs poudres constitutives, mais également une dispersion des phases dans le composite.

Les composites ont permis d'obtenir un gradient de propriétés mécaniques allant, pour le module d'élasticité, de 220 GPa pour la zircon à 370 GPa pour l'alumine en suivant une loi de mélange indépendamment de la voie de frittage utilisée. La dureté des composites a varié de 15 GPa à 20 GPa pour la zircon et l'alumine, respectivement. La dureté obtenue après frittage par MO a été supérieure à celle obtenue par frittage conventionnel. Ce phénomène

s'explique par la taille de grain plus fine obtenue après frittage par MO, par rapport à celle obtenue après frittage conventionnel. L'explication la plus probable de cette diminution de la taille des grains réside dans la durée du traitement thermique, écourté de 94% lors du frittage par MO, en comparaison avec le frittage conventionnel. Ces considérations ne s'appliquent pas à l'alumine dont les grains ont une taille similaire quelle que soit la voie de frittage utilisée.

Le composite $_{75}\text{AZ}$ présentant la plus forte teneur en alumine (75 m.%/64 vol.%) a été mis en forme par SLA. Si la densité relative et la dureté du composite ont été similaires à ce qui peut être obtenu avec une mise en forme conventionnelle, ce n'est pas le cas du module d'Young qui était inférieur à ce qui a été obtenu par pressage des crus (250 GPa contre 340 GPa, respectivement).

Finalement, ce chapitre propose d'ouvrir le couplage (mise en forme par SLA suivie du frittage par MO) à d'autres céramiques que l'alumine et la zircone seule. En effet, les composites alumine-zircone se prêtent au frittage par MO et certaines nuances peuvent également être mises en forme par SLA. Il ne fait aucun doute que les composites alumine/zircone mis en forme par fabrication additive, particulièrement par SLA [66,102,118] attireront un intérêt considérable notamment pour des applications biomédicale ou structurale. Cependant, les durées nécessaires pour achever le déliantage et le frittage de ces pièces doivent être réduites ; d'où la pertinence du frittage par MO.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail avait pour but de coupler la fabrication additive par stéréolithographie (SLA) et le frittage par micro-ondes (MO) de pièces de forme complexe en alumine et en zircone. La finalité de ce travail était de promouvoir la rapidité et donc la flexibilité de ces techniques. L'étude spécifique de ce couplage pour l'alumine et la zircone, ainsi que pour les composites alumine-zircone, a permis de dresser des plages de fonctionnement pour lesquelles les pièces élaborées sont fonctionnelles et présentent des propriétés mécaniques comparables à celles obtenues après une élaboration conventionnelle.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps au couplage de la mise en forme par SLA et du frittage par MO, afin d'élaborer rapidement des pièces de forme complexe en alumine. Deux grades d'alumine dont la granulométrie (d_{50} de 1,3 et 0,4 μm) diffère ont été utilisés au cours de cette étude. L'alumine la plus grossière ($d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) a montré une bonne aptitude à la mise en forme par SLA avec notre équipement. Cependant, son frittage par MO après pressage n'a pas pu être mis en œuvre, car la température de frittage aurait alors dépassé la température maximale de service de l'isolant thermique utilisé (1650 °C). Au contraire, l'alumine la plus fine ($d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$) a été densifiée avec succès (densité relative de 98%) par MO, mais sa mise en forme par SLA a malheureusement donné des pièces présentant de la délamination après traitement thermique. Ainsi, des mélanges des deux grades d'alumine ont été préparés afin d'exploiter l'aptitude à la mise en forme par SLA de la poudre la plus grossière et l'aptitude au frittage par MO de la plus fine. Le mélange (60 m.% de grossière – 40 m.% de fine) a présenté un bon compromis entre la mise en forme et le frittage et des pièces de forme complexe ont pu être élaborées par couplage des deux techniques avec des valeurs de densité relative de 94%, de module d'élasticité de 230 GPa et de dureté Vickers de 12 GPa. Ces valeurs sont à mettre en perspective avec celles obtenues lors du frittage conventionnel : une densité relative de 97%, une dureté et un module d'élasticité de 15 GPa et 296 GPa, respectivement. L'utilisation du frittage par MO, dont la durée est de l'ordre de 90 minutes a permis un gain de temps de 80% par rapport au frittage conventionnel. Comme perspectives à ce travail, l'utilisation d'un autre isolant thermique répondant à un cahier des charges strict permettrait sans doute également un gain de densification sur l'alumine grossière. De plus, une étude sur des pièces de plus grandes dimensions permettrait d'obtenir des propriétés mécaniques plus complètes, notamment pour ce qui est de la ténacité et de la résistance à la flexion.

Nous avons ensuite étudié l'élaboration de pièces en zircon stabilisé à l'yttrium par SLA et le couplage avec le frittage MO. L'utilisation d'un équipement SLA pour production industrielle nous a permis de fabriquer des pièces de plus grandes dimensions et de réaliser des essais de résistance en flexion trois points. Quelle que soit la voie de frittage utilisée, les pièces ont pu être densifiées à 99% et présentent une dureté Vickers de 14 GPa et, un module d'élasticité de 240 GPa. Les résistances à la flexion sont supérieures à 1100 MPa et leurs modules de Weibull compris entre 8 et 10. Ces valeurs correspondent à celles obtenues pour des pièces élaborées par une voie conventionnelle. Les tests réalisés sur des éprouvettes non polies avant les essais ont mis en avant une diminution des résistances à la flexion de l'ordre de 37% ainsi qu'une chute du module de Weibull associé. La contribution de l'état de surface sur la résistance à la flexion a ainsi été discriminée. Des défauts critiques ont pu être observés sur des faciès de rupture et associés à la contrainte de rupture. Le frittage par MO, dont la durée est d'environ 45 minutes, a permis une réduction de la durée de frittage de l'ordre de 97% par rapport au cycle conventionnel. Un dispositif original a été développé pour permettre le frittage simultané par MO de trois pièces, permettant la réalisation des essais mécaniques à grande échelle. Comme perspectives à ce travail, il nous paraît judicieux de réaliser une analyse plus détaillée des fractographies de rupture en flexion trois points et de compléter la caractérisation du comportement mécanique par une évaluation de la ténacité des pièces produites. Enfin le déliantage *in-situ* par MO de pièces de SLA serait un réel apport au couplage pour réduire au maximum les durées de traitement thermique.

La dernière partie du travail a consisté à élaborer des composites alumine-zircon couvrant une large gamme (75 m. %-25 m. %, 50 m. %-50 m. % et 25 m. %-75 m. % : alumine-zircon). Après mise en forme par pressage, ces composites ont été densifiés par voie conventionnelle et par MO. Les résultats ont montré que les modules d'élasticité suivent une évolution linéaire suivant la loi des mélanges, comme attendu. Cependant, la dureté a été exacerbée par le frittage par MO du fait d'une microstructure plus fine (taille des grains réduite de 8 à 35% par MO). Le composite présentant la plus forte teneur en alumine (75 m. %-25 m. % : alumine-zircon) a été mis en forme par SLA. Après densification conventionnelle, la densité obtenue est de 94%, la dureté Vickers est de 19 GPa et le module d'élasticité est de 250 GPa. La faible valeur du module d'élasticité s'explique par de la délamination visible sur les pièces denses. Cependant, la dureté a été préservée par rapport à la mise en forme par pressage. Finalement, le composite mis en forme par SLA a été fritté par MO jusqu'à l'obtention d'une densité relative de 96%. L'homogénéité de la microstructure et la dispersion des phases des composites mis en forme par SLA ont été altérées par rapport au pressage. Des études supplémentaires sur les propriétés mécaniques des pièces (ténacité, résistance à la flexion)

permettraient de compléter ces résultats. Il serait également pertinent d'ouvrir ce couplage à d'autres composites alumine-zircone.

Finalement, ce travail a apporté une nouvelle approche pour élaborer rapidement des pièces en alumine et en zircone de forme complexe. Ce couplage pourrait trouver son écho pour des applications spécifiques de production de pièces uniques ou de petits lots en des temps d'élaboration courts. Il semble possible de transférer cette démarche à d'autres matériaux et à d'autres techniques de mise en forme additive. Cependant, la mise en forme par fabrication additive requiert le développement de recettes adaptées à chaque nuance de matériau. Plus spécifiquement, un même matériau, mais dont la poudre présente des répartitions granulométriques différentes présentera des comportements différents en termes de mise en forme par SLA et de frittage. L'étude consacrée dans la Chapitre III suggère de travailler sur des aluminés de granulométrie la plus fine possible pour faciliter le frittage par MO. De plus, l'utilisation d'un isolant thermique adapté reste un verrou à lever pour obtenir des céramiques à haute température de frittage par la technologie MO. Encore une fois, des poudres réactives, donc fines, faciliteront cette étape. Des pièces de grandes dimensions et de formes complexes, si la mise en forme par SLA le permet, nécessiteraient également une adaptation du dispositif de frittage par MO afin d'éviter les gradients de température et l'apparition de défauts. Néanmoins, la mise en œuvre proposée demeure possible pour des pièces de taille raisonnable, c'est-à-dire adaptée au dispositif de chauffage par MO, et dont la température de frittage n'excède pas celle de l'alumine. Finalement, il serait également pertinent d'envisager l'automatisation du procédé de chauffage par MO pour mieux maîtriser et contrôler la température et ainsi avoir un procédé plus robuste. De telles démarches ont déjà fait l'objet de publications par l'équipe du Professeur Marinel [265].

Ces travaux de thèse ont donné lieu à la publication d'un article dans un journal international à comité de lecture et à 9 communications orales ou par affiches lors de congrès. Une liste détaillée des communications est reportée en Annexe 2. Ces travaux ont été menés grâce à des collaborations académiques et industrielles. Une liste des collaborations est présentée en Annexe 3.

Annexes

Annexe 1 : Analyse de Weibull

Les paragraphes suivants détaillent la mise en œuvre de l'analyse de Weibull [227] dans le cas d'essais de résistance en flexion.

Hypothèses

Pour appliquer le modèle de rupture de Weibull, les hypothèses suivantes sont faites [266] :

- i. La rupture a lieu lorsque le défaut le plus faible cède ;
- ii. Le matériau est considéré homogène sur le volume soumis à l'essai ;
- iii. Le matériau est fragile.

L'analyse de Weibull permettra de déterminer un module, m , qui prend le sens physique suivant : plus le module est élevé, plus les défauts présents au sein de matériau sont petits et répartis de manière homogène ; inversement, plus le module est petit, plus le matériau présente des grands défauts répartis de manière hétérogène comme le schématise la Fig. 1.

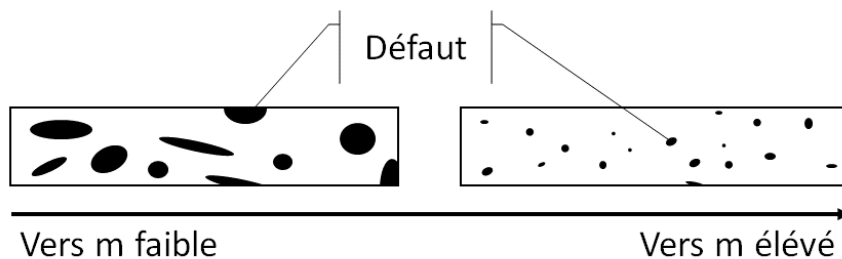


Fig. 1 : Répartition des défauts au sein du matériau selon le module de Weibull

Considérations physiques

La probabilité de rupture, P_R , d'un volume V de matériau sous une charge σ selon le formalisme de Weibull est détaillée dans l'Eq. 1.

$$P_R = 1 - \exp \left\{ -V \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad \text{Eq. 1}$$

Où σ_0 et σ_u sont le paramètre d'échelle (ici la résistance en flexion caractéristique) et le paramètre de localisation, respectivement, et m le module de Weibull. Le paramètre de localisation est une valeur de charge pour laquelle la probabilité de fracture est nulle. Par précaution, et pour simplifier les calculs, ce paramètre est pris égal à 0. Le module de Weibull doit être positif pour avoir un sens physique.

La probabilité de fracture de l'échantillon i s'exprime également par un indicateur, dont le choix dépend du nombre d'échantillons, N , testés. Ces estimateurs sont rappelés dans la Table 1.

Table 1 : Indicateurs de probabilité à la rupture [267,268]

Estimateur	a	b	c	d
Formule	$P_R = \frac{i}{N + i}$	$P_R = \frac{i - 0,5}{N}$	$P_R = \frac{i - ,03}{N + 0,4}$	$P_R = \frac{i - \frac{3}{8}}{N + 0,25}$
Conditions d'application	$N \geq 20$	$20 \leq N \leq 50$	$N \leq 6$	$N \leq 10$

Certains indicateurs, notamment l'indicateur a biaise les résultats, l'indicateur b lui est donc préféré pour des grandes populations.

Mise en œuvre

En pratique, les essais sont classés par ordre croissant de résistance à la flexion. Un test de Grubbs simple ou double à 5% permet d'éliminer les éventuelles valeurs aberrantes tel que représenté sur la Fig. 2-a. Une probabilité de rupture est associée à chaque échantillon selon l'Eq. 1. Ainsi, l'échantillon ayant la plus faible probabilité de fracture est celui qui présente la contrainte en flexion la moins élevées et inversement, l'échantillon ayant la plus grande probabilité de fracture est celui pour lequel la contrainte en flexion est la plus élevée.

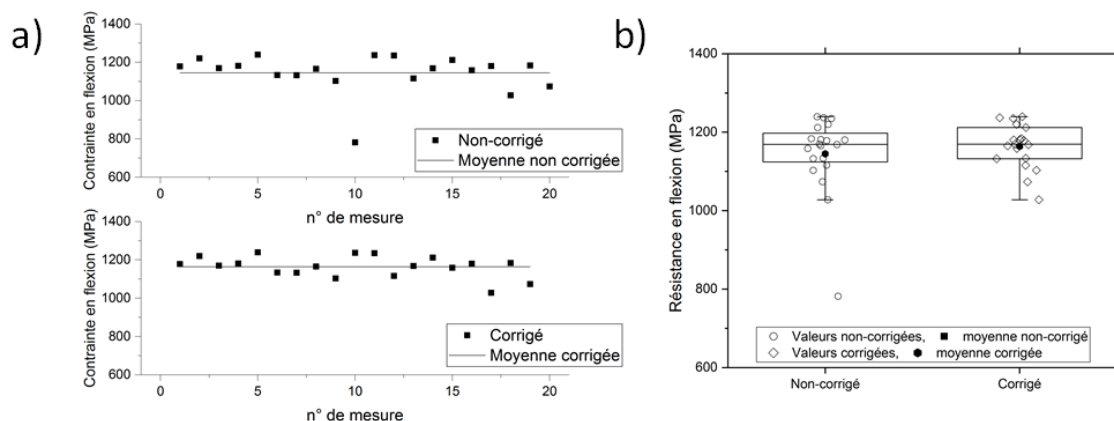


Fig. 2 : Exemple d'un jeu de données, avant et après correction par un test de Grubbs. (a) répartition des valeurs en nuage de points, (b) représentation en boîtes à moustache, la valeur aberrante à 5% est représentée en losange.

Il apparaît aisément sur le jeu de données non-corrigées qu'une valeur est aberrante. Cette évaluation n'est pas toujours aisée, et le test de Grubbs permet de la réaliser. Les données sont bien réparties aléatoirement autour de la moyenne. Les boîtes à moustaches, représentées sur la Fig. 2-b, mettent bien en évidence la présence ou l'absence d'une valeur aberrante. La probabilité de rupture en fonction de la résistance en flexion est présentée pour un jeu de donnée sur la Fig. 3.

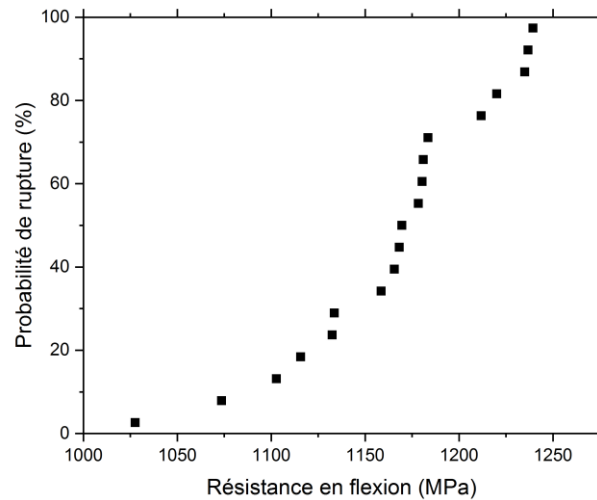


Fig. 3 : Exemple d'un jeu de données corrigée, représentation de la probabilité de fracture en fonction de la contrainte en flexion

Enfin, sur un graphique, Fig. 4, sont représentés en ordonnée le double logarithme naturel de la probabilité de survie obtenus par les essais, et en abscisse le logarithme naturel de la résistance en flexion σ_F . La pente de la droite de régression donne ainsi le module de Weibull. La régression peut être effectuée selon la méthode des moindres carrés ou bien selon la méthode des maximums de vraisemblance. C'est cette dernière qui sera utilisée dans cette étude, l'intervalle de confiance à 95% sera également calculé. Finalement, le paramètre d'échelle et son intervalle de confiance à 95% est également déterminé.

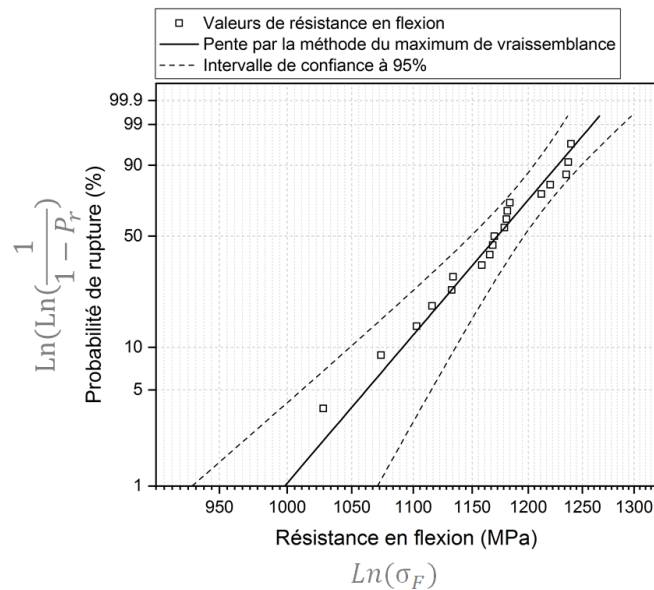


Fig. 4 : Représentation des données par l'analyse de Weibull

Dans le cas du jeu de données, les résultats obtenus sont les suivants :

- Résistance moyenne à la flexion : 1164 ± 42 MPa ;
- Résistance caractéristique à la flexion, σ_0 : 1189 ± 11 MPa ;
- Module de Weibull, m : 26 ± 5 .

La résistance caractéristique à la flexion correspond à la valeur pour laquelle la probabilité de rupture vaut 63%, il s'agit du point autour duquel la pente pivote.

Annexe 2 : Communications scientifiques

Article dans un journal international avec comité de relecture

Hugo Curto, Anthony Thuault, Florian Jean, Maxence Violier, Védi Dupont, Jean-Christophe Hornez, Anne Leriche "Coupling additive manufacturing and microwave sintering: a fast processing route of alumina ceramics". Journal of the European Ceramic Society, November 2019.

Conférences internationales

Hugo Curto, Anthony Thuault, Ghailen Ben Ghorbal, Jean-Christophe Hornez And Anne Leriche. "Elaboration of oxide ceramic materials by additive manufacturing (stereolithography) and microwave sintering". Young Ceramists Additive Manufacturing Forum (yCAM) – Berlin – March 23rd, 2017

Communication orale

Hugo Curto, Anthony Thuault, Ghailen Ben Ghorbal, Florian Jean, Jean-Christophe Hornez, Anne Leriche. "Processing of ceramics by additive manufacturing (stereolithography)

coupled with microwave sintering". Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC) – Novi Sad – October 18-21 2017

Communication orale

A. Leriche, M. Dehurtevent, S. Chamary, H. Curto, A. Thuault, J-C. Hornez, F. Petit, F. Cambier, M. Fernandes, F.J. Monteiro "Microstereolithography of oxide ceramics and composites for biomedical devices". 7th International Congress on Ceramics (ICC7) – Foz do Iguaçu, Brésil – June 17-21 2018.

Communication orale

Hugo Curto, Anthony Thuault, Maxence Violier, Marion Dehurtevent, Florian Jean, Jean-Christophe Hornez, Anne Leriche. "Rapid manufacturing of bimodal alumina by stereolithography coupled with microwave sintering". Young Ceramists Additive Manufacturing Forum (yCAM) – Mons – April 3-5, 2019.

Communication orale

Hugo Curto, Anthony Thuault, Florian Jean, Marion Dehurtevent, Dominique Hautcoeur, Fabrice Petit, Jean-Christophe Hornez, Anne Leriche. "Additive manufacturing and microwave sintering of alumina". XVI ECerS meeting – Torino – June 16-20, 2019.

Communication par affiche

Conférences nationales

Hugo Curto, Ghailen Ben Ghorbal, Anthony Thuault, Florian Jean, Jean-Christophe Hornez and Anne Leriche. "Influence of the dwell time during microwave sintering of alumina and zirconia ceramics". Belgian Ceramic Society (BCerS) 2017 Meeting – Mons – December 13th, 2017.

Communication par affiche

Hugo Curto, Marion Dehurtevent, Ghailen Ben Ghorbal, Anthony Thuault, Florian Jean, Jean-Christophe Hornez, Anne Leriche. « Élaboration rapide de pièces en alumine de forme complexe par fabrication additive (stéréolithographie) et frittage par chauffage micro-ondes ». Journées Annuelles du GFC – Bordeaux, France – 20-23 mars 2018.

Communication orale

Hugo Curto, Anthony Thuault, Maxence Violier, Marion Dehurtevent, Florian Jean, Jean-Christophe Hornez, Anne Leriche. "Additive manufacturing and microwave sintering of bimodal alumina powder". BCerS Annual Meeting – Liège – December 13th 2018.

Communication orale

Hugo Curto, Florian Jean, Fabrice Petit, Nikolai Sauer, Andreas Burghardt “Microwave sintering of additively manufactured yttria stabilised zirconia”. 95th DKG Annual Meeting, Ceramics 2020 – Jülich – 22-25 Novembre 2020.

Communication orale acceptée

Annexe 3 : Liste des collaborations scientifiques

Les collaborations scientifiques dont les résultats sont présentés dans le manuscrit sont reportées dans la Table 2.

Table 2 : Liste des collaborations scientifiques

Type	Période	Laboratoire / entreprise	Réalisations	Position dans le manuscrit
Caractérisations	Ponctuelle	CRISMAT, Caen, France	Mesure des propriétés diélectriques des céramiques	Chapitre III
Préparation d'échantillons	1 mois	Cerix / Bosch, Kempten, Allemagne	Impression par SLA de barreaux en zircone	Chapitre IV
Caractérisations	Ponctuelles	BCRC, Mons, Belgique	Résistance en flexion 3 points	Chapitre IV
Caractérisations	Ponctuelles	BCRC, Mons, Belgique	État de surface par microscopie confocale	Chapitre IV
Caractérisations	Ponctuelles	Materia Nova, Mons, Belgique	Observations MEB-FEG	Chapitre V

Bibliographie

- [1] J.E. Blather, Manufacture of contour relief maps, 473.901, 1892.
- [2] A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Günster, Additive Manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1983–2001. doi:10.1111/jace.13700.
- [3] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. Part B Eng.* 143 (2018) 172–196. doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [4] D. Agrawal, Microwave sintering of ceramics, composites and metal powders, in: *Sinter. Adv. Mater.*, Elsevier, 2010: pp. 222–248. doi:10.1533/9781845699949.2.222.
- [5] M.A. Janney, C.L. Calhoun, H.D. Kimrey, Microwave Sintering of Solid Oxide Fuel Cell Materials: I, Zirconia-8 mol% Ytria, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 341–346. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb08184.x.
- [6] D. Zymelka, S. Saunier, D. Goeuriot, J. Molimard, Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45 GHz, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3269–3277. doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.015.
- [7] M. Dehurtevent, L. Robberecht, A. Thuault, J. Hornez, P. Béhin, Effect of build orientation on the manufacturing process and the properties of stereolithographic dental ceramics for crown frameworks, *J. Prosthet. Dent.* (n.d.) 1–9. doi:10.1016/j.prosdent.2020.01.024.
- [8] M. Dehurtevent, L. Robberecht, J.C. Hornez, A. Thuault, E. Deveaux, P. Béhin, Stereolithography: A new method for processing dental ceramics by additive computer-aided manufacturing, *Dent. Mater.* 33 (2017) 477–485. doi:10.1016/j.dental.2017.01.018.
- [9] M. Dehurtevent, *Élaboration d'une céramique dentaire par stéréolithographie*, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2017. <http://www.theses.fr/2017VALE0036>.
- [10] A. Leriche, E. Savary, A. Thuault, J.-C. Hornez, M. Descamps, S. Marinel, Comparison of Conventional and Microwave Sintering of Bioceramics, in: *The American Ceramic Society (Ed.), Adv. Process. Manuf. Technol. Nanostructured Multifunct. Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., 2015: pp. 23–32. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119040354.ch3/summary> (accessed March 17, 2017).
- [11] A. Thuault, E. Savary, J.-C. Hornez, G. Moreau, M. Descamps, S. Marinel, A. Leriche, Improvement of the hydroxyapatite mechanical properties by direct microwave sintering in single mode cavity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1865–1871. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2013.12.035.
- [12] Y. Xie, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, J. Cheng, W. Liu, The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016). doi:10.1186/s11671-016-1472-z.
- [13] A. Ruys, *Alumina ceramics : Biomedical and clinical applications*, Elsevier, 2018. doi:10.1016/C2017-0-01189-8.
- [14] A.E. Fletcher, *Zirconia*, Elsevier Science Publishers Ltd, 1993.

- [15] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D.R. Clarke, The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1901–1920. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x.
- [16] I. Denry, J.R. Kelly, State of the art of zirconia for dental applications, *Dent. Mater.* 24 (2008) 299–307. doi:10.1016/j.dental.2007.05.007.
- [17] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, Ceramic steel?, *Nature*. 258 (1975) 703–704. doi:10.1038/258703a0.
- [18] R.C. GARVIE, P.S. NICHOLSON, Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ System, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 152–157. doi:10.1111/j.1151-2916.1972.tb11241.x.
- [19] R.W. Steinbrech, Toughening mechanisms for ceramic materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 10 (1992) 131–142. doi:10.1016/0955-2219(92)90026-A.
- [20] J.R. Kelly, I. Denry, Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dent. Mater.* 24 (2008) 289–298. doi:10.1016/j.dental.2007.05.005.
- [21] J. Chevalier, What future for zirconia as a biomaterial?, *Biomaterials*. 27 (2006) 535–543. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.07.034.
- [22] J. Chevalier, B. Cales, J. Drouin, Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1999) 2150–2154. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02055.x/abstract>.
- [23] M.C. Aragón-Duarte, A. Nevarez-Rascón, H.E. Esparza-Ponce, M.M. Nevarez-Rascón, R.P. Talamantes, C. Ornelas, J. Mendez-Nonell, J. González-Hernández, M.J. Yacamán, A. Hurtado-Macías, Nanomechanical properties of zirconia- yttria and alumina zirconia- yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3931–3939. doi:10.1016/j.ceramint.2016.12.033.
- [24] T.J. Lucas, N.C. Lawson, G.M. Janowski, J.O. Burgess, Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia, *Dent. Mater.* 31 (2015) 1487–1492. doi:10.1016/j.dental.2015.09.014.
- [25] E. Camposilvan, F.G. Marro, A. Mestra, M. Anglada, Enhanced reliability of yttria-stabilized zirconia for dental applications, *Acta Biomater.* 17 (2015) 36–46. doi:10.1016/j.actbio.2015.01.023.
- [26] C. Monaco, A. Tucci, L. Esposito, R. Scotti, Microstructural changes produced by abrading Y-TZP in presintered and sintered conditions, *J. Dent.* 41 (2013) 121–126. doi:10.1016/j.jdent.2012.06.009.
- [27] R. Bermejo, R. Danzer, *Mechanical Characterization of Ceramics: Designing with Brittle Materials*, Elsevier Ltd, 2014. doi:10.1016/B978-0-08-096527-7.00028-3.
- [28] M. Klee, *Concise encyclopedia of advanced ceramic materials*, 1992. doi:10.1002/adma.19920041217.
- [29] P. Christel, A. Meunier, M. Heller, J.P. Torre, C.N. Peille, Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia, *J. Biomed. Mater. Res.* 23 (1989) 45–61. doi:10.1002/jbm.820230105.
- [30] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*. 20 (1999) 1–25. doi:10.1016/S0142-9612(98)00010-6.
- [31] J. Wang, R. Stevens, Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3421–3440. doi:10.1007/BF02385721.
- [32] S.M. Kurtz, S. Kocagöz, C. Arnholt, R. Huet, M. Ueno, W.L. Walter, Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement, *J. Mech. Behav.*

- Biomed. Mater. 31 (2014) 107–116. doi:10.1016/J.JMBBM.2013.03.022.
- [33] S.W. Freiman, K.R. McKinney, H.L. Smith, Slow crack growth in polycrystalline ceramics, R. C. Brad, 1974.
- [34] P.L. SWANSON, C.J. FAIRBANKS, B.R. LAWN, Y. -W MAI, B.J. HOCKEY, Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance I, Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 279–289. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04982.x.
- [35] V. V. Srdi, L. Radonji, Transformation Toughening in Sol-Gel-Derived Alumina-Zirconia Composites, J. Am. Ceram. Soc. 80 (2005) 2056–2060. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03089.x.
- [36] M. Rühle, A.G. Evans, R.M. McMeeking, P.G. Charalambides, J.W. Hutchinson, Microcrack toughening in alumina/zirconia, Acta Metall. 35 (1987) 2701–2710. doi:10.1016/0001-6160(87)90269-0.
- [37] D. Tang, H.B. Lim, K.J. Lee, C.H. Lee, W.S. Cho, Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants, Ceram. Int. 38 (2012) 2429–2436. doi:10.1016/j.ceramint.2011.11.009.
- [38] C. Exare, J.M. Kiat, N. Guiblin, F. Porcher, V. Petricek, Structural evolution of ZTA composites during synthesis and processing, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 1273–1283. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.031.
- [39] F.F. Lange, Transformation toughening, Mater. Process. Handb. 17 (1982) 247–254. doi:10.1016/b978-0-08-034720-2.50136-2.
- [40] F. Kern, R. Gadow, Alumina toughened zirconia from yttria coated powders, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 3911–3918. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.014.
- [41] J. Vleugels, Z.X. Yuan, O. Van Der Biest, Mechanical properties of Y_2O_3/Al_2O_3 -coated Y-TZP ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 873–881. doi:10.1016/S0955-2219(01)00389-2.
- [42] S. Li, H. Izui, M. Okano, W. Zhang, T. Watanabe, Microstructure and mechanical properties of $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ nanocomposites prepared by spark plasma sintering, Particuology. 10 (2012) 345–351. doi:10.1016/j.partic.2011.05.002.
- [43] S. Sequeira, M.H. Fernandes, N. Neves, M.M. Almeida, Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants, Ceram. Int. 43 (2017) 693–703. doi:10.1016/J.CERAMINT.2016.09.216.
- [44] A.H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas, Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses, Biomaterials. 23 (2002) 937–945. doi:10.1016/S0142-9612(01)00206-X.
- [45] M. Boniecki, T. Sadowski, P. Gołębiewski, H. Węglarz, A. Piątkowska, M. Romaniec, K. Krzyżak, K. Łosiewicz, Mechanical properties of alumina/zirconia composites, Ceram. Int. 46 (2020) 1033–1039. doi:10.1016/j.ceramint.2019.09.068.
- [46] M.C.C. de S. e B. de Moraes, C.N. Elias, J.D. Filhob, L.G. de Oliveira, Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments, Mater. Res. 7 (2004) 643–649. doi:10.1007/s10894-016-0071-4.
- [47] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, 3D printing of ceramics: A review, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 661–687. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
- [48] J. Luyten, I. Thijs, W. Vandermeulen, S. Mullens, B. Wallaey, R. Mortelmans, Strong ceramic foams from polyurethane templates, Adv. Appl. Ceram. 104 (2005) 4–8. doi:10.1179/174367605225010990.

- [49] I. Thijs, J. Luyten, S. Mullens, Producing ceramic foams with hollow spheres, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 170–172. doi:10.1111/j.1151-2916.2004.tb19965.x.
- [50] S. Dhara, P. Bhargava, A Simple Direct Casting Route to Ceramic Foams, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1645–1650. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03534.x.
- [51] A.N. Samant, N.B. Dahotre, Laser machining of structural ceramics-A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 969–993. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.010.
- [52] I.P. Tiersley, A. Jawaid, I.R. Pashby, Review: Various methods of machining advanced ceramic materials, *J. Mater. Process. Tech.* 42 (1994) 377–390. doi:10.1016/0924-0136(94)90144-9.
- [53] P. Dadhich, P.K. Srivas, S. Mohanty, S. Dhara, Microfabrication of green ceramics: Contact vs. non-contact machining, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3909–3916. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.025.
- [54] B. Su, S. Dhara, L. Wang, Green ceramic machining: A top-down approach for the rapid fabrication of complex-shaped ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2109–2115. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.023.
- [55] A. Demarbaix, E. Rivière-Lorphèvre, F. Ducobu, E. Filippi, F. Petit, N. Preux, Behaviour of pre-sintered Y-TZP during machining operations: Determination of recommended cutting parameters, *J. Manuf. Process.* 32 (2018) 85–92. doi:10.1016/j.jmapro.2018.01.020.
- [56] F. Petit, Green Machining of Ceramics, in: *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, Elsevier, 2019. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.11731-x.
- [57] R.K. Kamboj, S. Dhara, P. Bhargava, Machining behaviour of green gelcast ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1005–1011. doi:10.1016/S0955-2219(02)00265-0.
- [58] J. Yang, J. Yu, Y. Cui, Y. Huang, New laser machining technology of Al_2O_3 ceramic with complex shape, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3643–3648. doi:10.1016/j.ceramint.2012.01.003.
- [59] E. Juste, F. Petit, V. Lardot, F. Cambier, Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 2086–2094. doi:10.1557/jmr.2014.127.
- [60] C. Hull, Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography (US4575330), 1984. <http://www.google.fr/patents/US5630981>.
- [61] X. Lv, F. Ye, L. Cheng, S. Fan, Y. Liu, Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment, *Ceram. Int.* 45 (2019) 12609–12624. doi:10.1016/j.ceramint.2019.04.012.
- [62] M. Ziaee, N.B. Crane, Binder jetting: A review of process, materials, and methods, *Addit. Manuf.* 28 (2019) 781–801. doi:10.1016/j.addma.2019.05.031.
- [63] F. Laverne, F. Segonds, P. Dubois, Fabrication additive Principes généraux, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2016) BM 7 017v2 – 1 à 15.
- [64] D. Yao, C.M. Gomes, Y.P. Zeng, D. Jiang, J. Günster, J.G. Heinrich, Near zero shrinkage porous Al_2O_3 prepared via 3D-printing and reaction bonding, *Mater. Lett.* 147 (2015) 116–118. doi:10.1016/j.matlet.2015.02.037.
- [65] S. Huang, C. Ye, H. Zhao, Z. Fan, Q. Wei, Binder jetting yttria stabilised zirconia ceramic with inorganic colloid as a binder, *Adv. Appl. Ceram.* 118 (2019) 458–465. doi:10.1080/17436753.2019.1666593.
- [66] F. Verga, M. Borlaf, L. Conti, K. Florio, M. Vetterli, T. Graule, M. Schmid, K. Wegener, Laser-based powder bed fusion of alumina toughened zirconia, *Addit. Manuf.* 31 (2020) 100959. doi:10.1016/j.addma.2019.100959.

- [67] L. Ferrage, G. Bertrand, P. Lenormand, Dense yttria-stabilized zirconia obtained by direct selective laser sintering, *Addit. Manuf.* 21 (2018) 472–478. doi:10.1016/j.addma.2018.02.005.
- [68] J. Wilkes, Y. Hagedorn, W. Meiners, K. Wissenbach, Additive manufacturing of ZrO_2 - Al_2O_3 ceramic components by selective laser melting, *Rapid Prototyp. J.* 19 (2013) 51–57. doi:10.1108/13552541311292736.
- [69] N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, T. Fey, I. Filbert-Demut, L. Schlier, T. Schlördt, P. Greil, Additive manufacturing of ceramic-based materials, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 729–754. doi:10.1002/adem.201400097.
- [70] R.J. Pavlacka, G.L. Messing, Processing and mechanical response of highly textured Al_2O_3 , *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2917–2925. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.009.
- [71] T. Chartier, T. Rouxel, Tape-cast Alumina-zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 299–308. doi:10.1016/S0955-2219(96)00131-8.
- [72] M. dos Reis Araújo, D. Hotza, R. Janssen, W. Acchar, Processing and properties of tape-cast alumina/zirconia laminates composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3462–3465. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.034.
- [73] G.M. Gratson, M. Xu, J.A. Lewis, Direct writing of three- dimensional webs, *Nature.* 428 (2004) 386. doi:10.1038/nature02481.
- [74] E. Feilden, E.G.T. Blanca, F. Giuliani, E. Saiz, L. Vandeperre, Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2525–2533. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.001.
- [75] P. Calvert, *Mechanical Behavior of Robocast Alumina*, 1998.
- [76] A. M'Barki, L. Bocquet, A. Stevenson, Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10. doi:10.1038/s41598-017-06115-0.
- [77] P. Miranda, E. Saiz, K. Gryn, A.P. Tomsia, Sintering and robocasting of β -tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications, *Acta Biomater.* 2 (2006) 457–466. doi:10.1016/j.actbio.2006.02.004.
- [78] A.-M.M. Stanciuc, C.M. Sprecher, J. Adrien, L.I. Roiban, M. Alini, L. Gremillard, M. Peroglio, Robocast zirconia-toughened alumina scaffolds: Processing, structural characterisation and interaction with human primary osteoblasts, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 845–853. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.031.
- [79] S. Michna, W. Wu, J.A. Lewis, Concentrated hydroxyapatite inks for direct-write assembly of 3-D periodic scaffolds, *Biomaterials.* 26 (2005) 5632–5639. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.02.040.
- [80] M. Orlovská, Z. Chlup, Bača, M. Janek, M. Kitzmantel, Fracture and mechanical properties of lightweight alumina ceramics prepared by fused filament fabrication, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2020). doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.026.
- [81] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Freeform fabrication of ceramics via stereolithography, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2601–2608. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x.
- [82] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Ceramic suspensions suitable for stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 583–590. doi:10.1016/S0955-2219(97)00186-6.
- [83] E. özkol, W. Zhang, J. Ebert, R. Telle, Potentials of the “ Direct inkjet printing” method for manufacturing 3Y-TZP based dental restorations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012)

- 2193–2201. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.006.
- [84] Z. Chen, N. Brandon, Inkjet printing and nanoindentation of porous alumina multilayers, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8316–8324. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.045.
- [85] H. Kodama, Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1981) 1770–1773. doi:10.1063/1.1136492.
- [86] J.-C. André, V. Dionnet, F. Heliodore, A. Le Mehaute, Procédé de fabrication d'un objet fractal par stéréolithographie et objet fractal obtenu par un tel procédé, EP0573346B1, 1992. <https://patents.google.com/patent/EP0573346B1/fr?q=le+méhauté+3d> (accessed March 9, 2020).
- [87] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2538–2546. doi:10.1063/1.364311.
- [88] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts, *Rapid Prototyp. J.* 4 (1998) 104–111. doi:10.1108/13552549810222867.
- [89] C. Provin, S. Monneret, H. Le Gall, S. Corbel, Three-dimensional ceramic microcomponents made using microstereolithography, *Adv. Mater.* 15 (2003) 994–997. doi:10.1002/adma.200304916.
- [90] T. Chartier, C. Hinczewski, S. Corbel, UV Curable Systems for Tape Casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 67–74. doi:10.1016/S0955-2219(98)00177-0.
- [91] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3141–3147. doi:10.1023/A:1016102210277.
- [92] J. Deckers, J. Vleugels, J.P. Kruth, Additive manufacturing of ceramics: A review, *J. Ceram. Sci. Technol.* 5 (2014) 245–260. doi:10.4416/JCST2014-00032.
- [93] F.P.W. Melchels, J. Feijen, D.W. Grijpma, A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials.* 31 (2010) 6121–6130. doi:10.1016/j.biomaterials.2010.04.050.
- [94] O. Dufaud, S. Corbel, Oxygen diffusion in ceramic suspensions for stereolithography, *Chem. Eng. J.* 92 (2003) 55–62. doi:10.1016/S1385-8947(02)00115-8.
- [95] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Ultraviolet Curing of Highly Loaded Ceramic Suspensions for Stereolithography of Ceramics, *Solid Free. Fabr. Symp.* (1994) 396–403. <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA290949#page=405>.
- [96] S. Monneret, Microstéréolithographie de pièces céramiques complexes, (2004).
- [97] J. Tarabeux, V. Pateloup, P. Michaud, T. Chartier, Development of a numerical simulation model for predicting the curing of ceramic systems in the stereolithography process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4089–4098. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2018.03.052.
- [98] C.-J. Bae, A. Ramachandran, J.W. Halloran, Quantifying particle segregation in sequential layers fabricated by additive manufacturing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4082–4088. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2018.02.008.
- [99] C.-J. Bae, J.W. Halloran, A segregation model study of suspension-based additive manufacturing, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2018). doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2018.07.008.
- [100] M. Lasgorceix, E. Champion, T. Chartier, Shaping by microstereolithography and sintering of macro–micro-porous silicon substituted hydroxyapatite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1091–1101. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2015.11.020.

- [101] M. Borlaf, A. Serra-Capdevila, C. Colominas, T. Graule, Development of UV-curable ZrO_2 slurries for additive manufacturing (LCM-DLP) technology, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3797–3803. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.023.
- [102] M. Borlaf, N. Szubra, A. Serra-Capdevila, W.W. Kubiak, T. Graule, Fabrication of ZrO_2 and ATZ materials via UV-LCM-DLP additive manufacturing technology, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1574–1581. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.037.
- [103] C. Manière, G. Kerbart, C. Harnois, S. Marinel, Modeling sintering anisotropy in ceramic stereolithography of silica, *Acta Mater.* 182 (2020) 163–171. doi:10.1016/j.actamat.2019.10.032.
- [104] M. Schwentenwein, J. Homa, Additive manufacturing of dense alumina ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 1–7. doi:10.1111/ijac.12319.
- [105] J. Homa, M. Schwentenwein, A Novel Additive Manufacturing Technology For High-Performance Ceramics, *Adv. Process. Manuf. Technol. Nanostructured Multifunct. Mater. A Collect. Pap. Present. 38th Int. Conf. Adv. Ceram. Compos.* January 27–31, 2014 Daytona Beach, Florida. 35 (2014) 33–40. doi:https://doi.org/10.1002/9781119040354.ch4.
- [106] J.H. Jang, S. Wang, S.M. Pilgrim, W.A. Schulze, Preparation and Characterization of Barium Titanate Suspensions for Stereolithography, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 1804–1806. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01467.x.
- [107] Z. Tian, Y. Yang, Y. Wang, H. Wu, W. Liu, S. Wu, Fabrication and properties of a high porosity h-BN– SiO_2 ceramics fabricated by stereolithography-based 3D printing, *Mater. Lett.* 236 (2019) 144–147. doi:10.1016/j.matlet.2018.10.058.
- [108] F. Scalera, C. Esposito Corcione, F. Montagna, A. Sannino, A. Maffezzoli, Development and characterization of UV curable epoxy/hydroxyapatite suspensions for stereolithography applied to bone tissue engineering, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15455–15462. doi:10.1016/J.CERAMINT.2014.06.117.
- [109] Y. Chen, X. Bao, C.-M. Wong, J. Cheng, H. Wu, H. Song, X. Ji, S. Wu, PZT ceramics fabricated based on stereolithography for an ultrasound transducer array application, *Ceram. Int.* 44 (2018) 22725–22730. doi:10.1016/J.CERAMINT.2018.09.055.
- [110] O. Dufaud, P. Marchal, S. Corbel, Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2081–2092. doi:10.1016/S0955-2219(02)00036-5.
- [111] G. Ding, R. He, K. Zhang, M. Xia, C. Feng, D. Fang, Dispersion and stability of SiC ceramic slurry for stereolithography, *Ceram. Int.* 46 (2020) 4720–4729. doi:10.1016/j.ceramint.2019.10.203.
- [112] J. Chen, Y. Wang, X. Pei, C. Bao, Z. Huang, L. He, Q. Huang, Preparation and stereolithography of SiC ceramic precursor with high photosensitivity and ceramic yield, *Ceram. Int.* (2020). doi:10.1016/j.ceramint.2020.02.077.
- [113] H. Xing, B. Zou, X. Wang, Y. Hu, C. Huang, K. Xue, Fabrication and characterization of SiC whiskers toughened Al_2O_3 paste for stereolithography 3D printing applications, *J. Alloys Compd.* 828 (2020) 154347. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154347.
- [114] C. Esposito Corcione, F. Montagna, A. Greco, A. Licciulli, A. Maffezzoli, Free form fabrication of silica moulds for aluminium casting by stereolithography, *Rapid Prototyp. J.* 12 (2006) 184–188. doi:10.1108/13552540610682688.
- [115] C. Schmidleithner, S. Malferrari, R. Palgrave, D. Bomze, M. Schwentenwein, D.M. Kalaskar, Application of high resolution DLP stereolithography for fabrication of tricalcium phosphate scaffolds for bone regeneration, *Biomed. Mater.* 14 (2019). doi:10.1088/1748-605X/ab279d.

- [116] W. Harrer, M. Schwentenwein, T. Lube, R. Danzer, Fractography of zirconia-specimens made using additive manufacturing (LCM) technology, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4331–4338. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.018.
- [117] R. He, W. Liu, Z. Wu, D. An, M. Huang, H. Wu, Q. Jiang, X. Ji, S. Wu, Z. Xie, Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP- stereolithography-based 3D printing method, *Ceram. Int.* 44 (2017) 3412–3416. doi:10.1016/j.ceramint.2017.11.135.
- [118] H. Wu, W. Liu, R. He, Z. Wu, Q. Jiang, X. Song, Y. Chen, L. Cheng, S. Wu, Fabrication of dense zirconia-toughened alumina ceramics through a stereolithography-based additive manufacturing, *Ceram. Int.* 43 (2017) 968–972. doi:10.1016/J.CERAMINT.2016.10.027.
- [119] J.H. Kang, K.J. Jang, K. Sakthiabirami, G.J. Oh, J.G. Jang, C. Park, H.P. Lim, K.D. Yun, S.W. Park, Mechanical properties and optical evaluation of scaffolds produced from 45S5 bioactive glass suspensions via stereolithography, *Ceram. Int.* 46 (2020) 2481–2488. doi:10.1016/j.ceramint.2019.09.242.
- [120] H. Wu, Y. Cheng, W. Liu, R. He, M. Zhou, S. Wu, X. Song, Y. Chen, Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17290–17294. doi:10.1016/J.CERAMINT.2016.08.024.
- [121] Y. Uçar, İ. Aysan Meriç, O. Ekren, Layered Manufacturing of Dental Ceramics: Fracture Mechanics, Microstructure, and Elemental Composition of Lithography-Sintered Ceramic, *J. Prosthodont.* 28 (2019) e310–e318. doi:10.1111/jopr.12748.
- [122] Z. Xing, W. Liu, Y. Chen, W. Li, Effect of plasticizer on the fabrication and properties of alumina ceramic by stereolithography-based additive manufacturing, *Ceram. Int.* 44 (2018) 19939–19944. doi:10.1016/j.ceramint.2018.07.259.
- [123] W. Li, W. Liu, F. Qi, Y. Chen, Z. Xing, Determination of micro-mechanical properties of additive manufactured alumina ceramics by nanoindentation and scratching, *Ceram. Int.* 45 (2019) 10612–10618. doi:10.1016/J.CERAMINT.2019.02.128.
- [124] A. Licciulli, C. Esposito Corcione, A. Greco, V. Amicarelli, A. Maffezzoli, Laser stereolithography of ZrO₂ toughened Al₂O₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1581–1589. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.003.
- [125] R.B. Osman, A.J. van der Veen, D. Huiberts, D. Wismeijer, N. Alharbi, 3D-printing zirconia implants; a dream or a reality? An in-vitro study evaluating the dimensional accuracy, surface topography and mechanical properties of printed zirconia implant and discs, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 75 (2017) 521–528. doi:10.1016/j.jmbbm.2017.08.018.
- [126] M. Saâdaoui, F. Khaldoun, J. Adrien, H. Reveron, J. Chevalier, X-ray tomography of additive-manufactured zirconia: Processing defects – Strength relations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 3200–3207. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.010.
- [127] H. Xing, B. Zou, X. Liu, X. Wang, Q. Chen, X. Fu, Y. Li, Effect of particle size distribution on the preparation of ZTA ceramic paste applying for stereolithography 3D printing, *Powder Technol.* 359 (2020) 314–322. doi:10.1016/j.powtec.2019.09.066.
- [128] H. Wu, W. Liu, R. Huang, R. He, M. Huang, D. An, H. Li, Q. Jiang, Z. Tian, X. Ji, Z. Xie, S. Wu, Fabrication of high-performance Al₂O₃-ZrO₂ composite by a novel approach that integrates stereolithography-based 3D printing and liquid precursor infiltration, *Mater. Chem. Phys.* 209 (2018) 31–37. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.01.059.
- [129] D. An, H. Li, Z. Xie, T. Zhu, X. Luo, Z. Shen, J. Ma, Additive manufacturing and characterization of complex Al₂O₃ parts based on a novel stereolithography method,

- Int. J. Appl. Ceram. Technol. 14 (2017). doi:<https://doi.org/10.1111/ijac.12721>.
- [130] M. Zhou, W. Liu, H. Wu, X. Song, Y. Chen, L. Cheng, F. He, S. Chen, S. Wu, Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography – Optimization of the drying and debinding processes, *Ceram. Int.* 42 (2016) 11598–11602. doi:[10.1016/J.CERAMINT.2016.04.050](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.04.050).
- [131] Z. Wu, W. Liu, H. Wu, R. Huang, R. He, Q. Jiang, Y. Chen, X. Ji, Z. Tian, S. Wu, Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al_2O_3 - ZrO_2 composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method, *Mater. Chem. Phys.* 207 (2018) 1–10. doi:[10.1016/j.matchemphys.2017.12.021](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.021).
- [132] X. Liu, B. Zou, H. Xing, C. Huang, The preparation of ZrO_2 - Al_2O_3 composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing, *Ceram. Int.* 46 (2020) 937–944. doi:[10.1016/j.ceramint.2019.09.054](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.054).
- [133] E. Schwarzer, S. Holtzhausen, U. Scheithauer, C. Ortmann, T. Oberbach, T. Moritz, A. Michaelis, Process development for additive manufacturing of functionally graded alumina toughened zirconia components intended for medical implant application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 522–530. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.003](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.003).
- [134] J.C. Wang, H. Dommati, Fabrication of zirconia ceramic parts by using solvent-based slurry stereolithography and sintering, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 98 (2018) 1537–1546. doi:[10.1007/s00170-018-2349-3](https://doi.org/10.1007/s00170-018-2349-3).
- [135] J.M. Suominen, E.J. Frankberg, P.K. Vallittu, E. Levänen, J. Vihinen, T. Vastamäki, R. Kari, L.V.J. Lassila, Three-dimensional printing of zirconia: characterization of early stage material properties, *Biomater. Investig. Dent.* 6 (2019) 23–31. doi:[10.1080/26415275.2019.1640608](https://doi.org/10.1080/26415275.2019.1640608).
- [136] H. Xing, B. Zou, S. Li, X. Fu, Study on surface quality, precision and mechanical properties of 3D printed ZrO_2 ceramic components by laser scanning stereolithography, *Ceram. Int.* 43 (2017) 16340–16347. doi:[10.1016/j.ceramint.2017.09.007](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.007).
- [137] H. Xing, B. Zou, Q. Lai, C. Huang, Q. Chen, X. Fu, Z. Shi, Preparation and characterization of UV curable Al_2O_3 suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent, *Powder Technol.* 338 (2018) 153–161. doi:[10.1016/j.powtec.2018.07.023](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.023).
- [138] K. Wang, M. Qiu, C. Jiao, J. Gu, D. Xie, C. Wang, X. Tang, Z. Wei, L. Shen, Study on defect-free debinding green body of ceramic formed by DLP technology, *Ceram. Int.* 46 (2020) 2438–2446. doi:[10.1016/j.ceramint.2019.09.237](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.237).
- [139] B. Lauwers, F. Klocke, A. Klink, A.E. Tekkaya, R. Neugebauer, D. McIntosh, Hybrid processes in manufacturing, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 63 (2014) 561–583. doi:[10.1016/j.cirp.2014.05.003](https://doi.org/10.1016/j.cirp.2014.05.003).
- [140] J.M. Flynn, A. Shokrani, S.T. Newman, V. Dhokia, Hybrid additive and subtractive machine tools - Research and industrial developments, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 101 (2016) 79–101. doi:[10.1016/j.ijmachtools.2015.11.007](https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2015.11.007).
- [141] L.E. Weiss, R. Merz, F.B. Prinz, G. Neplotnik, P. Padmanabhan, L. Schultz, K. Ramaswami, Shape Deposition Manufacturing of Heterogeneous Structures, *J. Manuf. Syst.* 16 (1997) 239–248. doi:[10.1016/S0278-6125\(97\)89095-4](https://doi.org/10.1016/S0278-6125(97)89095-4).
- [142] J. Raynaud, V. Pateloup, M. Bernard, D. Gourdonnaud, D. Passerieux, D. Cros, V. Madrangas, T. Chartier, Hybridization of additive manufacturing processes to build ceramic/metal parts: Example of LTCC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 759–767. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.019](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.019).

- [143] P. Parenti, S. Cataldo, A. Grigis, M. Covelli, M. Annoni, Implementation of hybrid additive manufacturing based on extrusion of feedstock and milling, in: *Procedia Manuf.*, Elsevier B.V., 2019: pp. 738–746. doi:10.1016/j.promfg.2019.06.230.
- [144] P. Parenti, S. Cataldo, M. Annoni, Shape deposition manufacturing of 316L parts via feedstock extrusion and green-state milling, *Manuf. Lett.* 18 (2018) 6–11. doi:10.1016/j.mfglet.2018.09.003.
- [145] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2005) 20. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6620/>.
- [146] J.-M. Haussonne, J.L. Barton, P. Bowen, C.P. Carry, *Céramiques et verres - Principes et techniques d'élaboration*, EPFL PRESS, 2005.
- [147] S.J. Kang, *Sintering*, Elsevier Ltd, 2005. doi:10.1016/B978-0-7506-6385-4.X5000-6.
- [148] Z.Z. Fang, *Sintering of Advanced Materials*, Woodhead Publishing Ltd, 2010. doi:10.1533/9781845699949.
- [149] R. German, *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier Inc., 2014. doi:10.1016/C2012-0-00717-X.
- [150] R.M. German, Thermodynamics of sintering, in: *Sinter. Adv. Mater.*, Elsevier, 2010: pp. 3–32. doi:10.1533/9781845699949.1.3.
- [151] H.Y. Suzuki, K. Shinozaki, M. Murai, H. Kuroki, Quantitative Analysis of Microstructure during Sintering of High Purity Alumina process, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 45 (1998) 1122–1130.
- [152] V. Nečina, W. Pabst, Influence of the heating rate on grain size of alumina ceramics prepared via spark plasma sintering (SPS), *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 3656–3662. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.057.
- [153] C.S. Smith, *Grains, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure*, n.d.
- [154] P.A. Manohar, M. Ferry, T. Chandra, Five Decades of the Zener Equation, *ISIJ Int.* 38 (1998) 913–924. doi:10.2355/isijinternational.38.913.
- [155] M. Hillert, Inhibition of grain growth by second-phase particles, *Acta Metall.* 36 (1988) 3177–3181. doi:10.1016/0001-6160(88)90053-3.
- [156] M. Herwegh, J. Linckens, A. Ebert, A. Berger, S.H. Brodhag, The role of second phases for controlling microstructural evolution in polymineralic rocks: A review, *J. Struct. Geol.* 33 (2011) 1728–1750. doi:10.1016/j.jsg.2011.08.011.
- [157] G. Mata-Osoro, J.S. Moya, C. Pecharroman, Transparent alumina by vacuum sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2925–2933. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.039.
- [158] G. Bernard-Granger, C. Guizard, Influence of MgO or TiO₂ doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material, *Scr. Mater.* 56 (2007) 983–986. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.01.047.
- [159] H.L. Wang, M.H. Hon, Temperature dependence of ceramics hardness, *Ceram. Int.* 25 (1999) 267–271. doi:10.1016/S0272-8842(98)00035-2.
- [160] A. Krell, P. Blanck, Grain size dependence of Hardness in dense submicrometer alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1118–1120.
- [161] J. Luo, R. Stevens, Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics, *Ceram. Int.* 25 (1999) 281–286. doi:10.1016/S0272-8842(98)00037-6.
- [162] M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche, M. Ourak, Influence of porosity on Youngs modulus

- and poisson's ratio in alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1081–1086. doi:10.1016/S0955-2219(00)00314-9.
- [163] A.S. Wagh, J.P. Singh, R.B. Poeppel, Dependence of ceramic fracture properties on porosity, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 3589–3593. doi:10.1007/BF00277031.
- [164] K. Nakamura, E. Adolfsson, P. Milleding, T. Kanno, U. Örtengren, Influence of grain size and veneer firing process on the flexural strength of zirconia ceramics, *Eur. J. Oral Sci.* 120 (2012) 249–254. doi:10.1111/j.1600-0722.2012.00958.x.
- [165] R.M. German, Rapid Heating Approaches, in: *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.*, Elsevier, 2014: pp. 387–412. doi:10.1016/b978-0-12-401682-8.00012-4.
- [166] M. Biesuz, V.M. Sglavo, Flash sintering of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 115–143. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.048.
- [167] H.C. Kim, D.Y. Oh, J. Guojian, I.J. Shon, Synthesis of WC and dense WC-5 vol.% Co hard materials by high-frequency induction heated combustion, *Mater. Sci. Eng. A.* 368 (2004) 10–17. doi:10.1016/j.msea.2003.08.105.
- [168] D.Y. Oh, H.C. Kim, J.K. Yoon, I.J. Shon, Simultaneous synthesis and consolidation process of ultra-fine WSi₂-SiC and its mechanical properties, *J. Alloys Compd.* 386 (2005) 270–275. doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.069.
- [169] S.W. Kim, K.A.R. Khalil, High-frequency induction heat sintering of mechanically alloyed alumina-yttria-stabilized zirconia nano-bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1280–1285. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00902.x.
- [170] W. Hermel, G. Leitner, R. Krumphold, Review of induction sintering: Fundamentals and applications, *Powder Metall.* 23 (1980) 130–135. doi:10.1179/pom.1980.23.3.130.
- [171] C. Manière, U. Kus, G. Chevallier, A. Weibel, L. Durand, J. Huez, D. Delagnes, C. Estournès, How to overcome the main challenges of SPS technology: Reproducibility, multi-samples and elaboration of complex shapes, in: *Spark Plasma Sinter.*, Elsevier, 2019: pp. 77–108. doi:10.1016/b978-0-12-817744-0.00003-9.
- [172] C. Manière, E. Nigito, L. Durand, A. Weibel, Y. Beynet, C. Estournès, Spark plasma sintering and complex shapes: The deformed interfaces approach, *Powder Technol.* 320 (2017) 340–345. doi:10.1016/j.powtec.2017.07.048.
- [173] D.E. Clark, W.H. (Willard H. Sutton, D.A. Lewis, *Microwaves : theory and application in materials processing IV*, American Ceramic Society, 1997.
- [174] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, *Électromagnétisme 2*, Perseus Bo, Dunod, n.d.
- [175] J. Thuéry, *Les micro-ondes et leurs effets sur la matière - Applications industrielles, agro-alimentaires et médicales*, 2nd ed., Tec & Doc, 1989.
- [176] C. Bianchi, P. Bonato, F. Dughiero, P. Canu, Enhanced power density uniformity for microwave catalytic reactions adopting solid-state generators: Comparison with magnetron technology, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 120 (2017) 286–300. doi:10.1016/j.cep.2017.07.006.
- [177] R. Heuguet, Développement des procédés micro-ondes monomodes à 2450 et 915 MHz pour le frittage, Université de Caen Basse-Normandie, 2014.
- [178] R.R. Mishra, A.K. Sharma, Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 81 (2016) 78–97. doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2015.10.035.
- [179] M. Bhattacharya, T. Basak, A review on the susceptor assisted microwave processing of materials, *Energy.* 97 (2016) 306–338. doi:10.1016/j.energy.2015.11.034.
- [180] D. Stuerger, *Microwave-Materials Interactions and Dielectric Properties: From*

- Molecules and Macromolecules to Solids and Colloidal Suspensions, *Microwaves Org. Synth.* Third Ed. 1 (2013) 1–56. doi:10.1002/9783527651313.ch1.
- [181] F. Zuo, Etude thermodynamique et cinétique du frittage par micro-ondes de l'alumine : influence des paramètres de la poudre, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2015.
- [182] N. Yoshikawa, Recent Studies on Fundamentals and Application of Microwave Processing of Materials, in: *Adv. Induction Microw. Heat. Miner. Org. Mater., InTech*, 2011. doi:10.5772/13200.
- [183] E. Akkari, S. Chevallier, L. Boillereaux, Observer-based monitoring of thermal runaway in microwaves food defrosting, *J. Process Control.* 16 (2006) 993–1001. doi:10.1016/j.jprocont.2006.05.005.
- [184] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, A. Badev, Effects of the susceptor dielectric properties on the microwave sintering of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3728–3736. doi:10.1111/jace.12623.
- [185] T.T. Meek, R.D. Blake, Ceramic-ceramic seals by microwave heating, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 270–274. doi:10.1007/BF01748074.
- [186] T.T. Meek, C.E. Holcombe, N. Dykes, Microwave sintering of some oxide materials using sintering aids, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1987) 1060–1062. doi:10.1007/BF01729132.
- [187] E.T. Thostenson, T.W. Chou, Microwave processing: fundamentals and applications, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 30 (1999) 1055–1071. doi:10.1016/S1359-835X(99)00020-2.
- [188] K.H. Brosnan, G.L. Messing, D.K. Agrawal, Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1307–1312. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03467.x.
- [189] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C.P. Carry, S. Saunier, S. Marinel, Direct microwave sintering of pure alumina in a single mode cavity: Grain size and phase transformation effects, *Acta Mater.* 116 (2016) 53–62. doi:10.1016/j.actamat.2016.06.027.
- [190] M.A. Janney, H.A.L.D. Kimrey, Diffusion-controlled process in microwave fired oxide ceramics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 189 (1991) 215–227.
- [191] F. Zuo, S. Saunier, S. Marinel, P. Chanin-Lambert, N. Peillon, D. Goeuriot, Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of α -alumina: Influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 959–970. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.025.
- [192] F. Zuo, S. Saunier, C. Meunier, D. Goeuriot, Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of α -alumina, *Scr. Mater.* 69 (2013) 331–333. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.05.016.
- [193] A. De La Hoz, Á. Díaz-Ortiz, A. Moreno, Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 164–178. doi:10.1039/b411438h.
- [194] C.O. Kappe, B. Pieber, D. Dallinger, Microwave effects in organic synthesis: Myth or reality?, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 1088–1094. doi:10.1002/anie.201204103.
- [195] R. Kalousek, J. Spousta, J. Zlámál, P. Dub, T. Šikola, Z. Shen, D. Salamon, K. Maca, Rapid heating of zirconia nanoparticle-powder compacts by infrared radiation heat transfer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 1067–1072. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2016.10.004.

- [196] V. Prajzler, D. Salamon, K. Maca, Pressure-less rapid rate sintering of pre-sintered alumina and zirconia ceramics, *Ceram. Int.* 44 (2018) 10840–10846. doi:10.1016/J.CERAMINT.2018.03.132.
- [197] R. Macaigne, S. Marinel, D. Goeuriot, S. Saunier, Sintering paths and mechanisms of pure MgAl_2O_4 conventionally and microwave sintered, *Ceram. Int.* 44 (2018) 21107–21113. doi:10.1016/j.ceramint.2018.08.149.
- [198] J. Wang, J. Binner, B. Vaidhyanathan, N. Joomun, J. Kilner, G. Dimitrakakis, T.E. Cross, Evidence for the microwave effect during hybrid sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1977–1984. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.00976.x.
- [199] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, V.E. Semenov, The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering, *Scr. Mater.* 66 (2012) 1049–1052. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.02.043.
- [200] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, E. V. Krikun, Microwave sintering: Fundamentals and modeling, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1003–1020. doi:10.1111/jace.12278.
- [201] J. Croquesel, C.P. Carry, J.-M. Chaix, D. Bouvard, S. Saunier, Direct microwave sintering of alumina in a single mode cavity: Magnesium doping effects, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1841–1845. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.010.
- [202] V. Delobelle, J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C.P. Carry, Microwave sinter forging of alumina powder, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7910–7915. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.130.
- [203] C. Zhao, J. Vleugels, C. Groffils, P.J. Luypaert, O. Van Der Biest, Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace, *Acta Mater.* 48 (2000) 3795–3801. doi:10.1016/S1359-6454(00)00160-9.
- [204] D. Agrawal, Latest global developments in microwave materials processing, *Mater. Res. Innov.* 14 (2010) 3–8. doi:10.1179/143307510X12599329342926.
- [205] A. Goldstein, N. Travitzky, A. Singurindy, M. Kravchik, Direct microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2.45 GHz, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2067–2072. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221999000205> (accessed April 7, 2017).
- [206] Á. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, J.M. Catalá-Civera, E. Pallone, J. Ferreira, A. Borrell, Effects of microwave sintering in aging resistance of zirconia-based ceramics, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 122 (2017) 404–412. doi:10.1016/j.cep.2017.03.002.
- [207] Á. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, A. Borrell, Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7125–7132. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.025.
- [208] R. Benavente, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, E. Pallone, A. Borrell, Mechanical properties and microstructural evolution of alumina-zirconia nanocomposites by microwave sintering, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11291–11297. doi:10.1016/j.ceramint.2014.03.153.
- [209] L. Gil-Flores, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, A. Dalmau, A. Fernández, A. Borrell, Tribological and wear behaviour of alumina toughened zirconia nanocomposites obtained by pressureless rapid microwave sintering, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 101 (2020) 103415. doi:10.1016/J.JMBBM.2019.103415.
- [210] C. Monaco, F. Prete, C. Leonelli, L. Esposito, A. Tucci, Microstructural study of microwave sintered zirconia for dental applications, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1255–1261. doi:10.1016/j.ceramint.2014.09.055.

- [211] A. Borrell, M.D. Salvador, E. Rayón, F.L. Peñaranda-Foix, Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques, *Ceram. Int.* 38 (2012) 39–43. doi:10.1016/j.ceramint.2011.06.035.
- [212] A. Borrell, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, J.M. Cálata-Civera, Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 313–320. doi:10.1111/j.1744-7402.2011.02741.x.
- [213] M.I. Mendelson, Average grain size in polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 443–446. doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x.
- [214] B.P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, D.K. Sengupta, Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C, *Ceram. Int.* 30 (2004) 939–946. doi:10.1016/j.ceramint.2003.11.007.
- [215] B.P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, D.K. Sengupta, Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using Darvan C as dispersant, *J. Colloid Interface Sci.* 289 (2005) 592–596. doi:10.1016/j.jcis.2005.03.096.
- [216] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Milias, Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 363–373. doi:10.1016/S0955-2219(00)00185-0.
- [217] S.P. Rao, S.S. Tripathy, A.M. Raichur, Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 302 (2007) 553–558. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.034.
- [218] N. Doeblin, R. Kleeberg, Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 1573–1580. doi:10.1107/S1600576715014685.
- [219] T. Spusta, J. Svoboda, K. Maca, Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics, *Acta Mater.* 115 (2016) 347–353. doi:10.1016/j.actamat.2016.05.049.
- [220] J. Gong, J. Wu, Z. Guan, Examination of the indentation size effect in low-load vickers hardness testing of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2625–2631. doi:10.1016/S0955-2219(99)00043-6.
- [221] A. Pratap, P. Kumar, G.. Singh, N. Mandal, B.K. Singh, Effect of indentation load on mechanical properties and evaluation of tribological properties for zirconia toughened alumina, *Mater. Today Proc.* (2020). doi:10.1016/j.matpr.2020.02.519.
- [222] M.L. Weaver, M.E. Stevenson, R.C. Bradt, Knoop microhardness anisotropy and the indentation size effect on the (100) of single crystal NiAl, *Mater. Sci. Eng. A.* 345 (2003) 113–117. doi:10.1016/S0921-5093(02)00454-9.
- [223] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
- [224] O. Maciejak, P. Aubert, Mesure de dureté par Mesure de dureté par nano-indentation, *Tech. l'Ingénieur. NM7200 V1* (2007).
- [225] I.N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 47–57. doi:10.1016/0020-7225(65)90019-4.
- [226] G. Ben Ghorbal, Caractérisation mécanique de céramiques poreuses sous forme massive et de revêtement par indentation instrumentée Knoop, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2017.

- [227] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, *J. Appl. Mech.* 103 (1951) 293–297.
- [228] J. Croquesel, Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma, Université de Grenoble, 2015.
- [229] Almatiss, Reactive and Calcined Aluminas Thermally Reactive Aluminas for the Ceramic Industry - Product Data Sheet, 2017.
- [230] Alteo, Technical Ceramics - Product Data Sheet, 2018.
- [231] K.A. Berry, M.P. Harmer, Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 143–149. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb04719.x.
- [232] L. Radonjić, V. Srdić, Effect of magnesia on the densification behavior and grain growth of nucleated gel alumina, *Mater. Chem. Phys.* 47 (1997) 78–84. doi:10.1016/S0254-0584(97)80032-6.
- [233] R.M. Hutchen, M.S. De Jong, F.P. Adams, P.G. Lucuta, J.E. McGregor, L. Bahen, RF and microwave dielectric measurements to 1400°C and dielectric loss mechanisms, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 269* (1992) 541–551.
- [234] M.C.L. Patterson, R.M. Kimber, P.S. Apté, The Properties of Alumina Sintered in a 2.45 GHz Microwave Field., *MRS Proc.* 189 (1990) 257–266. doi:10.1557/proc-189-257.
- [235] M. Aral, J.G.P. Binner, G.E. Carr, T.E. Cross, High temperature dielectric measurements on ceramics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 269* (1992) 611–616.
- [236] J.A. Wollmershauser, B.N. Feigelson, E.P. Gorzkowski, C.T. Ellis, R. Goswami, S.B. Qadri, J.G. Tischler, F.J. Kub, R.K. Everett, An extended hardness limit in bulk nanoceramics, *Acta Mater.* 69 (2014) 9–16. doi:10.1016/j.actamat.2014.01.030.
- [237] A. Ruys, Processing, structure, and properties of alumina ceramics, in: *Alumina Ceram.*, Elsevier, 2018: pp. 71–121. doi:10.1016/b978-0-08-102442-3.00004-x.
- [238] T.P. Hoepfner, E.. D. Case, The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite, *Ceram. Int.* 29 (2003) 699–706. doi:10.1016/S0272-8842(02)00220-1.
- [239] A.M. Knapp, J.W. Halloran, Binder removal from ceramic-filled thermoplastic blends, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2776–2781. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01179.x.
- [240] L.C.K. Liao, Y.C. Chien, Kinetic investigation of ZrO_2 , Y_2O_3 , and Ni on poly(vinyl butyral) thermal degradation using nonlinear heating functions, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 2552–2559. doi:10.1002/app.24683.
- [241] K.E. Hrdina, J.W. Halloran, A. Oliveira, M. Kaviani, Chemistry of removal of ethylene vinyl acetate binders, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2795–2803.
- [242] Y. Xianfeng, X. Hehan, H. Qinglong, Z. Zhe, X. Xiewen, Z. Li, X. Zhipeng, Study of thermal degradation mechanism of binders for ceramic injection molding by TGA-FTIR, *Ceram. Int.* 45 (2019) 10707–10717. doi:10.1016/j.ceramint.2019.02.142.
- [243] T.C. Powers, The properties of fresh concrete, John Wiley and Sons Inc, 1968.
- [244] R.J. Farris, Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data, *Trans. Soc. Rheol.* 12 (1968) 281–301. doi:10.1122/1.549109.
- [245] J. Ma, L.C. Lim, Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2197–2208. doi:10.1016/S0955-2219(02)00009-2.
- [246] Y. Hirata, H. Fujita, T. Shimonosono, Compressive mechanical properties of partially

- sintered porous alumina of bimodal particle size system, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1895–1903. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.149.
- [247] J.P. Smith, G.L. Messing, Sintering of Bimodally Distributed Alumina Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 238–242. doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb18838.x.
- [248] R.M. German, Prediction of packing and sintering density for bimodal powder mixtures, *Adv. Powder Metall.* 3 (1992) 1–15. doi:10.1016/0026-0657(93)92034-3.
- [249] R.M. German, *Mixed Powders and Composites*, 2014. doi:10.1016/b978-0-12-401682-8.00011-2.
- [250] A. Krell, A new look at the influences of load, grain size, and grain boundaries on the room temperature hardness of ceramics, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 16 (1998) 331–335. doi:10.1016/S0263-4368(98)00056-0.
- [251] A. Krell, Improved hardness and hierarchic influences on wear in submicron sintered alumina, *Mater. Sci. Eng. A.* 209 (1996) 156–163. doi:10.1016/0921-5093(95)10155-1.
- [252] M. Schwentenwein, P. Schneider, J. Homa, Lithography-based ceramic manufacturing: a novel technique for additive manufacturing of high-performance ceramics, *Adv. Sci. Technol.* 88 (2014) 60–64. doi:10.4028/www.scientific.net/ast.88.60.
- [253] D. Mauduit, Caractérisation et modélisation probabiliste de la rupture fragile de l'AlSi CE9F et d'une alumine cofrittée pour composants embarqués à applications spatiales, *École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux*, 2016.
- [254] M. Kelch, J. Schulz, D. Edelhoff, B. Sener, B. Stawarczyk, Impact of different pretreatments and aging procedures on the flexural strength and phase structure of zirconia ceramics, *Dent. Mater.* 35 (2019) 1439–1449. doi:10.1016/j.dental.2019.07.020.
- [255] F. Zhang, M. Inokoshi, M. Batuk, J. Hadermann, I. Naert, B. Van Meerbeek, J. Vleugels, Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations, *Dent. Mater.* 32 (2016) e327–e337. doi:10.1016/j.dental.2016.09.025.
- [256] J.E.V. Amarante, M.V.S. Pereira, G.M. de Souza, M.F.R. Pais Alves, B.G. Simba, C. dos Santos, Roughness and its effects on flexural strength of dental yttria-stabilized zirconia ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 739 (2019) 149–157. doi:10.1016/j.msea.2018.10.027.
- [257] Tosoh, *Tosoh zirconia powder specification and typical properties*, 2005.
- [258] A.B. Khoshaim, Z. Xu, I. D. Marinescu, *Handbook of Ceramics Grinding and Polishing*, 2015. doi:10.1016/B978-1-4557-7858-4.00011-X.
- [259] T. Lube, R. Danzer, *Mechanical Properties and Reliability of Advanced Ceramics*, Elsevier Inc., 2014. doi:10.1016/B978-0-12-394619-5.00009-2.
- [260] D. Ćorić, M. Majić Renjo, L. Ćurković, Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 64 (2017) 14–19. doi:10.1016/j.ijrmhm.2016.12.016.
- [261] W. Voigt, Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle, *Abhandlungen Der Königlich Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen.* (1887).
- [262] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech.* 9 (1929) 49–58. doi:10.1002/zamm.19290090104.
- [263] S.E. Kushnir, K.S. Napolskii, Thickness-dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina, *Mater. Des.* 144 (2018) 140–150.

doi:10.1016/j.matdes.2018.02.012.

- [264] K. Zhang, R. He, C. Xie, G. Wang, G. Ding, M. Wang, W. Song, D. Fang, Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography, *Ceram. Int.* 45 (2019) 12189–12195. doi:10.1016/j.ceramint.2019.03.123.
- [265] S. Marinel, N. Renaut, E. Savary, R. Macaigne, G. Riquet, C. Coureau, T. Gadeyne, D. Guillet, Tuning, Impedance Matching, and Temperature Regulation during High-Temperature Microwave Sintering of Ceramics, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018 (2018). doi:10.1155/2018/4158969.
- [266] M. Calvo, Application of the Weibull statistics to the characterization of metallic glass ribbons, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1801–1808. doi:10.1007/BF01105708.
- [267] N.E. Zafeiropoulos, C.A. Baillie, A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres: Part II. Application of Weibull statistics, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 629–638. doi:10.1016/j.compositesa.2006.02.005.
- [268] A.D. Papargyris, Estimator Type and Population Size for Estimating the Weibull Modulus in Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 451–455. doi:10.1016/S0955-2219(97)00165-9.

Résumé / Abstract

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration rapide de pièces céramiques de formes complexes. L'alumine, la zircon, et les composites alumine-zircon présentent un vaste champ d'applications allant de la joaillerie au biomédical en passant par des applications thermostructurales. Afin d'élaborer rapidement des pièces, une approche couplant deux techniques est considérée : la stéréolithographie (SLA) pour la mise en forme des pièces par fabrication additive et le frittage par micro-ondes (MO) monomode pour la densification rapide des pièces. Dans cette optique, les massifs élaborés sont caractérisés tant du point de vue mécanique, que du point de vue microstructural. Dans ce contexte, trois études sont menées. La première porte sur l'alumine et met en évidence qu'un mélange de deux nuances de granulométries différentes est indispensable pour mener à bien le couplage des deux techniques. Dans la seconde étude, des pièces de zircon de grandes dimensions mises en forme par SLA sont frittées par MO dans un dispositif original, permettant le frittage de trois objets simultanément. Enfin, des composites mis en forme de manière conventionnelle (pressage) présentent des propriétés mécaniques supérieures lors du frittage par MO par rapport au frittage conventionnel. Ce travail montre que pour l'ensemble des matériaux étudiés : (i) le couplage des techniques mène à des propriétés similaires à celles obtenues après mise en forme et frittage conventionnels ; (ii) le frittage par MO permet un gain de temps allant jusqu'à 94% par rapport au frittage conventionnel ; (iii) les pièces mises en forme par SLA présentent des propriétés équivalentes à celles obtenues par mise en forme conventionnelle.

Mots-clés

Stéréolithographie, Fabrication additive, Frittage par micro-ondes, Frittage rapide, Alumine, Zircon, Composite

Abstract

This thesis work focuses on the rapid processing of complex-shaped ceramic parts. Alumina, zirconia, and alumina-zirconia composites have a wide range of applications from jewellery to biomedical and thermostructural applications. In order to process parts quickly, stereolithography (SLA) as a shaping method and single-mode microwave (MW) sintering for the densification of the parts are coupled. To improve the coupling, experimental parameters are set up and optimized after mechanical and microstructural characterizations. Within this framework, three main studies are conducted. The first study deals with alumina and highlights that a mix of two granulometry grades of alumina has to be used to achieve the coupling. In the second study, large-sized zirconia parts are shaped by SLA. An original device is used to realise the MW sintering of three samples simultaneously. Finally, alumina-zirconia composites are conventionally shaped (pressing) and exhibit higher mechanical properties when MW sintered, in comparison with conventional sintering. For all the investigated materials, this work shows that: (i) coupling SLA and MW sintering leads to similar properties than those obtained by conventional shaping and sintering. Moreover, this coupling permits to obtain pieces with complex geometry; (ii) MW sintering allows up to 94% timesaving process in comparison with conventional sintering; (iii) mechanical properties of SLA-shaped parts are close to those obtained after conventional shaping (pressing).

Keywords

Stereolithography, Additive Manufacturing, Microwave sintering, Rapid sintering, Alumina, Zirconia, Composite