

Thèse
Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR
de l'université de Limoges

Discipline : Chimie, Chimie Physique
Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée par
Gautier SENLIS

**MISE AU POINT DE SUSPENSIONS THERMOFUSIBLES
COMPATIBLES AVEC UN PROCEDE DE PROTOTYPAGE
RAPIDE DE TYPE IMPRESSION POUR LA REALISATION
DE STRUCTURES CERAMIQUES DE FORMULATION
 $0,9\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_3(\text{PMN})-0,1\text{PbTiO}_3(\text{PT})$**

Soutenue le 28 Novembre 2003, devant la commission d'examen :

Président : Mr **D. Bernache-Assolant**, SPCTS, Université de Limoges

Rapporteurs : Mme **D. Goeuriot**, Ecole nationale supérieure des mines de
Saint-Étienne

Mr **A. Peigney**, CIRIMAT, Université Paul Sabatier, Toulouse

Examineurs : Mme **M. Lejeune**, SPCTS, Ecole nationale supérieure de
céramique industrielle, Limoges

Mr **Th. Chartier**, SPCTS, Ecole nationale supérieure de
céramique industrielle, Limoges

La science n'est que la lente découverte de ce qui existe déjà.

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges, au sein du laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS – UMR 6638) de l'université de Limoges.

Les années qui viennent de s'écouler ont été pour moi très enrichissantes et je voudrais associer à la réussite de cette thèse tous ceux qui de près ou de loin ont permis sa réalisation.

Pour l'attention portée à mon travail, pour les nombreuses discussions constructives, pour son efficacité et sa disponibilité, je tiens à adresser à madame Martine LEJEUNE ma plus vive reconnaissance. J'adresse mes sincères remerciements à monsieur Thierry CHARTIER pour avoir éclairé de ses nombreux et précieux conseils et pour son intérêt constant tout au long de mon travail.

Je tiens à les assurer de ma profonde gratitude pour avoir dirigé conjointement cette thèse.

J'exprime mes remerciements à madame Dominique GOEURIOT et à monsieur Alain PEIGNEY pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également monsieur Didier BERNACHE-ASSOLANT d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury de thèse.

Je les remercie de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.

Je salue et remercie très chaleureusement messieurs Matthieu Dubarry et Gregory Etchegoyen que j'ai eu le plaisir d'encadrer pendant leur stage de DEA. Je leur souhaite bonne chance pour leur thèse.

Je remercie également toutes les personnes qui, par leur compétences, m'ont apporté leur aide tout au long de cette thèse. Entre autre : madame Solange Degot, mademoiselle Sandra Blanchet, Messieurs Gérard Laborderie, Miguel Viana, Laurent Magalhaes et Jean-Philippe Caillon pour la partie technique. J'adresse aussi mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'ENSCI qui font de ce lieu un endroit où il fait bon travailler.

Enfin, je tiens à louer Florence pour m'avoir porté et supporté tout au long de cette thèse et notamment pendant la rédaction du mémoire, moment au combien pénible pour l'entourage !

A tous MERCI.

REMERCIEMENTS	1
TABLE DES MATIERES.....	3
NOMENCLATURE.....	7
1 INTRODUCTION	11
2 CONTEXTE DE L'ETUDE.	15
<i>2.1 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES D'UNE SONDE ECHOGRAPHIQUE. .</i>	<i>15</i>
2.1.1 Principe de l'échographie.....	15
2.1.2 Les Sondes échographiques.....	18
2.1.2.1 Principe de fonctionnement.....	18
2.1.2.2 Les composites piézoélectriques	19
<i>2.2 LES MATERIAUX DU TYPE 0,9PbMg_{0,33}Nb_{0,66}O₃-0,1PbTiO₃.</i>	<i>22</i>
2.2.1 Le caractère adaptatif des céramiques 0,9PbMg _{0,33} Nb _{0,66} O ₃ -0,1PbTiO ₃	22
2.2.2 Intérêt de la formulation 0.9PMN-0.1PT pour la réalisation de sondes échographiques.	25
<i>2.3 LES PROCEDES DE PROTOTYPAGE RAPIDE.....</i>	<i>27</i>
2.3.1 Revue sur les procédés de prototypage rapide.....	27
2.3.1.1 Généralités sur le prototypage rapide.....	27
2.3.1.2 Etat de l'art sur les techniques de prototypage rapide.....	29
2.3.1.2.1 <i>Empilement et collage de couches</i>	29
2.3.1.2.2 <i>Transformation d'une couche fluide</i>	31
2.3.1.2.2.1 <i>Frittage sélectif laser</i>	31
2.3.1.2.2.2 <i>Stéréolithographie</i>	32
2.3.1.2.3 <i>Dépôt</i>	34
2.3.1.2.3.1 <i>Dépôt par extrusion Thermoplastique</i>	34
2.3.1.2.3.2 <i>Projection de liant</i>	35
2.3.1.2.3.3 <i>Dépôt par jet d'encre (Suspension)</i>	36
2.3.2 Choix du procédé.....	39
2.3.3 Intérêt de la technique de prototypage par impression pour la réalisation de structures composites de type 1-3.....	40
3 CARACTERISTIQUES DE L'EQUIPEMENT DE PROTOTYPAGE RAPIDE PAR IMPRESSION.....	45
<i>3.1 DESCRIPTIONS.</i>	<i>45</i>
3.1.1 L'appareillage.....	45

3.1.2	Les cires thermofusibles standard.....	47
3.1.3	Le mode de fabrication.	48
3.1.4	Réalisation de structures de barreaux dans les conditions standard.....	50
3.2 SPECIFICITES DE L'EQUIPEMENT DE PROTOTYPAGE RAPIDE MM6PRO.		52
3.2.1	Les paramètres de pilotage de la machine de prototypage rapide MM6Pro.....	52
3.2.2	Les lignes d'alimentation.....	56
3.2.3	Les buses d'éjection.	57
4 MISE AU POINT D'UNE FORMULATION DE SUSPENSION THERMOFUSIBLE COMPATIBLE AVEC L'EQUIPEMENT DE PROTOTYPAGE RAPIDE PAR IMPRESSION.		63
4.1 PROTOCOLE DE REALISATION DES SUSPENSIONS THERMOFUSIBLES.		63
4.1.1	Synthèse des poudres de PMN-PT.....	63
4.1.1.1	Origines de la formation de phases pyrochlores.....	63
4.1.1.2	Différents procédés d'élaboration.....	65
4.1.1.3	Protocole expérimental.....	67
4.1.1.4	Sélection des précurseurs – Dosage.....	69
4.1.1.5	Étape de dispersion et de mélange des précurseurs	71
4.1.1.6	Phases de séchage, de désagglomération et de tamisage	73
4.1.1.7	Phase de calcination	74
4.1.1.8	Caractéristiques physico-chimiques des poudres calcinées	75
4.1.2	Réalisation des suspensions céramiques thermofusibles.....	78
4.1.2.1	Obtention des différents échantillons de poudres.	80
4.1.2.2	Mise en suspension de la poudre de PMN-PT dans le véhicule organique thermofusible.....	85
4.1.2.3	Filtration des suspensions.	85
4.2 SELECTION DES AUXILIAIRES ORGANIQUES.		86
4.2.1	Présentation des objectifs.	86
4.2.2	Stratégie utilisée.....	89
4.2.3	Caractérisations rhéologiques.....	91
4.2.4	Exploitation des résultats de viscosité.....	92
4.2.4.1	Effet de la nature et de la teneur en dispersant stérique.....	93
4.2.4.2	Effet de la nature et de la teneur en dispersant ionique.	94
4.2.4.3	Effet du type de cire :	95
4.2.5	Essais de sédimentation.	95
4.2.6	Conclusion.....	96

4.3 OPTIMISATION DU MELANGE D'AUXILIAIRES ORGANIQUES AU MOYEN D'UN PLAN D'EXPERIENCE.....	97
4.3.1 Principe et historique des plans d'expérience.....	97
4.3.2 Application de la méthode des plans d'expériences aux suspensions céramiques thermofusibles.....	98
4.3.2.1 Caractéristiques du plan d'expérience choisi.....	99
4.3.2.2 Résultats.....	101
4.3.3 Étude de l'influence des auxiliaires organiques sur la rhéologie des suspensions.....	103
4.3.3.1 Effet de l'ajout de dispersant C213.....	107
4.3.3.2 Effet de l'ajout de stearylamine.....	107
4.3.4 Conclusion.....	108
4.4 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS THERMOFUSIBLES.	108
4.4.1 Démarche expérimentale de détermination du comportement rhéologique.....	108
4.4.1.1 Mesure de déformation sous contrainte.....	108
4.4.1.2 Analyse des résultats.....	115
4.4.1.3 Modélisation et extrapolation.....	117
4.4.2 Influence des paramètres propres à la formulation.....	120
4.4.2.1 Effet du taux de charge.....	120
4.4.2.2 Effet de la concentration en dispersant.....	127
4.4.2.2.1 Étude de l'adsorption du dispersant C213 en milieu alcoolique.....	127
4.4.2.2.2 Application aux suspensions thermofusibles de poudre de PMN-PT.....	137
4.4.2.3 Effet des caractéristiques des particules.....	139
4.4.2.3.1 Influence de la présence d'agglomérats.....	139
4.4.2.3.2 Influence de la granulométrie.....	141
4.4.2.4 Conclusions.....	152
4.4.3 Influence des paramètres propres à l'appareillage.....	153
4.4.3.1 Effet de la température.....	153
4.4.3.2 Conclusion.....	160
5 COMPREHENSION DE LA PHASE D'IMPRESSION ET REALISATION DE STRUCTURES.....	165
5.1 ESTIMATION DES PARAMETRES D'EJECTION ET D'ETALEMENT.....	165
5.1.1 Mesure de la tension de surface.....	165
5.1.1.1 Principe de la mesure et protocole expérimental.....	165
5.1.1.2 Effet de la composition sur la tension de surface.....	169
5.1.1.3 Effet de la température sur la tension de surface.....	173
5.1.2 Estimation de la qualité de l'éjection et de l'étalement d'une goutte....	175
5.1.2.1 Les différentes étapes du procédé d'impression.....	175
5.1.2.1.1 L'éjection.....	176

5.1.2.1.2	<i>Le trajet entre la buse et le support.....</i>	178
5.1.2.1.2.1	<i>Evolution de la vitesse de la goutte après éjection.....</i>	178
5.1.2.1.2.2	<i>Evolution de la température de la goutte après éjection.....</i>	179
5.1.2.1.3	<i>L'impact.....</i>	182
5.1.2.2	Évolution des paramètres d'éjection et d'étalement en fonction des paramètres intrinsèques des suspensions thermofusibles chargées en poudre de PMN-PT...184	
5.1.2.2.1	<i>Influence de la formulation du mélange d'auxiliaires organiques.....</i>	184
5.1.2.2.1.1	<i>Estimation des paramètres d'éjection et d'étalement sous faible niveau de sollicitation.....</i>	184
5.1.2.2.1.2	<i>Estimation des paramètres d'éjection et d'étalement sous fort niveau de sollicitation.....</i>	187
5.1.2.2.2	<i>Effet du taux de charge.....</i>	189
5.1.2.2.3	<i>Effet de la granulométrie.....</i>	191
5.1.2.3	Effets des paramètres machines sur l'évolution du rapport Re/\sqrt{We} : Effet de la température.....	193
5.2	<i>ESSAIS D'IMPRESSION A PARTIR DE SUSPENSIONS.....</i>	195
5.2.1	Essais préliminaires avec de la cire pure.....	195
5.2.1.1	Influence des paramètres de pilotage de la machine.....	195
5.2.1.2	Conclusion.....	201
5.2.2	Essais d'éjection d'une suspension de PMN-PT.....	202
5.2.2.1	Effets des paramètres de pilotage de la machine.....	202
5.2.2.2	Conclusion.....	209
5.2.3	Modifications apportées à la machine de prototypage rapide.....	209
5.2.3.1	Nature et effets des modifications effectuées sur la machine.....	209
5.2.3.2	Conclusion.....	213
6	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	217
ANNEXES A.....		223
ANNEXES B.....		239

Nomenclature

ρ :	masse volumique [kg.m^{-3}]
ε :	constante diélectrique
ε_0 :	énergie d'activation de particule [$\text{J}/\text{particule}$]
ϕ :	taux de charge global [vol.%]
ϕ_i :	taux de charge de la population i de particules [vol.%]
ϕ_{mi} :	taux de charge maximal de la population i de particules [vol.%]
ϕ_m	taux de charge maximal total [vol.%]
γ :	déformation
$\dot{\gamma}$:	gradient de vitesse [s^{-1}]
η_{dyn} :	viscosité dynamique [Pa.s]
η_r :	viscosité relative
η_0 :	viscosité du mélange d'auxiliaires organiques non chargé [Pa.s]
$[\eta]$:	viscosité intrinsèque
$[\eta_i]$:	viscosité intrinsèque de la population i de particules
λ :	longueur d'onde [m]
η_{app} :	viscosité apparente [Pa.s]
θ :	angle de rotation du plan de mesure du rhéomètre [radian]
$\dot{\theta}$:	vitesse angulaire du plan de mesure du rhéomètre [rad/s]
$\ddot{\theta}$:	accélération angulaire du plan de mesure du rhéomètre [rad/s ²]
σ :	tension interfaciale [J.m^{-2}]
τ :	contrainte [Pa]
τ_0 :	contrainte seuil [Pa]

ω :	fréquence angulaire [rad/s]
Γ :	couple [N.m]
Σ_0 :	énergie d'activation molaire [J.mol ⁻¹]
ξ_{\max} :	rapport d'étalement de la goutte en l'absence de solidification
ξ :	rapport d'étalement de la goutte avec solidification
T :	température [K]
E :	champ électrique [V/m]
E_{fluide} :	module d'élasticité du fluide [Pa]
$E_{\text{organique}}$:	module d'élasticité du mélange d'auxiliaires organiques [Pa]
$E_{\text{PMN-PT}}$:	module d'élasticité de la céramique PMN-PT [Pa]
$E_{\text{capillaire}}$:	module d'élasticité du capillaire [Pa]
F :	fréquence [Hz]
K_0 :	facteur d'éclaboussure
W :	diamètre du tube de la ligne d'alimentation [m]
L :	longueur du tube de la ligne d'alimentation [m]
R :	rayon des particules de poudre céramique [m]
P :	pression en amont du tube de la ligne d'alimentation [Pa]
P_0 :	pression atmosphérique [Pa]
Re :	nombre de Reynolds
We :	nombre de Weber
Bo :	nombre de Bond
$V_{\text{pyrochlore}}$:	volume de pyrochlore présent dans la phase céramique
$V_{\text{pérovskite}}$:	volume de pérovskite présent dans la phase céramique
$I_{[222]\text{pyrochlore}}$:	intensité de la raie RX diffractée [222] de la phase pyrochlore
$I_{[110]\text{pérovskite}}$:	intensité de la raie RX diffractée [110] de la phase pérovskite
I_{rel} :	rapport d'intensité des raies [222] de la phase pyrochlore et [110] de la phase pérovskite

V_{signal} :	amplitude du signal électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection [V]
Rw :	variable « Refire Win » du logiciel de pilotage machine
Sp :	variable « Strobe Period » du logiciel de pilotage machine
P_{signal} :	période du signal électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection [s]
D_{signal} :	durée du pulse du signal électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection [s]
p_{pot} :	position du potentiomètre
c :	célérité [m.s^{-1}]
v :	vitesse [m.s^{-1}]
f :	facteur de frottement [N.m.s]
I :	moment d'inertie [N.m.s^2]
d_{max} :	diamètre d'étalement maximal de la goutte [m]
d_0 :	diamètre de la goutte avant le contact avec la surface d'étalement [m]
d_{33} :	coefficient de charge piézoélectrique longitudinal [C/N]
d_{31} :	coefficient de charge piézoélectrique transversal [C/N]
g :	constante d'accélération de l'attraction terrestre [m.s^{-2}]
z :	différence de hauteur [m]
r :	rayon de la goutte [m]
r_1 :	rayon interne de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection [m]
r_2 :	rayon externe de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection [m]
d :	distance interparticulaire [m]
k :	constante de Boltzmann
t :	temps [s]
t_r :	temps de réponse du rhéomètre [s]

1 INTRODUCTION

Ces travaux s'inscrivent dans une démarche visant à développer de nouveaux procédés capables de générer des composants tridimensionnels d'architecture complexe, caractérisés par un haut degré de miniaturisation et pouvant intégrer plusieurs matériaux. Ils répondent à une des évolutions actuelles de l'industrie des composants céramiques pour l'électronique et devraient aussi, compte tenu des objectifs visés, avoir des retombées non négligeables dans d'autres secteurs des céramiques techniques, en particulier celui des céramiques structurales et biomédicales.

Dans ce contexte, les techniques de fabrication numérique (procédés de prototypage), apparues depuis une quinzaine d'années pour la fabrication de pièces en polymère, nous ont paru tout à fait prometteuses pour l'élaboration directe d'architectures complexes. Parmi les différentes techniques de prototypage actuellement développées, nous avons opté pour une technique de type impression qui devrait nous permettre d'atteindre des définitions de l'ordre de 50 μm .

La réalisation du prototype par jet d'encre se fait par dépôt de micro-gouttelettes d'un système céramique (quelques nanolitres) éjectées d'une buse selon le schéma d'une strate, l'empilement des strates successives formant la structure tridimensionnelle. La technique d'impression présente l'atout supplémentaire, vis à vis des autres techniques de prototypage, de permettre la conception de composants multimatériaux par le biais d'une tête multibuse.

Ces développements concerneraient plus particulièrement le secteur de la microélectronique et celui des microsystèmes en général. Nous avons choisi de mettre au point ce nouveau procédé avec des structures intéressantes que sont les composites piézoélectriques polymère/céramique de connectivité 1-3, destinés à la réalisation de sondes échographiques à hautes performances pour imagerie médicale. En effet, les techniques actuelles de fabrication des composites 1-3 sont limitées en termes de configuration du squelette céramique, dans la mesure où elles ne permettent d'obtenir que des barreaux de section identique, de diamètre supérieur à 100 μm , alignés selon une direction et espacés périodiquement. L'utilisation d'une technique de type impression permettrait de développer une nouvelle génération de sondes de par la souplesse de cette

technique en termes de configuration (section et distribution des barreaux céramiques, géométrie de la sonde, connectique intégrée,...). Par ailleurs, ces travaux ont fait appel, en tant que matériaux céramiques actifs, à des formulations du type $0.9\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3(\text{PMN})-0.1\text{PbTiO}_3(\text{PT})$ qui, du fait de leur caractère adaptatif, une fois associés à des polymères, permettront d'envisager la réalisation de composites 1-3 à "piézoactivité" modulable suivant les sollicitations électriques appliquées.

Les travaux menés dans le cadre de cette étude utilisent un équipement commercial, initialement conçu pour la réalisation de prototypes par éjection de cires thermofusibles. Aussi, l'essentiel des investigations a porté sur la mise au point de systèmes poudres céramiques/organiques présentant un comportement rhéologique adapté à l'équipement en termes de viscosité et de tension de surface, en vue d'obtenir, après impression, un dépôt homogène avec la résolution désirée.

Ce manuscrit s'articule autour de 4 chapitres :

Le premier chapitre nous permettra de situer les travaux de cette thèse dans le contexte de l'imagerie médicale par échographie ultrasonore. Il précisera notamment l'intérêt de la solution solide de formulation $0,9\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_3-0,1\text{PbTiO}_3$ ainsi que celui des structures composites 1-3 dans la conception de sondes échographiques hautes performances. A la lumière de ces considérations seront exposées les raisons nous ayant amené à choisir la technique de prototypage rapide par impression parmi l'ensemble des techniques développées ces dernières années.

Le second chapitre décrira la machine de prototypage rapide par impression utilisée au cours des travaux de cette thèse, et en précisera les spécificités, notamment le mode de fonctionnement. Nous insisterons sur les points clefs du système tant au niveau des paramètres de pilotage de la machine qu'au niveau des contraintes subies par la suspension céramique au travers de l'équipement de prototypage lors de sa mise en oeuvre.

Un troisième chapitre sera consacré à la mise au point d'une formulation de suspension thermofusible chargée en poudre céramique compatible avec la machine de prototypage rapide par impression. Les différentes étapes du cheminement seront décrites en commençant par le protocole de réalisation des suspensions, jusqu'à l'étude de l'influence des paramètres propres aux constituants de la suspension sur le comportement rhéologique de celle-ci. Un plan d'expérience sera notamment réalisé afin de déterminer la

composition du mélange d'auxiliaires organiques permettant de minimiser la viscosité des suspensions chargées à 45 vol.% de poudre céramique. L'effet de la granulométrie des poudres utilisées sur le comportement rhéologique des suspensions sera aussi étudié et plus particulièrement l'effet des caractéristiques morphologiques des particules les constituant. Ces résultats seront modélisés afin de pouvoir définir par extrapolation la distribution granulométrique optimale d'une poudre permettant d'augmenter le taux de charge de la suspension, tout en garantissant sa compatibilité avec l'équipement utilisé.

Enfin, le dernier chapitre s'emploiera à étudier la phase d'impression notamment par la compréhension de l'effet des paramètres de pilotage de la machine sur la taille des gouttes éjectées, et par l'estimation de paramètres caractéristiques des phénomènes d'éjection et d'étalement des gouttes de suspension. Ce chapitre sera aussi l'occasion de présenter une structure 2-2 obtenue à partir d'une suspension thermofusible, la machine ayant subi plusieurs modifications. Nous terminerons alors par les modifications apportées à la machine de prototypage rapide de type impression, et par les conséquences attendues.

2 CONTEXTE DE L'ETUDE.

2.1 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES D'UNE SONDE ECHOGRAPHIQUE.

2.1.1 PRINCIPE DE L'ECHOGRAPHIE

Le principe de l'échographie repose sur l'exploration du corps humain à l'aide d'ondes ultrasonores. La piézoélectricité, phénomène fondamental de transduction électromécanique, mis en œuvre pour la production et la détection d'ultrasons, fut découverte en 1880 dans du sel de Rochelle (tartrate double de sodium et de potassium) par les frères Pierre et Jacques Curie. L'exploitation de méthodes ultrasonores pour la détection d'obstacles fut suscitée par le naufrage du Titanic en 1912. De telles méthodes d'écholocation ultrasonore furent mises en pratique pour la première fois durant la première guerre mondiale : Paul Langevin fabriqua en 1916 les premiers transducteurs ultrasonores à quartz pour la détection sous-marine (sonars). Les premiers diagnostics échographiques ne furent réalisés qu'en 1949 à l'aide de monotransducteurs. Il ne s'agissait pas encore d'imagerie, mais de l'analyse des échos renvoyés par les différentes structures rencontrées. Depuis, des progrès importants ont été réalisés permettant d'obtenir des images 3D présentant une haute définition. (figure 2-1).



figure 2-1. Image d'un fœtus obtenue par échographie 3D.

L'imagerie échographique utilise des ultrasons émis par une sonde dont la fréquence varie de 1 à plus de 30 MHz. La vitesse de propagation dépend de la densité et de l'élasticité du milieu. La sonde est l'instrument qui émet et capte les ultrasons. Elle va alternativement émettre un signal très bref puis recevoir le faisceau réfléchi (figure 2-2). Les ultrasons sont produits par la déformation d'une céramique piézoactive sous l'effet d'un signal électrique périodique.

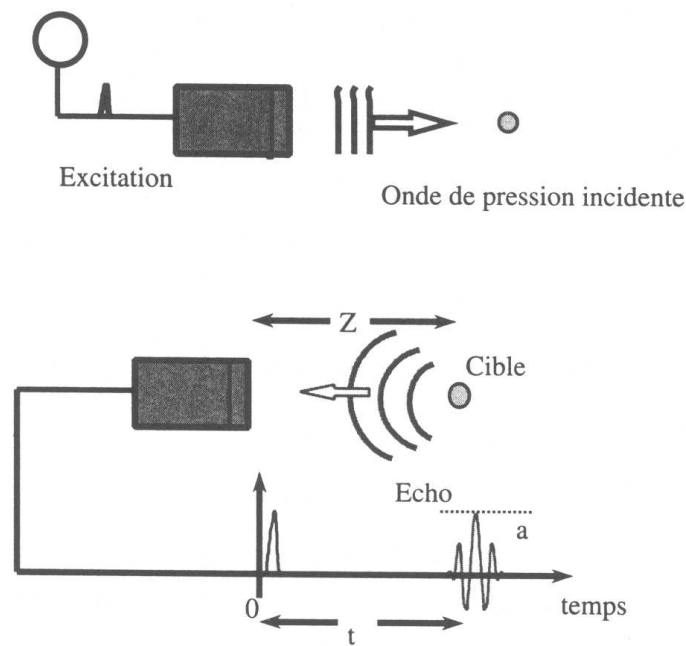


figure 2-2. Principe de l'échographie : le mode pulse-écho. En haut : émission des ultrasons, en bas : réception des échos.

La sonde que l'on applique sur la peau est faite de plusieurs émetteurs disposés côte à côte. Quand l'un d'entre eux émet des ultrasons, ceux-ci pénètrent dans les tissus jusqu'à ce qu'ils rencontrent une interface. Une partie de ces ultrasons est alors réfléchi en direction de la sonde et renvoie un signal, ou « écho », variable selon la densité du tissu. L'ordinateur convertit le temps en distance par rapport à la sonde. Il indique alors, par un point sur une ligne, où se trouve la structure en question, à la distance calculée. Il ne capte donc qu'une seule dimension. Pour le passage en deux dimensions, les autres émetteurs contigus sur la sonde génèrent un balayage de la zone à explorer (figure 2-3).

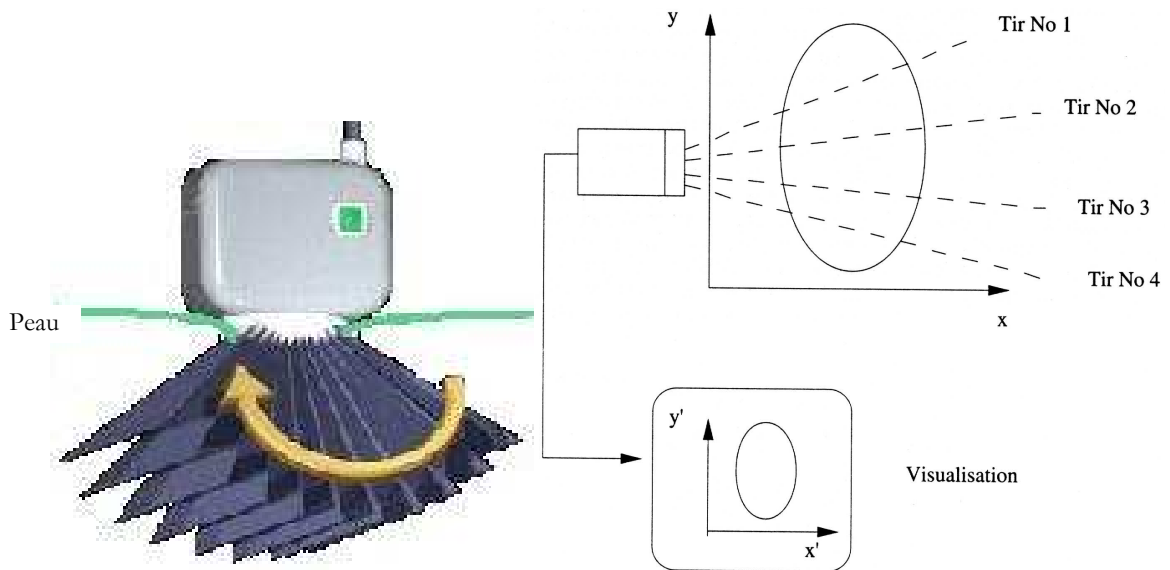


figure 2-3. Principe de formation de l'image échographique d'un plan de coupe.

On obtient ainsi une coupe des organes en regard de la région où on a placé la sonde.

La limite de résolution théorique d'un système d'imagerie échographique est donnée par la longueur d'onde λ et dépend du tissu à explorer (équation I).

$$\text{équation I} \quad \lambda = \frac{c}{F} = \frac{1}{F} \cdot \sqrt{\frac{E_{\text{milieu}}}{\rho}}$$

où c est la vitesse de propagation du son dans le milieu, F la fréquence des ultrasons, E_{milieu} le module d'élasticité du milieu et ρ sa masse volumique. Lors de l'exploration d'organes composés de tissus mous, l'utilisation d'une fréquence de 5 MHz donne une définition de l'ordre de 300 μm . Par ailleurs, il est observé un phénomène d'atténuation de l'onde acoustique d'autant plus marqué que la fréquence est élevée. Aussi faut-il trouver un compromis entre les hautes fréquences qui fournissent une grande précision, et les fréquences plus basses qui permettent de visualiser une plus grande profondeur. A titre d'exemple, des fréquences de référence sont données au tableau 2-1.

Basse fréquence	1 à 2 MHz	Forte pénétration
Moyenne fréquence	3 à 6 MHz	Perte en profondeur compensée par une augmentation de la finesse des informations reçues.
Haute fréquence	7 à 30 MHz	Seuls les tissus superficiels sont explorables mais avec une haute définition.

tableau 2-1. Caractéristiques des fréquences employées en imagerie ultrasonore.

2.1.2 LES SONDES ECHOGRAPHIQUES.

2.1.2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

La sonde échographique est constituée d'une partie active correspondant au transducteur. Dans sa configuration la plus simple, le transducteur est constitué d'un élément piézoélectrique avec une électrode sur les deux faces opposées. L'élément piézoélectrique convertit l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Cet élément est placé en sandwich entre un milieu arrière et une face avant qui ont pour rôle d'optimiser les performances du transducteur en termes de résolution et de sensibilité (figure 2-4).

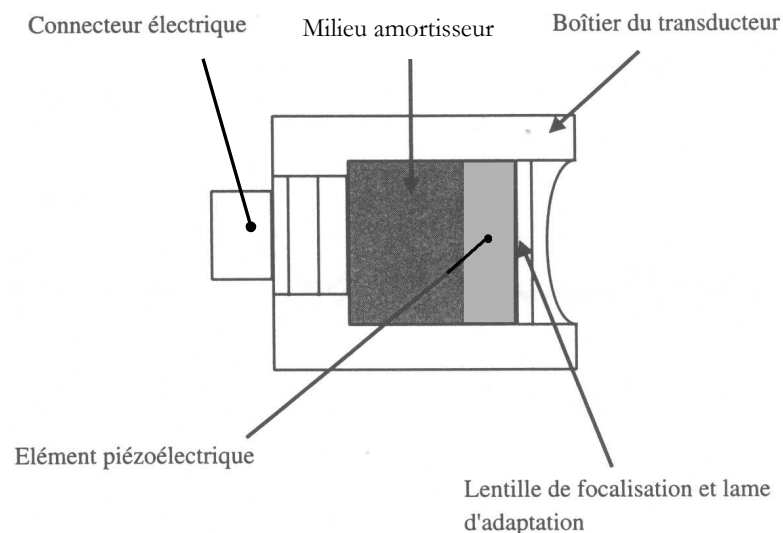


figure 2-4. Schéma de principe d'un transducteur ultrasonore.

En effet, la résolution axiale, i.e. dans l'axe du faisceau ultrasonore, dépend de la durée de l'impulsion ultrasonore : celle-ci doit être la plus brève possible. Un amortissement des oscillations de la partie piézoélectrique est réalisé en collant à l'arrière de celle-ci un milieu amortisseur. Ce dispositif améliore considérablement la résolution axiale. L'épaisseur de l'élément piézoélectrique change lorsqu'il est soumis à une tension ; une onde élastique peut ainsi être alors transmise au milieu qui se trouve au contact du transducteur. La fréquence de fonctionnement de la partie piézoélectrique est inversement proportionnelle à son épaisseur.

2.1.2.2 LES COMPOSITES PIEZOELECTRIQUES.

La volonté d'obtenir des transducteurs ayant des propriétés physiques et électromécaniques optimales a conduit au développement de structures composites céramique/polymère.

Ces composites combinent la sensibilité piézoélectrique et la constante diélectrique des céramiques piézoélectriques à la faible densité et à la flexibilité des polymères. Le tableau 2-2 résume les atouts des structures composites vis à vis des constituants pris individuellement.

Paramètres	Céramique	Polymère	Composite céramique/polymère
Impédance acoustique	Elevée (-)	Basse (+)	Basse (+)
Facteur de couplage	Elevé (+)	Bas (-)	Elevé (+)
Modes parasites	Nombreux (-)	Peu nombreux (+)	Peu nombreux (+)
Constante diélectrique	Elevée (+)	Basse (-)	Intermédiaire (+)
Flexibilité	Rigide (-)	Flexible (+)	Flexible (+)
Coût	Bon marché (+)	Cher (-)	Intermédiaire (+)

tableau 2-2. Caractéristiques des composites céramique /polymère¹.
(-) inconvénient. (+) avantage.

La connectivité des différentes phases du composite est un paramètre essentiel pour les performances électromécaniques du composite^{2,3}. Pour un composite biphasé du type céramique/polymère, 16 réseaux de connexion sont répertoriés : 0-0 ; 0-1 ; 0-2 ; 0-3 ; 1-0 ; 1-1 ; 1-2 ; 1-3 ; 2-0 ; 2-1 ; 2-2 ; 2-3 ; 3-0 ; 3-1 ; 3-2 et 3-3. Par convention, le premier chiffre indique le nombre de directions de connexion pour la phase céramique et le deuxième chiffre indique le nombre de directions de connexion de la phase polymère⁴. Les transducteurs, utilisés dans le domaine des sondes échographiques à hautes performances pour imagerie médicale, sont des composites polymère/céramique piézoélectrique de connectivité 1-3 (figure 2-5). En effet, ceux-ci présentent la plus forte sensibilité en mode pulse-écho et une impédance acoustique proche de celle du corps humain, assurant ainsi un bon transfert d'énergie entre le transducteur piézoélectrique et le milieu d'examen. Les composites 1-3 correspondent en fait à un assemblage matriciel de monotransducteurs indépendants, privilégiant le mode de vibration longitudinal. En effet, la configuration matricielle du composite 1-3 permet un découplage transverse grâce à l'utilisation d'un polymère adapté.

La résolution spatiale de la sonde augmente avec la fréquence d'oscillation du composite. Ainsi, pour des fréquences passant de 1,5 à 30 MHz, la résolution varie de 1 mm à 50 μm . Pour obtenir de hautes résolutions, il faut veiller à éviter les perturbations du mode principal de vibration (en épaisseur) par des modes de vibrations parasites. En effet, pour une périodicité donnée de la structure (d), il est possible d'exciter un mode de vibration latéral qui génère des ondes parasites (ondes de Lamb) qui vont perturber le bon fonctionnement du composite. Si la fréquence de résonance des ondes de Lamb est trop proche de la fréquence de résonance du mode longitudinal, la réponse du composite en est affectée. A ce stade, la distribution spatiale des barreaux de céramique, notamment la distance entre eux (d), joue un rôle clef sur les performances globales de la sonde. La fréquence de résonance des ondes de Lamb augmente lorsque d diminue. Lorsque la fréquence de résonance des ondes de Lamb devient au moins deux fois supérieure à la fréquence de résonance du mode longitudinal, ce mode de vibration devient uniforme. Aussi, l'augmentation de la résolution d'une sonde échographique conduit à la réalisation de structures composites les plus fines possibles.

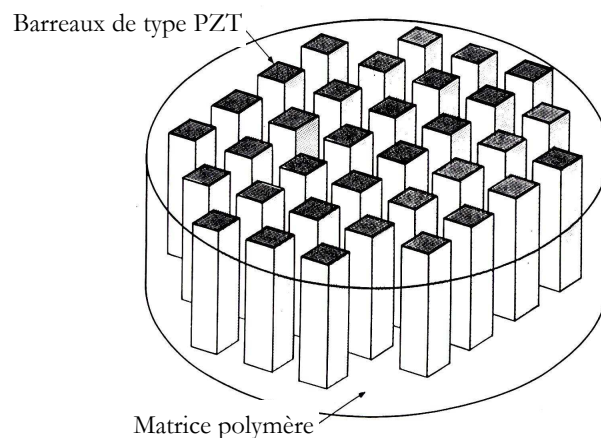


figure 2-5. Structure composite 1-3.

Actuellement, le squelette céramique d'un composite de type 1-3 est formé de barreaux céramiques de type PZT, alignés selon une direction, d'un diamètre de l'ordre de 100 μm , espacés périodiquement de quelques dizaines de μm , leur hauteur variant de 200 à 500 μm . Chaque barreau de céramique piézoactif est un transducteur.

Les structures composites, constituant la partie active d'une sonde échographique, sont réalisées en deux étapes :

- ❖ élaboration du squelette céramique,

- ❖ imprégnation du squelette par un polymère, afin d'assurer un découplage dans le mode transverse.

Il existe de nombreuses techniques permettant de réaliser le squelette céramique¹⁻⁴, dont les principales sont représentées figure 2-6. Chacune d'entre elles est caractérisée par des performances en termes de configuration (forme des picots, dimensions, espacement ...) ainsi que par des aspects économiques. Des techniques de type prototypage se sont développées depuis une dizaine d'années pour apporter plus de souplesse et diminuer le coût, en s'affranchissant de l'outillage. Ces dernières seront examinées en détail dans le paragraphe 2.3.. Cette analyse nous permettra de choisir la technique nous semblant la mieux adaptée dans notre cas.

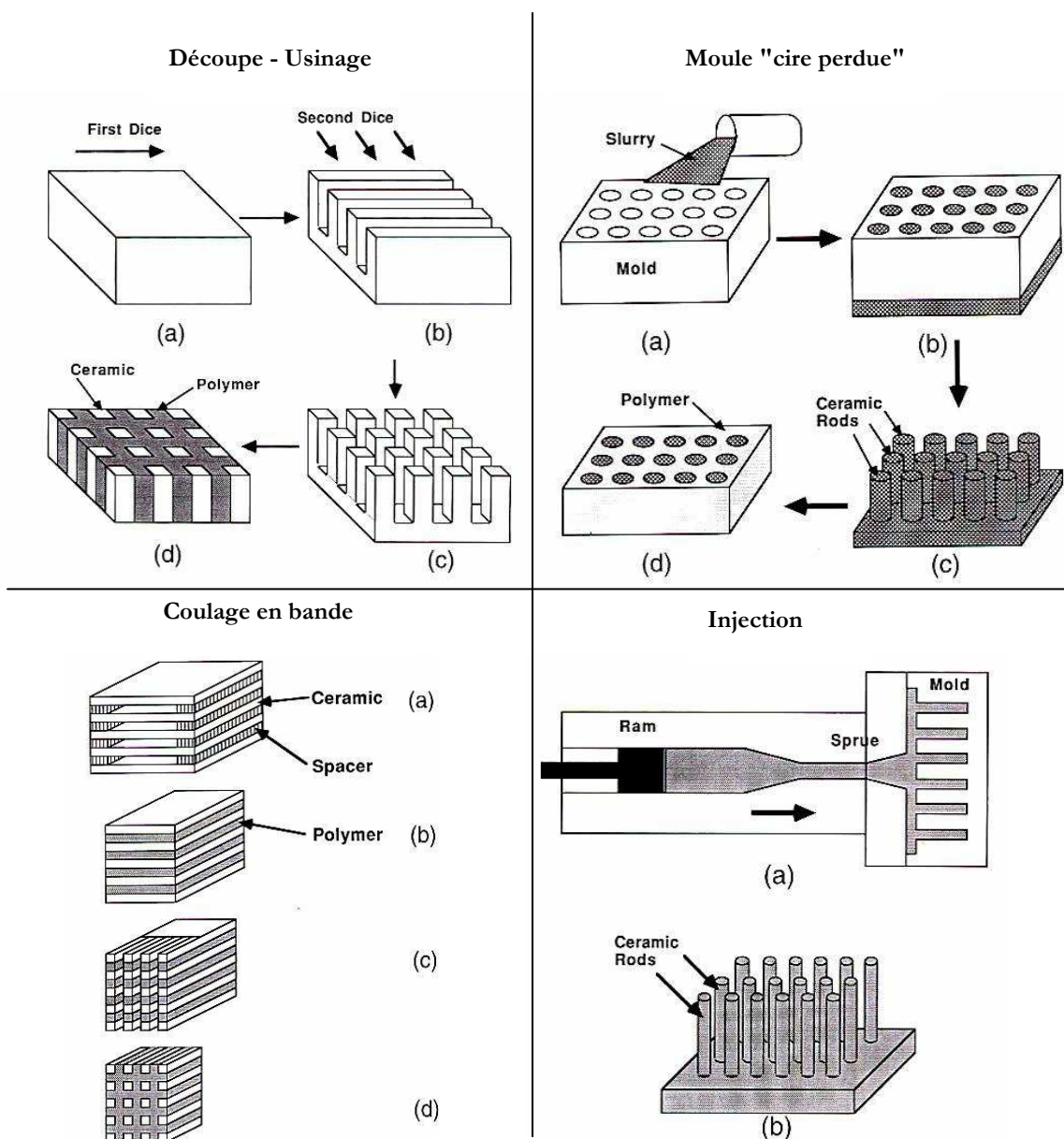


figure 2-6. Illustration de quelques techniques de fabrication d'un squelette céramique d'un composite 1-3

2.2 LES MATERIAUX DU TYPE $0.9\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$.

2.2.1 LE CARACTERE ADAPTATIF DES CERAMIQUES $0.9\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$.

La céramique de formulation $0.9\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ est de la famille des pérovskites. Les pérovskites ont pour formule générale ABO_3 et sont telles que les sites A et B peuvent être occupés par un ou plusieurs types d'ions métalliques. Cette structure cubique primitive a pour groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les cations A^{n+} , de fort rayon atomique occupent les sites de coordinence 12 à chaque sommet du cube et les cations B^{m+} , plus petits, sont localisés au centre du cube en site de coordinence 6, les ions O^{2-} occupant le milieu des faces de la maille (figure 2-7-b). La structure peut également être assimilée à un réseau d'octaèdres d'ions oxygène, reliés entre eux par les sommets, les cations B^{m+} se trouvant au centre des octaèdres et les cations A^{n+} se trouvant dans les cavités dodécaédriques formées entre les octaèdres d'oxygène (figure 2-7-a).

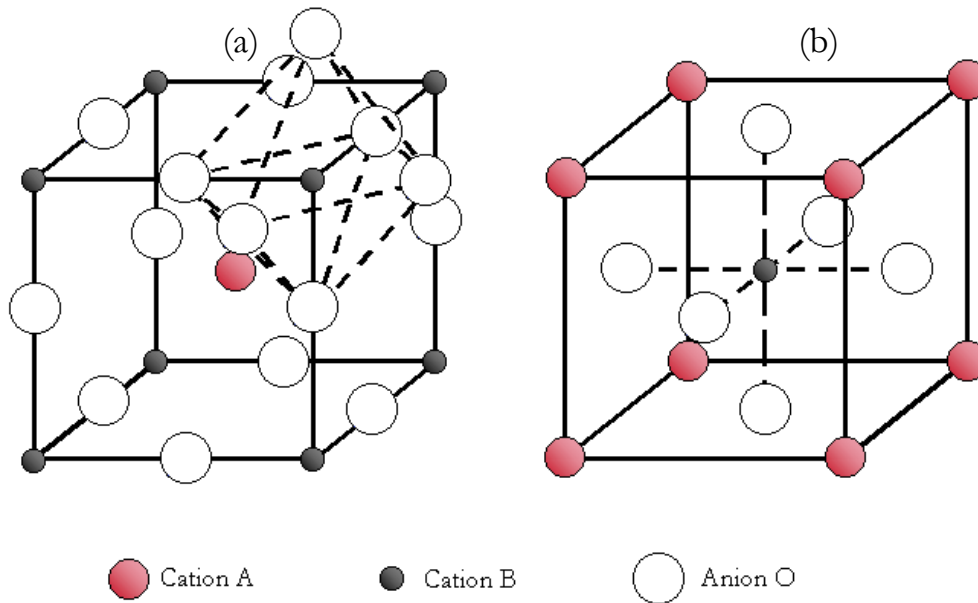


figure 2-7. Structure pérovskite

Dans la famille des pérovskites simples (i.e. les sites A et B sont occupés par un seul type d'atomes), on rencontre un grand nombre de pérovskites présentant une transition ferroélectrique classique (BaTiO_3 ; PbTiO_3), des anti-ferroélectriques comme PbZrO_3 et des non ferroélectriques comme CaZrO_3 ⁵. Dans le cas des pérovskites complexes, plusieurs cations de natures différentes peuvent se trouver dans les sites A et/ou B. La majorité de

ces composés sont du type $A(B'_x B''_{1-x})O_3$ mais il existe également des structures de type $(A'_x A''_{1-x})BO_3$ et $(A'_x A''_{1-x})(B'_y B''_{1-y})O_3$.

Les ions B' et B'' peuvent être répartis sur les sites du sous-réseau cationique B soit de manière aléatoire, soit de manière ordonnée avec une alternance régulière des cations B' et B''.

La formulation $0,9PbMg_{0,33}Nb_{0,66}O_3-0,1PbTiO_3$, notée par la suite 0,9PMN-0,1PT, est un cas particulier de solution solide de $PbTiO_3$ (PT) dans $PbMg_{0,33}Nb_{0,66}O_3$ (PMN). Le composé ferroélectrique $PbTiO_3$ est une pérovskite simple qui présente une transition de phase du premier ordre à $490^\circ C$. A cette température, la structure passe du cubique $m\bar{3}m$ au quadratique $4mm$, d'où une forte distorsion de la structure, et le déplacement du plomb et du titane par rapport à leurs positions idéales dans la phase haute température⁶. Le titanate de plomb est un matériau fortement anisotrope à température ambiante ayant une polarisation spontanée de $75\mu C/cm^{25,7}$. Lors de l'ajout de $PbTiO_3$ dans $PbMg_{0,33}Nb_{0,66}O_3$, les ions titane Ti^{4+} vont venir se distribuer sur les sites octaédriques au même titre que le magnésium et le niobium. Ceci modifie la température du maximum de permittivité, mais aussi la nanostructure, et donc le comportement diélectrique du matériau. Lors de l'ajout progressif de PT dans PMN, on passe progressivement d'un matériau de type relaxeur (PMN) à un matériau présentant un comportement ferroélectrique classique.

Dans notre cas, la solution solide 0,9PMN-0,1PT présente un pourcentage de PT inférieur à 14%. La structure du matériau reste cubique à longue distance quelle que soit la température. Il s'agit d'un matériau communément appelé relaxeur à matrice cubique. En effet, il présente une transition diffuse, soit une forte valeur de la permittivité diélectrique sur un large domaine de température⁸. Ce comportement est directement lié à l'évolution de sa nanostructure en température. En effet, des études antérieures ont permis de mettre en évidence de fortes fluctuations de la composition chimique du matériau à l'échelle nanométrique autour de sa composition nominale⁹. Les transitions successives en température des différentes compositions se traduisent corrélativement par un phénomène de nucléation croissance de nanodomains polaires au sein d'une matrice paraélectrique à partir de $200^\circ C$, soit bien au dessus du maximum de permittivité du matériau ($40^\circ C$)^{9,10,11}. Néanmoins, le matériau reste majoritairement paraélectrique même à basse température, en l'absence de champ électrique. Par contre, ce mécanisme de nucléation-croissance de domaines polaires au sein d'une matrice paraélectrique est "catalysé" par l'application d'un

champ électrique de forte amplitude, de telle sorte que l'on peut observer une transition ferroélectrique macroscopique à basse température^{9,12,13,14}.

Ces différents mécanismes sont déterminants vis à vis de la réponse des matériaux en terme de déformation sous champ. Celle-ci a été évaluée dans le cas de céramiques massives sous différentes sollicitations (électriques, mécaniques et thermiques)¹⁵. Ainsi, la dépendance de la déformation sous champ vis à vis du type de sollicitation peut être corrélée au mécanisme de nucléation croissance de zones polaires, induit par l'application d'un champ électrique, \vec{E} . En effet, la saturation prononcée des déformations à basse température, associée à un net développement de l'hystérèse, est en accord avec la transition macroscopique du matériau mise en évidence à basse température dans des travaux antérieurs⁹. Par ailleurs, l'amplitude des déformations sous champ décroît par application d'une contrainte de compression, ceci mettant en évidence que le développement du volume polaire sous champ est inhibé par application d'une contrainte de compression parallèlement au champ électrique. Ainsi, l'effet de la contrainte dans ce cas serait analogue au phénomène de basculement des domaines ferroélectriques dans des céramiques polarisées de type PZT, lorsqu'une contrainte de compression est appliquée parallèlement à la polarisation rémanente^{16,17}. Quant à l'évolution des déformations avec la fréquence, soit une diminution du phénomène de saturation et une augmentation de l'hystérèse, elle traduit une relaxation du déplacement de l'interface entre les zones polaires et la matrice paraélectrique au delà de 50Hz.

Une modélisation de type tangente hyperbolique, rendant compte des différentes évolutions de la déformation, $x_T(E)$, en fonction du type de sollicitation, a été proposée¹⁵, à savoir :

$$\text{équation II} \quad x_T(E) = A_T(X, F) \cdot \tanh^2 [k_T(F) \cdot \{dE \cdot \sin(2\pi \cdot F \cdot t + \phi_T(F))\}]$$

pour des températures, T , contraintes, X , amplitude, dE , et fréquence, F , du champ électrique variant respectivement de 8°C à 45°C, 0 à -30MPa, 0 à 2kV/mm, et 20mHz à 1kHz. A titre d'exemple, les coefficients k et A sont définis à 20°C par les relations suivantes :

$$\text{équation III} \quad k_{20^\circ\text{C}}(F) = \frac{1.3909}{1 + (0.5708 \cdot 10^{-3})^2 \cdot F^2}$$

$$\text{équation IV} \quad A_{20^\circ\text{C}}(X, F) = \alpha_{20^\circ\text{C}}(F) \cdot X + \beta_{20^\circ\text{C}}(F)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \alpha_{20^{\circ}\text{C}}(F) = \frac{1.2128 \cdot 10^{-5}}{1 + (0.3244 \cdot 10^{-3})^2 \cdot F^2} \\ \beta_{20^{\circ}\text{C}}(F) = \frac{7.9642 \cdot 10^{-4}}{1 + (0.2369 \cdot 10^{-3})^2 \cdot F^2} \end{cases}$$

Le tableau 2-3 illustre la variation des paramètres A , k et ϕ avec la température et la fréquence, en l'absence de contrainte.

X = 0 MPa		$A_T(F)$	$k_T(F)$ (mm/kV)	$\phi_T(F)$ (rad)
20mHz	8°C	$1,051 \cdot 10^{-3}$	1,11	-0,0468
	21°C	$0,968 \cdot 10^{-3}$	1,03	-0,0158
	45°C	$0,895 \cdot 10^{-3}$	0,74	-0,0097
250Hz	21°C	$0,893 \cdot 10^{-3}$	0,94	-0,1460

tableau 2-3. Paramètres A , k et ϕ de l'équation II.

Il en résulte une forte dépendance de la souplesse et du coefficient piézoélectrique apparents de ces matériaux vis à vis des sollicitations appliquées. La figure 2-8 illustre la variation à 20°C du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction d'un champ électrique quasi-statique (20mHz) et de la contrainte de compression appliquée, soit :

$$\text{équation V} \quad d_{33} \Big|_{x_0, T_0} = \frac{\partial x(E, X, T)}{\partial E} \Big|_{x_0, T_0}$$

Aussi, différentes applications exploitant le comportement adaptatif de ces matériaux peuvent être envisagées, dont leur intégration dans des sondes échographiques.

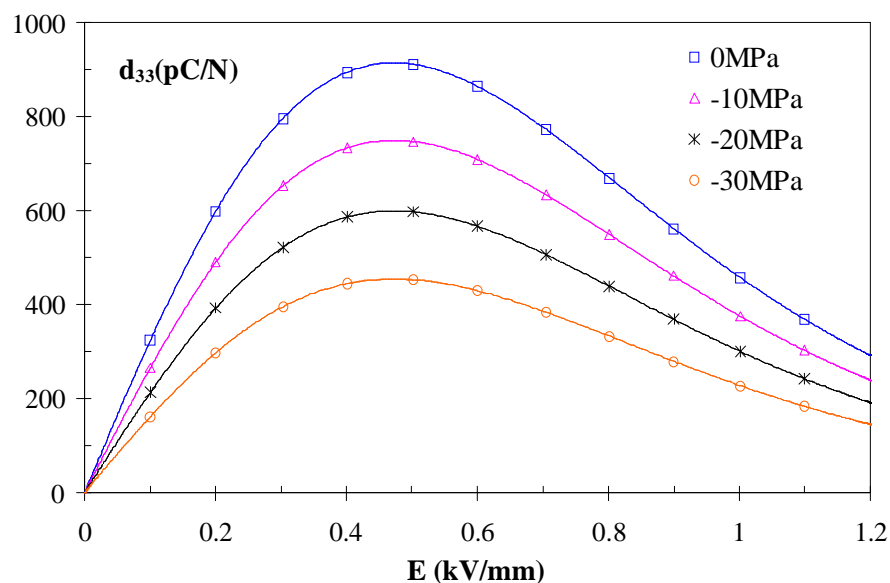


figure 2-8. Variation du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction du champ électrique (20mHz) et de la contrainte de compression.

2.2.2 INTERET DE LA FORMULATION 0.9PMN-0.1PT POUR LA REALISATION DE SONDES ECHOGRAPHIQUES.

Contrairement aux céramiques piézoélectriques de type PZT, les matériaux relaxeurs du type 0.9PMN-0.1PT ne deviennent piézo-actifs que lorsqu'ils sont soumis à un champ de polarisation.

Aussi, cette caractéristique peut être exploitée pour réaliser des composites présentant une connectivité de type 1-3, correspondant à la configuration caractérisée par la sensibilité maximale en mode pulse écho et donc destinés à l'imagerie médicale. Dans le cas des composites 1-3 utilisant des matériaux céramiques adaptatifs, l'amplitude de l'écho est donc modulable suivant la tension de polarisation du composite. Aussi, en pratique, seules les zones polarisées de la sonde seront actives (en émission et en réception).

Cette spécificité peut être mise à profit dans le cas des sondes échographiques¹⁸. Par exemple, une sonde linéaire avec une ouverture variable dans la direction de balayage peut être obtenue en appliquant le champ de polarisation à un nombre variable d'éléments car seules les zones polarisées vont générer et recevoir les ondes ultrasonores. Ainsi, par cette voie, des diagnostics précis peuvent être obtenus pour des zones allant des tissus superficiels aux zones les plus profondes du corps.

On peut aussi tirer partie du caractère adaptatif du matériau 0,9PMN-0,1PT dans le cas des sondes dédiées à l'imagerie 3D. En effet, la configuration de ces sondes peut être notablement simplifiée par rapport aux sondes employant des PZT. Celles-ci permettent d'obtenir en temps réel des images tridimensionnelles du volume analysé, sans avoir à déplacer la sonde. Récemment développées en utilisant des matériaux piézoélectriques classiques, elles sont formées d'un arrangement matriciel d'éléments de section carrée, constitués de matériau composite 1-3. Grâce à une alimentation individuelle de chacun des éléments de la sonde, en leur appliquant un retard électronique, il devient possible de défléchir le faisceau dans les trois dimensions du volume d'examen et le focaliser à toutes les profondeurs. Néanmoins, un des freins au développement de ce type de sonde réside dans la complexité de la connectique associée (jusqu'à plusieurs milliers de câbles coaxiaux permettant d'appliquer les retards individuellement à chaque élément). L'utilisation de matériaux adaptatifs permet de simplifier considérablement la connectique grâce à un réseau d'électrodes croisées. Un réseau d'électrodes linéaires est réalisé sur chacune des faces du matériau composite constituant la sonde, le réseau d'électrodes de la face

supérieure étant perpendiculaire au réseau d'électrodes de la face inférieure. Un fonctionnement équivalent à un réseau matriciel est obtenu en appliquant un signal alternatif sur une des électrodes supérieures et une tension continue sur une des électrodes de la face inférieure : seule l'intersection entre ces deux réseaux (soit un élément de section carré) sera piézo-active. Ceci permet de réduire le nombre de coaxiaux à $2N$ si N est le nombre d'électrodes linéaires au lieu de N^2 dans le cas de réseaux matriciels.

Par ailleurs, du fait de la simplification de la configuration des sondes envisagées, d'une part, et des fortes permittivités diélectriques relatives des matériaux 0.9PMN-0.1PT comparativement aux matériaux piézoélectriques PZT, d'autre part, les impédances électriques des sondes sont notablement réduites, d'où un gain de performances (puissance émise, augmentation de la largeur de bande passante,...).

2.3 LES PROCEDES DE PROTOTYPAGE RAPIDE.

2.3.1 REVUE SUR LES PROCEDES DE PROTOTYPAGE RAPIDE.

2.3.1.1 GENERALITES SUR LE PROTOTYPAGE RAPIDE.

Les prototypes ont un rôle important dans la démarche industrielle menant de l'idée au produit final : ils permettent de visualiser à chaque étape les erreurs éventuelles et d'y remédier. Les corrections et les changements, qui sont inévitables dans toute phase de conception, nécessitent de fabriquer un nouveau prototype. Il y a trois catégories de prototypes :

1. Les prototypes géométriques : Ils sont destinés à la validation esthétique, au support marketing et technique,
2. Les prototypes fonctionnels : Ils présentent des propriétés (mécaniques, thermiques, ...) qui en autorisent l'utilisation en conditions proches du réel et qui permettent une première validation de la conception,
3. Les prototypes technologiques : Ils sont dits "bonne matière", identiques au produit final car réalisés dans la même matière et suivant un procédé de mise en œuvre similaire. Ils permettent la qualification fonctionnelle finale de la pièce.

La fabrication classique d'un prototype est longue, ce qui augmente d'autant le temps de conception et de réactivité, et donc le coût de la conception. Les technologies de prototypage rapide ont pour but d'obtenir des prototypes conformes rapidement.

Les procédés de fabrication par couches sont à différencier des procédés de réalisation rapide de formes. Ces derniers correspondent principalement à des techniques soustractives, i.e. ablation de matière (l'usinage rapide 5 axes par exemple) faisant appel à la fabrication assistée par ordinateur (FAO). Ils s'opposent en cela aux procédés dits additifs (ajout de matière couche par couche). Les procédés de fabrication par couches sont les seuls à permettre la réalisation de formes complexes (pièces présentant des cavités concaves, des dépouilles...) et constituent réellement ce qu'il convient d'appeler le prototypage rapide. La pièce est directement construite en 3D aux dimensions finales, quelle que soit la complexité de sa forme avec une performance accrue et un coût réduit. Le prototypage rapide se distingue donc des procédés classiques par l'absence de dispositifs de moulage, de pressage ou d'outillage en général.

Le monde industriel a vu l'intérêt de ce type de technologie dans les procédés de conception. Aussi, on observe une croissance quasi exponentielle des ventes de machines de prototypage rapide dans le monde¹⁹ (figure 2-9).

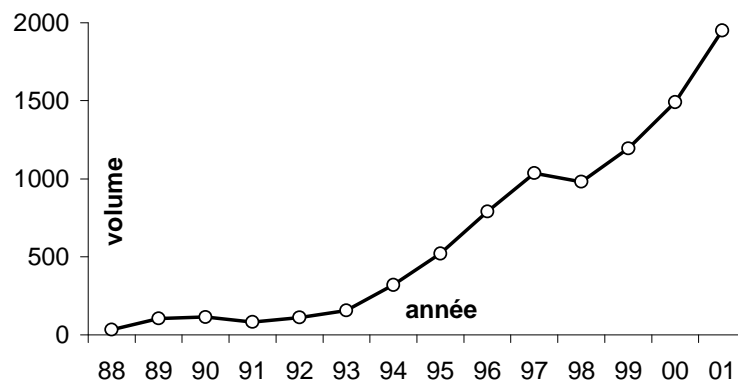


figure 2-9. Evolution du nombre de machines de prototypage rapide vendues chaque année dans le monde.

Le point de départ du prototypage rapide est généralement un micro-ordinateur intégrant un logiciel de CAO. Celui-ci va générer une image 3D de la pièce à réaliser : le modèle 3D est la représentation virtuelle de la pièce finale. Cette image est en fait un plan numérique de la pièce au format standard de CAO qui va être une première fois converti au format STL, format spécifique du prototypage rapide, composé de vecteurs, de coordonnées et de surfaces fermées. Lors de cette conversion, une vérification du fichier est réalisée et les éventuelles réparations nécessaires sont effectuées, à savoir les défauts de

triangulation, les recouvrements, les normales inversées, les bords libres. Ce plan 3D de l'objet « virtuel » est ensuite découpé numériquement en couches plus ou moins fines, c'est ce que l'on appelle le tranchage. Lors de cette étape commune à l'ensemble des techniques de prototypage rapide, le fichier va être traduit du format STL au format spécifique de la machine. Ce fichier final contient toutes les strates de la pièce et pour chacune d'elles les conditions de fabrication. La machine de prototypage rapide va ensuite, conformément au plan qui lui a été transmis, reconstruire la pièce de la couche inférieure à la couche supérieure selon la technique qui lui est propre (extrusion, stéréolithographie laser, ...). Cette méthode est extrêmement flexible puisqu'une modification du prototype ne nécessite qu'une adaptation du fichier de fabrication en conséquence.

L'usage de logiciels de conception assistée par ordinateur (CAO) performants et de technologies de prototypage rapide permettent maintenant de réaliser des prototypes de catégories 1 et 2. Si ces méthodes étaient initialement réservées aux prototypes en polymère, en cire organique ou même en papier, elles permettent maintenant d'obtenir des prototypes de catégorie 3 (i.e. "bonne matière"). Le prototypage rapide commence à être utilisé pour la fabrication rapide de pièces en petite quantité.

De nombreux travaux portent sur le développement de techniques utilisées pour la fabrication directe d'objets céramiques ou métalliques. C'est pourquoi cette technique nous apparaît fortement attractive pour la fabrication de céramiques techniques dont la miniaturisation et la complexité sont toujours croissantes, et nous poussent à concevoir de nouveaux procédés de mise en forme.

2.3.1.2 ETAT DE L'ART SUR LES TECHNIQUES DE PROTOTYPAGE RAPIDE.

2.3.1.2.1 Empilement et collage de couches

Le procédé de fabrication d'objet par laminage a été mis au point par la société américaine Helisys. Cette méthode (*Laminated Object Manufacture : LOM*) est de par son principe la plus simple. Les strates de la pièce sont découpées dans du papier par un laser (type CO₂). Un cylindre chauffant sert à lisser et à coller les couches de papier enduites d'adhésif. Le faisceau laser découpe la couche de papier selon les contours du plan de la strate. Les parties destinées à être éliminées par la suite sont hachées par le laser (figure 2-10). L'excès de papier est embobiné sur un rouleau collecteur.

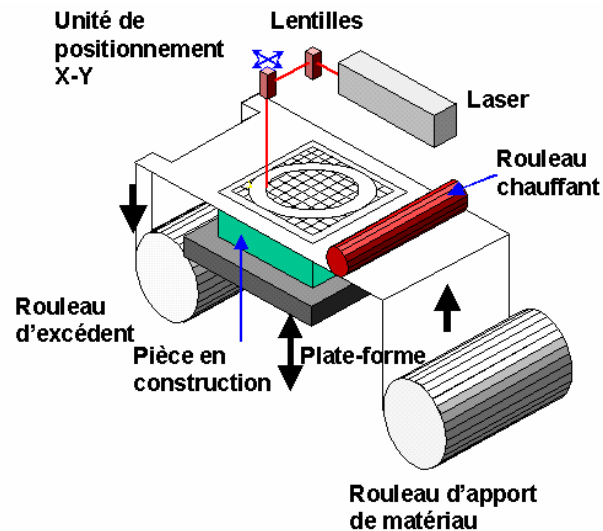


figure 2-10. Procédé de fabrication LOM

Ce procédé est principalement dédié à la fabrication de pièces massives. En effet, la réalisation de cavités est rendue difficile par l'élimination peu aisée, voire quasi impossible, dans certains cas, des parties internes. De plus, le degré de précision, inférieur aux autres procédés de prototypage rapide, ne permet pas l'obtention de détails très fins. La société nipponne Kira a amélioré cette technique en substituant au découpage laser une lame métallique pilotée par informatique pour la réalisation de chaque strate. Ainsi, ce procédé, appelé « *paper lamination technology* », gagne en précision car la découpe est plus nette. Enfin, le procédé se limite à un seul matériau de fabrication, et ne permet que la réalisation de prototypes géométriques pour la validation de choix marketing ou de choix de design. Néanmoins, le faible coût des matières premières confère à cette technique un indéniable avantage. Ce procédé qui consiste à empiler des couches de papier découpé au laser pour la réalisation de la pièce finale a été transposé à d'autres matériaux que le papier, à savoir métallique ou céramique. Griffin²⁰ a utilisé des matériaux composites pré-imprégnés d'alumine ou de carbure de silicium. Le remplacement du rouleau de papier par un rouleau d'une bande céramique réalisée par coulage en bande est envisageable pour la transposition de cette méthode aux matériaux céramiques (procédé CerLam et Cam-Lem).

Issu de cette technologie, le procédé de Stratoconception a été mis au point au Centre d'Ingénierie de Recherche et de Transfert de ESSTIN (CIRTES) de Saint-Dié (Vosges). Dans ce procédé, chaque strate est réalisée par microfraisage dans une plaque de matériau (métal, plastique). La conception des strates inclut la réalisation d'inserts bien spécifiques en vue d'un assemblage final précis et univoque pour reconstituer l'objet final²¹ (figure 2-11).

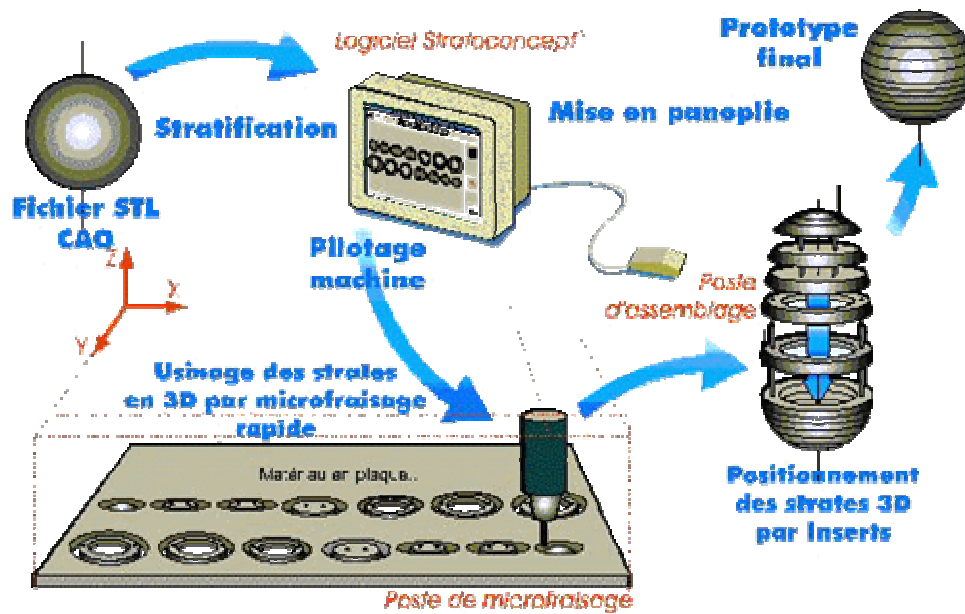


figure 2-11. Principe de stratoconception

2.3.1.2.2 Transformation d'une couche.

2.3.1.2.2.1 Frittage sélectif laser.

Le frittage sélectif laser (SLS : *Selective laser Sintering*) a été développé à l'origine par l'université du Texas puis commercialisé par EOS (Allemagne) et DTM Corp. (Etats-Unis). Dans ce procédé (figure 2-12), une poudre de matériau plastique thermofusible est étalée sur la surface de travail mobile en z à l'aide d'un rouleau d'égalisation. L'alimentation en poudre se fait par l'intermédiaire d'un bac délivrant à chaque cycle la quantité nécessaire au recouvrement de la surface de travail. Le trop plein est recueilli dans une cartouche attenante. Un faisceau laser balaie la zone de la surface de travail selon le plan qui lui a été fourni. La fusion localisée des particules de matériau thermofusible assure la cohésion de la zone balayée et donc de l'objet. La poudre n'ayant pas été agglomérée sert de support pour les couches suivantes. Afin que le laser n'ait à fournir qu'une faible quantité d'énergie pour fondre la poudre, la chambre de travail est maintenue à une température sensiblement inférieure à la température de fusion du matériau thermofusible. L'excès de poudre est retiré à la fin de la fabrication. Les objets fabriqués par cette technique étant poreux, l'imprégnation de la pièce par un matériau complémentaire à point de fusion plus faible est quelquefois nécessaire afin d'améliorer les propriétés mécaniques. La résolution du procédé (de l'ordre de 50 à 100 μm) dépend fortement de la granulométrie de la poudre utilisée.

Des développements pour d'autres matériaux ont été réalisés, ils sont de deux types :

- ❖ Procédé direct : consolidation par frittage ou fusion du matériau (poudre métallique ou céramique).
- ❖ Procédé indirect : pour les matériaux non fusibles par laser, on ajoute à la poudre un liant, fusible sous l'action du laser, qui permet le collage des particules de matériau entre elles.

En effet, les hautes températures nécessaires pour le frittage des poudres métalliques, et a fortiori des poudres céramiques, sont sans commune mesure avec les températures de fusion de poudres de matériaux plastiques thermofusibles. Pour contourner cet obstacle, on utilise des liants, du type plastiques thermofusibles tel que le polyamide, le PVC ou le polystyrène. Ces polymères vont fondre sous l'action du laser et lier entre elles les particules de métal ou de céramique. Une étape de déliantage puis de frittage dans un four conventionnel permet de finaliser le procédé. Dans un premier temps, ce procédé a été appliqué à des poudres métalliques du type bronze/nickel et WC/Co²². Dans le domaine des céramiques, plusieurs sociétés (Phoenix ; DTM) travaillent sur un nouveau procédé de frittage sélectif à haute température pour s'affranchir du liant thermoplastique.

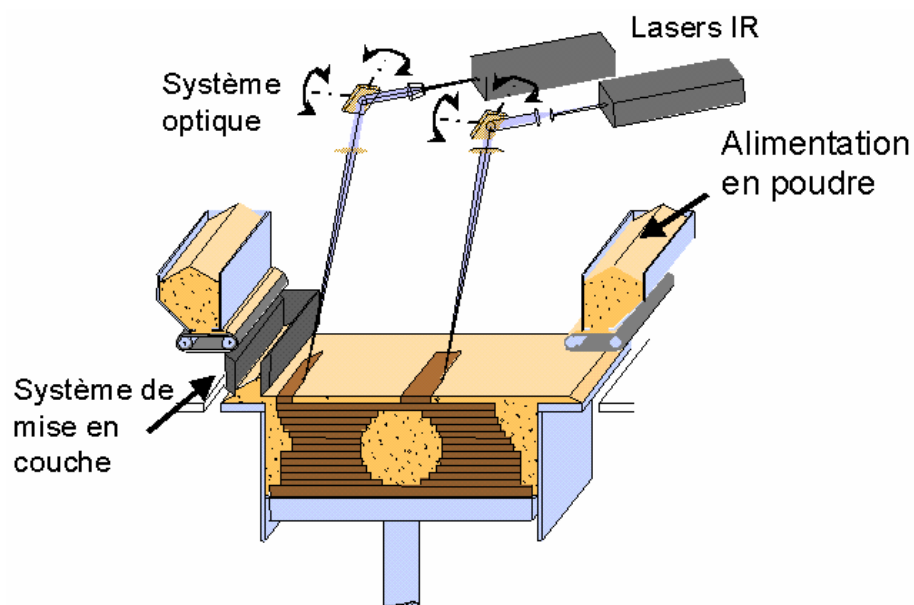


figure 2-12. Principe du frittage laser

Ce procédé est limité en termes de matériaux, tous ne pouvant être mis en forme par SLS car il s'agit d'une interaction onde-matière : si la poudre n'absorbe pas suffisamment le rayonnement, elle ne peut pas atteindre la température de frittage. Par

ailleurs, l'étalement d'une poudre n'est pas aisé, la poudre utilisée doit être d'une granulométrie contrôlée. Enfin, le procédé ne peut pas, de par sa conception, permettre la réalisation de strates multimatériaux.

2.3.1.2.2.2 Stéréolithographie.

La stéréolithographie a connu ses premiers développements dans les années 1980^{23,24}. C'est le premier procédé de prototypage rapide commercialisé (SLA-1, 3D systems, 1987, USA)¹⁹ et probablement le plus employé de par le monde.

Le principe consiste à réaliser chaque strate de la pièce par polymérisation d'une résine à l'aide d'un laser UV. La superposition des couches polymérisées se fait à l'aide d'une grille support mobile en z, et l'ancrage entre les couches est assuré par recouvrement des épaisseurs de polymérisation : lors de la polymérisation de la strate N, il y a polymérisation partielle de la strate N-1. Ce procédé permet de fabriquer des objets ayant des formes complexes avec une bonne précision.

La surface de travail est ici la surface du monomère liquide. Le faisceau laser UV décrit la zone de la strate à solidifier sur la surface du monomère liquide. Au contact du rayonnement, la résine polymérise localement grâce à l'introduction d'un photoinitiateur et passe de l'état liquide à l'état solide. Lorsque la strate est terminée, la plateforme mobile va descendre de Δz afin de recouvrir la strate nouvellement formée d'une nouvelle couche de monomère liquide. On répète les deux dernières étapes jusqu'à la réalisation complète de la pièce (figure 2-13).

Il existe plusieurs évolutions de ce procédé :

- ❖ La stéréolithographie par masque : la couche de monomère est insolée au moyen d'une lampe UV via un masque. Ce système permet de s'affranchir de l'utilisation d'un laser et de la gestion de son déplacement mais nécessite la fabrication d'un masque par forme de couche, ce qui devient vite fastidieux pour des pièces complexes.
- ❖ La stéréolithographie par masquage dynamique : ce système permet la fabrication d'objet de très petites dimensions, on parle alors de microstéréolithographie²⁵. Dans ce cas, la source lumineuse est un laser à argon ionisé. Le faisceau du laser va être « expansé » pour passer ensuite au travers du masque puis refocalisé avant d'atteindre la surface du monomère liquide. On parle de masquage dynamique

car on fait appel ici à un écran LCD transparent aux UV dont chaque pixel va pouvoir s'opacifier à la demande. On comprend tout de suite l'intérêt de ce genre de dispositif : un ordinateur concevra et gèrera les masques au fur et à mesure de la réalisation de chaque strate.

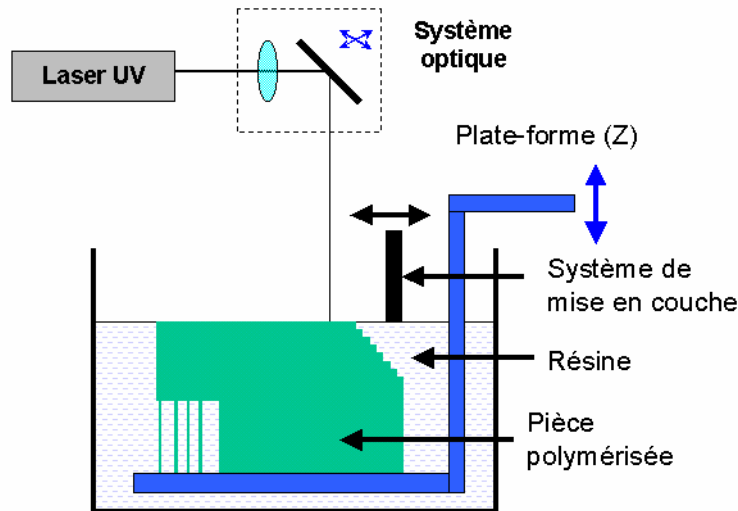


figure 2-13. Principe de la stéréolithographie laser.

Le procédé de stéréolithographie a connu lui aussi des développements^{26,27,28,29} permettant la fabrication de pièces en céramique, citons notamment le procédé Optoform. En effet, la mise en suspension de particules céramiques dans le mélange réactionnel permet d'obtenir des pièces chargées en céramique. Il est nécessaire de charger au maximum la suspension (de l'ordre de 60% volumique) pour des raisons de tenue de la pièce lors du déliantage puis du frittage.

Malgré l'apparente simplicité du principe, le fait de charger fortement en poudre céramique pose deux problèmes majeurs : l'ajout de charge dans un liquide fait augmenter la viscosité de façon non linéaire si bien qu'aux concentrations recherchées, l'étalement ne se fait plus naturellement mais nécessite un procédé spécifique de raclage. Par ailleurs, la présence d'une forte concentration de particules dans le mélange réactionnel engendre une très forte diffusion de la source lumineuse. Cela a deux conséquences : une diminution conséquente de la précision (à savoir augmentation de la largeur de trait) et une diminution importante de l'épaisseur polymérisée (accentuée si l'indice de réfraction de la poudre est éloigné de celui de la résine photopolymérisable).

C'est pourquoi, les développements dans le domaine des céramiques se limitent actuellement à quelques compositions : alumine, zircone, hydroxyapatite, silice. Ce procédé est lui aussi limité à un seul matériau par couche.

2.3.1.2.3 Dépôt

2.3.1.2.3.1 Dépôt par extrusion thermoplastique.

C'est un procédé de dépôt de filaments de matière thermoplastique en fusion (*Fused Deposition Modeling ou FDM*). La viscosité de ce thermoplastique en fusion est telle que l'extrusion est nécessaire à son écoulement. La pièce est construite à l'aide de deux buses d'extrusion chauffantes mobiles dans le plan, la troisième dimension est générée par le déplacement du plateau de construction selon l'axe z. La première buse extrude le matériau de construction sous forme de filaments qui, strate après strate, forme la pièce finale. La deuxième extrude un matériau de support qui sera éliminé à la fin du processus. Le flux de plastique fondu est étalé en continu. Le matériau se solidifie au contact de la couche précédente. La transposition aux céramiques et aux métaux nécessite la mise en suspension de la poudre dans un véhicule organique^{30,31}. Ce véhicule est constitué de polyamide, d'ABS (*Acrylonitrile-Butadiène-Styrène*), de polycarbonate ou de cires.

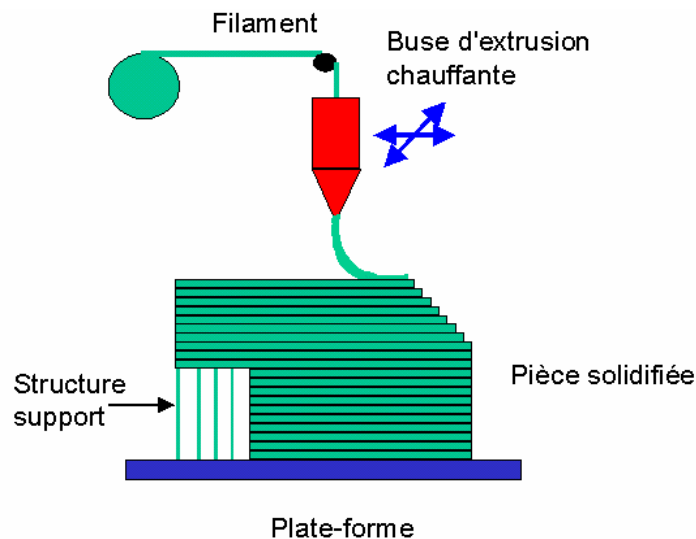


figure 2-14. Principe du dépôt de filament extrudé.

La forte viscosité due à l'ajout d'une charge est ici moins limitante que dans le cas des procédés de stéréolithographie, ou bien de la technique « jet d'encre ». Il est envisageable de réaliser des pièces multimatériaux en multipliant le nombre de buses ; cependant la définition de ce procédé (de l'ordre de 150 μm dans le meilleur des cas) reste en deçà de ce qui se fait par d'autres techniques et limite ce procédé à des pièces

relativement grossières. Il est de plus difficile d'obtenir des murs aux faces parallèles car les strates de la pièce finale sont fortement marquées. En effet, les strates de la pièce étant obtenues par la superposition de filaments de suspensions, la forme de ceux-ci reste présente même après frittage.

2.3.1.2.3.2 Projection de liant.

Cette technique commercialisée par Soligen et Z Corp. a été développée au MIT (Massachusetts Institute of Technology). L'objectif de ce procédé est d'assurer la cohésion entre les particules du matériau à l'aide d'un liant. Le cycle de fabrication commence par le dépôt d'une couche de poudre sur la zone de travail mobile en z à l'aide d'un rouleau (Z corp.), ou via une suspension par l'intermédiaire d'une buse (Soligen). Ensuite, une buse, mobile en x et y, va projeter le liant sur la couche de poudre selon la zone de la strate à agglomérer. Le liant, au contact de la poudre, va solidariser les particules entre elles. Une fois la strate terminée, le support de la zone de travail va descendre pour permettre l'étalement d'une nouvelle couche de poudre jusqu'à la réalisation complète de la pièce. La poudre excédentaire non agglomérée sert de support pour la suite de la fabrication. Les poudres utilisées sont couramment la cellulose et le plâtre.

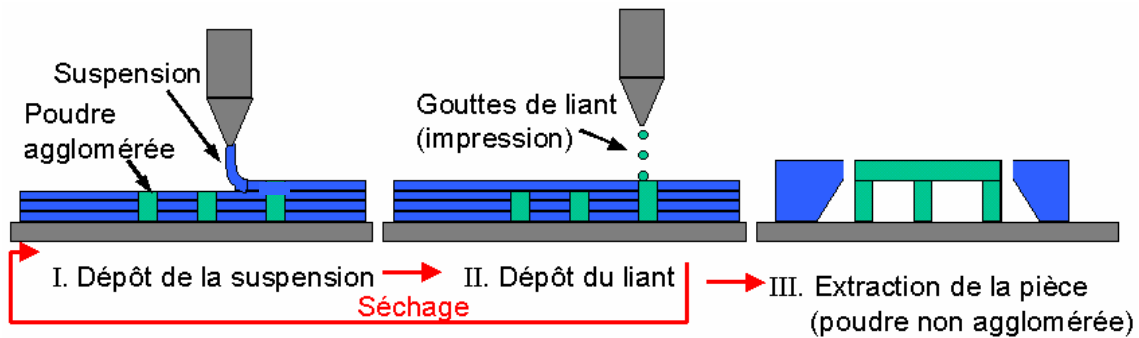


figure 2-15. Principe du dépôt de liants

Cette technique a été adaptée à la réalisation de pièces métalliques (inox) et céramiques³² telles que l'alumine, la silice ou le carbure de silicium. En outre, cette technique permet également la réalisation de structures composites à gradient de compositions et donc de propriétés. Néanmoins, la présence d'un phénomène de capillarité à la frontière des zones agglomérées nuit à la bonne résolution des pièces réalisées. La technique ne permet pas de réaliser des pièces multimatériaux de bonne définition dans la mesure où l'interface entre deux matériaux est diffuse.

2.3.1.2.3.3 Dépôt par jet d'encre (Suspension).

Parmi les méthodes de prototypage rapide, la méthode "jet d'encre" est moins présente dans l'industrie que la stéréolithographie laser ou le dépôt de filament FDM, mais elle connaît actuellement un fort développement. Ce procédé fait partie de la famille des procédés BPM (Ballistic Particles Manufacturing).

Le principe de fabrication consiste en la réalisation d'un objet en 3D, couche par couche, les couches étant réalisées par projection de gouttes de matériau. Celles-ci sont éjectées à l'aide d'une buse, mobile en x et y, selon le schéma d'une strate sur un plan de construction mobile en z. Les machines de prototypage rapide de ce type fonctionnent comme une imprimante jet d'encre de bureautique, hormis qu'elles génèrent une impression en 3 dimensions. On entend donc par "jet d'encre", le dépôt de micro-gouttelettes de quelques nanolitres de constituant, le regroupement des strates successives formant le prototype. Les matériaux de fabrication et de support sont actuellement des polymères thermofusibles non chargés (3D system et Sanders). Cette technique est tout spécialement destinée à la réalisation rapide de moules à cire perdue, notamment pour la réalisation de bijoux sur mesure. Ce fort potentiel a provoqué l'émergence de machines de prototypage rapide de ce type mais celles-ci sont limitées à un matériau de fabrication et, pour quelques-unes, à un matériau de support (éliminé après la fabrication).

Pour passer à la fabrication de pièces céramiques, il suffit, dans le principe, de charger la cire de construction par un système chargé en poudre céramique. Une fois la pièce réalisée, un déliantage puis un frittage permet l'obtention de la pièce finale. Les gains obtenus en termes de précision, grâce aux évolutions du matériel et de l'informatique, laissent entrevoir de nombreuses applications dans le domaine de la microélectronique et dans le domaine médical. Un autre intérêt de cette méthode est le dépôt simultané de plusieurs matériaux grâce à un dispositif multibuse, à l'image d'une imprimante couleur où chaque couleur correspond à un matériau différent.

Comme nous le verrons au chapitre 4, l'ajout d'une charge dans un fluide modifie grandement son comportement rhéologique, ce qui est capital pour ce genre de technique. Aussi, plutôt que de partir d'une machine commerciale de prototypage rapide jet d'encre, les premières études ont porté sur l'utilisation d'imprimantes jet d'encre "grand public"

détournées de leurs applications premières. Ces machines nécessitent une « encre » de très faible viscosité, et donc des suspensions très faiblement chargées en poudre céramique. Une fois l'encre déposée, le solvant s'évapore, laissant la poudre et le liant former la strate. Les suspensions utilisées ont une concentration volumique en poudre céramique très faible de l'ordre de quelques pourcents mais après évaporation du solvant, cette concentration peut atteindre 60%³³.

L'éjection de la goutte est généralement provoquée par une onde de compression qui se propage dans une buse. Cette onde est engendrée par la dilatation puis la contraction d'un actionneur de type piézoélectrique, ou de type thermique. Les buses utilisées sont de deux types :

- ❖ Buses permettant l'impression de gouttes en « jet continu » : les gouttes sont émises de façon continue et arrivent dans un réservoir de réception. Seules les gouttes devant servir à l'impression seront chargées électriquement et déviées par un champ électrique pour atteindre sa cible.
- ❖ Buses permettant l'impression de gouttes « à la demande » : les gouttes sont émises seulement lorsque c'est nécessaire à l'impression, au-dessus de leur cible.

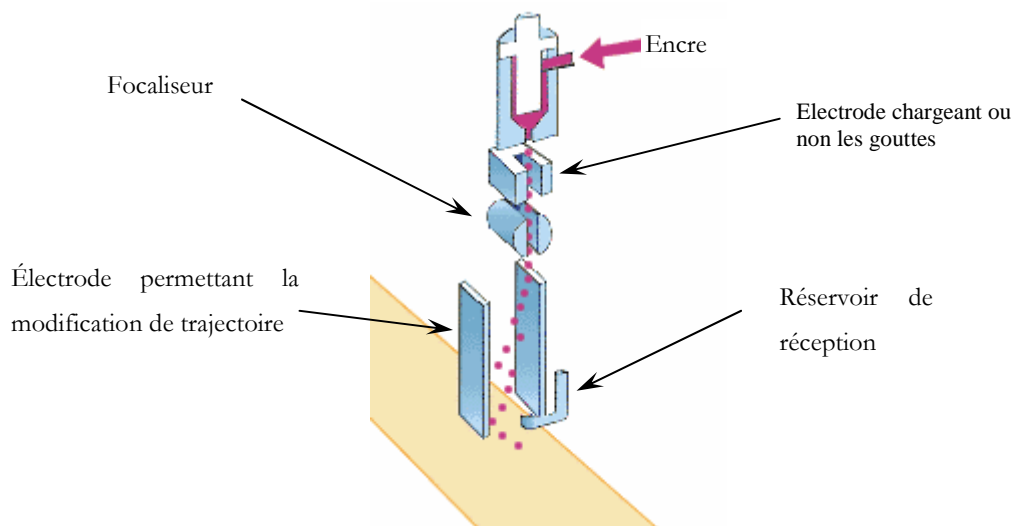


figure 2-16. Principe de fonctionnement de buse à jet continu

La précision de l'impression est directement liée à plusieurs paramètres :

- ❖ Le diamètre des gouttes émises, qui dépend de la taille de l'orifice de la buse, de la viscosité et de la tension de surface de l'encre,
- ❖ L'étalement des gouttes d'encre sur la surface de fabrication,

- ❖ La résolution de la machine, qui dépend de la précision de positionnement des buses.

Si les premières résolutions atteintes étaient faibles, 200x216 dpi (6912 points/cm²), les machines actuelles atteignent des résolutions de 1440x720 dpi (165888 points/cm²)^{34,35} et sont en constante progression.

Les études menées sur l'impression en trois dimensions de prototypes en céramique ont porté sur les poudres suivantes : alumine, zircone yttrée³⁵, PZT³⁴ et TiO₂³⁶. Il s'agit généralement du dépôt d'un seul matériau à la fois ; néanmoins une pièce en céramique massive constituée d'un gradient entre la zircone pure et l'alumine pure³⁵ a été réalisée. Une poudre de carbone a aussi été utilisée comme support, puis éliminée durant le traitement thermique.

Pour ce qui est des développements réalisés à partir d'une machine commerciale de prototypage rapide, une étude a été menée sur une machine de marque Sanders, de type Model Maker 6³⁷. Cette étude a mis en évidence l'influence de plusieurs paramètres relatifs à la sollicitation de la buse piézoélectrique sur la qualité d'impression.

L'impression jet d'encre en 3D (ink jet) présente :

- un fort potentiel en termes de précision, de l'ordre de 100 µm qui peut être améliorée par l'utilisation de buses plus fines et de contrôleurs de positionnement,
- une grande souplesse en termes de matériaux. En effet, le procédé peut être utilisé avec un grand nombre de matériaux dès lors qu'il est possible de disposer d'une granulométrie adaptée et de réaliser une suspension stable,
- l'atout de permettre la réalisation de couches multimatériaux.

2.3.2 CHOIX DU PROCEDE.

Cette revue (non exhaustive) des principales techniques de prototypage rapide met en évidence l'intérêt du développement de ces techniques pour la fabrication de prototypes dits "bonne matière". Cependant, il n'existe pas de technique idéale et chacune présente des qualités qui lui sont propres et des défauts qu'il ne faut pas négliger lors du choix initial de la technique (tableau 2-4).

Procédé	Matériau	Précision	Épaisseur de couche	Défauts	Qualité
LOM	Unique	100 µm	76 à 203 µm	Précision	Bon marché
Frittage sélectif laser	Unique	100 à 200 µm	100 à 200 µm	Interaction onde-matière	Peu de post-traitements
Stéréolithographie laser	Unique	150 µm	25 à 200 µm	Interaction onde-matière	Précision
Dépôt de filament en fusion	Multiple envisageable	127 µm	25 à 1270 µm	Précision	Mise en œuvre aisée
Projection de liant	Unique	80 µm	75 à 254 µm	Précision	Mise en œuvre aisée
Jet d'encre	Multiple envisageable	80 µm	13 à 500 µm	Réalisation des suspensions	Précision

tableau 2-4. Récapitulatif des procédés de prototypage rapide

Compte tenu des objectifs visés dans notre cas, à savoir développer un procédé permettant de générer des composants tridimensionnels miniaturisés, pouvant intégrer plusieurs matériaux, ce procédé doit répondre au cahier des charges suivant :

1. Haute définition,
2. Mise en œuvre de poudres du type PMN-PT et d'une manière générale d'une grande variété de matériaux céramiques et métalliques,
3. Réalisation de couches multimatériaux.

En ce qui concerne la définition, certains procédés sont pénalisés de par leur principe. Par ailleurs, les techniques de stéréolithographie laser ou de frittage laser seront limitées à certains matériaux. Enfin, la dernière condition restreint le choix aux techniques permettant le dépôt d'un matériau sur une zone précise de la couche. Par conséquent, les procédés déposant le matériau de construction par couche ne pourront répondre à cette condition. Il ne reste donc que les techniques utilisant des buses, la multiplication des buses pouvant permettre le dépôt de différents matériaux.

Parmi ces procédés, les différences se font sur la nature de la suspension utilisée, à savoir pâtes thermofusibles extrudées, suspensions à base de solvants volatils ou pâtes thermofusibles éjectées. Compte tenu des précisions obtenues (tableau 2-4), le procédé de type jet d'encre a été retenu, en partant d'une machine existante afin de valider le choix de cette technique.

Nous avons sélectionné une machine de prototypage par impression commercialisée à l'origine par la société Sanders (modèle MM6 Pro) et dorénavant par la société Solidscape. Les caractéristiques de cet équipement seront présentées dans le chapitre 3.

2.3.3 INTERET DE LA TECHNIQUE DE PROTOTYPAGE PAR IMPRESSION POUR LA REALISATION DE STRUCTURES COMPOSITES DE TYPE 1-3

La technique de prototypage de type impression offre plusieurs atouts pour la réalisation de sondes échographiques. En effet, des hautes définitions sont potentiellement accessibles par ajustement de la taille des buses et de leurs conditions de sollicitation. Compte tenu de la souplesse offerte par cette technique en terme de configuration des composants, les objectifs visés, pour la réalisation de structures 1-3, à travers une technique de type impression sont les suivants :

- ❖ L'amélioration de la définition des structures,
- ❖ Une plus grande souplesse en terme de configuration,
- ❖ L'intégration de la connectique d'alimentation des sondes,
- ❖ La fabrication de barreaux multicouches.

Ainsi, l'intérêt d'une technique de type impression est de réaliser des structures présentant une définition de l'ordre de 100 μm sans modification majeure de la machine, et pouvant atteindre ultérieurement une dizaine de microns. La définition de la structure s'avère déterminante vis à vis des performances des composites 1-3 réalisés. En effet, une augmentation de la finesse de la structure (diamètre des barreaux, espacement) permet d'accroître la fréquence d'oscillation du composite et par conséquent la résolution spatiale du système en terme d'imagerie tout en évitant les perturbations aux hautes fréquences dues au mode de résonance transverse. A titre indicatif, lorsque la fréquence varie de 1 à 30MHz, la résolution spatiale varie de 1mm à 50 μm . De nombreux secteurs de l'imagerie médicale, tel que l'exploration fonctionnelle cardiaque et vasculaire, sont demandeurs de systèmes haute définition.

Ensuite, le principal atout de la technique d'impression en tant que technique de prototypage réside dans sa souplesse de mise en œuvre. En effet, vis à vis des techniques classiques nécessitant un outillage spécifique pour chaque configuration de composant, les

techniques de prototypage, de par leur concept, s'adaptent immédiatement par simple modification du fichier CAO définissant la pièce. L'adaptation à la demande des caractéristiques de la structure 1-3 (section, orientation et périodicité des picots céramiques, géométrie de la sonde) permettra d'améliorer leurs performances acoustiques (figure 2-17).

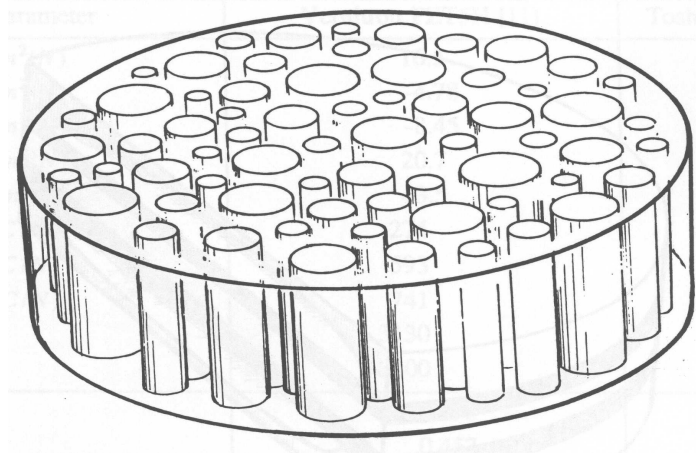


figure 2-17. Structure composite 1-3 de distribution et de section des barreaux céramiques aléatoires.

Par conséquent, il sera possible de concevoir des sondes ayant des architectures 3D de plus en plus complexes, présentant un degré de miniaturisation de plus en plus poussé. Enfin, le prototypage rapide jet d'encre permettra, via l'adaptation d'un système multibuses, d'intégrer la connectique d'alimentation des sondes, directement par impression de suspensions métalliques. En particulier, des barreaux céramiques piézoélectriques multicouches pourraient être réalisés, permettant ainsi de diminuer l'impédance électrique des sondes. Ceci répondrait à l'inconvénient majeur des réseaux matriciels : la faible taille des éléments carrés de composite 1-3 qui les constituent conduit à des impédances électriques particulièrement élevées.

Par conséquent, la possibilité de réaliser par impression des structures mixtes céramique - métal présentant des formes et des configurations complexes pourrait donner naissance à terme à une nouvelle génération de sondes à hautes performances pour échographie médicale.

Hormis les avancées escomptées dans le domaine des sondes échographiques pour l'imagerie médicale, des composants multimatériaux à connectivité variable pourront être générés d'une manière souple et avec une très bonne définition, en tirant partie de la technique de prototypage par impression mise au point au cours de ces travaux.

1. ¹ Safari A. et al., "Development of fine-scale piezoelectric composites for transducers," *AICHE Ceramics Processing* Vol. 43-11A (1997): pp 2849 - 2856.
2. ² Newham R.E. et al., "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites," *Mater. Res. Bull.* Vol. 13 (1978): pp 525 - 536.
3. ³ Pilgrim S.M. et al., "An extension of the composite nomenclature scheme," *Mater. Res. Bull.* Vol. 22 (1987): pp 677 - 684.
4. ⁴ Janas V.F. and Safari A., "Overview of fine-scale piezoelectric ceramic/polymer composite processing," *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 78-11 (1995): pp 2945 - 2955.
5. ⁵ Galasso F.S., "Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds," *United Aircraft Research Laboratories* Edition Pergamon Press (1969)
6. ⁶ Shirane G. and Jona F., "Ferroelectrics crystals," Pergamon Press, Londres (1962)
7. ⁷ Lines M.E. and Glass A.M., "Principles and applications of ferroelectrics and related materials," Clarendon Press, Oxford (1977)
8. ⁸ Smolenski G.A., "On the mechanism of polarization in solid solutions of PNN-PMN", *J. Tech. Phys. USSR* Vol. 28 (1958): pp 7.
9. ⁹ Lattard E., Lejeune M., Guinebretière R., Imhoff D. et Abelard P., "Study of 0,9PMN-0,1PT dielectric behaviour in relation to the nanostructure", *J. Phys. III.* Vol. 7 (1997): pp 1173.
10. ¹⁰ Ellissalde C. et al., "Dielectric relaxations in ceramics with compositions (1-x)Pb(Mg_{0,33}Nb_{0,66})O_{3-x}PbTiO₃ x=0, 0.05, 0.10 and 0.25", *Mat. Sci. Eng. B.* Vol. 22 (1994): pp 303 - 309.
11. ¹¹ Lu Z.G. et al., "Frequency dependence of the complex dielectric permittivity of ferroelectric relaxors", *Physical Review B.* Vol. 51-5 (1995): pp 2694 - 2703.
12. ¹² Tagantsev A.K. and Glazounov A.E., "Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric", *Physical Review B.* Vol. 57-1 (1998): pp 18 - 21.
13. ¹³ Smolenski G.A., "Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition", *J. of the Phys. Soc. of Japan* Vol. 28 (1970): pp 26 - 37.
14. ¹⁴ Sommer R., Yushin N.K. and Van Der Klink J.J., "Dielectric susceptibility of PMN under DC bias", *Ferroelectrics* Vol. 127 (1992): pp 235.
15. ¹⁵ Kurutcharry S., "Comportement en tant que capteur et actionneur de composants céramiques 0,9PMN-0,1PT, application au contrôle actif de vibration," *thèse de l'université de Limoges* (2000)
16. ¹⁶ Arndt H., Schmidt G. and Vogel N., *Ferroelectrics* Vol. 61 (1984): pp 9.
17. ¹⁷ Cao H. and Evans A.G., "Nonlinear deformation of ferroelectric ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 76-4 (1993): pp 890 - 896.
18. ¹⁸ Takeuchi H., Masuzawa H. and Nakaya C., "Relaxor ferroelectric transducers," *Ultrasonics Symposium IEEE* (1990): pp 697 - 705.
19. ¹⁹ Wohlers Associates Inc., "Rapid Prototyping and Tooling State of the Industry – Annual Worldwide Progress Report" *Wohlers Report 2000* (2000)
20. ²⁰ Griffin et al., "Desktop manufacturing : LOM versus pressing," *Am. Ceram. Soc. Bulletin* 73 - 8 (1994): p 109 - 113.
21. ²¹ Gley et al., "From design to rapid tooling. An application of stratoconception : Rapid tooling for foam casting," *10th European Conference on Rapid prototyping and manufacturing* Paris 7-8 juin (2001)

22. ²² Tolochko et al., "Fabrication of micromechanical component by laser sintering of fine powders," *10th European Conference on Rapid Prototyping and Manufacturing* (2001): Paris.
23. ²³ André et al., "Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle," *brevet français* 84.11.241 (1984)
24. ²⁴ Hull, "Apparatus for production of three dimensional objects by stereolithography," *US patent* 4.575.330 (1984)
25. ²⁵ Bertsch, "Microstéréolithographie par masquage dynamique," *thèse de doctorat* (1996): INPL.
26. ²⁶ C. Hinczewski, S. Corbel and T. Chartier, "Ceramic suspensions suitable for stereolithography" *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, (1998), 583
27. ²⁷ F. Doreau, C. Chaput and T. Chartier, "Stereolithography for manufacturing ceramic parts" *Advanced Engineering Materials*, 2 (8) (2000), 493.
28. ²⁸ C. Hinczewski, S. Corbel and T. Chartier, "Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts" *Rapid Prototyping J.*, 4 (3), (1998), 104.
29. ²⁹ T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau and M. Loiseau, "Stereolithography of structural complex ceramic parts," *J. Mat. Sc.*, 37, (2002), 3141-3147.
30. ³⁰ Song et al., "Development of metal-polymer composites for fused deposition modelling," *Proceedings of the 7th European Conference of Rapid Prototyping and manufacturing* Nottingham (1998)
31. ³¹ Lous et al., "Fabrication of piezoelectric ceramic/polymer composite transducers using fused deposition of ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 83 - 1 (2000) p. 124 - 128.
32. ³² Cima et al., "Structural ceramic components by 3D printing," *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium* University of Texas (1995): Austin.
33. ³³ Blazdell et coll., "The computer aided manufacture of ceramics using multilayer jet printing," *J. Mat. Sci. Lett.* 14 (1995): p. 1562 - 1565.
34. ³⁴ Mott et coll., "Microengineering of ceramics by direct ink-jet printing," *J. Am. Ceram. Soc.* 82 - 7 (1999): p. 1653 - 1658.
35. ³⁵ Mott et Evans, "Zircona/alumina functionally graded material made by ceramic ink-jet printing," *Mat. Sci. and Eng.* A271 (1999): p. 344 - 352.
36. ³⁶ Xiang et coll., "Solid freeforming of ceramics using a drop-on-demand jet printer," *Proc Instn Mech Engrs* vol. 211 part B (1997): p. 211 - 214.
37. ³⁷ Seerden and al., "direct ink-jet deposition of ceramic green bodies I - II," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1999, vol. 542, pp. 141 - 151.

3 CARACTERISTIQUES DE L'EQUIPEMENT DE PROTOTYPAGE RAPIDE PAR IMPRESSION.

3.1 DESCRIPTIONS.

3.1.1 L'APPAREILLAGE.

La machine acquise au laboratoire est commercialisée par la société Solidscape sous la dénomination ModelMakers MM6Pro^a. La figure 3-1 montre une vue d'ensemble de la machine.

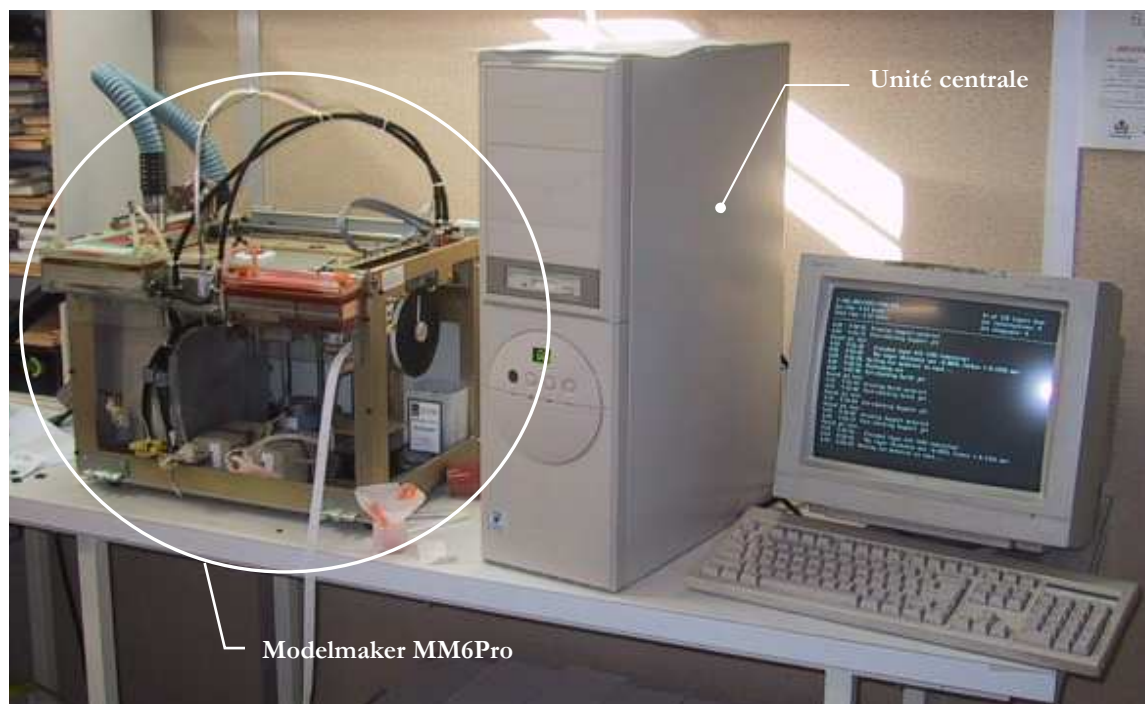


figure 3-1. Vue d'ensemble de la machine de prototypage « jet d'encre » Modelmaker MM6Pro de Solidscape.

Cette machine est constituée de plusieurs parties :

^a Modelmakers MM6Pro, Solidscape (anciennement Sanders Prototype), Merrimack, NH, USA.

- ❖ Une unité centrale, gérant la fabrication du prototype à partir du fichier de données contenant toutes les strates nécessaires à sa complète réalisation,
- ❖ La machine de prototypage rapide MM6, générant le prototype par éjection de microgouttelettes de cire thermofusible, strate après strate, selon les directives de l'unité centrale,
- ❖ Un système de fraisage permettant l'obtention de strates d'épaisseur constante et présentant un bon état de surface,
- ❖ Une aspiration, couplée au système de fraisage des strates, permettant l'évacuation des résidus issus du fraisage.

Le schéma de principe de la machine de prototypage MM6Pro est représenté sur la figure 3-2.

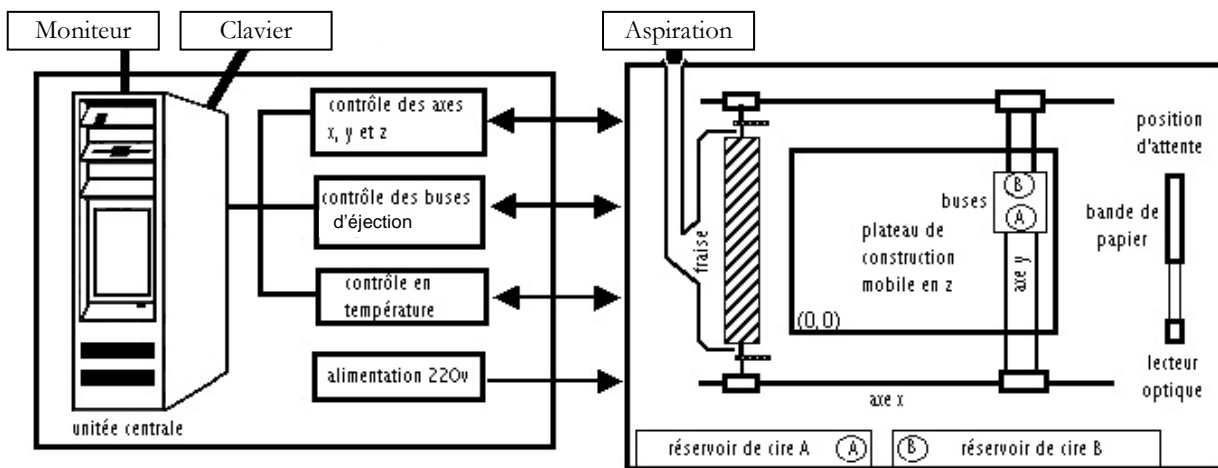


figure 3-2. Principe de fonctionnement de la machine de prototypage "jet d'encre" MM6Pro.

L'unité centrale a trois fonctions :

- ❖ Le contrôle des axes x, y et z via le contrôle des moteurs permettant le déplacement sur ces axes,
- ❖ Le contrôle des buses d'éjection via l'envoi d'un signal électrique aux actionneurs piézoélectriques permettant leurs contractions et donc l'éjection de microgouttelettes à la demande,
- ❖ Le contrôle de la température de fonctionnement de la machine via quatre contrôleurs de température dont les capteurs sont situés au niveau des buses d'éjection, et au niveau des lignes d'alimentation pour l'ensemble ligne d'alimentation / réservoirs de stockage des cires thermofusibles (figure 3-3).

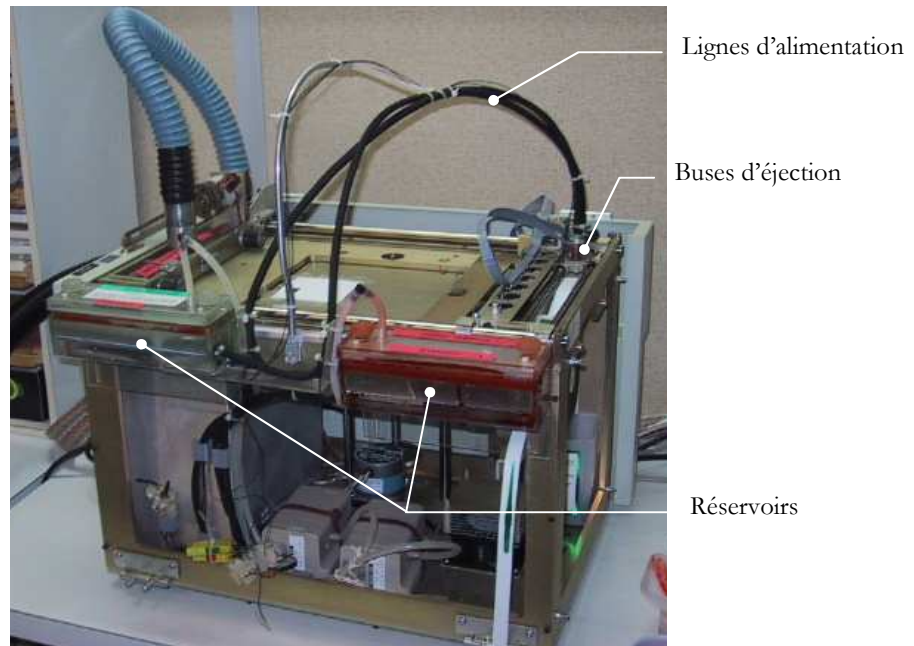


figure 3-3. Détails de la machine de prototypage rapide MM6Pro : les réservoirs (a) ; les lignes d'alimentation (b) et les buses d'éjection (c).

3.1.2 LES CIRES THERMOFUSIBLES STANDARD.

Le principe de cette machine est basé sur le dépôt par jet d'encre (cf. § 2.2.). A la place de l'encre utilisée par la majorité des machines, la technologie Solidscape utilise deux cires thermofusibles. La première^b, qui s'apparente davantage à un thermoplastique, va servir de matériau constitutif du prototype et sera appelée « cire de construction ». La seconde^c sert pendant la fabrication du prototype à la réalisation de support pour les parties en porte-à-faux, ainsi qu'à la réalisation de renforts pour les parties les plus fragiles. Une fois le prototype terminé, cette cire est éliminée sous l'action d'un solvant sélectif. Cette cire sera appelée « cire support ». L'emploi de cires thermofusibles impose que, pour chaque cire, l'ensemble "réservoir - ligne d'alimentation - buse d'éjection" travaille à une température supérieure à la température de fusion de la cire considérée. En configuration standard, l'ensemble de la ligne de cire de construction est à 120°C et l'ensemble de la ligne de cire support est à 110°C. Le tableau 3-1 récapitule les caractéristiques des cires standard.

^b Protobuild, Sanders Prototype Inc., Merrimack, NH - USA.

^c Protosupport, Sanders Prototype Inc., Merrimack, NH - USA.

	Masse volumique	Viscosité à 100 Pa et 120°C	Tension de surface à 120°C	Température de fusion	Composition
Cire de construction	1,25 g/cm ³	15 mPa.s	38,6 mJ/m ²	94-106°C	alkylsulphonamide
Cire de support	0,93 g/cm ³	9 mPa.s	29,5 mJ/m ²	50-72°C	Mélange acides gras, esters gras et paraffines

tableau 3-1. Caractéristiques des cires standard de la machine de prototypage rapide MM6Pro.

Une analyse thermique¹ a cependant montré une différence entre la température de fusion des cires lors de l'échauffement et leur température de solidification lors du refroidissement. Si la différence est minime pour la cire de construction, respectivement 98,7°C et 96,2°C, la différence devient importante pour la cire support, respectivement 65,1°C et 45,7°C. De plus, la cire support est éjectée à 110°C, ceci engendre un plus fort étalement et permet un meilleur enrobage des contours de la strate du prototype. La cire de construction étant éjectée à 120°C, son étalement est plus limité et permet une plus grande précision.

3.1.3 LE MODE DE FABRICATION.

Le mode de fabrication utilisé par la machine de prototypage rapide MM6Pro commence par la découpe en strates du fichier CAO du prototype à réaliser à l'aide du logiciel ModelWorks de SolidScape (figure 3-4-a).

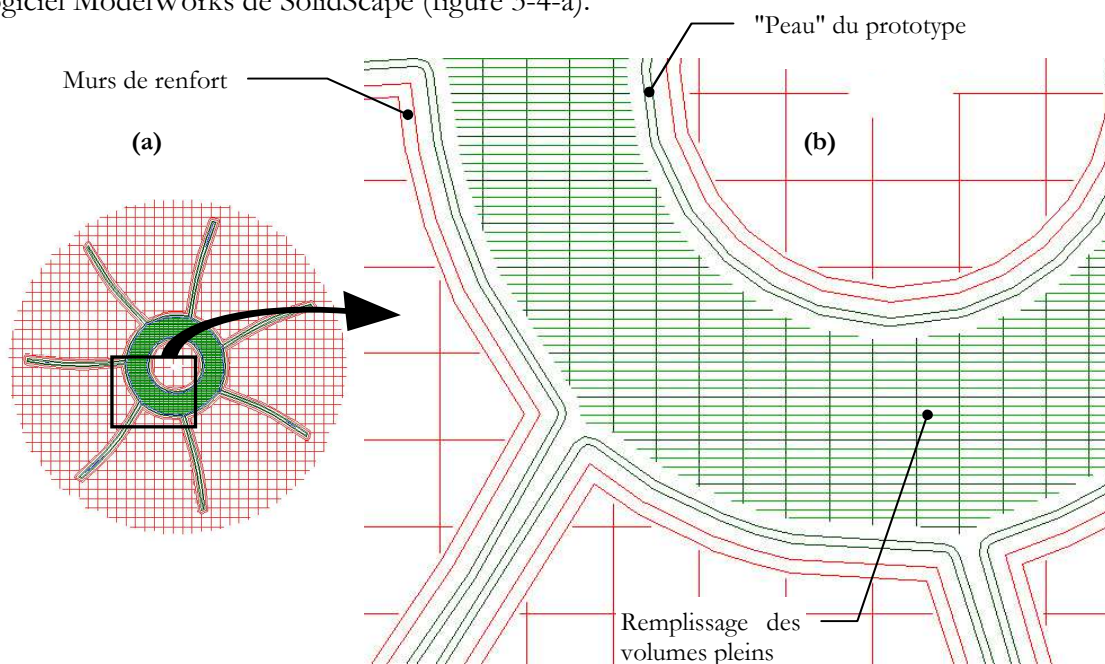


figure 3-4. Strate de prototype visualisant les trajectoires de chacune des buses. (a) strate d'un prototype de turbine. (b) détail de la strate (cire de construction en vert, cire de support en rouge).

Cette étape permet de sélectionner les caractéristiques de fabrication, à savoir :

- ❖ L'épaisseur des strates,
- ❖ Le nombre de « murs » de construction, c'est-à-dire le nombre de couches de « peau » du prototype (figure 3-4-b).
- ❖ Le type de remplissage des volumes de construction considérés pleins. Ils pourront être remplis d'un réseau tridimensionnel de cellules creuses (figure 3-4-b) ou être effectivement entièrement comblés de cire.
- ❖ La présence ou non de renforts et, dans ce cas, le nombre de « murs » de renforts (figure 3-4-b).

C'est lors de cette étape que sont générés les supports nécessaires. Ce logiciel sert en outre à traduire les strates du prototype en un ensemble de vecteurs directement exploitables par la machine MM6Pro. Les traits verts de la figure 3-4-b correspondent aux vecteurs de déplacement de la buse d'éjection de cire de construction et les traits rouges correspondent aux vecteurs de déplacement de la buse d'éjection de cire de support. De plus, la vitesse de déplacement des buses n'étant pas constante, ces vecteurs sont associés à des informations sur l'accélération lors des déplacements. Ceci permet de moduler les conditions d'excitation de l'actionneur piézoélectrique des buses d'éjection afin de conserver un espacement entre les gouttes constant.

Les strates du modèle sont donc imprimées les unes après les autres grâce à des buses d'éjection guidées en x et y selon le plan de la strate à réaliser, qui éjectent des microgouttelettes de cire liquide (76 microns de diamètre dans l'air). Une fois la strate solidifiée, le plateau de construction s'abaisse selon l'axe z d'une hauteur égale à l'épaisseur théorique de la strate qui est alors rectifiée à l'aide d'une fraise mobile en x (figure 3-2). L'épaisseur des strates peut varier entre 0.013 et 0.076 mm. Ce principe permet :

- ❖ L'obtention de strates d'épaisseur constante, conduisant à une très bonne définition globale du prototype,
- ❖ Un bon état de surface final du prototype.

Afin d'éviter une malformation du prototype, un contrôle systématique de l'éjection est réalisé entre chaque strate. Chacune des buses est sollicitée, l'une après l'autre, selon un segment de droite parcouru plusieurs fois au dessus d'une bande de papier. Cette dernière passe sous un détecteur optique qui contrôle la présence ou non d'une impression

(figure 3-5). Les strates superposées permettent de reconstituer la troisième dimension du modèle.

Le prototype obtenu présente une bonne précision ($\pm 25,4$ microns) et un bon état de surface (rugosité comprise entre 0,81 et 1,6 microns).

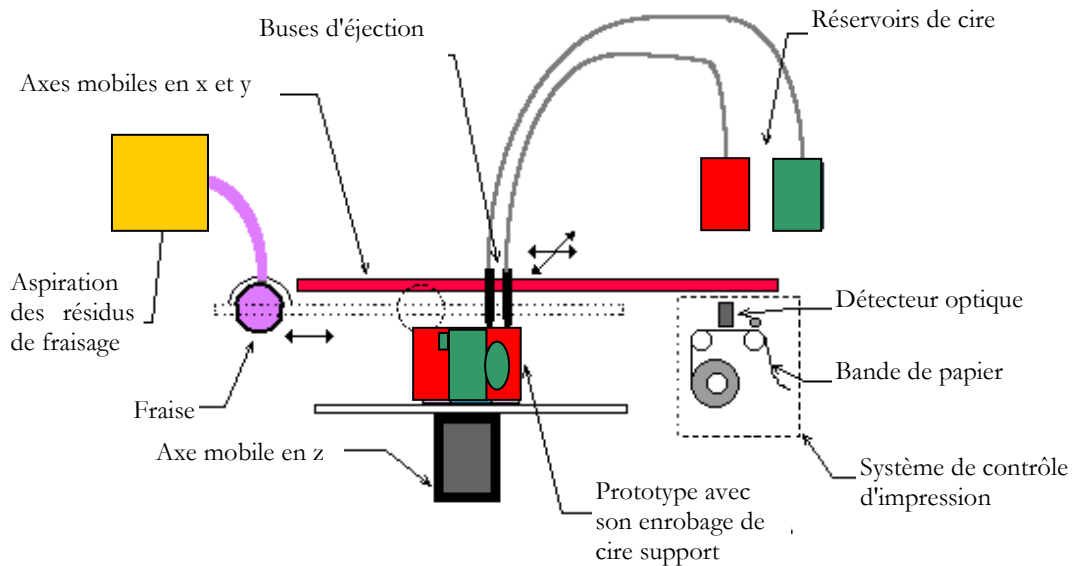


figure 3-5. Schéma de principe de la machine MM6Pro.

3.1.4 REALISATION DE STRUCTURES DE BARREAUX DANS LES CONDITIONS STANDARD.

Afin de connaître les aptitudes standard de la machine, des essais de fabrication de structures de barreaux ont été réalisés en faisant varier leurs dimensions. Les dimensions théoriques des pièces figurent au tableau 3-2.

Pièces n°	A	B	C	D	E	F	G	H
Arrête de la section des barreaux (μm)	80	100	150	150	200	200	250	250
Distance de séparation (μm)	150	150	100	150	100	150	100	150
Hauteur (μm)	150	200	300	300	400	400	500	500

tableau 3-2. Dimensions théoriques des barreaux des différentes structures réalisées

Les faibles dimensions des barreaux ont imposé l'utilisation de cire support. Cette cire support est éliminée après fabrication dans un bain de solvant sélectif^d. Les pièces A et B, après fabrication, ne comportent pas de plots verticaux montrant que l'appareil de prototypage rapide, dans sa configuration standard, n'est pas capable d'atteindre de telles résolutions. Ceci peut avoir pour origine la définition limitée du logiciel de tranchage et de conversion en vecteurs. Les plots verticaux sont visibles à partir de la pièce C (figure 3-6), lesquels présentent les caractéristiques suivantes :

- ❖ La section est circulaire,
- ❖ Le diamètre des barreaux est de l'ordre de 200 μm au lieu de 150 μm réduisant la distance de séparation à environ 50 μm au lieu de 100 μm .

Ceci met en évidence qu'il faudra prendre en considération le facteur d'étalement de la cire avant solidification pour atteindre les objectifs visés en terme de section et d'espacement des barreaux. En résumé, la réalisation d'une structure constituée de barreaux de section circulaire de 200 μm espacés de 50 μm est accessible avec la cire de construction dans les conditions standard d'utilisation de la machine. L'obtention de structures plus fines passera par des modifications tant sur la machine que dans le logiciel de pilotage.

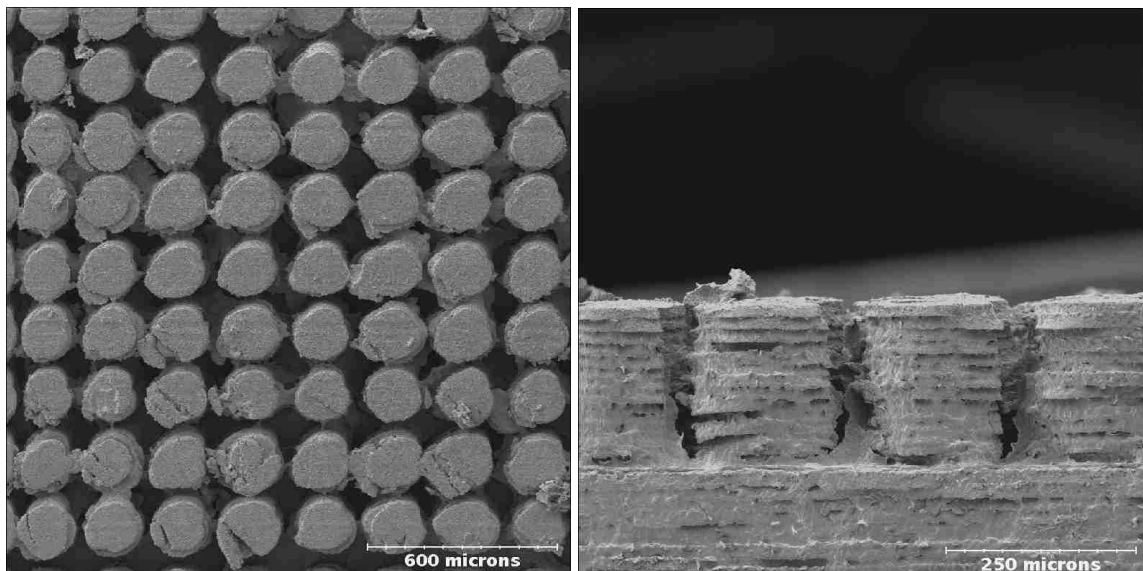


figure 3-6. Structure de barreaux réalisée en cire de construction sans modification de la machine de prototypage rapide MM6Pro (pièce C).

^d VSO, Solidscape, Merrimack, NH, USA

3.2 SPECIFICITES DE L'EQUIPEMENT DE PROTOTYPAGE RAPIDE MM6PRO.

3.2.1 LES PARAMETRES DE PILOTAGE DE LA MACHINE DE PROTOTYPAGE RAPIDE MM6PRO.

L'unité centrale de la machine de prototypage rapide MM6Pro pilote l'unité de fabrication au moyen de trois fichiers :

- ❖ Un fichier de référence ".ini", dans lequel figurent toutes les informations standard de la machine permettant son initialisation : température des buses, vitesse de déplacement des buses, facteurs de calibrage, fréquence du signal électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique de la buse, etc... (cf annexe A). La machine requiert ce fichier au démarrage et il est commun à l'ensemble des prototypes réalisés mais peut être modifié pour l'adapter à un prototype.
- ❖ Un fichier contenant les trajectoires des buses ".bin", dans lequel figurent, sous format binaire, toutes les caractéristiques géométriques du prototype et toutes les trajectoires des deux buses d'éjection pour la réalisation du prototype (figure 3-4). Ce fichier est propre au prototype.
- ❖ Un fichier contenant les conditions de réalisation des strates ".bld", dans lequel figurent des informations permettant de moduler les caractéristiques standard figurant dans le fichier de référence ".ini", afin de les adapter à la strate du prototype en cours (cf. annexe A). Ce fichier est propre au prototype.

Parmi l'ensemble des paramètres de réalisation d'un prototype, trois conditionnent directement le phénomène d'éjection. En effet, comme nous le verrons par la suite, l'éjection des gouttes est provoquée par une onde de choc issue de la contraction d'un actionneur piézoélectrique. Le phénomène de contraction dépend directement du signal électrique qui est appliqué à l'actionneur piézoélectrique. Le signal électrique, appliqué sous forme de pulses, est caractérisé par l'amplitude, la périodicité et la durée du pulse (figure 3-7). Néanmoins, ces paramètres ne sont pas directement accessibles dans le fichier référence et il faut donc passer par trois autres paramètres, à savoir :

- ❖ La position d'un potentiomètre situé à l'arrière de l'unité centrale, qui commande l'amplification du pulse envoyé à l'actionneur piézoélectrique, et donc son **amplitude**,
- ❖ Le paramètre « Refire Win » dans le fichier de référence (annexe A) qui commande la **période** du signal appliqué à l'actionneur piézoélectrique, i.e. le temps entre deux pulses,
- ❖ Le paramètre « Strobe Period » dans le fichier de référence (annexe A) qui commande la **durée du pulse** appliqué à l'actionneur piézoélectrique.

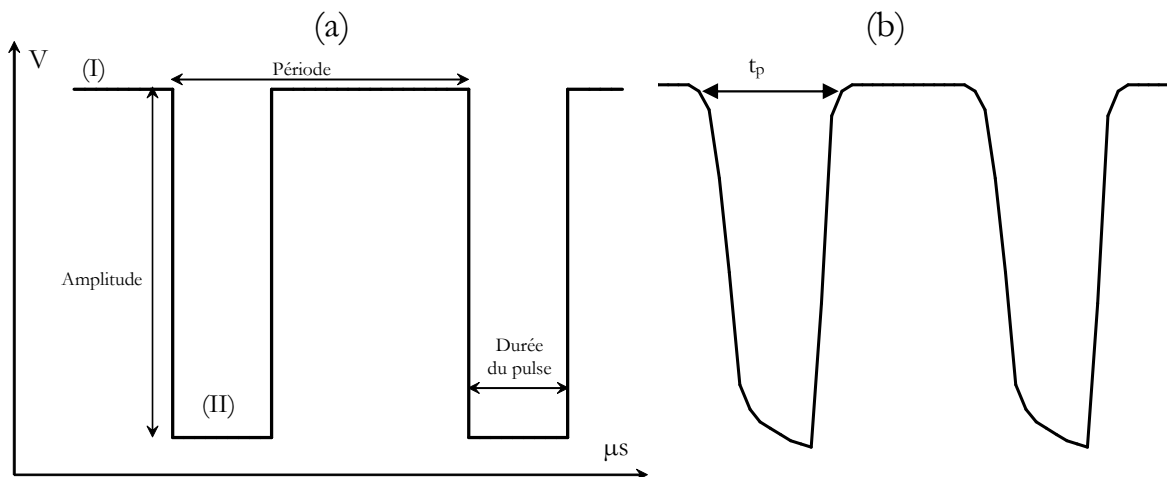


figure 3-7. Grandeurs caractéristiques du signal d'excitation de l'actionneur piézoélectrique. (a) signal théorique ((I) phase de dilatation de l'actionneur piézoélectrique, (II) phase de contraction de l'actionneur piézoélectrique), (b) signal réel (t_p durée du pulse).

Les relations entre les caractéristiques du signal envoyé à l'actionneur piézoélectrique et les paramètres accessibles via le fichier référence ou l'unité centrale ont été étudiées.

Tout d'abord, la relation entre l'amplitude du signal et la position du potentiomètre n'est pas linéaire (figure 3-8). Une modélisation des points nous donne :

$$\text{équation I} \quad V_{\text{signal}} = 0,2143.p_{\text{pot}}^2 + 0,6286.p_{\text{pot}} + 28$$

où V_{signal} est l'amplitude du signal en volts et p_{pot} la position du potentiomètre.

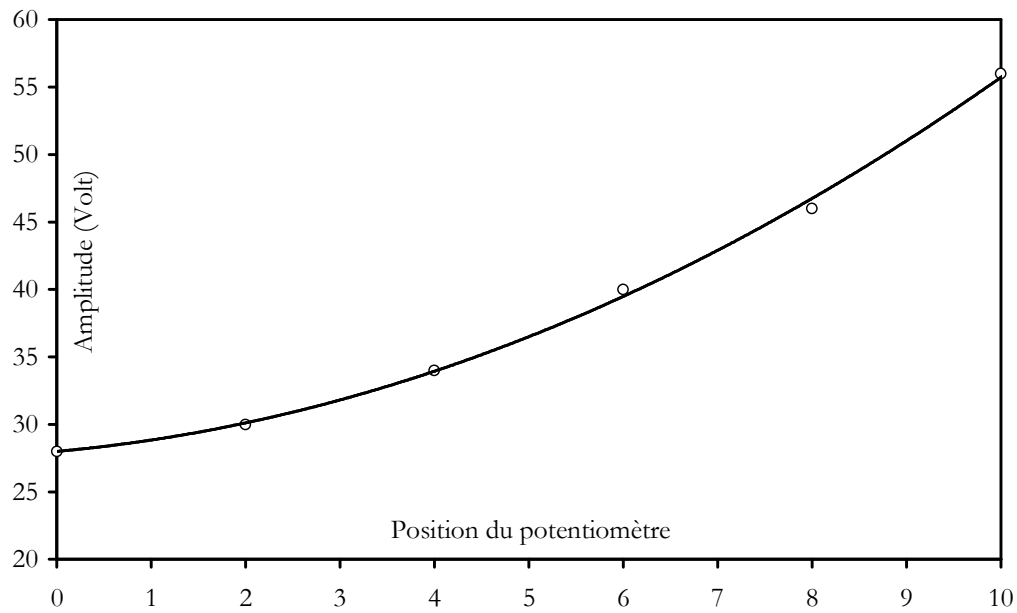


figure 3-8. Correspondance entre l'amplitude du signal et la position du potentiomètre

Il est donc possible de moduler la déformation radiale de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection via la position du potentiomètre. Cependant, l'intervalle de tension est limité à 28 – 56 volts, ce qui fixe le volume de la goutte éjectée ainsi que sa vitesse.

L'étude de la relation liant la période du signal électrique au paramètre « Refire Win » montre un comportement linéaire (figure 3-9).

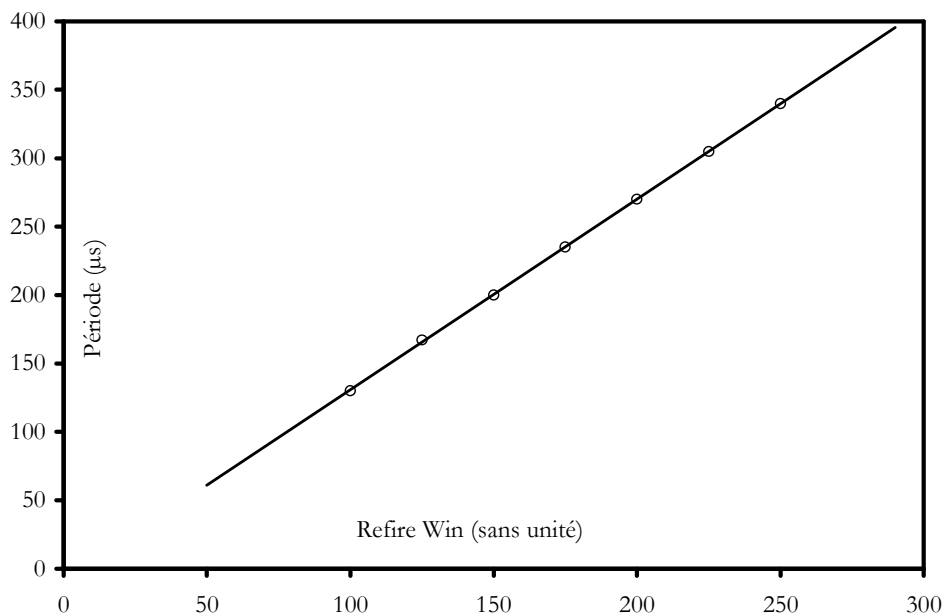


figure 3-9. Evolution de la période du signal en fonction de la valeur de "Refire Win"

La régression linéaire des points expérimentaux conduit à l'équation II.

$$\text{équation II} \quad P_{\text{signal}} = 1,3943.Rw - 8,7143$$

où P_{signal} est la période du signal électrique en μs envoyé à l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection et Rw le paramètre « Refire Win » du fichier référence.

Le paramètre « Refire Win » nous permet donc de moduler la fréquence du signal d'excitation envoyé à l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection. Comme nous le verrons dans le paragraphe 5.2.2., la fréquence a une importance cruciale et elle doit être adaptée aux caractéristiques du fluide pour permettre son éjection.

Les points expérimentaux reliant la durée du pulse électrique au paramètre « Strobe Period » vérifient une relation linéaire (figure 3-10) du type :

$$\text{équation III} \quad D_{\text{signal}} = 2,3429.Sp + 18,143$$

où D_{signal} est la durée du pulse électrique en μs envoyé à l'actionneur piézoélectrique et Sp le paramètre « Strobe Period » dans le fichier de référence.

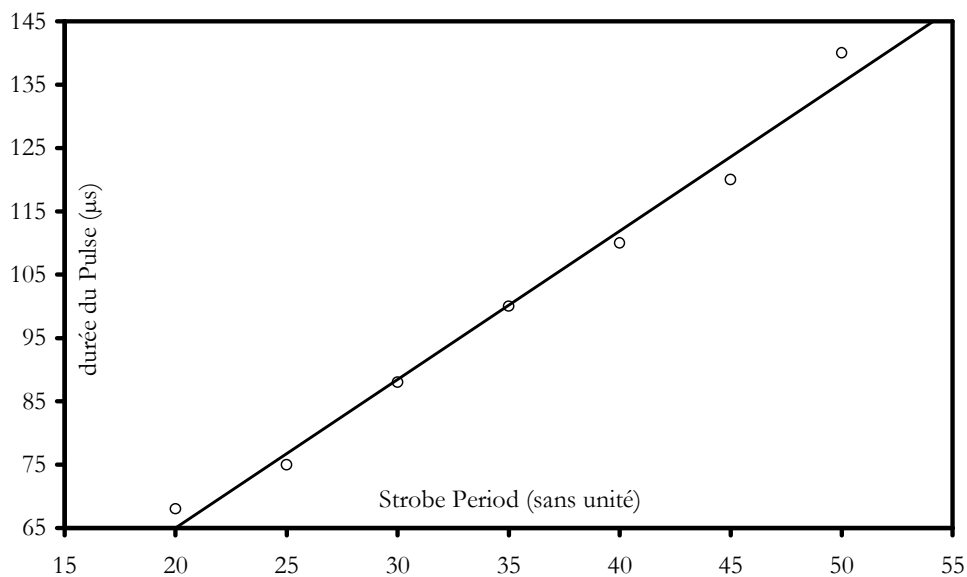


figure 3-10. Evolution de la durée du pulse en fonction de la valeur de "Strobe Period"

La durée du pulse doit être adaptée à la fréquence utilisée. Trop courte, le fluide n'acquiert pas une quantité de mouvement suffisante. Trop longue, celle-ci nuit à l'efficacité du pulse suivant. La durée du pulse peut donc être modulée via le paramètre « Strobe Period » selon l'équation III.

Tous ces paramètres influent sur la vitesse de goutte et permettent d'obtenir un compromis entre les basses vitesses qui entraînent des discontinuités dans l'impression et les hautes vitesses qui provoquent des bulles et des éclaboussures.

3.2.2 LES LIGNES D'ALIMENTATION.

Les cires sont stockées dans leur réservoir à leur température de travail. Lors de l'impression, la cire va s'écouler vers les buses d'éjection via les lignes d'alimentation (figure 3-3). Cette ligne d'alimentation est constituée d'un tube en téflon recouvert d'une thermistance permettant de maintenir la ligne d'alimentation à la température voulue. Au niveau des lignes d'alimentation, la cire subit un écoulement dit de « Poiseuille ».

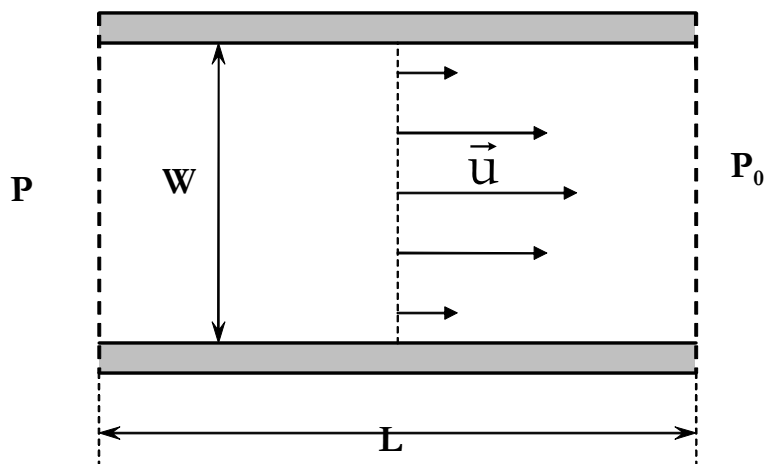


figure 3-11. Écoulement de Poiseuille.

Dans ce cas, la contrainte globale subie par le fluide sur l'ensemble de la ligne d'alimentation est du type² :

$$\text{équation IV} \quad \tau = \frac{W}{4.L} \cdot (P - P_0 + \rho \cdot g \cdot z)$$

où W est le diamètre du tube, L sa longueur, P la pression en amont du tube, P_0 la pression en sortie du tube, ρ la masse volumique du fluide, g la constante d'accélération de l'attraction terrestre et z la différence de hauteur entre les deux extrémités du tube.

Dans le cas d'un fluide à seuil, τ_0 , l'écoulement du fluide dans la ligne d'alimentation ne sera effectif que si :

$$\text{équation V} \quad \tau \geq \tau_0$$

soit :

$$\text{équation VI} \quad \frac{W}{4L} \cdot (P - P_0 + \rho \cdot g \cdot z) \geq \tau_0$$

dans notre cas, les dimensions de la ligne d'alimentation sont fixées respectivement à 1,85 mm pour le diamètre W et à 67 cm pour la longueur L . Par ailleurs, le fluide en sortie est à la pression atmosphérique P_0 . Par conséquent, l'écoulement du fluide est assuré si :

$$\text{équation VII} \quad P + \rho \cdot g \cdot z \geq P_0 + \frac{4L}{W} \cdot \tau_0$$

$$\text{avec} \quad \frac{4L}{W} = 1450$$

Suivant la valeur de la contrainte seuil, un ajustement de la hauteur z et/ou de la pression P en amont permettra l'écoulement du fluide jusqu'à la buse.

3.2.3 LES BUSES D'ÉJECTION.

Les buses d'éjection utilisées par la machine de prototypage rapide MM6Pro sont caractérisées par la présence d'un réservoir tampon (figure 3-12). Ce réservoir est séparé du système d'éjection par une grille en inox de 50 μm (position (1) - figure 3-12).

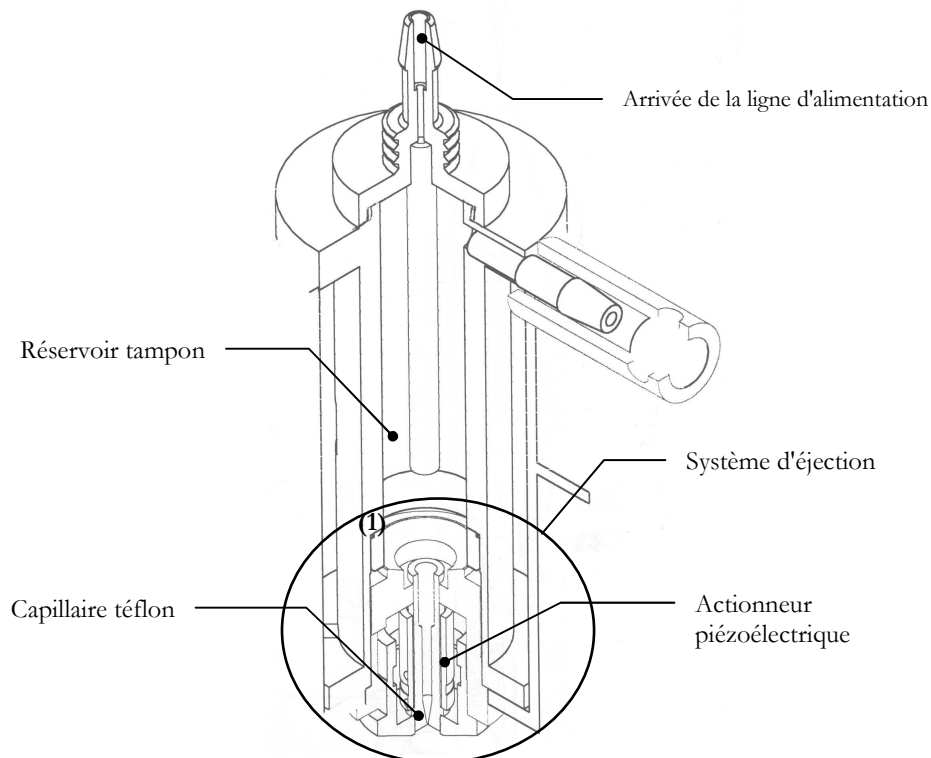


figure 3-12. Schéma de la buse d'éjection.

Le système d'éjection est constitué d'un capillaire en téflon d'un diamètre intérieur égal à 700 μm entouré d'un actionneur piézoélectrique (figure 3-13). L'admission de la suspension dans le capillaire d'éjection se fait au travers d'un étranglement. L'actionneur, de forme cylindrique (figure 3-13), présente un diamètre intérieur égal à 2 mm et une épaisseur de 440 μm . Le rapport entre le rayon intérieur, r_1 , et le rayon extérieur, r_2 , est donc de 0,7 (figure 3-14).

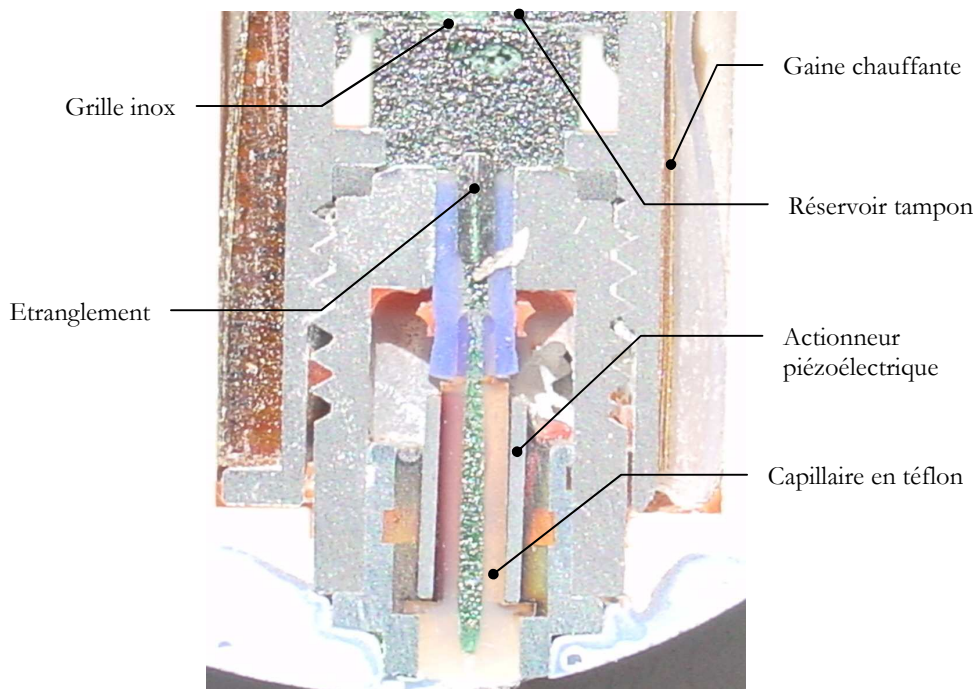


figure 3-13. Détail du système d'éjection.

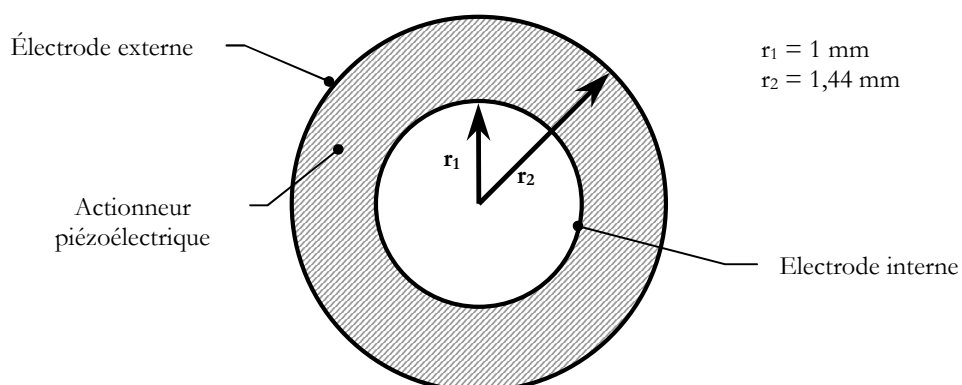


figure 3-14. Coupe de l'actionneur piézoélectrique.

Le capillaire en téflon n'est pas cylindrique sur toute sa longueur mais se termine par un étranglement (figure 3-15). Ceci a deux conséquences :

- ❖ L'obtention de gouttes plus petites car le diamètre de celles-ci dépend, principalement, de la taille de l'orifice de la buse (cf. § 2.3.1.2.3.3.)
- ❖ L'amplification des variations de la vitesse de déplacement au sein de la colonne de fluide. Ceci se traduit par une augmentation de la vitesse de la colonne de fluide éjecté, et donc des gouttes, lors de la contraction de l'actionneur piézoélectrique. Cela engendre aussi une coupure plus nette de la colonne de fluide éjectée lors de l'inversion de la vitesse due à l'arrêt de la contraction. En effet, si le débit est conservé dans la colonne de fluide, la diminution de la section se traduit par l'augmentation de la vitesse.

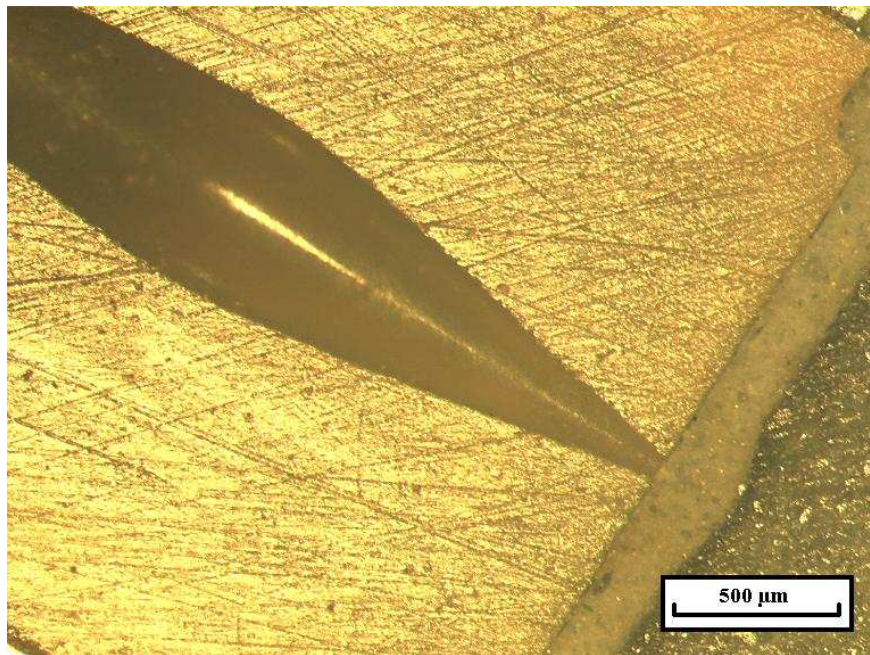


figure 3-15. Coupe de l'extrémité de la buse d'éjection.

Durant la phase d'éjection, un signal électrique est appliqué à l'actionneur piézoélectrique sous la forme d'un pulse de tension. Le signal électrique est appliqué de façon radiale via deux électrodes situées, pour l'une, sur la face interne et, pour l'autre, sur la face externe de l'actionneur piézoélectrique (figure 3-14). La déformation de l'actionneur piézoélectrique est directement proportionnelle au signal électrique qui lui est imposé (figure 3-7). L'actionneur travaille toujours en extension par rapport à sa position de repos (figure 3-16-a), c'est à dire que le rayon intérieur de l'actionneur piézoélectrique, r , est

toujours supérieur à r_1 (figure 3-16-b). Dans la première phase du signal électrique (figure 3-7-repère (I)), le pulse entraîne tout d'abord une dilatation diamétrale de l'actionneur piézoélectrique et donc du capillaire en téflon qui lui est couplé, ceci permettant d'alimenter le capillaire en suspension. Ensuite, dans la deuxième phase du signal électrique (figure 3-7-repère (II)), une brutale compression du capillaire en téflon contenant la suspension permet l'éjection d'une colonne de fluide. Enfin, l'actionneur se dilate à nouveau pour engendrer une pression négative qui va couper la colonne de fluide. Ceci permet en outre d'alimenter le capillaire en suspension pour l'éjection suivante. La colonne de fluide éjectée prend rapidement la forme d'une goutte sous l'action de la tension interfaciale liquide/vapeur.

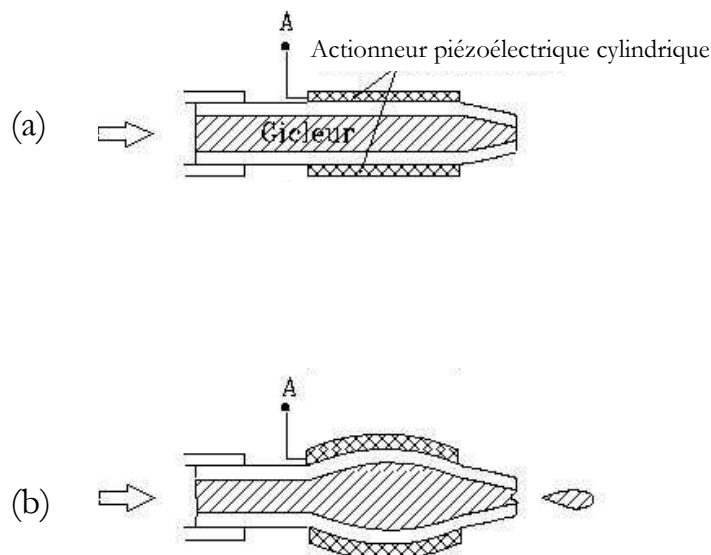


figure 3-16. Etapes du jet d'encre par éléments piézoélectriques. (a) repos ; (b) dilatation de l'actionneur piézoélectrique.

Lors de la contraction de l'actionneur piézoélectrique, le fluide, compris dans le capillaire en téflon, subit de très fortes contraintes. P.H. Chen et al.³ estiment la pression de travail des buses entre $3,2 \cdot 10^5$ et $5 \cdot 10^5$ Pa. Ceci est en accord avec les travaux de N. Bugdayci, D.B. Bogy et F.E. Talke sur la déformation d'un actionneur piézoélectrique de forme cylindrique pour l'impression jet d'encre⁴. Ils ont mis en évidence l'importance du rapport entre le diamètre extérieur, r_2 , et le diamètre intérieur, r_1 . Celui-ci conditionne la contrainte subie par le fluide. Dans le cas le plus proche du nôtre, le diamètre extérieur de l'actionneur piézoélectrique est de 1,02 mm (1,44 mm dans notre cas). La pression subie

par le fluide pour un rapport r_1/r_2 égal à 0,7 est de $0,5 \cdot 10^4$ Pa/V, ce qui correspond à $2,8 \cdot 10^5$ Pa pour une tension d'excitation de 56 volts et de $5 \cdot 10^5$ Pa pour une tension de 100 volts.

Il est clair qu'aucun système de mesure de rhéologie ne permet actuellement de recréer de telles contraintes et *a fortiori* de déterminer le comportement rhéologique dans ce cas.

1. ¹ Gatto A. et al., "Particles' formation and deposition in the sanders RP process," *Proceedings of the 7th european conference on rapid prototyping and manufacturing* Ed. the university of nottingham and authors (1998): pp 211 - 226.
2. ² Coussot Ph. et Ancey Ch., "Rhéophysique des pâtes et des suspensions", (EDP Sciences, 1999) pp 187 - 188.
3. ³ Chen Ping-Hei et al., "Pressure response and droplet ejection of a piezoelectric inkjet printhead," *International J. of Mecha. Sci.* Vol. 41 (1999): pp 235 - 248.
4. ⁴ Bugdayci N., Bogy D.B., Talke F.E., "Axisymmetric motion of radially polarized piezoelectric cylinders used in ink jet printing," *IBM J. Res. Develop.* Vol. 27-2 (1983): pp 171 - 180.

4 MISE AU POINT D'UNE FORMULATION DE SUSPENSION THERMOFUSIBLE COMPATIBLE AVEC L'EQUIPEMENT DE PROTOTYPAGE RAPIDE PAR IMPRESSION.

4.1 PROTOCOLE DE REALISATION DES SUSPENSIONS THERMOFUSIBLES.

La réalisation de suspensions thermofusibles chargées en poudre de PMN-PT comporte quatre étapes :

- ❖ La synthèse de la poudre de formulation 0,9PMN-0,1PT,
- ❖ Un traitement visant à modifier la granulométrie de la poudre associé à l'adsorption d'un dispersant,
- ❖ La mise en suspension de la poudre dans le véhicule organique,
- ❖ La filtration finale.

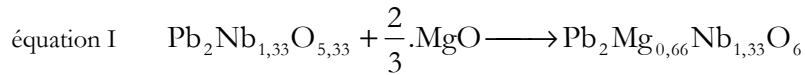
4.1.1 SYNTHÈSE DES POUDRES DE PMN-PT.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2., la composition retenue correspond à une solution solide de 10% molaires de composé PbTiO_3 associé au composé $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, soit **0,9PMN-0,1PT**. Cette composition correspond au meilleur compromis en termes d'amplitude de déformation et d'hystérèse à 20°C. De plus, elle a d'excellentes propriétés diélectriques et électrostrictives. Néanmoins, la principale difficulté réside dans l'obtention d'une phase pérovskite pure. En effet, cette dernière peut être associée à une phase pyrochlore $\text{Pb}_2\text{Mg}_{0.14}\text{Nb}_{1.33}\text{O}_{5.47}$ dégradant les propriétés électriques du matériau¹.

4.1.1.1 ORIGINES DE LA FORMATION DE PHASES PYROCHLORES

M.Lejeune^{2,3} et S.L.Swartz^{4,5,6} ont montré l'importance de l'ordre suivant lequel les différents précurseurs PbO , MgO et Nb_2O_5 se combinent pendant la calcination. En particulier, la réactivité de MgO joue un rôle prépondérant dans la formation de PMN. L'apparition d'une phase pyrochlore peut résulter de 2 mécanismes différents^{7,8} :

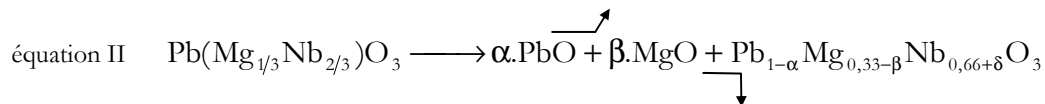
Premièrement, lors de la formation des phases en température, les réactifs PbO et Nb₂O₅ se combinent pour former une phase de type P₃N (3PbO - Nb₂O₅) dès 600°C. Progressivement, MgO diffuse dans cette phase pour former PMN. En effet, P₃N correspond à une phase pyrochlore A₂B₂O₇ lacunaire en site B et en oxygène, soit Pb₂Nb_{1,33}O_{5,33}. La diffusion de MgO dans la structure P₃N donne progressivement naissance à la phase pérovskite selon le mécanisme suivant :



Si l'insertion de MgO est incomplète, une phase pyrochlore de formulation Pb₂Mg_xNb_{1,33}O_{5,33+x} avec x=0,14 va demeurer à l'issue du traitement thermique à 825°C.

Ensuite, lors du frittage, même si le produit calciné est exempt de phase pyrochlore, la volatilisation de PbO peut entraîner une déstabilisation de la pérovskite en une phase pyrochlore, non seulement sous-stœchiométrique en PbO vis-à-vis de la phase pérovskite, mais aussi déficitaire en magnésium et excédentaire en niobium.

Le mécanisme de déstabilisation s'accompagne par conséquent d'une précipitation d'inclusions de MgO selon la réaction suivante :



$$\text{avec} \begin{cases} \alpha = \frac{5}{2}.\delta - \beta \\ \beta > \frac{3}{2}.\alpha \\ \delta = \frac{2}{5}.\alpha + \beta \end{cases}$$

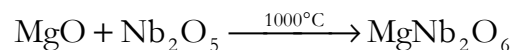
Au-delà de certaines valeurs de α et de β (respectivement 0.08 et 0.18), la structure pérovskite Pb_{1- α} Mg_{0,33- β} Nb_{0,66+2/5(α + β)}O₃ n'est plus stable et se transforme en pyrochlore Pb₂Mg_{0,33}Nb_{1,66}O_{6,52}. Aussi la teneur en phase pérovskite est-elle conditionnée par la réactivité de MgO vis-à-vis de la phase pyrochlore de type P₃N et par le phénomène de volatilisation de PbO à la montée en température et lors d'un palier prolongé.

4.1.1.2 DIFFERENTS PROCÉDES D'ELABORATION

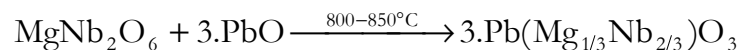
De nombreux procédés de fabrication ont été développés afin de minimiser la quantité de phase pyrochlore voire d'obtenir un matériau exempt de toute phase parasite, par une technique simple et reproductible.

La synthèse du composé $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, par réaction à l'état solide d'un mélange stœchiométrique $3\text{PbO}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, a été réalisée avec succès grâce à des calcinations répétées ou de longs temps de réaction à basse température, du fait de la lente cinétique de transformation de la phase pyrochlore P_3N en une phase pérovskite PMN par insertion de MgO ^{9,10,11}. Cependant, cette méthode s'est avérée un peu lourde à mettre en œuvre car elle nécessitait une 1^{ère} calcination à une température ne conduisant pas à la volatilisation de PbO , puis un broyage du produit calciné suivi d'une nouvelle calcination à plus haute température afin d'assurer une meilleure distribution des différentes espèces en particulier de MgO ^{12,9,10}.

S.L.Swartz et T.R.Shroust^{4,5,6} ont proposé une méthode de calcination en 2 étapes au cours de laquelle une phase intermédiaire MgNb_2O_6 de type "colombite" est formée en premier, suivie, après réaction de cette dernière avec l'oxyde de plomb, de la formation de la pérovskite.

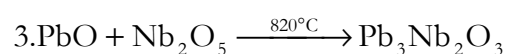


équation III

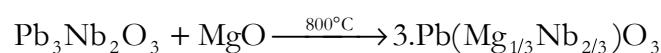


Un excès de MgO permet d'obtenir dans ce cas une phase pérovskite quasiment pure en évitant de conserver du Nb_2O_5 libre lors de la formation de la colombite. Cependant, ce procédé impose un cycle de préparation en plusieurs étapes, ce qui augmente les coûts de fabrication.

J.P. Guha et H.U. Anderson¹³ ont d'abord fait réagir l'oxyde de plomb avec l'oxyde de niobium pour former $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ que l'on combine par la suite avec l'oxyde de magnésium.



équation IV



Il est à noter que la formation complète de la phase pérovskite $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ exempte de pyrochlore dépend de la quantité d'excès de MgO rajouté au mélange stœchiométrique initial.

Plusieurs chercheurs^{14,3,7,15,16,17} ont également proposé d'effectuer, en utilisant un cycle approprié, un chamottage du mélange initial des différents précurseurs (oxydes et/ou carbonates) qui comporte un excès de MgO et/ou de PbO.



L'addition d'excès de PbO et/ou MgO à la solution solide permet de réduire la quantité de phase pyrochlore en favorisant la diffusion de MgO dans une phase pyrochlore (P_3N) selon la réaction :



Par ailleurs, ces ajouts permettent d'éviter, pendant le frittage, la formation d'une phase pyrochlore du type $\text{Pb}_2\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{1,66}\text{O}_{6,52}$ résultant de la volatilisation de PbO associée à la précipitation d'inclusions de MgO selon la réaction de l'équation II. De plus, ces ajouts ont des effets bénéfiques sur les caractéristiques microstructurales des matériaux frittés, en particulier une meilleure densification et une microstructure contrôlée (homogénéité de la taille des grains). Cependant, la voie utilisant un excès de PbO conduit inévitablement à une hétérogénéité des céramiques à travers leur épaisseur ; aussi, il est préconisé d'avoir recours à des excès de MgO. Cette voie sera retenue dans notre cas, à raison de 6% molaires de MgO en excès, cette teneur ayant été déterminée au cours de travaux menés au laboratoire¹⁷. La poudre obtenue après calcination contient alors moins de 5 vol.% de phase pyrochlore.

Les voies chimiques et en particulier les méthodes sol-gel^{18,19,20,21} peuvent également être avantageusement utilisées pour obtenir une dispersion optimale des différents éléments et former la phase pérovskite PMN à basse température ($\sim 725^\circ\text{C}$) avant volatilisation de l'oxyde de plomb. Une suspension d'acétate de plomb trihydraté ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) est dissoute dans du méthoxyéthanol ($\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH}$) puis est ajoutée à un mélange multi-composants (Ti, Nb et Mg) d'alkoxydes $\{\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4, \text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 \text{ et } \text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}$. Ainsi, par hydrolyse simultanée des différents alkoxydes, une phase pérovskite PMN pure est obtenue.

Les techniques sol-gel présentent des avantages significatifs pour la synthèse de poudres céramiques diélectriques, par comparaison avec les procédés conventionnels ("colombite" ou "excès de PbO et/ou MgO" nécessitant des températures de calcination élevées) :

- ❖ homogénéité et pureté accrues,
- ❖ contrôle aisé de la stœchiométrie (éléments de base et dopants),
- ❖ obtention de poudres ultra-fines submicroniques ayant une distribution granulométrique étroite permettant de contrôler la croissance granulaire,
- ❖ réactivité élevée augmentant les vitesses de réaction et diminuant les températures de frittage (utilisation d'électrodes internes à faible teneur en métaux précieux dans les structures multicouches).

Cependant, le coût des précurseurs ainsi que les investissements inhérents au procédé limitent leur développement.

4.1.1.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

Comme précisé précédemment, les poudres réalisées dans le cadre de cette étude correspondent à une formulation 0.9PMN-0.1PT.

Les premières études³⁻¹⁷, menées au laboratoire, ont fait appel à des produits de très haute pureté. Ensuite, afin de se placer dans une optique d'industrialisation du produit, des oxydes industriels standard ont été sélectionnés pour la synthèse des poudres, et ce afin de diminuer le coût des poudres synthétisées.

Le mode de synthèse de la poudre céramique de PMN-PT développé au laboratoire utilise la réaction en voie solide par calcination à haute température. Ce protocole de fabrication, présenté sur la figure 4-1, est associé à un ensemble de contrôles systématiques afin d'assurer la conformité de la poudre en termes de granulométrie, de pureté chimique et de nature cristallographique, et par conséquent de garantir les propriétés électromécaniques finales du matériau.

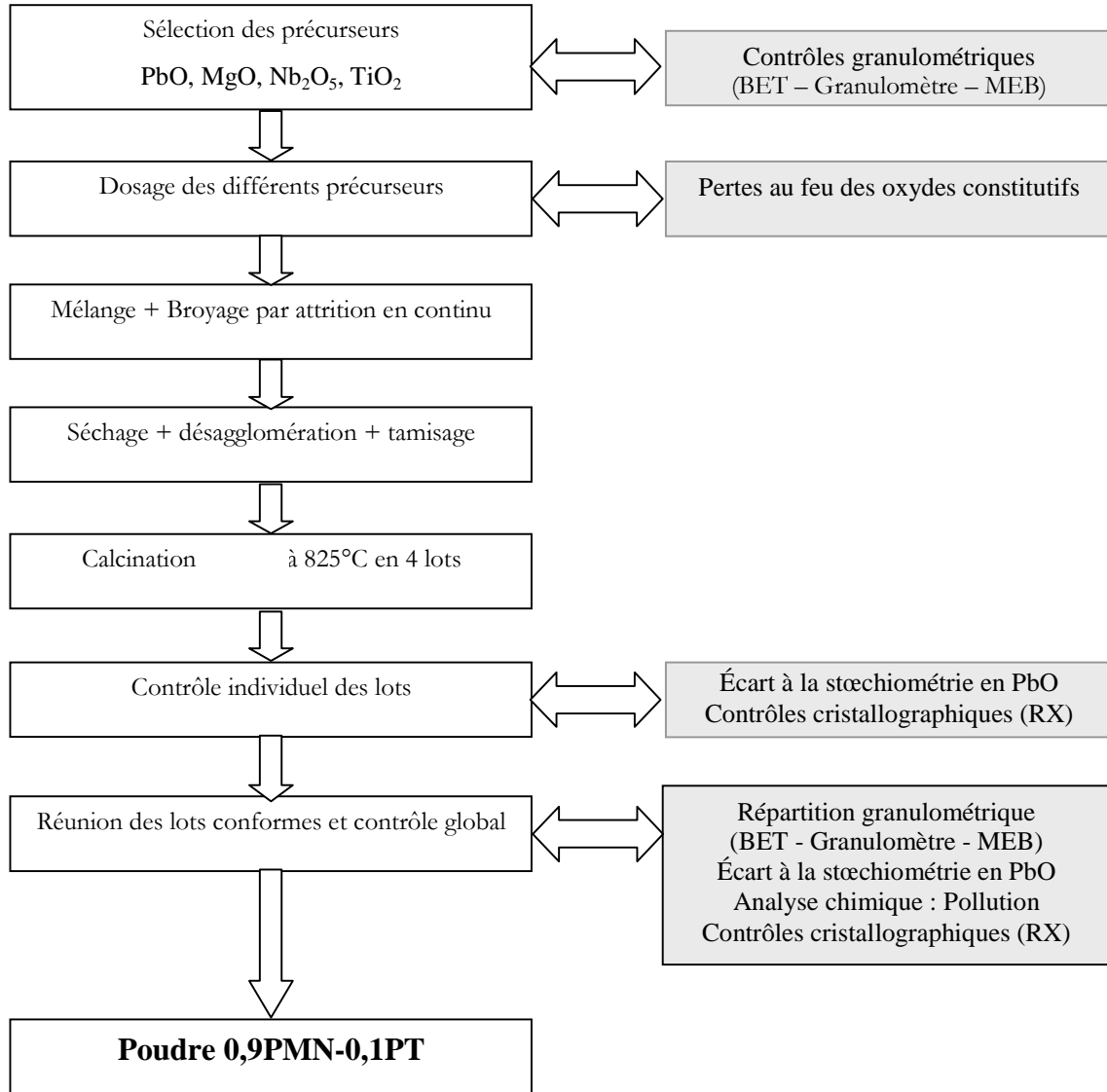


figure 4-1. Protocole de fabrication de la poudre céramique de formulation 0,9PMN-0,1PT

4.1.1.4 SELECTION DES PRECURSEURS – DOSAGE

Les principales caractéristiques des précurseurs utilisés sont récapitulées dans le tableau suivant :

	PbO	TiO ₂	MgO	Nb ₂ O ₅
Fournisseur	Penarroya	Lambert-Rivière	H.C. Starck	Toho
Nature cristallographique	orthorhombique	cubique	orthorhombique	quadratique
Masse volumique (g/cm ³)	9,65	3,58	4,47	4,13
Masse molaire (g/mol)	223,19	40,31	265,81	79,90
Surface spécifique (m ² /g)	0,44	27,36	6,07	25,61
Diamètre moyen (µm)	3,44	Distribution bimodale autour de 0,2 µm et 2 µm	0,49	0,24
Pureté chimique (%)	99,7 % Bi<250ppm Fe<25ppm Ag<20ppm Cu<10ppm	98,5 % CaO<10000ppm SO ₄ <2500ppm Fe ₂ O ₃ <1000ppm Cl<300ppm	99,9 % Ta<160ppm Fe<30ppm Ni<20ppm Si<30ppm Alcali<30ppm	99,9 % Cl<80ppm Fe<10ppm Al<10ppm

tableau 4-1. Caractéristiques des différents précurseurs.

Comme le montrent les micrographies présentées figure 4-2, les poudres de Nb₂O₅ et TiO₂ se présentent sous forme d'agglomérats de grains fins à facettes tandis que les poudres de PbO et MgO se présentent sous forme de feuillets. Ces oxydes étant des produits industriels, ils contiennent des matières organiques et un certain taux d'humidité. Aussi est-il nécessaire de déterminer les pertes au feu de chacun des précurseurs et ceci avant l'élaboration de chaque lot, afin d'en tenir compte lors du dosage. Pour cela, on réalise un traitement thermique sur un échantillon de chaque précurseur (rampe : 10°C/min. ; palier : 600°C/18 min. pour PbO, 700°C/18 min. pour les autres précurseurs).

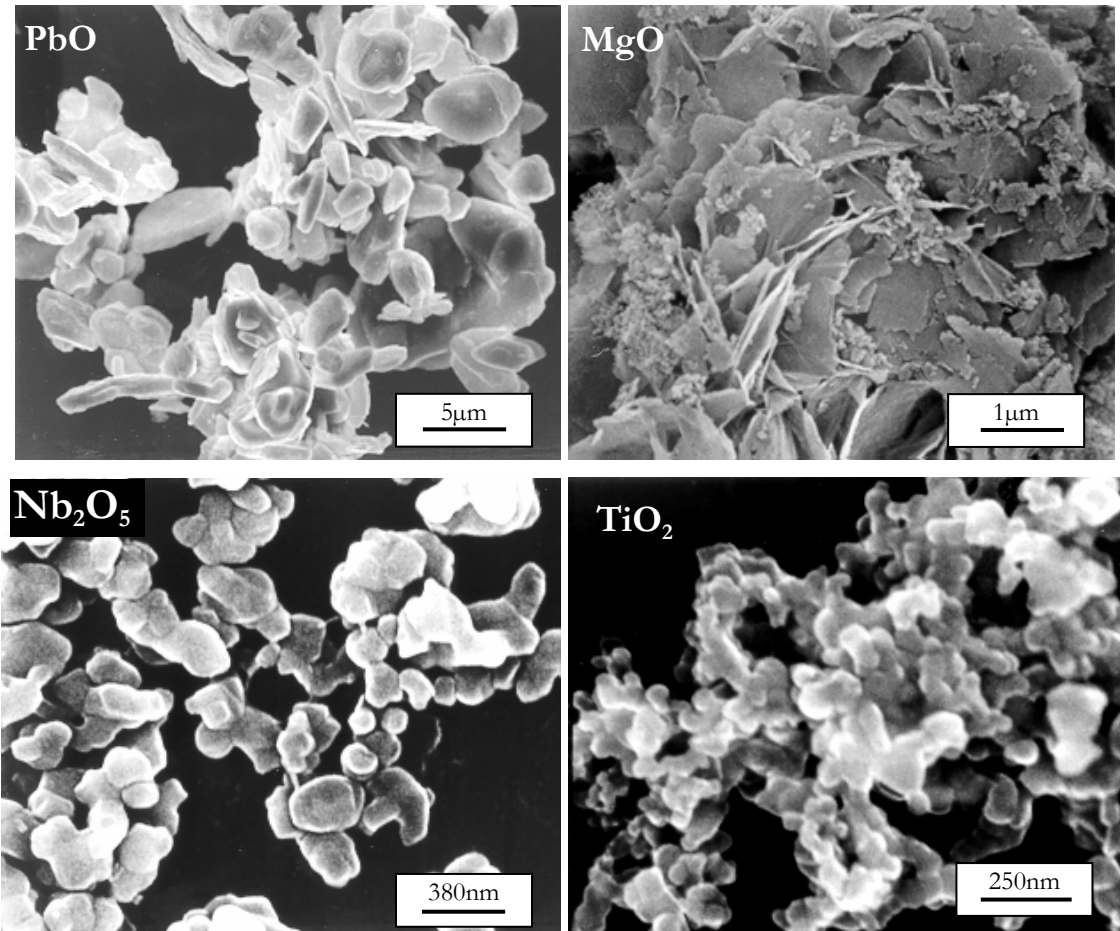


figure 4-2. Micrographies montrant la morphologie des différents précurseurs sélectionnés.

Nous avons vu précédemment, l'importance du MgO dans la synthèse de la phase pérovskite. Aussi, un excès de 6% molaires de MgO est introduit lors du dosage initial afin de minimiser l'apparition des phases parasites de type pyrochlore, soit $\text{Pb}_2\text{Mg}_{0,14}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{5,47}$ après calcination et $\text{Pb}_2\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{1,66}\text{O}_{6,52}$ après frittage, cette dernière dégradant les propriétés diélectriques du matériau²². Les pourcentages molaires typiques des différents précurseurs constituant le mélange initial, prenant en compte les pertes au feu, sont indiqués au tableau 4-2.

Précurseur	% molaire
PbO	58,82 %
TiO ₂	5,88 %
MgO	17,65 %
Nb ₂ O ₅	17,65 %

tableau 4-2. Pourcentages molaires typiques des différents précurseurs, en tenant compte des pertes au feu, constituant le mélange initial pour la synthèse du composé 0,9PMN-0,1PT.

4.1.1.5 ÉTAPE DE DISPERSION ET DE MELANGE DES PRECURSEURS :

L'objectif de l'étape de dispersion des différents précurseurs est d'obtenir un mélange le plus homogène possible, tant dans la distribution granulométrique que dans la distribution chimique. Pour cela une barbotine, formée de l'ensemble des différents précurseurs, est réalisée en milieu aqueux dans une cuve réfrigérée extérieure au broyeur (délayeur) en introduisant les précurseurs dans l'ordre des densités croissantes afin de limiter la sédimentation de l'oxyde de plomb. Les conditions de remplissage de la cuve réfrigérée sont :

- ❖ masse de matières sèches : variable de 2 à 3 kg
- ❖ masse d'eau permutée : 1,45 X masse de matières sèches
- ❖ masse de dispersant : 0,012 X masse de matières sèches (DOLAPIX CE 64 - Zschimmer & Schwarz).

Une pompe péristaltique, dont le débit est 1,63 l/min, entraîne la barbotine jusqu'au broyeur. L'homogénéisation est réalisée dans le broyeur à microbilles de type attrition fonctionnant en continu^A dont la cuve de broyage est revêtue de polyuréthane pour prévenir tout risque de pollution dû à l'usure. La cuve du broyeur est remplie à 70% en volume de microbilles, soit 280 cm³. Les microbilles utilisées sont en oxyde de zirconium, dopées par de l'oxyde d'yttrium^B. Ces microbilles, mises en rotation à des vitesses de l'ordre de 2300 trs/min., par l'intermédiaire de l'arbre d'agitation du broyeur, soumettent la barbotine à un broyage intense. La barbotine et les corps broyants présents dans la cuve du broyeur sont séparés, en sortie, au moyen d'une fente en carbure de tungstène d'une largeur de 200 µm. Par la suite, la barbotine est réinjectée dans la cuve du délayeur et va décrire en continu le circuit schématisé en figure 4-3. Le temps de broyage effectif pour 2 kg de matières sèches est de 90 minutes.

^A DRAIS PERL-MILL, PML-H/V,

^B Draison, billes ZrO₂ iso-diamétrique 250 µm, grande dureté, résistantes à l'usure, densité apparente 3,7 g/cm³

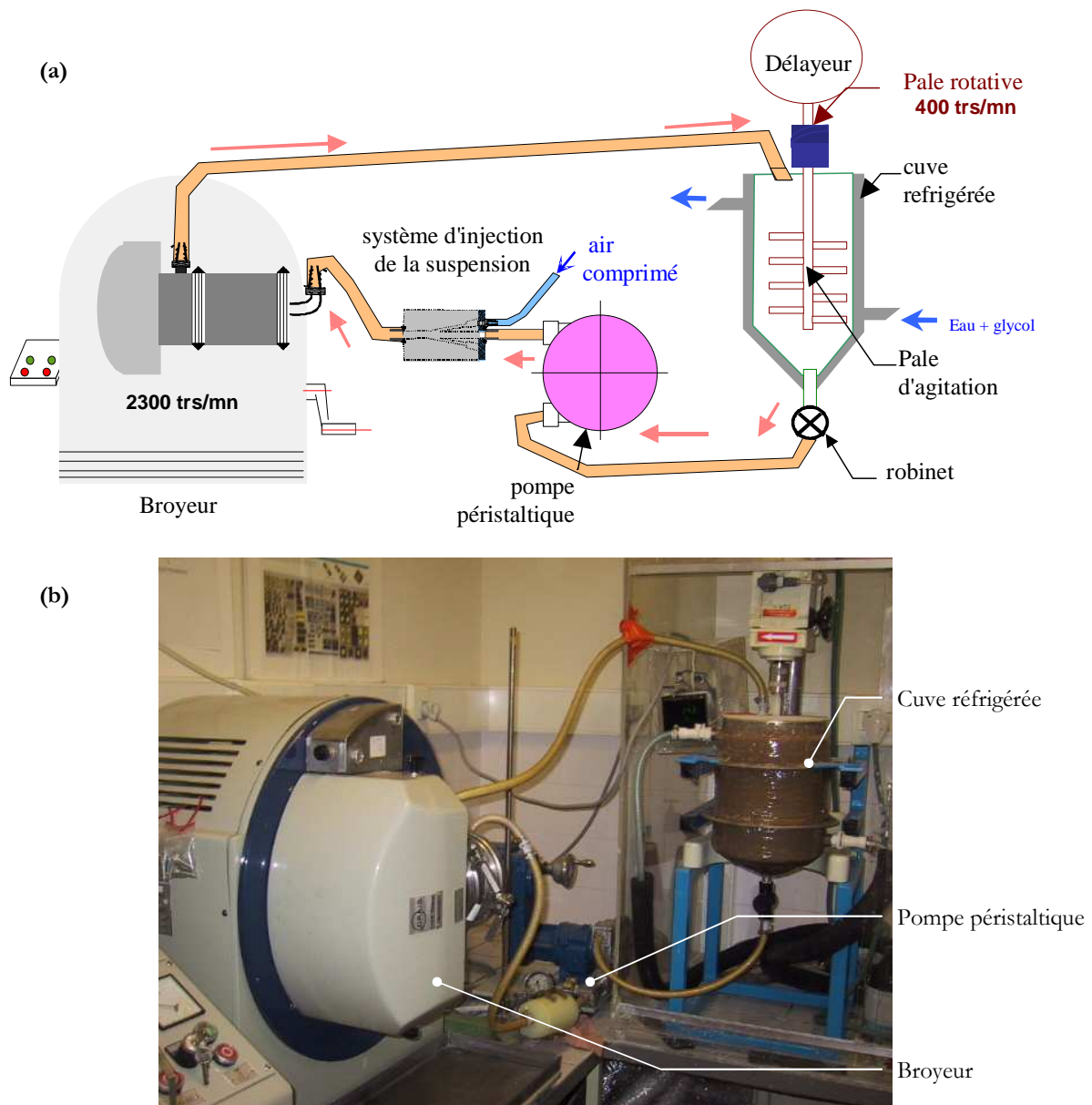


figure 4-3. (a) Schéma du dispositif de broyage par attrition en continu. (b) Dispositif de broyage mis en place au laboratoire.

Le système d'injection de la barbotine dans la cuve de broyage a été modifié par l'ajout d'air comprimé afin d'améliorer l'homogénéité des suspensions. En effet, les études antérieures avaient révélé des phénomènes de ségrégation de PbO, du fait des écarts de densité avec les autres réactifs en présence.

En outre, le broyage par attrition génère énormément de chaleur du fait du frottement intense des microbilles les unes contre les autres. Pour ne pas dégrader le revêtement polyuréthane de la cuve de broyage, il faut maintenir dans le circuit une température inférieure à 70°C. Aussi, il est nécessaire de refroidir la barbotine en

permanence au niveau de la cuve du délayeur, cette dernière étant réfrigérée au moyen d'un circuit de refroidissement contenant un fluide caloporteur.

Le montage utilisé lors d'études précédentes était constitué d'une cuve en polyamide entourée de plusieurs spires d'un circuit de refroidissement dans lequel circulait de l'éthanol. Ce système ne permettant pas de refroidir suffisamment le circuit de broyage, il obligeait à de fréquents arrêts de l'attrition, en laissant la circulation de barbotine en fonctionnement, afin de permettre l'abaissement de la température. Afin de favoriser les échanges thermiques entre le circuit de refroidissement et le circuit de broyage, la cuve en polyamide a été remplacée par une cuve double paroi en inox (figure 4-4), en utilisant un mélange eau/glycol comme fluide caloporteur à la place de l'éthanol. Cette nouvelle configuration a permis une réduction du temps d'arrêt de plus de 50%.

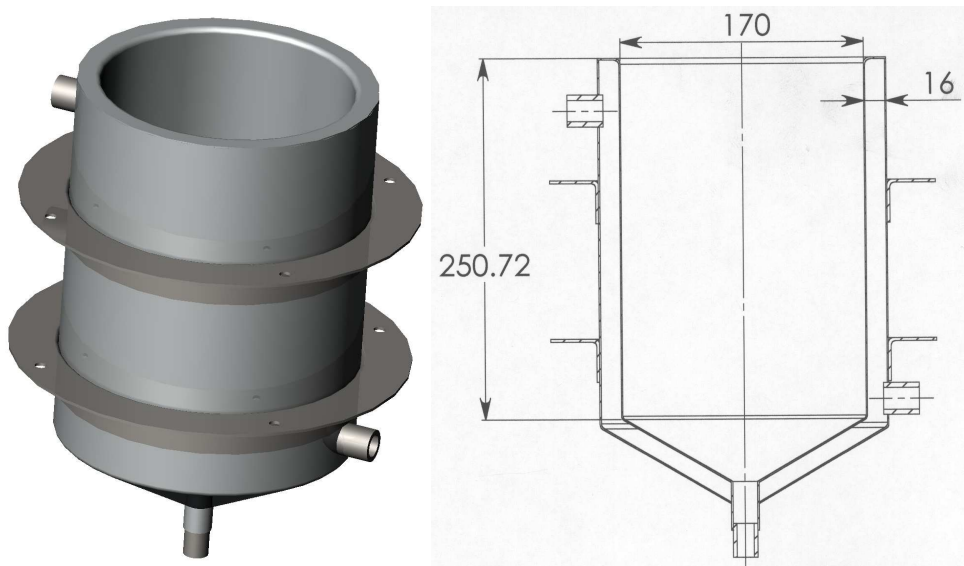


figure 4-4. Schéma de la cuve réfrigérée en inox installée sur le montage d'attrition en continu.

4.1.1.6 PHASES DE SECHAGE, DE DESAGGLOMERATION ET DE TAMISAGE

L'objectif de cette étape est d'obtenir une poudre sèche à partir de la suspension réalisée dans l'étape précédente afin de pouvoir la calciner aisément sans que celle-ci ne risque de prendre en bloc.

La suspension obtenue après attrition est récupérée puis mise à sécher par évaporation sur une plaque chauffante, la convection limitant la sédimentation du plomb, puis en étuve à 150°C pendant 60 h environ pour parfaire le séchage. On obtient alors un

mélange compact, dur et cassant des différents précurseurs. Une désagglomération grossière est réalisée manuellement au mortier. Les morceaux obtenus sont ensuite introduits dans un système de broyage et de tamisage mécanique. Cette étape ne permettant pas à l'ensemble du lot de poudre de descendre à $250\ \mu\text{m}$, un tamisage manuel à $250\ \mu\text{m}$ est nécessaire. L'obtention d'une granulométrie inférieure à $250\ \mu\text{m}$ permet d'éviter la prise en bloc lors de l'étape de calcination. Le mélange de précurseurs est ensuite passé au TURBULA pendant 1 heure pour parfaire l'homogénéisation.

La poudre ainsi obtenue est caractérisée par une forte surface spécifique de l'ordre de $13\ \text{à}\ 14\ \text{m}^2/\text{g}$. Elle est constituée d'agglomérats, dont la taille est d'environ $0,2\ \text{à}\ 0,3\ \mu\text{m}$, formés de fines particules dont le diamètre équivalent est de $60\ \text{nm}$ (figure 4-5). Ces caractéristiques garantissent une bonne réactivité des poudres lors de la calcination²³.

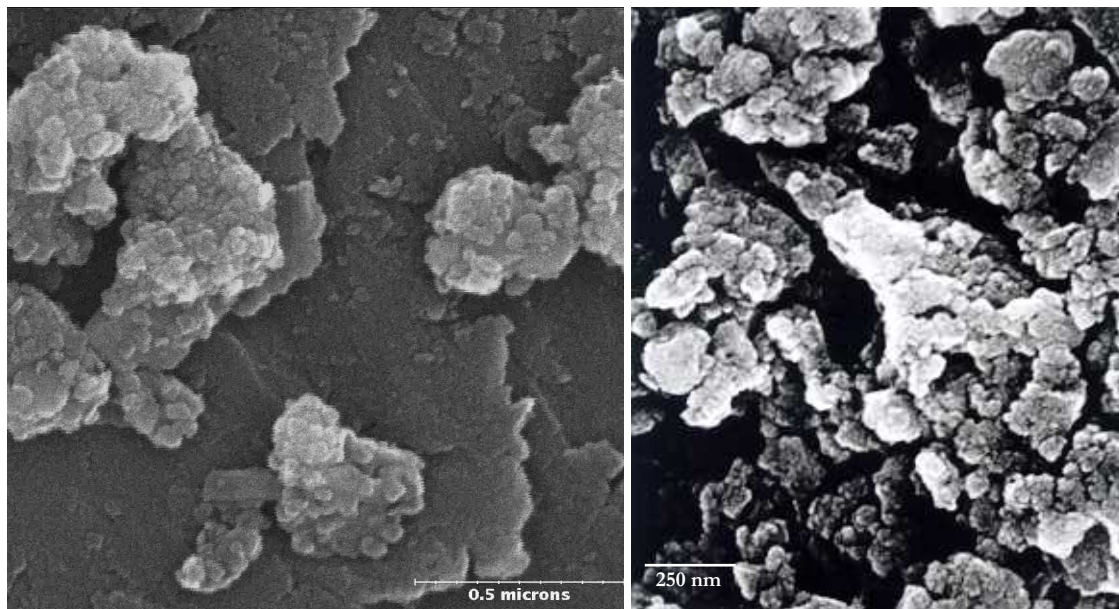


figure 4-5. Mélange des différents précurseurs après 90 minutes d'attrition en continu.

4.1.1.7 PHASE DE CALCINATION

L'objectif de l'étape de calcination du mélange est de synthétiser la phase pérovskite $0,9\text{PMN}-0,1\text{PT}$. Par conséquent, on cherche à minimiser la volatilisation de PbO afin d'éviter la formation de phase pyrochlore.

Le mélange de précurseurs est calciné par lots (environ $\frac{1}{4}$ du lot global) dans des creusets en alumine, scellés avec un mortier réfractaire, afin de limiter la volatilisation de l'oxyde de plomb en maintenant une tension de vapeur de PbO suffisante. La calcination a lieu à une température de 825°C pendant 3 heures après une montée de $400^\circ\text{C}/\text{h}$.

4.1.1.8 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES POUDRES CALCINEES

Après calcination, différents contrôles sont réalisés concernant :

- ❖ la granulométrie de la poudre : morphologie, surface spécifique et diamètre moyen,
- ❖ la sous-stœchiométrie en PbO : évaluée à partir de la perte de masse au cours de la calcination en tenant compte des pertes au feu des différents précurseurs,
- ❖ la nature des phases cristallisées.

Comme nous l'avons expliqué au début du chapitre, la difficulté majeure dans la synthèse d'une poudre de formulation 0,9PMN-0,1PT est d'obtenir une phase pérovskite pure. En effet, si l'insertion de MgO est incomplète à l'issue du traitement thermique, une phase pyrochlore du type $\text{Pb}_2\text{Mg}_x\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{5,33+x}$ va être associée à la phase pérovskite. Aussi, la nature et la teneur des différentes phases après calcination ont été contrôlées par diffraction des RX^C sur un échantillon de la poudre obtenue (figure 4-6).

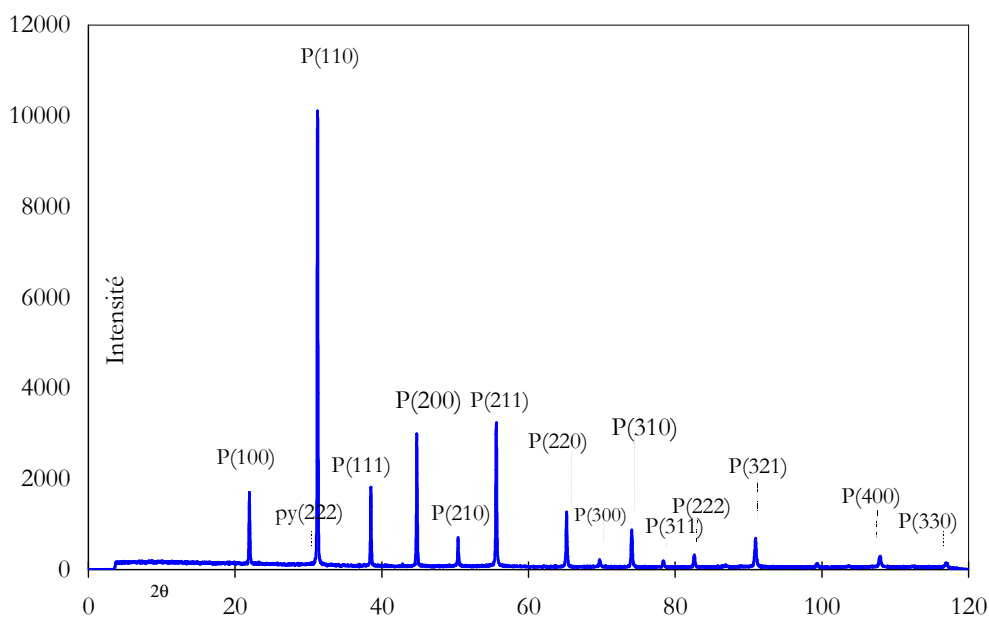


figure 4-6. Illustration d'un spectre de diffraction type obtenu après calcination du mélange de précurseurs avec indexation des différentes raies.

^C L'appareillage utilisé pour cette caractérisation est un système dérivé de la géométrie de Debye-Scherrer. Le montage est équipé d'un monochromateur de quartz courbe avant l'échantillon pulvérulent afin de sélectionner la raie $K\alpha_1$ de l'anticathode au cuivre.

Le pourcentage volumique des deux phases présentes après calcination, soit de types pérovskite 0.9 PMN-0.1 PT et pyrochlore, est proportionnel au rapport des intensités des raies (110) pour la phase pérovskite et (222) pour la phase pyrochlore, correspondant aux raies de plus forte intensité pour chacune des phases¹⁷, selon l'équation :

$$\text{équation VII} \quad \frac{V_{\text{pyrochlore}}}{V_{\text{pérovskite}}} = 2,3 \cdot \frac{I_{(222).\text{pyrochlore}}}{I_{(110).\text{pérovskite}}} = 2,3 \cdot I_{\text{rel}}$$

Soit la fraction volumique de pyrochlore :

$$\text{équation VIII} \quad \frac{V_{\text{pyrochlore}}}{V_{\text{total}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2,3 \cdot I_{\text{rel}}}}$$

Après calcination, les différents lots élaborés présentent les caractéristiques suivantes :

La surface spécifique varie de **1,7 à 1,8 m²/g**. Elle a donc considérablement diminué pendant l'étape de calcination, le mélange de précurseurs étant caractérisé par une surface de 13 à 14 m²/g. Cette évolution de la surface spécifique correspond à un phénomène de croissance granulaire résultant des mécanismes de diffusion des différentes espèces au cours de la calcination. Ceci est clairement mis en évidence lors de l'observation des poudres calcinées par microscopie à balayage (figure 4-7 à comparer à la figure 4-5).

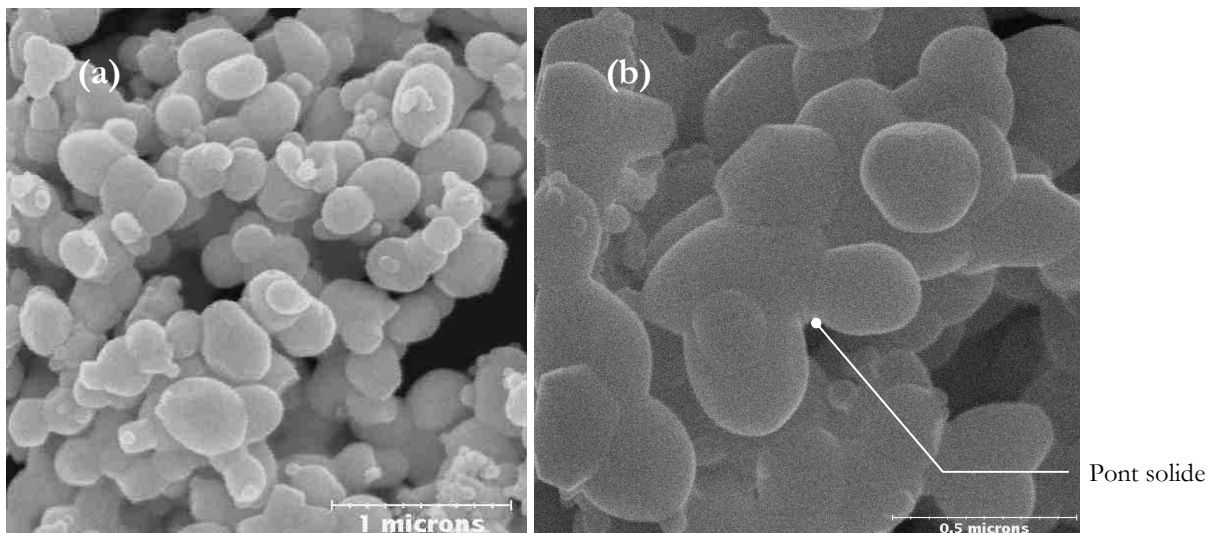


figure 4-7. Micrographies d'une poudre de formulation 0,9PMN-0,1PT obtenue par calcination à 825°C/3h. d'un mélange de précurseurs.

Ainsi, la poudre calcinée est en fait constituée **d'agglomérats solides** formés de **particules élémentaires** d'une taille moyenne de **300 à 500 nm**. Les ponts solides reliant

les particules (cf. figure 4-7-b) se sont formés lors de la phase de calcination par diffusion et évaporation/condensation conduisant à la création de liaisons chimiques iono-covalentes entre les particules. On obtient ainsi après calcination une poudre caractérisée par une **large distribution granulométrique** comprise entre **250 nm et 3,5 µm** (figure 4-8).

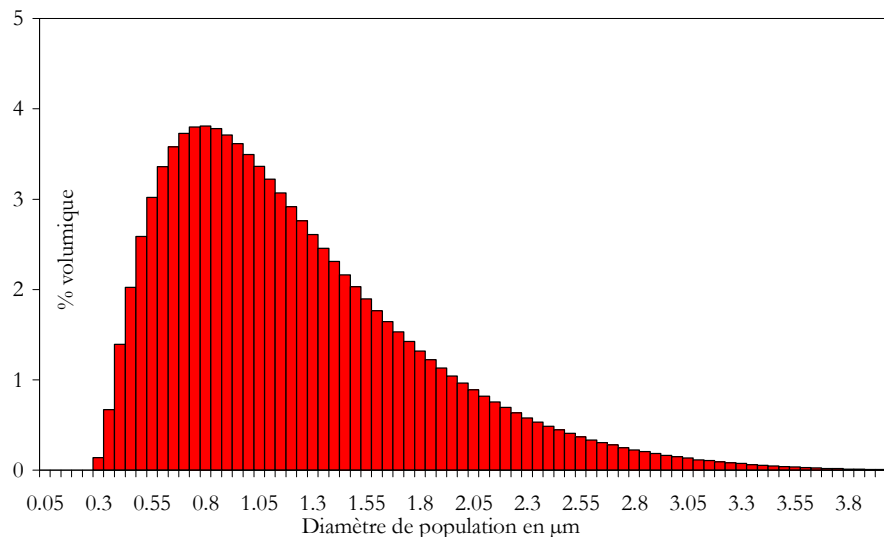


figure 4-8. Distribution granulométrique d'une poudre de formulation 0,9PMN-0,1PT obtenue par calcination à 825°C/3h. d'un mélange de précurseurs.

La volatilisation de PbO conduit à un écart à la stoechiométrie en PbO variant de **4,6 à 6,4 % molaires** suivant le lot élaboré. Ceci correspond à la présence d'une phase pyrochlore dont la teneur est comprise entre **2 et 7 % volumique**. Par ailleurs, le dosage des impuretés présentes dans la poudre^D a permis de mettre en évidence que le procédé, utilisé pour la préparation des poudres, induit une faible pollution (tableau 4-3).

polluant	Concentration
Zirconium	570 ppm
Silicium	Inf à 100 ppm
Chrome	100 ppm
Fer	700 ppm
Zinc	200 ppm
Tungstène	300 ppm
Yttrium	40 ppm

tableau 4-3. Concentration en polluants dans la poudre brute de calcination.

^D Laboratoire central d'analyse - CNRS – Vernaison (69).

4.1.2 REALISATION DES SUSPENSIONS CERAMIQUES THERMOFUSIBLES.

Cette étape vise à obtenir une suspension de particules céramiques dans un mélange d'auxiliaires organiques thermofusibles.

Le procédé de prototypage rapide exige des suspensions :

- ❖ Une rhéologie compatible avec le phénomène d'éjection de gouttelettes,
- ❖ Une stabilité limitant la sédimentation et permettant ainsi leur stockage dans le réservoir,
- ❖ Une concentration volumique en poudre céramique la plus forte possible, pour limiter les retraits ultérieurs des pièces lors des étapes de déliantage et de frittage, tout en respectant les deux conditions précédentes.

Par conséquent, la réalisation des suspensions céramiques fera appel à 4 constituants :

- ❖ **Une charge céramique**, qui, dans notre cas, sera une poudre pérovskite de 0,9PMN-0,1PT,
- ❖ **Un véhicule organique thermofusible (ou cire)** dans lequel les particules céramiques seront mises en suspension,
- ❖ **Un dispersant ionique**, qui, par des effets d'interactions électrostatiques, disperse la poudre céramique et évite la formation d'agglomérats conduisant à un maximum de particules élémentaires dans le véhicule organique,
- ❖ **Un dispersant stérique** qui a la même fonction, mais par effet d'encombrement autour des particules. Il crée une seconde couche à la surface des grains afin de stabiliser le mélange par effet stérique.

Le protocole adopté pour la réalisation des suspensions est schématisé figure 4-9.

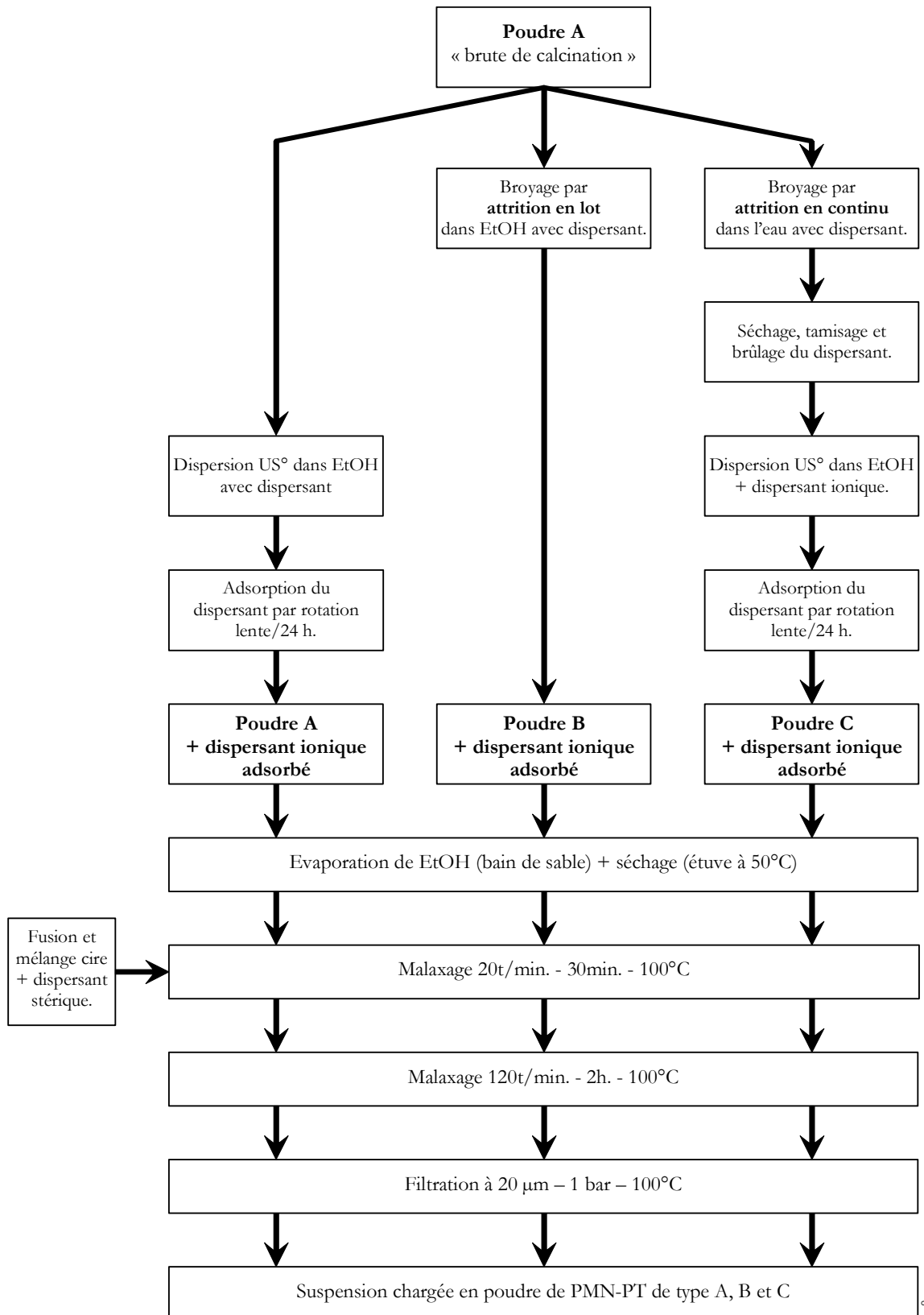


figure 4-9. Protocole de réalisation des suspensions thermofusibles chargées en poudre céramique de formulation 0,9PMN-0,1PT.

° sonificateur 750 W, Vibracell 75041, Bioblock Scientific.

4.1.2.1 OBTENTION DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE POUDRES.

Les suspensions ont été élaborées à partir de poudres brutes de calcination ou ayant subi différents types de broyage afin d'étudier l'influence des caractéristiques granulométriques des poudres sur le comportement rhéologique des suspensions (cf § 4.4.). Ainsi, la poudre « **brute de calcination** » constituera le premier type d'échantillon et sera appelée par la suite « **poudre A** ». Les caractéristiques de cette poudre ont été décrites dans le paragraphe 4.1.1.8.

Les deux autres types d'échantillons de poudres sont obtenus par broyage de la poudre « brute de calcination » (poudre A).

La poudre B est obtenue à l'issue d'un broyage par « **attrition en lot** ». Dans ce procédé, la totalité du lot de poudre à broyer séjourne dans la jarre d'attrition pendant la durée du broyage. Il s'agit d'une jarre en polyamide (volume : 1l) dans laquelle on ajoute la poudre A à broyer (250 g), la quantité de dispersant ionique voulue^E et la quantité d'éthanol absolu nécessaire soit environ 150 ml. La masse des corps broyants représente le double de la masse de poudre à broyer ; ce sont des billes de zircone stabilisée de diamètre 1,75 mm. Une pâle en polyamide entraîne les billes en rotation à 450 tours/minutes permettant la destruction des agglomérats par chocs et frottements (figure 4-10).

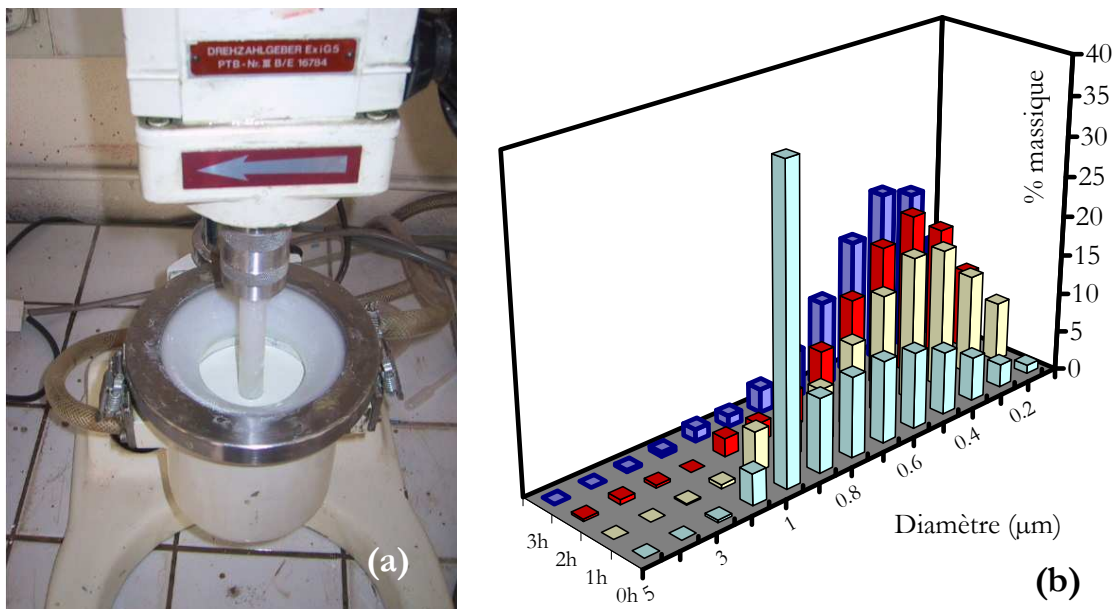


figure 4-10. (a) : Technique de broyage de poudre par attrition en lot. (b) : Evolution de la granulométrie de la poudre avec le temps de broyage (granulomètre RX).

^E Déterminée à l'issue d'un plan d'expérience : cf. paragraphe 4.3.

Ce procédé de broyage permet l'ajout à ce stade du dispersant ionique entrant dans la composition de la suspension finale. Ainsi, le dispersant s'adsorbe, entre autre, sur les surfaces créées lors de la rupture des ponts entre particules élémentaires et facilite la dispersion.

Afin de déterminer la durée du broyage permettant la rupture de la majorité des ponts interparticulaires, sans engendrer une trop forte pollution, notamment en zirconium, une étude de la distribution granulométrique en fonction du temps de séjour dans la jarre d'attrition a été réalisée (figure 4-10-b). On observe que le broyage est efficace dès la première heure. Par ailleurs, au-delà de 2 heures de broyage, la distribution granulométrique évolue peu. Aussi, le temps d'attrition a été limité à 2h afin de réduire les risques de pollution par les corps broyants.

L'analyse granulométrique de la poudre attritée en lot pendant 2 heures, obtenue à l'aide d'un granulomètre laser selon une approche multimodale, met en évidence deux populations (figure 4-11) :

- ❖ une population centrée sur 900 nm, constituée d'agglomérats, la totalité des ponts entre particules n'ayant pas été rompue lors du broyage. Cette population comprise entre 700 nm et 1,5 μm représente 24% de la population totale en volume.
- ❖ une deuxième population centrée sur 400 nm qui correspond aux particules élémentaires dissociées les unes des autres, dont la forme est arrondie. Cette population comprise entre 250 et 700 nm correspond à 76% de la population totale en volume.

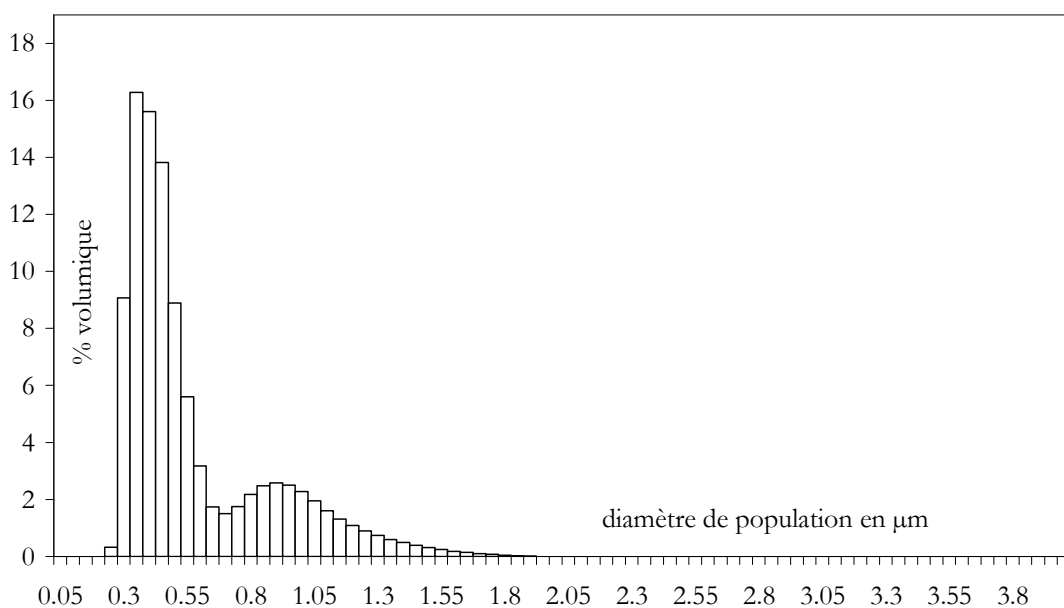


figure 4-11. Distribution granulométrique de la poudre attritée en lot

Ces résultats sont corroborés par l'observation de la poudre au microscope électronique à balayage (figure 4-12)

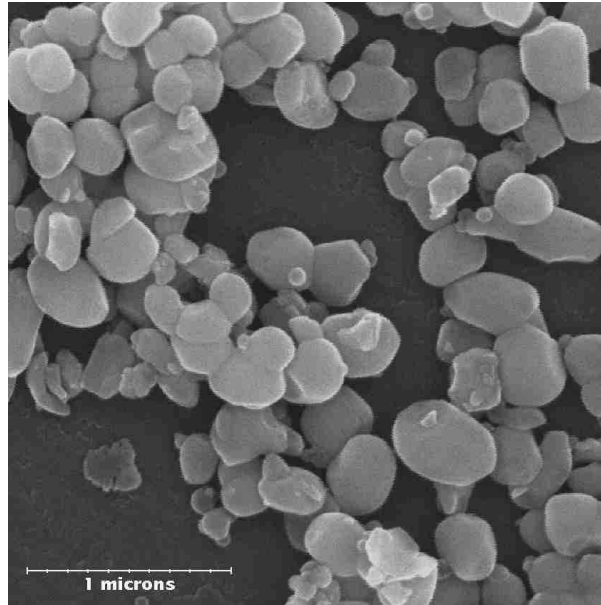


figure 4-12. Micrographie d'une poudre calcinée après broyage par attrition en lot pendant 2h. (poudre B).

La poudre C est obtenue par broyage de la poudre A par « **attrition en continu** ». Cette méthode de broyage utilisée pour la désagglomération et l'homogénéisation des poudres de précurseurs (cf. § 4.1.1.5.), est, de par son principe, plus énergétique que la technique d'attrition en lot.

Cette méthode ne permet pas de travailler en milieu alcoolique pour des raisons évidentes de sécurité. On travaillera donc en milieu aqueux dans des conditions identiques à celles précisées au paragraphe 4.1.1.2.. Par conséquent, l'adsorption du dispersant ionique retenu dans le cadre de cette étude se faisant en milieu alcoolique (cf. §4.2.), trois étapes supplémentaires seront nécessaires à l'issue du broyage, à savoir :

- ❖ Séchage sur plaque chauffante puis en étuve à 150°C,
- ❖ Désagglomération et tamisage,
- ❖ Brûlage à 600°C sous circulation d'air du dispersant utilisé lors du broyage.

La poudre obtenue après un broyage en continu (poudre C) présente une distribution granulométrique comportant trois populations (figure 4-13).

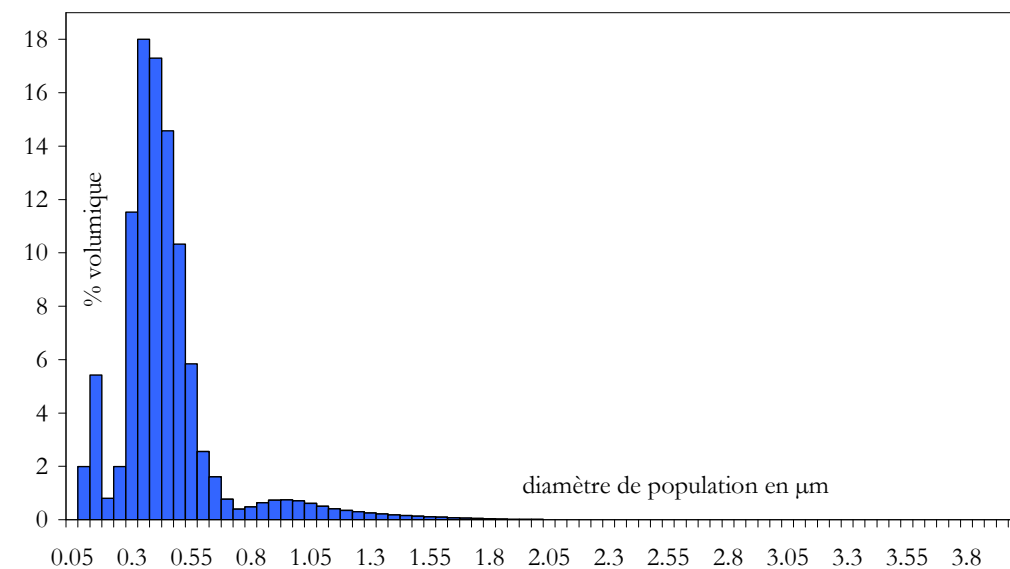


figure 4-13. Distribution granulométrique de la poudre attritée en continu pendant 2 h. (poudre C).

La première, centrée sur 900 nm, représente 7,2 % de la population totale en volume. Elle est formée d'agglomérats ayant résisté à l'étape de broyage.

La deuxième, centrée sur 400 nm, représente 82,5 % de la population totale en volume. Elle est constituée de particules élémentaires résultant de la rupture des agglomérats. Celles-ci peuvent adopter des formes anguleuses, compte tenu du caractère énergétique du broyage (figure 4-14).

La troisième population, centrée sur 100 nm, représente 10,3% de la population totale en volume. Elle provient de la fragmentation par broyage de particules élémentaires.

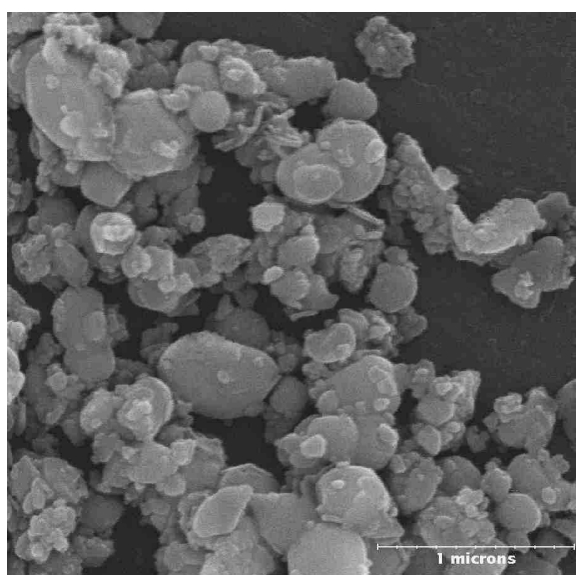


figure 4-14. Micrographie d'une poudre calcinée après broyage par attrition en continu pendant 90 min. (poudre C).

En conclusion, les trois échantillons de poudre A, B et C ainsi élaborés se distinguent notablement par leurs caractéristiques granulométriques, à savoir leur morphologie et leur distribution granulométrique (figure 4-15).

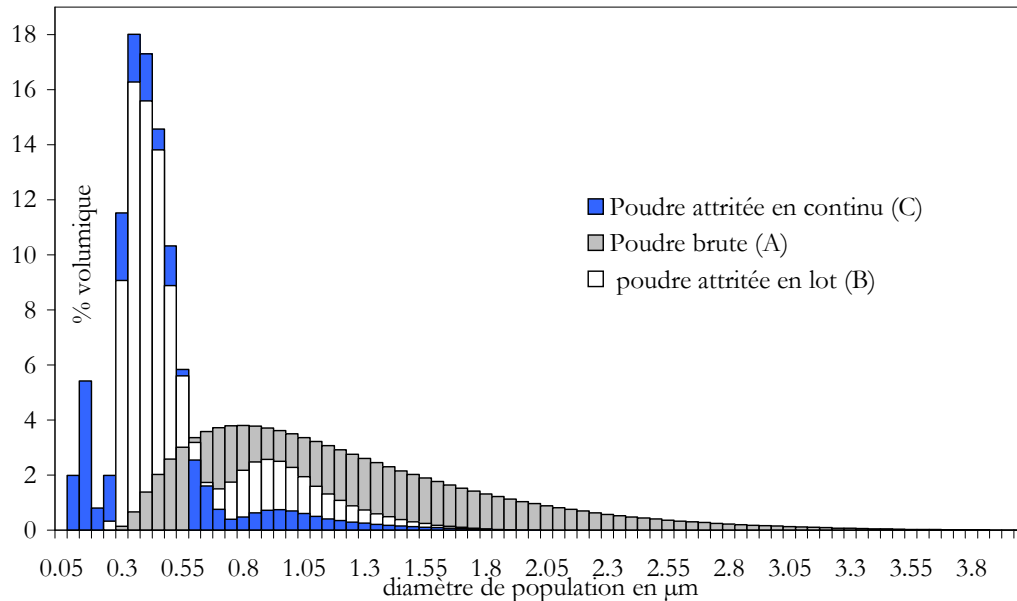


figure 4-15. Comparaison des distributions granulométriques des trois échantillons de poudre A, B et C.

Aussi, ces trois échantillons de poudre seront utilisés dans le paragraphe 4.4. pour la réalisation de suspensions céramiques identiques en terme de taux de charge volumique, à savoir 45%, afin de déterminer l'influence de la granulométrie sur la rhéologie.

4.1.2.2 MISE EN SUSPENSION DE LA POUDRE DE PMN-PT DANS LE VEHICULE ORGANIQUE THERMOFUSIBLE.

La mise en suspension de la poudre dans le véhicule organique thermofusible est réalisée dans un malaxeur à bain thermostaté à 100°C^F. Le mode opératoire utilisé est détaillé figure 4-9.

Le malaxage a pour but de mettre en suspension la poudre céramique dans le mélange d'auxiliaires organiques en détruisant les agglomérats, en particulier ceux qui ont pu se former lors du séchage de la poudre après adsorption du dispersant ionique. A l'issue de cette étape, il peut néanmoins subsister des agglomérats qui seront éliminés par un traitement aux ultrasons haute puissance, dont nous quantifierons l'effet sur la rhéologie des suspensions au paragraphe 4.4. Dans les cas les plus défavorables, i.e. concentration en

^F malaxeur IKA Labortechnik RW 20 DZM – P4 et cuve thermostatée LAUDA E300 + Ecoline 006.

dispersant inadaptée, la suspension devra être soumise à un traitement supplémentaire destiné à détruire les agglomérats en utilisant un ultra-turrax. L'ultra-turrax^G est un appareil qui permet d'appliquer une forte contrainte de cisaillement au sein de la suspension via une lame en rotation à environ 24000tr/min. Un traitement de 10 minutes permet alors de revenir à une texture plus homogène. Néanmoins, il est nécessaire de filtrer *in fine* la suspension obtenue pour prévenir l'obstruction de la buse.

4.1.2.3 FILTRATION DES SUSPENSIONS.

Il est fondamental, pour le procédé de prototypage rapide de type « jet d'encre », d'éviter la présence d'agglomérats. En effet, le diamètre de la buse d'éjection étant de 80 µm, la présence d'agglomérats de plus de 20 µm conduit à son obstruction. Aussi, une filtration a été réalisée à chaud (100°C) et sous pression (1 bar) au travers d'une toile inox de 20 µm.

4.2 SELECTION DES AUXILIAIRES ORGANIQUES.

4.2.1 PRESENTATION DES OBJECTIFS.

L'objectif de cette étape est de déterminer les meilleures associations d'auxiliaires organiques permettant l'obtention de suspensions céramiques adaptées à la machine de prototypage rapide MM6Pro de Solidscape utilisant le procédé "jet d'encre" (cf paragraphe 3.2). Aussi, les suspensions devront présenter un comportement rhéologique le plus proche possible de celui de la cire de construction aux différents stades du procédé, à savoir :

- ❖ Durant la phase d'alimentation de la buse
- ❖ Durant la phase d'éjection
- ❖ Durant la phase d'impact avec le support

Par ailleurs, on cherchera à maximiser le taux de charge afin de garantir une bonne cohésion de la structure lors du déliantage puis du frittage.

^G Malaxeur ULTRA-TURRAX T25 basic, IKA Werke.

Comme mentionné dans le chapitre relatif à la réalisation des suspensions céramiques (cf. Paragraphe 4.1.), nous nous sommes basés sur une formulation comportant quatre constituants :

- ❖ **une charge céramique,**
- ❖ **un véhicule organique thermofusible,**
- ❖ **un dispersant électrostatique,**
- ❖ **un dispersant stérique.**

Pour chaque fonction des auxiliaires, l'objectif a été de déterminer la nature de l'additif ayant un effet optimal en terme de viscosité. Pour cela, une série de suspensions permettant de sélectionner ces additifs organiques, et de situer la plage de concentration optimale a été préparée.

Un choix préliminaire sur chacune des familles de constituants a permis de restreindre le champ d'investigation à 2 ou 3 composés pour chaque fonction de l'additif.

Les dispersants électrostatiques ont été choisis pour partie d'après la littérature :

- ❖ Le Beycostat C213 qui est très utilisé au laboratoire pour le coulage en bande de poudres céramiques²⁴ en milieu organique,
- ❖ L'hypermer LP1 qui est un acide gras polycondensé,
- ❖ L'hypermer FP1 qui est un dérivé d'amine polyoxyalkylène,
- ❖ L'hypermer MT1 a été retenu car c'est un nouveau dispersant de la famille des Hypermers cités précédemment. Il s'agit d'un condensât de polyester et de polyamine.
- ❖ Le perfad 9200²⁵ qui est un dérivé d'amine d'un polymère de condensation d'acide gras.

Pour limiter le nombre de dispersants électrostatiques, certains ont été sélectionnés à l'issue d'une étude préalable qualitative de sédimentation. Celle-ci a été menée pour des suspensions de poudres céramiques dans de l'éthanol. La présence plus ou moins marquée de surnageant au bout de trois heures permet de quantifier l'effet des dispersants sur la stabilité des suspensions.

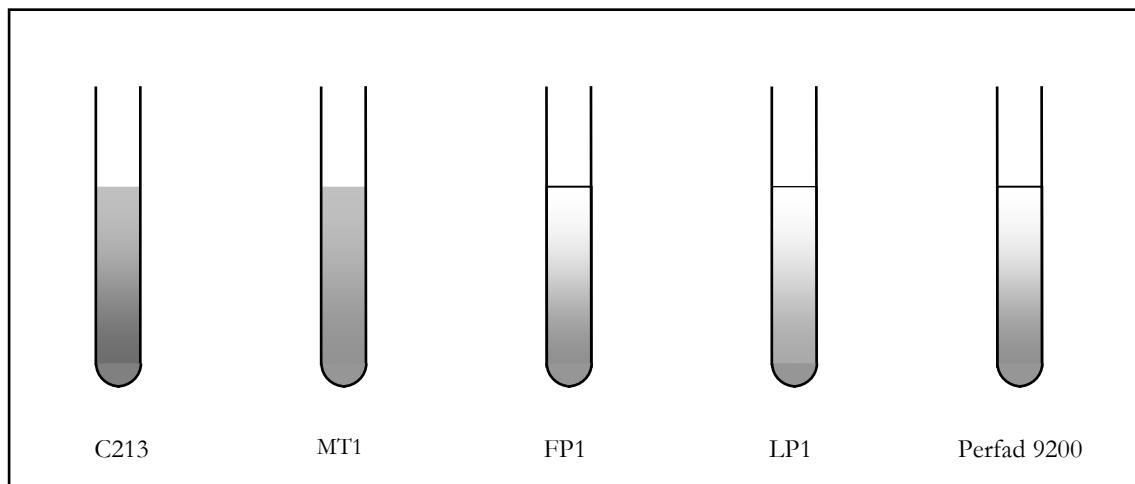


figure 4-16. Test de sédimentation dans l'éthanol.

Deux des dispersants électrostatiques parmi les cinq conduisent à une vitesse de sédimentation plus faible des particules céramiques. Ce sont donc les mieux adaptés à notre système. Il s'agit du C213 et du MT1.

Deux dispersants stériques ont été choisis en fonction de différentes publications et de l'expérience déjà acquise au laboratoire, il s'agit de l'acide stéarique 95%^{1,26} et de la stearylamine¹.

Les cires ont également été sélectionnées en se basant sur des travaux antérieurs². Elles se différencient par leurs caractéristiques physico-chimiques (température de fusion, viscosité, composition). Song et Evans^{27,28} insistent sur la forte influence de la viscosité des cires non chargées sur les propriétés d'écoulement. Les cires testées dans cette étude ont donc été retenues sur le principal critère de la viscosité (figure 4-17). Elles ont une viscosité inférieure à celle de la cire de support standard (protosupport wax), et même nettement inférieure à celle de la cire de construction standard (protobuild wax). C'est le cas notamment de la cire Lp13. Ceci permet d'envisager des systèmes concentrés en poudre céramique tout en gardant une viscosité proche de la viscosité de la cire standard.

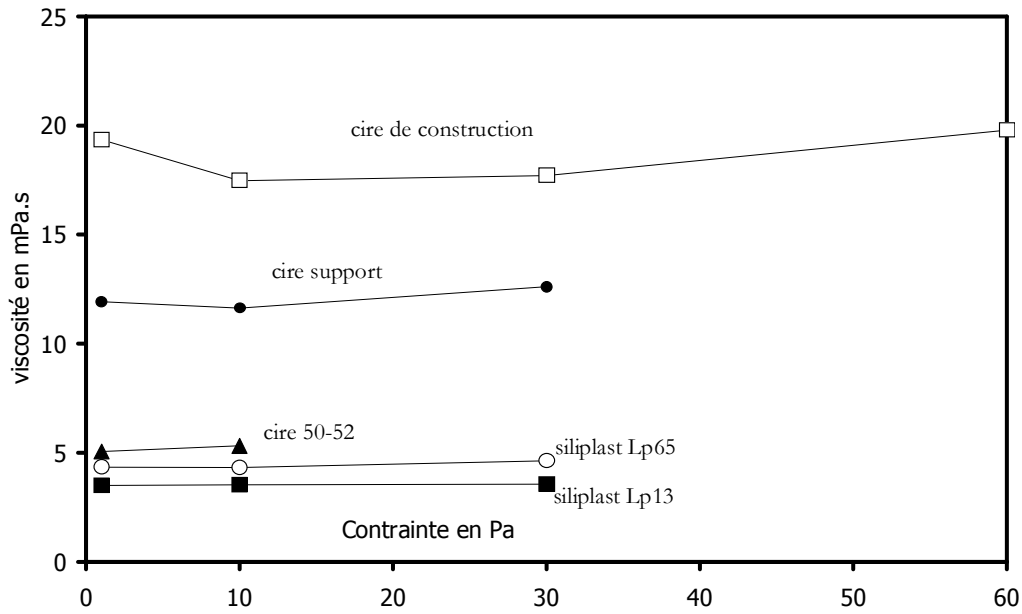


figure 4-17. Variation de la viscosité des cires non chargées à 120°C en fonction de la contrainte de cisaillement

Les différents constituants rentrant dans la composition des suspensions céramiques élaborées sont récapitulés au tableau 4-4.

Constituant	Nom	Propriété	Formule	Fournisseur
Charge céramique	0,9PMN-0,1PT	d = 8,12	$0,9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,1\text{PbTiO}_3$	ENSCI
Dispersant ionique	Beycostat C213	d = 1,05	RO-PO ₂ H-OR' R' : C ₁₁ H ₂₃ -(O-CH ₂ -CH ₂) _n et n=6 ou 7 R : H (monoester) ou R' (biester)	CECA
	Hypermer MT1	d = 1,05	Condensât de polyamine et de polyester	Uniquema
Dispersant stérique	Acide stearique	T _f = 68°C d = 0,84	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	Aldrich
	Stearylamine	T _f = 55°C d = 0,9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\overline{\text{N}}\text{H}_2$	Aldrich
Cire thermofusible	Cire 50-52	T _f = 50-52°C d = 0,9	Paraffine	Barlocher
	Siliplast Lp13	T _f = 50°C d = 0,9	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p-\text{CH}_3$ n=14 à 18 et p=4 à 23	Zschimmer et Schwartz
	Siliplast Lp65	T _f = 50°C d = 0,9	Alkyl-alcool-polyglycol-ether	Zschimmer et Schwartz

tableau 4-4. Caractéristiques physico-chimiques des auxiliaires organiques utilisés.

4.2.2 STRATEGIE UTILISEE.

Dans cette première approche, nous allons comparer chaque additif de chaque famille afin de n'en retenir que les plus adaptés à notre étude. Pour définir la nature et les concentrations des constituants permettant d'obtenir des systèmes chargés ayant un comportement rhéologique proche de celui de la cire de construction, nous avons choisi d'étudier l'influence de chaque type de constituant sur la viscosité en testant deux teneurs en masse (borne inférieure et borne supérieure). Dans le cadre de cette sélection des auxiliaires organiques, nous n'avons utilisé que de la poudre brute de calcination (type A) et nous avons fixé le taux de charge céramique à 30% volumique. C'est une teneur qui permettrait, d'après une première estimation, la réalisation de pièces sans modification majeure de l'équipement de prototypage rapide acquis pour cette étude (cf. paragraphe 4.4.2.1.). La concentration des différents auxiliaires organiques a été déterminée à l'aide d'un plan d'expérience ultérieur (cf. § 4.3.).

Par conséquent, les compositions élaborées se distinguent par la nature des auxiliaires organiques et leur concentration. La nature des différents auxiliaires organiques est définie au tableau 4-4 et les valeurs des bornes sont précisées au tableau 4-5. Celles-ci ont été fixées en prenant en compte les résultats d'études antérieures. Par exemple, il s'avère que dans les systèmes à base d'alumine, la concentration optimale en dispersant ionique se situe vers 1 % en masse^{24,29,30}.

	Dispersant ionique % massique	Dispersant stérique % massique	Cire % massique
Borne inférieure	0,23	0,75	14,17
Borne supérieure	1,23	5,28	19,70

tableau 4-5. Limites du domaine d'investigation pour les 3 familles de constituants organiques.

Le tableau 4-6 précise la composition des 9 suspensions céramiques élaborées notées de A à I. Celles-ci ont été définies afin de permettre, par une simple comparaison deux à deux, d'en extraire l'effet de la nature et de la teneur de chacun des constituants. Cela nous permet, à l'aide de formulations judicieusement choisies, de pouvoir déterminer le composé le plus efficace dans chaque catégorie, et l'effet du taux respectif de chaque composé dans la formulation.

Ech. n°	Poudre % massique	Dispersant ionique % massique		Dispersant stérique % massique		Cires % massique		
		MT1	C213	stearylamine	Acide stearique	LP65	LP13	50-52
A	79,32	-	0,23	0,75	-	-	19,70	-
B	79,32	1,23	-	0,75	-	-	18,70	-
C	79,32	-	1,23	0,75	-	-	-	18,70
D	79,32	-	1,23	5,28	-	14,17	-	-
E	79,32	-	1,23	-	5,28	-	14,17	-
F	79,32	-	1,23	0,75	-	18,70	-	-
G	79,32	-	1,23	0,75	-	-	18,70	-
H	79,32	-	1,23	5,28	-	-	-	14,17
I	79,32	-	1,23	5,28	-	-	14,17	-

tableau 4-6. Composition des suspensions céramiques testées.

Le diagramme de la figure 4-18 permet de mieux visualiser notre problématique. Les différentes variables de contrainte (ce que nous imposons) sont affichées sur les branches, et la variable de réponse, à savoir **la viscosité** à différentes contraintes, est ce que nous recueillons :

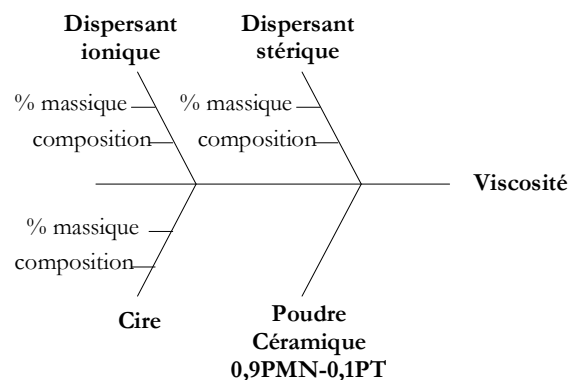


figure 4-18. Diagramme de principe pour la sélection des organiques.

4.2.3 CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES.

Dans cette première approche, la réponse choisie pour départager les constituants entre eux est la viscosité obtenue à partir de la déformation sous des contraintes imposées de 10 et 30 Pa (fluage). En effet, une sollicitation de type fluage permet de retranscrire au mieux la nature des contraintes auxquelles est soumise la suspension lors de son utilisation sur l'équipement de prototypage de type jet d'encre MM6. Les valeurs de viscosité obtenues par fluage ont montré une très forte variation d'une composition à l'autre. Ce critère a donc suffi pour la sélection des organiques.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre du type plan-plan^H. Une description plus complète sera faite au paragraphe 4.4.1.1. Pour cette sélection des auxiliaires organiques, le plan de mesure utilisé a un diamètre de 50 mm et le gap a été fixé à 1 mm. Ce système garantit une bonne reproductibilité des mesures à 120°C. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4-7.

Echantillon	Viscosité en mPa.s	
	10 Pa	30 Pa
A	104	26
B	500E+6	3000E+6
C	109	32
D	28	20
E	82305	526
F	31	27
G	48	24
H	24	24
I	29	24

tableau 4-7. Valeurs de viscosité à 120°C obtenues par fluage pour des temps longs (10-50s.).

Nous constatons tout d'abord de forts écarts de viscosité entre les différentes compositions. Par ailleurs, la majorité des cires chargées ont un **comportement rhéofluidifiant**, leur viscosité diminuant lorsque la contrainte augmente. Ceci les distingue notablement de la cire de construction qui présente un comportement presque Newtonien.

^H Physica UDS 200, *PaarPhysica*, 1995

Nous verrons dans la suite de l'étude que cet écart de comportement sera à l'origine des principaux problèmes rencontrés sur l'équipement de prototypage utilisé. Nous serons alors amenés à mettre en place différentes alternatives pour s'affranchir de ces difficultés.

Notons finalement que la composition B est de type rhéoépaississante ; celle-ci présente de plus une viscosité très élevée. Néanmoins, ce comportement peut résulter de phénomènes parasites, notamment de la présence de gros agglomérats induisant une forte contrainte seuil.

Les formulations A, C, D, F, G, H et I présentent, pour des contraintes supérieures à 30 Pa, une viscosité proche de celle de la cire de construction, à savoir 20 mPa.s.

4.2.4 EXPLOITATION DES RESULTATS DE VISCOSITE.

Afin d'extraire l'effet propre de chacun des constituants, il est possible de comparer certaines formulations deux à deux à partir des résultats de viscosité.

4.2.4.1 EFFET DE LA NATURE ET DE LA TENEUR EN DISPERSANT STERIQUE.

Echan.	Cire	Dispersant ionique	Dispersant stérique	η en mPa.s $\tau=10$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ réf stearylamine	η en mPa.s $\tau=30$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ réf stearylamine
I	Lp13	C213	Stearylamine	29	-	24	-
E			Acide stéarique	82305	+ 284000 %	526	+ 2100 %

tableau 4-8. Effet de la nature du dispersant stérique sur la viscosité des cires chargées à 30 % volumique de poudre céramique à 120°C.

Bien qu'ayant été cité comme étant un dispersant très efficace pour la fabrication de composites piezoélectriques^{26,31}, l'acide stéarique conduit à un accroissement très important de la viscosité. En effet, la comparaison des viscosités des suspensions utilisant la stearylamine (échantillon I) et l'acide stéarique (échantillon E) comme dispersant stérique montre clairement que la stearylamine assure une meilleure fluidité des suspensions. Cela s'explique par la stabilisation des particules de poudre de 0.9PMN-0.1PT en suspension par action stérique des chaînes de la stearylamine (composé linéaire à 18 atomes de carbone). Il en résulte une meilleure dispersion de la poudre céramique dans le véhicule organique.

L'influence de la concentration en stearylamine sur la viscosité a été évaluée pour 3 cires en présence du dispersant ionique C213 (tableau 4-9). Dans tous les cas, les plus faibles viscosités sont obtenues pour les teneurs élevées en dispersant. Néanmoins, on observe que l'effet du taux de dispersant est plus marqué avec la cire 50-52 que dans un système contenant de la cire Lp13.

Echan.	Cire	Dispersant ionique	Stearylamine % massique	η en mPa.s $\tau=10$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ réf 0,75%	η en mPa.s $\tau=30$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ réf 0,75%
C	50-52	C213	0,75	109	-	32	-
H			5,28	24	- 454 %	24	- 33 %
F	Lp65	C213	0,75	31	-	27	-
D			5,28	28	- 11 %	20	- 35 %
G	Lp13	C213	0,75	48	-	24	-
I			5,28	29	- 66 %	24	0 %

tableau 4-9. Effet de la teneur en stearylamine sur la viscosité à 120°C.

4.2.4.2 EFFET DE LA NATURE ET DE LA TENEUR EN DISPERSANT IONIQUE.

Echan.	Cire	Dispersant stérique	Dispersant ionique	η en mPa.s $\tau=10$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ Réf C213	η en mPa.s $\tau=30$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ Réf C213
G	Lp13	stearylamine	C213	48	-	24	-
B			MT1	$5,0E+8$	+ $1E+9$ %	$3,0E+9$	+ $13E+9$ %

tableau 4-10. Effet de la nature du dispersant ionique sur la viscosité à 120°C.

Il apparaît très nettement au tableau 4-10 que le beycostat C213 est un meilleur dispersant pour la poudre de 0,9PMN-0,1PT que le dispersant de type hypermer MT1. Le beycostat C213 a déjà été cité comme un dispersant très efficace pour des suspensions de poudres pérovskites dans de nombreuses études^{32,33}. Il s'agit, de plus, d'un composé ayant un rapport hydrophile / lipophile élevé et ayant une structure suffisamment imposante, notamment sous sa forme diester, pour générer un effet stérique non négligeable. De plus N. Le Bars montre que sur la perovskite BaTiO₃, le C213 s'adsorbe irréversiblement sous la forme d'une monocouche moléculaire³⁴.

Echan.	Cire	Dispersant stérique	C213 %massique	η en mPa.s $\tau=10$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ Réf 0,23 %	η en mPa.s $\tau=30$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ Réf 0,23 %
A	Lp13	Stearylamine	0,23 %	104	-	26	-
G			1,23 %	48	- 54 %	24	- 8 %

tableau 4-11. effet de la teneur en dispersant ionique sur la viscosité à 120°C.

Une augmentation de la teneur en ester phosphorique, de 0,23 % à 1,23 % massique, permet de diminuer la viscosité des suspensions de 54% à 10 Pa et de 8% à 30 Pa. Ceci est en accord avec les résultats de O. Dufaud qui a obtenu une viscosité minimale d'une suspension de poudre de pérovskite³⁵ PZT pour un ajout de 1,5 % en masse de C213. Par ailleurs, la baisse de viscosité est significativement plus forte sous faible contrainte, ce qui est à corrélérer à l'existence d'une contrainte seuil.

4.2.4.3 EFFET DU TYPE DE CIRE :

Compo	C213 % massique	Stearylamine % massique	Cire	η en mPa.s $\tau=10$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ Réf lp13	η en mPa.s $\tau=30$ Pa	$\Delta\eta/\eta_0$ Réf lp13
G	1,23 %	0,75 %	Lp13	48	-	24	-
F			Lp65	31	- 35 %	27	+ 13 %
C			50-52	109	+ 127 %	32	+ 33 %
I	1,23 %	5,28 %	Lp13	29	-	24	-
D			Lp65	28	- 3 %	20	- 17 %
H			50-52	24	- 17 %	24	0 %

tableau 4-12. Effet de la nature de la cire sur la viscosité à 120°C.

Les plus faibles viscosités sont obtenues en utilisant les cires Lp13 et Lp65. Les formulations à base de cire 50-52 ne présentent des faibles viscosités que pour de fortes teneurs en stearylamine. Il est difficile de différencier les formulations à base des cires Lp65 et Lp13 en terme de viscosité du fait des incertitudes de mesure. Aussi, une expérience complémentaire de sédimentation est nécessaire pour déterminer celle qui convient le mieux à notre application.

4.2.5 ESSAIS DE SEDIMENTATION.

La suspension est stockée dans un premier réservoir pendant l'étape de fabrication de la pièce. Ce réservoir sert à l'alimentation du réservoir tampon de la buse. Le débit étant limité, la cire stockée dans le premier réservoir est quasiment au repos. Il est donc essentiel de minimiser les phénomènes de sédimentation afin de ne pas modifier localement la concentration volumique en poudre céramique, et par conséquent le comportement rhéologique de la suspension pendant la fabrication.

Aussi, afin de compléter les résultats antérieurs, des tests de sédimentation ont été réalisés dans l'optique d'évaluer l'influence du taux en dispersant et de la nature de la cire sur la sédimentation des suspensions. Après stockage en étuve des formulations pendant 2 heures à 120°C, la hauteur de surnageant (i.e. liquide clair ou faiblement trouble en surface), a été mesurée puis ramenée en pourcentage du volume total de la suspension afin de pouvoir comparer les différentes compositions (tableau 4-13).

Echan.	Cire	C213 % massique	Stearylamine % massique	% volumique de surnageant
F	Lp65	1,23	0,75	16,92
G	Lp13	1,23	0,75	6,06
A	Lp13	0,23	0,75	6,25
I	Lp13	1,23	5,28	8,06
D	Lp65	1,23	5,28	26,92

tableau 4-13. Effet de la nature et de la teneur des organiques sur la sédimentation des cires chargées à 120°C.

Le tableau 4-13 met en évidence que :

- ❖ La sédimentation des cires chargées n'est pas influencée par la teneur en C213.
- ❖ La sédimentation des cires chargées augmente avec le taux de stearylamine alors que la viscosité décroît corrélativement. En effet, le passage d'une teneur de 0,75 à 5,28 % de stearylamine fait chuter la viscosité de 66 % pour une contrainte de 10 Pa (tableau 4-9) et s'accompagne d'une augmentation de la sédimentation de 33 %. Dans ce cas, la vitesse de sédimentation est bien évidemment augmentée du fait de la chute de viscosité, mais la sédimentation est aussi accentuée par augmentation du volume apparent des particules, liée à une adsorption plus importante de stearylamine à leur surface. Ceci est en accord avec les études de Song et Evans mettant en évidence l'influence des auxiliaires organiques sur la floculation d'une suspension³⁶.

- ❖ La sédimentation des cires chargées est beaucoup plus marquée pour les formulations à base de cire Lp65 que pour celles utilisant la cire Siliplast Lp13. A ce titre, la cire Lp13 sera retenue pour les études suivantes.

4.2.6 CONCLUSION

Cette première approche a permis de sélectionner, parmi les différents systèmes organiques envisageables, celui qui semble le mieux adapté à notre problématique. Il est composé des constituants suivants :

- ❖ L'ester phosphorique Beycostat C213, en tant que dispersant ionique
- ❖ La stearylamine, en tant que dispersant stérique
- ❖ La Siliplast Lp13, en tant que cire thermofusible

A ce stade de l'étude, la composition la mieux adaptée, en termes de viscosité (à 10 et 30 Pa) et de sédimentation, est formée de **79,32% de poudre, 1,23% de C213, 5,28% de stearylamine et de 14,17% de cire Lp13 en pourcentages massiques** (composition I). Cette formulation chargée à **30% en volume de poudre céramique** présente des viscosités apparentes **de 29 et 24 mPa.s pour des contraintes respectives de 10 et 30 Pa**, c'est à dire proches de la viscosité de la cire standard de construction qui est de 20 mPa.s pour des contraintes identiques.

A partir de ces résultats, un plan de mélange avec les constituants sélectionnés sera réalisé afin d'obtenir des cires chargées dans la même gamme de viscosité, mais présentant des taux de charge en céramique supérieurs. Un taux de l'ordre de 45 % en volume est visé.

4.3 OPTIMISATION DU MELANGE D'AUXILIAIRES ORGANIQUES AU MOYEN D'UN PLAN D'EXPERIENCE.

4.3.1 PRINCIPE ET HISTORIQUE DES PLANS D'EXPERIENCE.

La méthode des plans d'expérience n'est pas nouvelle, elle date du début du XX^{ième} siècle avec les travaux de Fischer (1925). C'est lui qui, le premier, proposa une méthode où

on n'étudiait plus un seul facteur à la fois, mais où on organisait les essais en combinant les facteurs à l'aide de principes mathématiques.

Les premiers utilisateurs de ces méthodes furent des agronomes, qui ont vite compris l'intérêt des plans d'expériences et notamment la réduction du nombre d'essais lorsque l'on étudie de nombreux paramètres. Il était indispensable de réduire le nombre d'essais sans perdre en précision. Mais cette technique est restée relativement confidentielle et n'a pas réussi à se développer de façon significative avant les années 1970. L'aspect souvent hautement théorique, la difficulté des calculs et les propositions révolutionnaires de ces pionniers ont probablement freiné la diffusion rapide de ces techniques, même si certaines grandes entreprises, telle Dupont de Nemours, ont rapidement vu l'intérêt de cette approche.

Les plans d'expériences constituent donc une stratégie essentielle pour la planification d'expériences, et ce afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace, rapide et économique. Tout cela, bien entendu, en prenant garde de bien choisir les limites du domaine étudié. Un choix trop ambitieux sur l'étendue de ce domaine, associé à un nombre trop limité d'expériences, conduirait bien souvent à un échec. Le principe même des plans d'expériences permet, par un choix judicieux, de limiter considérablement le nombre d'expériences sans sacrifier la justesse des résultats et donc la valeur de l'étude. Si le nombre et le type d'expériences sont en accord avec la problématique, le modèle mathématique choisi pour bâtir le plan converge.

4.3.2 APPLICATION DE LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES AUX SUSPENSIONS CERAMIQUES THERMOFUSIBLES.

L'objectif ici est de trouver la teneur en chaque constituant permettant d'obtenir des cires chargées ayant des caractéristiques rhéologiques voisines de celles de la cire de construction. Aussi, une démarche de plan d'expérience apparaît comme un moyen efficace pour évaluer l'influence du taux de chaque constituant introduit dans la formulation de la cire chargée, et en déduire ainsi la composition correspondante à l'optimum en terme de viscosité.

Cette stratégie se déroule en 3 étapes :

- ❖ **Avant l'expérimentation**, il faut tout d'abord définir les objectifs de l'étude, ce qui permet de fixer les variables du plan, les limites supérieures et inférieures de ces variables, ce qui va définir le domaine d'investigation expérimental, les réponses mesurées et enfin le type de plan d'expérience. Il est important de bien choisir le pas de variation des facteurs dans le domaine d'étude afin d'obtenir une évolution régulière des réponses ; cela cautionne la qualité de la modélisation finale. En outre, si un plan d'expérience permet l'économie de beaucoup de manipulations, celles-ci restent encore nombreuses et donc gourmandes en temps. Aussi, une bonne stratégie de manipulation est nécessaire.
- ❖ **Pendant l'expérimentation**, il est impératif de respecter les modalités du plan d'expérience. En effet, il faut maîtriser autant que possible les artefacts pouvant amoindrir la qualité des mesures. Ceci aurait pour conséquence d'étendre la distribution statistique des résultats obtenus.
- ❖ **Après l'expérimentation**, un premier temps est consacré à faire l'analyse brute des mesures afin d'obtenir les résultats correspondants. Ensuite, une analyse mathématique et graphique de ces résultats, selon le modèle choisi lors de la mise en place du plan d'expérience, permet une modélisation du domaine exploré. Enfin, un ou plusieurs nouveaux points du domaine sont définis, leurs réponses sont mesurées expérimentalement et comparées à celles calculées selon le modèle. Si les valeurs concordent, alors le modèle du plan d'expérience est validé. La valeur en chaque point du domaine étudié est connue et définie par ce modèle.

Dans notre cas, **la réponse choisie est la viscosité** car il s'agit d'un paramètre déterminant et représentatif de notre système. Les mesures de viscosité se feront sur le même équipement que celui utilisé lors de la sélection des organiques. Néanmoins, l'entrefer des plans de mesure passe de 1 mm à 0,5 mm, afin de pouvoir augmenter la contrainte sans augmenter la vitesse de rotation. Cette modification s'avère nécessaire pour pouvoir caractériser des suspensions présentant un taux de charge plus élevé, à savoir 45 vol.% au lieu de 30 vol.% dans l'étude précédente (cf. § 4.2.). Les résultats exploités seront les viscosités obtenues par fluage sous des contraintes de 10, 30, 60, 80 et 100 Pa. Le montage de mesure utilisé est décrit plus en détail au paragraphe 4.4.1.1.

4.3.2.1 CARACTERISTIQUES DU PLAN D'EXPERIENCE CHOISI.

L'objectif du plan d'expérience est de déterminer les concentrations massiques d'auxiliaires organiques définissant une suspension, chargée à 45 vol.% de poudre de

PMN-PT, présentant la viscosité la plus faible possible quelle que soit la contrainte imposée. Le diagramme de la figure 4-19 permet de visualiser notre problématique :

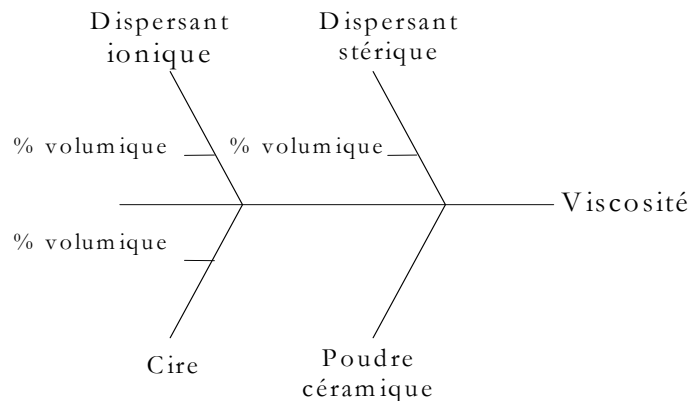


figure 4-19. Diagramme de principe pour l'optimisation du mélange d'auxiliaires organiques.

Les variables expérimentales sont les concentrations volumiques, X_i , des auxiliaires organiques sélectionnés au paragraphe 4.2., et sont au nombre de trois:

- ❖ X_1 : fraction volumique de cire thermofusible Siliplast Lp13,
- ❖ X_2 : fraction volumique de dispersant ionique Beycostat C213,
- ❖ X_3 : fraction volumique de dispersant stérique Stearylamine.

Le taux de charge en poudre céramique étant fixé à 45 % volumique, la somme des fractions volumiques des composés organiques est égale à 0,55, soit :

$$\text{équation IX} \quad X_1 + X_2 + X_3 = 0,55$$

Le domaine expérimental du plan d'expérience a été défini à partir de l'optimum obtenu à l'issue de l'étude précédente (cf. § 4.2 – composition I.) menée pour un taux de charge de 30 vol.%. La transposition de cet optimum pour 45 vol.% de poudre définit la formulation suivante du mélange d'auxiliaires organiques :

- ❖ X_1 : 36,90 vol.%
- ❖ X_2 : 3,56 vol.%
- ❖ X_3 : 14,54 vol.%

Un domaine de concentration a ensuite été défini, dans des limites acceptables, autour de cet optimum pour les deux dispersants, la cire Lp13 venant en complément pour que la somme des constituants organiques soit égale à 0,55.

Le domaine expérimental est le suivant :

Variable	Composé	Limite inférieure	Limite supérieure
X ₁	Cire thermofusible Siliplast Lp13	0,2290	0,5091
X ₂	Dispersant ionique Beycostat C213	0,0228	0,0829
X ₃	Dispersant stérique stearylamine	0,0454	0,2956

tableau 4-14. Domaine expérimental du plan d'expérience en terme de concentration volumique des auxiliaires organiques.

Les réponses expérimentales choisies sont au nombre de quatre, Y₁, Y₂, Y₃ et Y₄ correspondant respectivement aux viscosités obtenues par fluage sous contrainte à 10, 30, 80 et 100 Pa.

Afin de pouvoir optimiser les valeurs de concentration volumique de chacun des auxiliaires organiques, en un minimum d'expériences, un criblage du domaine d'investigation expérimental sera effectué, c'est à dire une variation simultanée et non linéaire de la concentration volumique des trois constituants du mélange d'auxiliaires organiques. Il a été choisi un plan de mélange à 3 constituants sous contrainte individuelle (de degré 1), qui apparaît comme le plus adapté à notre cas. Le logiciel NEMROD a permis de conclure qu'un **plan en sept points**, c'est à dire nécessitant la réalisation de sept suspensions de composition différente, serait susceptible de pouvoir établir un modèle de viscosité sur l'ensemble du domaine de composition défini. Ces caractéristiques sont les suivantes :

Nombre de variables	3	X _i
Nombre de compositions	7	i
Nombre de coefficients	6	b _i
Nombre de réponses	4	Y _j

tableau 4-15. Caractéristiques du plan d'expérience.

Aussi, le plan d'expérience utilisera, pour la modélisation des résultats obtenus, un modèle qui se base sur l'hypothèse que la viscosité répond à un système du premier ordre de 3 variables, soit de la forme :

$$\text{équation X} \quad Y_i = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3$$

4.3.2.2 RESULTATS.

Les formulations des sept suspensions élaborées dans le cadre du plan d'expérience figurent au tableau 4-16. Ces suspensions utilisent une poudre de type B (attrition en lot). Les compositions des sept mélanges d'auxiliaires organiques correspondant à ces suspensions, définies pour 45 vol.% de poudre, sont représentées sur le ternaire de la figure 4-20. La composition n°8 est celle de l'optimum qui sera déterminé par ce plan.

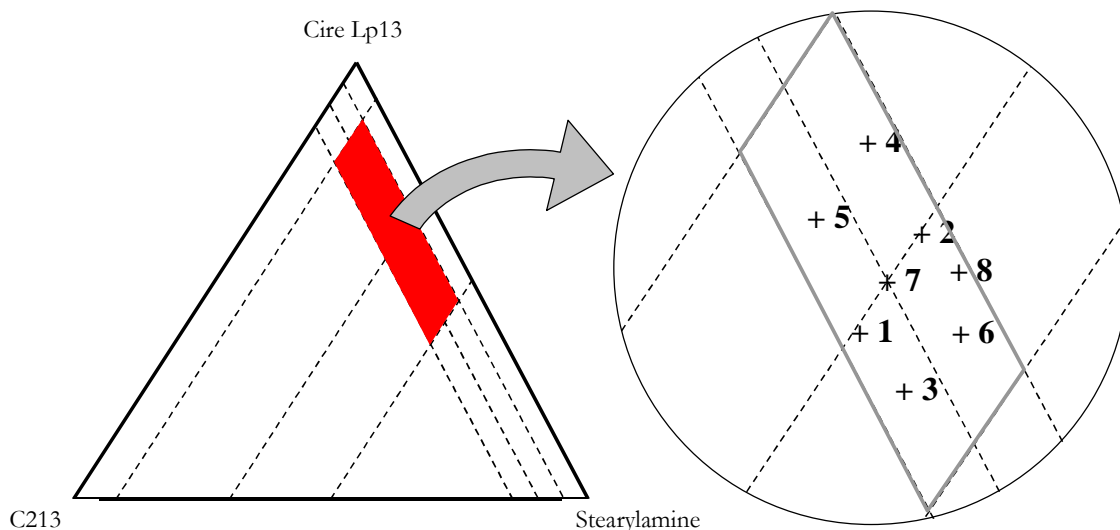


figure 4-20. Positionnement des compositions des mélanges d'auxiliaires organiques (vol.%) correspondant aux sept points du plan d'expérience définis pour 45 vol.% de poudre de PMN-PT.

Ech.	Siliplast Lp13	Beycostat C213	Stearylamine	Poudre PMN-PT	Viscosité en Pa.s à :			
					10 Pa	30 Pa	80 Pa	100 Pa
N°	% vol	% vol	% vol	% vol				
1	35,90	4,56	14,54	45,00	7,948	0,103	0,038	0,036
2	37,90	2,56	14,54	45,00	4,789	0,082	0,035	0,032
3	29,39	4,02	21,59	45,00	5,902	0,090	0,036	0,032
4	44,42	3,10	7,49	45,00	14,090	0,146	0,045	0,040
5	43,42	4,09	7,49	45,00	15,972	0,145	0,044	0,039
6	30,38	3,03	21,59	45,00	3,346	0,087	0,038	0,034
7	36,90	3,56	14,54	45,00	3,346	0,118	0,042	0,037

tableau 4-16. Formulation des suspensions du plan d'expérience et viscosités correspondantes.

A partir des valeurs de viscosité obtenues pour chacune de ces suspensions à différentes contraintes (tableau 4-16), on obtient à l'aide du modèle défini par l'équation X, les valeurs des constantes b_i reportées dans le tableau 4-17.

b_1	75,129
b_2	8213,519
b_3	182,807
b_{12}	-9311,273
b_{13}	-348,046
b_{23}	-9405,613

tableau 4-17. Valeur des coefficients du modèle défini par l'équation X.

Cette modélisation permet d'obtenir une composition correspondant à l'optimum de viscosité, soit à la valeur minimale de celle-ci dans le domaine d'expérimentation (tableau 4-18). Cette composition sera appelée par la suite composition n°8.

Variable	Composé	Concentration volumique avec 45 vol.% de poudre de PMN-PT
X_1	Cire Lp13	33,4 vol.%
X_2	Beycostat C213	2,4 vol.%
X_3	stearylamine	19,2 vol.%

tableau 4-18. Composition de l'optimum défini par le modèle (équation X) déterminé au moyen du plan d'expérience.

Afin de valider le modèle déterminé au moyen du plan d'expérience, la composition n°8 a été élaborée puis caractérisée en terme de viscosité. La comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs trouvées par le modèle figure dans le tableau 4-19. Les valeurs obtenues expérimentalement sont proches de celles déterminées à l'aide du modèle notamment sous fortes contraintes. Les écarts observés aux basses contraintes peuvent avoir pour origine la distribution plus large des mesures de viscosité au voisinage de la contrainte seuil. En effet, la contrainte seuil étant proche de 10 Pa, les mesures à 10 et 30 Pa sont plus sensibles aux artefacts de mesure.

Réponse		Valeur théorique	Valeur expérimentale	Ecart
Y ₁	Viscosité à 10 Pa	4,19 Pa.s	10,311 Pa.s	+59%
Y ₂	Viscosité à 30 Pa	0,06 Pa.s	0,104 Pa.s	+40%
Y ₃	Viscosité à 80 Pa	0,03 Pa.s	0,033 Pa.s	0%
Y ₄	Viscosité à 100 Pa	0,03 Pa.s	0,029 Pa.s	0%

tableau 4-19. Résultats de viscosité obtenus pour la composition n°8 comparés aux valeurs théoriques définies par le modèle (équation X).

Ces résultats montrent une bonne corrélation des valeurs théoriques et expérimentales sous fortes contraintes et permettent de valider le modèle obtenu au moyen du plan d'expérience. Par la suite, nous utiliserons les valeurs obtenues sous une contrainte de 100 Pa.

4.3.3 ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES AUXILIAIRES ORGANIQUES SUR LA RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS.

Afin de comprendre l'effet de chacun des auxiliaires organiques dans la suspension, une étude de viscosité relative a été réalisée. Ce type d'étude a été mené en 1986 par John Robert Morris dans le cadre de ses travaux sur le coulage en bande de titanate de baryum³⁷. Il s'agit de réaliser des suspensions de poudre céramique dans un mélange d'auxiliaires organiques et de rapporter la viscosité de ces suspensions à la viscosité du mélange d'auxiliaires organiques non chargé correspondant (équation XI). Le point de départ est un mélange d'auxiliaires organiques constitué exclusivement de cire Lp13. Ensuite, on substitue une partie de cette cire par de la stearylamine et/ou du dispersant C213. Enfin, on évalue l'effet des substitutions successives sur la viscosité par rapport à un mélange de référence.

$$\text{équation XI} \quad \eta_r = \frac{\eta_{\text{suspension}}}{\eta_{\text{organiques}}}$$

Quatre suspensions et quatre mélanges d'auxiliaires organiques correspondants ont été réalisés. La formulation de référence retenue est celle de l'optimum déterminé précédemment par le plan d'expérience, à savoir la composition n°8. La poudre de

PMN-PT utilisée pour la réalisation des suspensions a subi un broyage par attrition en continu (poudre C). Pour une question de lisibilité, ces échantillons ont été notés comme suit :

- L : cire Lp13,
- LS : cire Lp13 + stearylamine,
- LC : cire Lp13 + dispersant C213,
- LCS : cire Lp13 + dispersant C213 + stearylamine,
- LP : cire Lp13 + poudre PMN-PT,
- LSP : cire Lp13 + stearylamine + poudre PMN-PT,
- LCP : cire Lp13 + dispersant C213 + poudre PMN-PT,
- LCSP : cire Lp13 + dispersant C213 + stearylamine + poudre PMN-PT,

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, certains rapports ont été maintenus constants par rapport à la suspension de référence n°8 (tableau 4-20), à savoir :

- ❖ le volume de poudre sur le volume d'organiques, soit 45 vol.% de poudre de PMN-PT,
- ❖ la masse de C213 sur la masse de Lp13,
- ❖ la masse de stearylamine sur la masse de Lp13.

Les compositions des différents échantillons sont indiquées au tableau 4-20.

Ech.	M _{poudre} (g)	M _{C213} (g)	M _{stearylamine} (g)	M _{Lp13} (g)	$\frac{M_{C213}}{M_{Lp13}}$	$\frac{M_{Stearylamine}}{M_{Lp13}}$	Poudre (vol.%)
8	250	1,725	11,825	20,575	0,084	0,575	45
LP	250	0	0	33,870	0	0	45
L	0	0	0	33,870	0	0	0
LSP	250	0	12,362	21,510	0	0,575	45
LS	0	0	12,362	21,510	0	0,575	0
LCP	250	2,649	0	31,600	0,084	0	45
LC	0	2,649	0	31,600	0,084	0	0
LCSP	250	1,725	11,825	20,575	0,084	0,575	45
LCS	0	1,725	11,825	20,575	0,084	0,575	0

tableau 4-20. Composition des échantillons de l'étude de viscosité relative.

Les points correspondant aux suspensions chargées en poudre de PMN-PT sont représentés sur la figure 4-21. Les points correspondant aux mélanges d'auxiliaires organiques non chargés sont obtenus par projection orthogonale des points des suspensions sur le plan correspondant au véhicule organique non chargé.

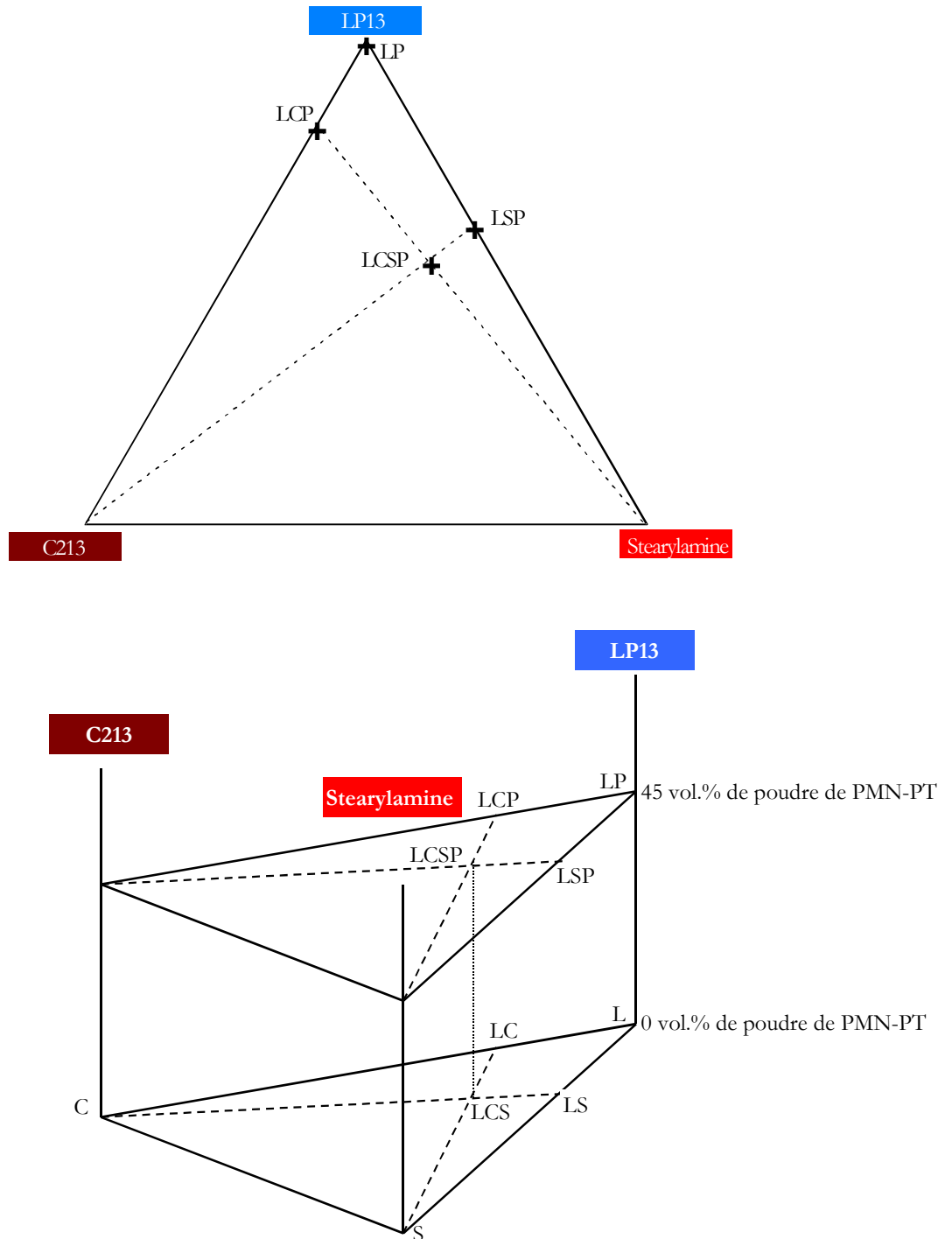


figure 4-21. (a) Représentation sur le ternaire des suspensions chargées à 45 vol.% de PMN-PT. (b) Représentation en trois dimensions.

Les viscosités obtenues pour les différentes suspensions et les mélanges d'auxiliaires organiques correspondants sont récapitulées au tableau 4-21.

Composition	L	LS	LC	LCS	LP	LSP	LCP	LCSP
Viscosité à 100 Pa	3,7 mPa.s	3,3 mPa.s	3,7 mPa.s	3,4 mPa.s	41147 mPa.s	29030 mPa.s	1132 mPa.s	452 mPa.s

tableau 4-21. Viscosité des mélanges de l'étude de viscosité relative.

On peut ainsi en déduire la viscosité relative des suspensions à 45 vol.% de PMN-PT par rapport aux fluides non chargés (tableau 4-22).

Composition	Viscosité en mPa.s	η_r
L	3,7	11121
LP	41147	
LS	3,3	8797
LSP	29030	
LC	3,7	306
LCP	1132	
LCS	3,4	133
LCSP	452	

tableau 4-22. Effet des auxiliaires organiques sur la viscosité relative des suspensions à 45 vol.% de PMN-PT sous une contrainte de 100 Pa.

Les viscosités relatives montrent clairement que la poudre augmente fortement la viscosité des suspensions. En outre, les résultats obtenus mettent en évidence le rôle de la stearylamine et du dispersant C213 :

- ❖ La substitution de cire par du dispersant C213 a un effet fluidifiant plus important que la substitution de cire par de la stearylamine.
- ❖ Par ailleurs, ces résultats mettent en évidence l'effet conjugué des deux dispersants organiques, leur rôle de fluidifiant étant exacerbé lorsqu'ils sont associés.

Les effets respectifs des deux dispersants ont ensuite été précisés.

4.3.3.1 EFFET DE L'AJOUT DE DISPERSANT C213.

Éch.	Viscosité à 100 Pa	$\Delta\eta/\eta$
L	3,7 mPa.s	-
LC	3,7 mPa.s	0 %
LS	3,3 mPa.s	-
LCS	3,4 mPa.s	+ 3 %
LP	41147 mPa.s	-
LCP	1132 mPa.s	- 97 %
LSP	29030 mPa.s	-
LCSP	452 mPa.s	- 98 %

tableau 4-23. Effet de l'ajout de dispersant C213 sur la variation de la viscosité des échantillons sous une contrainte de 100 Pa.

En l'absence de poudre de PMN-PT, la substitution de cire par du dispersant C213 ne modifie pas la viscosité de l'ensemble.

En présence de poudre, l'ajout de dispersant C213 dans le mélange d'auxiliaires organiques provoque une chute importante de la viscosité. Ceci confirme l'effet fortement fluidifiant du dispersant C213 dans les suspensions thermofusibles de poudre de PMN-PT.

4.3.3.2 EFFET DE L'AJOUT DE STEARYLAMINE.

Éch.	Viscosité à 100 Pa	$\Delta\eta/\eta$
L	3,7 mPa.s	-
LS	3,3 mPa.s	- 11 %
LC	3,7 mPa.s	-
LCS	3,4 mPa.s	- 8 %
LP	41147 mPa.s	-
LSP	29030 mPa.s	- 29 %
LCP	1132 mPa.s	-
LCSP	452 mPa.s	- 60 %

tableau 4-24. Effet de l'ajout de stearylamine sur la variation de la viscosité des échantillons sous une contrainte de 100 Pa.

En l'absence de poudre de PMN-PT, la substitution de cire par de la stearylamine engendre une baisse de la viscosité du mélange d'auxiliaires organiques. Cependant, cette baisse est limitée et n'est due qu'à la substitution de la cire par un composé dont la viscosité

intrinsèque est moins élevée. En présence de poudre de PMN-PT, l'effet rhéofluidifiant de la stearylamine est nettement amplifié en associant ce dernier au dispersant C213.

4.3.4 CONCLUSION.

L'utilisation d'un plan d'expérience a permis de définir la composition du mélange d'auxiliaires organiques conduisant à un minimum de viscosité pour une suspension chargée à 45 vol.% de poudre de PMN-PT. Cette composition est la suivante :

- ❖ **Cire Siliplast Lp13 : 33,40 vol.%,**
- ❖ **Dispersant Beycostat C213 : 2,40 vol.%,**
- ❖ **Stearylamine : 19,20 vol.%,**
- ❖ **Poudre de PMN-PT : 45,00 vol.%.**

Les valeurs issues du modèle ont été confirmées par des mesures expérimentales. Cette composition servira dès lors de point de référence pour les investigations ultérieures.

En outre, l'étude de viscosité relative a montré que le C213 est un dispersant efficace, et que son effet est exacerbé en présence de stearylamine.

4.4 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS THERMOFUSIBLES.

4.4.1 DEMARCHE EXPERIMENTALE DE DETERMINATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

4.4.1.1 MESURE DE DEFORMATION SOUS CONTRAINTE

Pour évaluer le comportement rhéologique des suspensions lors de leur utilisation dans la machine de prototypage rapide par impression, il est nécessaire de modéliser les contraintes subies par le fluide. Nous avons déterminé dans le paragraphe 3.2. le type de contrainte auquel est soumis le fluide lors de la fabrication. En effet, **la suspension est soumise à des contraintes constantes aux différentes étapes du procédé**, à savoir :

- ❖ Lors de son écoulement dans la ligne de chauffe : la contrainte appliquée est d'intensité relativement faible pendant une durée supérieure à une minute.

- ❖ Lors de l'éjection : la suspension est soumise à un créneau de contrainte de forte amplitude et de courte durée, générée par la déformation d'une céramique piézoélectrique au niveau de la buse.

Aussi, un créneau de contrainte modélisera au plus près la contrainte subie dans les deux étapes du procédé. Il s'agit donc d'effectuer des **mesures de fluage sous contraintes imposées**. Celles-ci permettent de retranscrire la nature des contraintes auxquelles est soumise la suspension lors de son utilisation sur l'équipement de prototypage de type jet d'encre MM6.

Les mesures de fluage fournissent la déformation au cours du temps d'une suspension de poudre céramique dans un véhicule organique thermofusible, soumise à une contrainte fixe ; ces mesures permettent de connaître son comportement rhéologique.

Pour cela, un rhéomètre dynamique a été utilisé, permettant de mesurer la déformation sous contrainte imposée et à température constante¹.

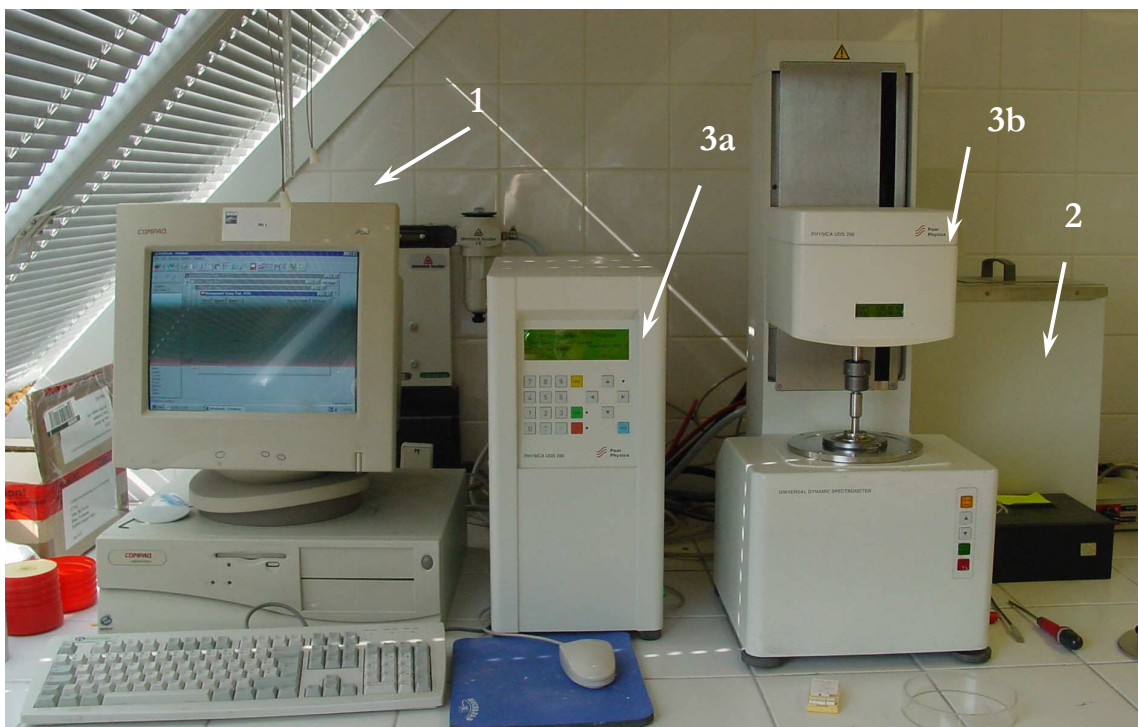


figure 4-22. Rhéomètre Physica UDS 200

¹ Paar-Physica, "rheomètre dynamic UDS 200," 1995

L'appareil de mesure comporte (figure 4-22) :

1. un ordinateur permettant le pilotage et l'acquisition des données
2. un circuit thermostaté permettant de travailler à des températures comprises entre la température ambiante et 140°C
3. un appareil de mesure, lui-même constitué :
 - a) d'une unité centrale
 - b) d'une unité de mesure

La figure 4-23 montre en détail la zone de mesure. Il s'agit d'une configuration plan-plan dont les paramètres importants sont présentés figure 4-24. Le plan supérieur a un diamètre de 50 mm et est mobile en hauteur, ce qui permet un réglage fin de l'entrefer (h). Dans l'ensemble de nos mesures, cet entrefer a été fixé à 0,5 mm. Le diamètre du plan supérieur est conservé constant tout au long de nos mesures. Son diamètre important permet d'accéder aux faibles valeurs de viscosité des suspensions.

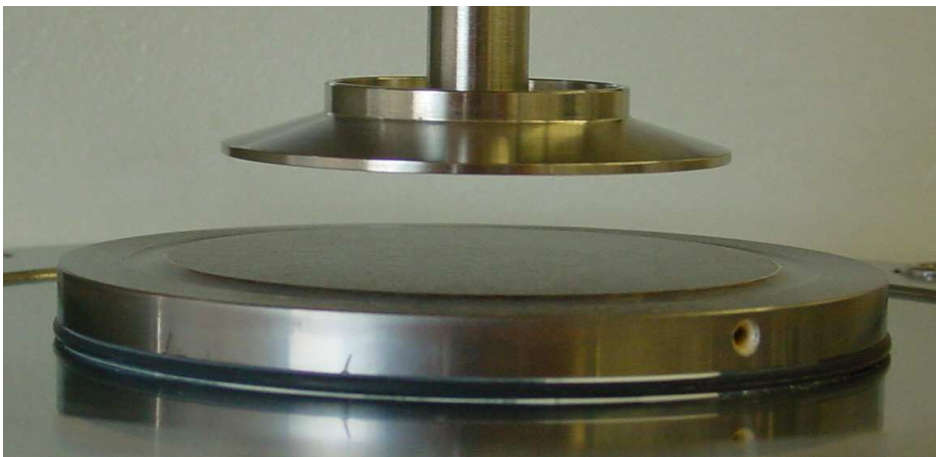


figure 4-23. Détail de la zone de mesure du rhéomètre

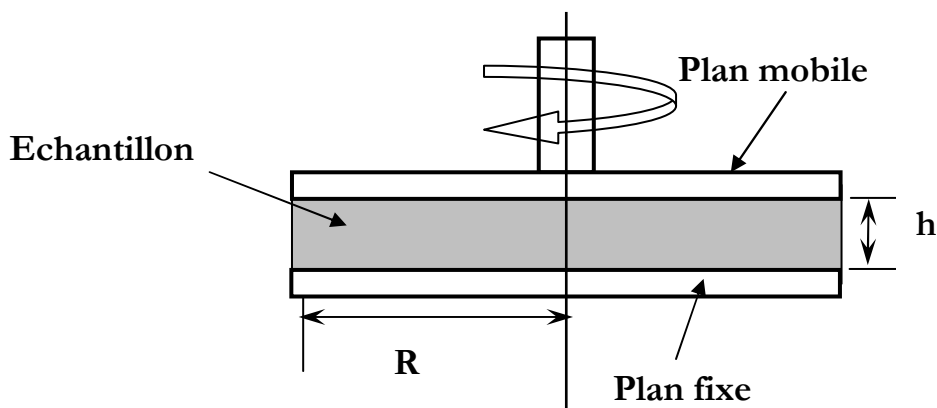


figure 4-24. Paramètres utiles de la zone de mesure.

Le plan inférieur est quant à lui fixe et de diamètre constant. Il intègre un système de régulation en température à effet Pelletier et une circulation de fluide reliée au circuit thermostaté extérieur. La température de travail est obtenue par l'action conjuguée du bain thermostaté et de l'effet Pelletier. Dans la gamme 40°C – 140°C, ce système garantit une bonne reproductibilité des mesures en température avec un contrôle fin de la température de l'ordre de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Dans notre problématique, la température du réservoir de cire de construction est de 120°C, aussi cette température a-t-elle été retenue pour l'ensemble des mesures rhéologiques. Il faut cependant noter que l'influence de la température sur le comportement rhéologique des suspensions sera aussi étudiée sur la gamme 60°C – 120°C.

Le protocole de mesure est le suivant :

Après avoir mis en route et soigneusement réglé l'appareil, notamment afin d'obtenir une valeur précise d'entrefer, on dépose sur le plan inférieur un volume calibré de la suspension à mesurer. Ce volume correspond au volume du cylindre compris entre les deux plans de mesure en position de mesure (i.e. 1 ml pour un entrefer de 0,5 mm). Un temps d'attente est nécessaire afin que l'échantillon fonde au contact du plan et que le système atteigne sa température de consigne. Enfin, l'entrefer désiré est obtenu à l'aide de l'ordinateur de pilotage.

Le logiciel de pilotage propose une feuille permettant de paramétrer la mesure, à savoir :

- ❖ Le nombre de segments de contrainte : nous utiliserons deux segments
- ❖ La valeur de la contrainte de chaque segment : le premier segment aura successivement les valeurs de 10, 30, 60, 80, 100 Pa. Le second segment aura toujours une valeur nulle, permettant ainsi de connaître le comportement de la suspension lors de la relaxation.
- ❖ La durée de chaque segment : nous utiliserons des segments de 50 secondes.
- ❖ L'intervalle de temps entre chaque point de la mesure : nous prendrons des points toutes les secondes.

La figure 4-25 représente le profil de contrainte imposée.

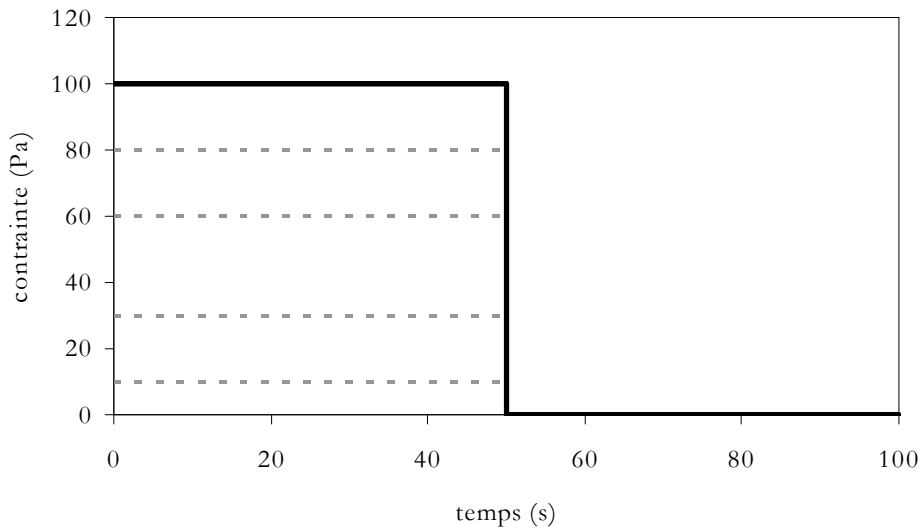


figure 4-25. Profil théorique de la contrainte imposée lors de la mesure de fluage.

Le rhéomètre va appliquer la contrainte pendant 50 secondes et enregistrer la déformation du fluide compris entre les deux plans de mesure, puis laisser le fluide évoluer sans contrainte pendant 50 autres secondes. Nous obtenons donc la courbe de déformation en fonction de temps (figure 4-26), correspondant aux 100 valeurs de déformation enregistrées.

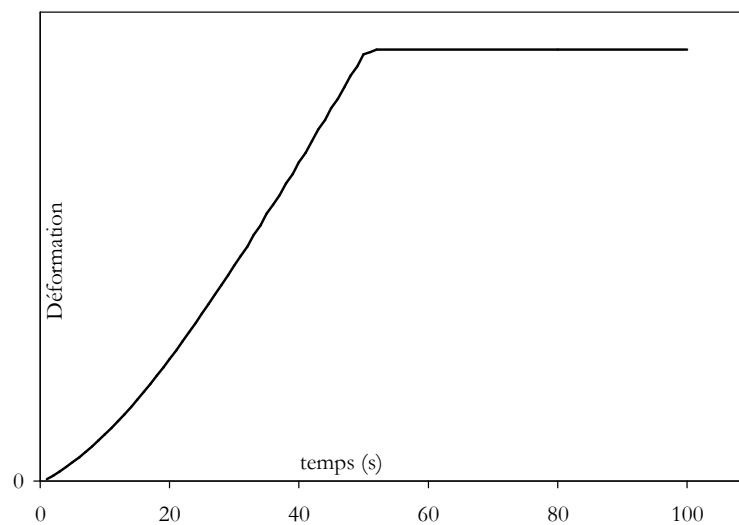


figure 4-26. Courbe type de mesure de fluage sous contrainte imposée.

Le domaine de mesure est limité par les caractéristiques du matériel utilisé. Pour des suspensions présentant de basses viscosités, ces mesures vont être sensibles au facteur de frottement de l'air sur le plan mobile, f_a , au facteur de frottement du palier sur l'axe de rotation du plan de mesure, f_p , à l'inertie du plan mobile, $I_p = 94,3 \cdot 10^{-6} \text{ N.m.s}^2$, et à l'inertie de l'appareil, $I_{app} = 14,8 \cdot 10^{-6} \text{ N.m.s}^2$.

Soit I l'inertie du système : $I = I_p + I_{app} = 109,1 \cdot 10^{-6} \text{ N.m.s}^2$, et f le facteur de frottement du système $f = f_a + f_p$

Afin de connaître le coefficient de frottement du système, ainsi que le temps de réponse de l'appareillage, il a été réalisé une mesure à vide, c'est à dire sans suspension entre les plans de mesure (figure 4-27).

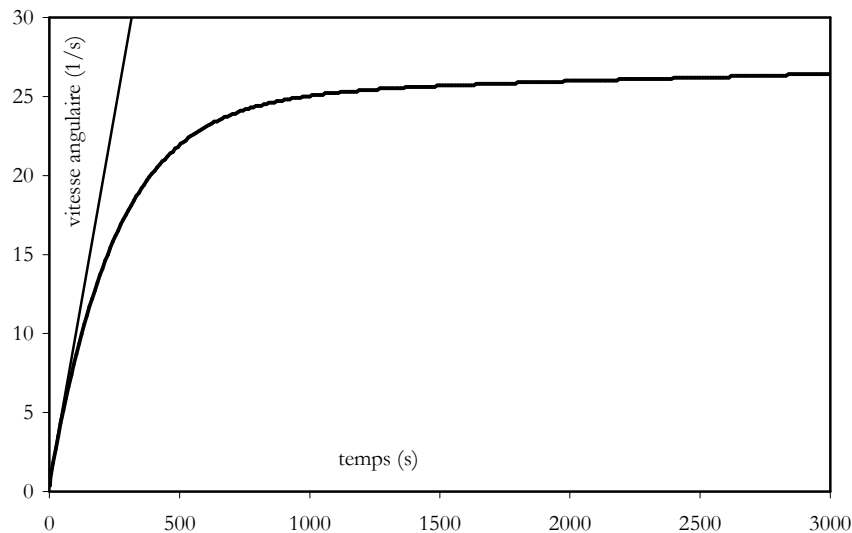


figure 4-27. Évolution de la vitesse angulaire du rhéomètre lors d'une mesure à vide pour un couple de 10^{-5} N.m .

Le système à vide est régi par la relation différentielle suivante :

$$\text{équation XII } I\ddot{\theta} + f\dot{\theta} = \Gamma$$

où Γ est le couple appliqué, I le moment d'inertie du système, f son facteur de frottement, $\dot{\theta}$ la vitesse angulaire et $\ddot{\theta}$ l'accélération correspondante. Il en résulte les deux relations suivantes :

$$\text{équation XIII } f = \frac{\Gamma}{\dot{\theta}_{\max}}$$

$$\text{équation XIV } t_r = \frac{I}{f}$$

où t_r est le temps de réponse du système et $\dot{\theta}_{\max}$ la vitesse angulaire à temps infini.

Le rhéomètre utilisé présente un temps de stabilisation très long. En effet, à vide et après 10 minutes, la vitesse angulaire, $\dot{\theta}$, n'est toujours pas stabilisée. Le temps de réponse,

t_r , correspond, dans une première approximation, à l'intersection entre la droite asymptote à l'origine de la courbe de la vitesse angulaire (équation XV) :

$$\text{équation XV} \quad \lim_{t \rightarrow 0} \dot{\theta} = A \frac{t}{t_r} \quad \text{où } A \text{ est une constante.}$$

et la droite asymptote à l'infini de la courbe de la vitesse angulaire (équation XVI) :

$$\text{équation XVI} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{\theta} = \dot{\theta}_{\max}$$

On trouve un temps de réponse de 270s, ceci concorde avec le grand moment d'inertie du montage, à savoir $109,1 \cdot 10^{-6} \text{ N.m.s}^2$.

Afin de connaître t_r avec plus de précision, il est possible de modéliser la courbe expérimentale de vitesse angulaire à l'aide de l'équation XVII (figure 4-28).

$$\text{équation XVII} \quad \dot{\theta} = \dot{\theta}_{\max} (1 - e^{-t/t_r})$$

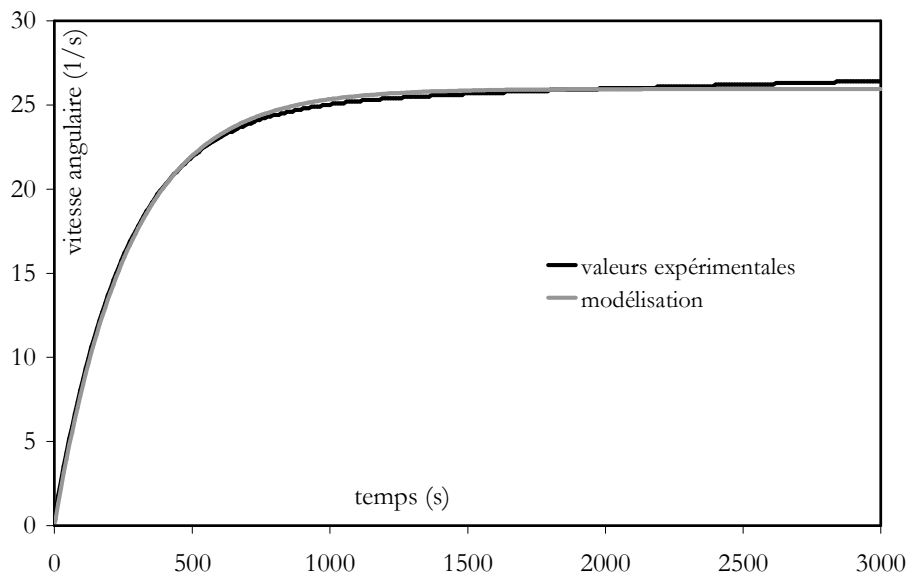


figure 4-28. Modélisation de la vitesse angulaire du rhéomètre lors d'une mesure à vide pour un couple de 10^{-5} N.m .

Cette modélisation conduit à une valeur de t_r de 266s et une valeur de $\dot{\theta}_{\max}$ de $25,95 \text{ s}^{-1}$. Il est possible alors de connaître le facteur de frottement, f , selon l'équation XIV. On obtient une valeur de $0,41 \cdot 10^{-6} \text{ N.m.s}$.

Lorsque l'on passe à la mesure d'un échantillon, l'équation différentielle du système (équation XII) devient :

$$\text{équation XVIII} \quad I\ddot{\theta} + (f + a.\eta)\dot{\theta} = \Gamma$$

où η est la viscosité de l'échantillon et a une constante.

et l'équation XIV devient :

$$\text{équation XIX} \quad t_r = \frac{I}{f + a.\eta}$$

Aussi, la présence de l'échantillon de par sa viscosité, η , fait chuter le temps de réponse. Dans le cas d'une suspension à 45 vol.% de poudre de PMN-PT de type A, le temps de réponse est évalué à 0,6s (figure 4-29).

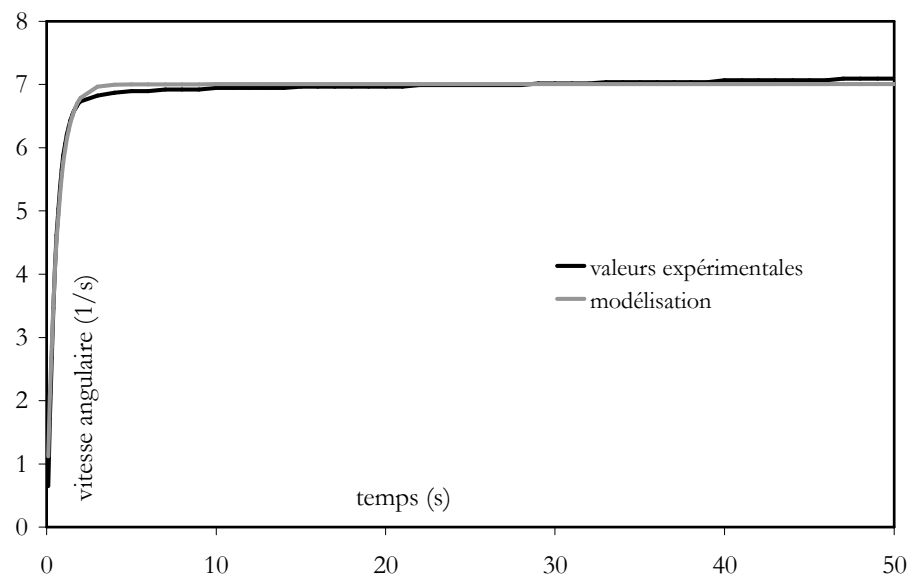


figure 4-29. Modélisation de la vitesse angulaire lors du fluage sous une contrainte de 100 Pa pour une suspension chargée à 45 vol.% de poudre de PMN-PT (poudre A).

Ceci nous donne une valeur de la constante a de $0,643.10^{-3} \text{ m}^3$. Afin de s'affranchir totalement de l'inertie du système de mesure, seules seront considérées les valeurs de $\dot{\theta}$ correspondantes au plateau de vitesse angulaire, i.e. supérieures à 99,999% de $\dot{\theta}_{\text{max}}$. Ceci définit un temps minimal, dépendant du temps de réponse, en deçà duquel la mesure est entachée d'erreurs. L'équation XXII donne le temps minimal en fonction du temps de réponse.

$$\text{équation XX} \quad \dot{\theta} > 0,99999 \cdot \dot{\theta}_{\max},$$

soit :

$$\text{équation XXI} \quad \frac{\dot{\theta}}{\dot{\theta}_{\max}} = 1 - e^{-t/t_r} > 0,99999$$

d'où :

$$\text{équation XXII} \quad e^{-t/t_r} < 10^{-5} \Rightarrow \frac{t}{t_r} > 5 \cdot \ln 10 \Rightarrow t > 5 \cdot \ln 10 \cdot t_r$$

Aussi dans le cas de la figure 4-29, toute valeur obtenue pour des temps inférieurs à 7 secondes n'est pas exploitable sans une correction car elle est fortement influencée par l'inertie du système. Mais certaines suspensions ont des temps de réponse plus importants, qui peuvent atteindre 3 s aussi les courbes de fluages ne peuvent être exploitées qu'au-delà de 35 s. Afin de s'affranchir totalement de l'inertie du système de mesure, quelle que soit la suspension étudiée, les études rhéologiques se feront donc pour les valeurs obtenues entre 40 et 50 s.

La courbe de déformation (figure 4-26) présente, pour les temps courts, une courbure qui est le résultat du temps de réponse propre au système de mesure

4.4.1.2 ANALYSE DES RESULTATS.

Tout d'abord, la figure 4-26 montre clairement que la déformation n'évolue pas lorsque la contrainte se relâche. Ces suspensions thermofusibles n'ont donc pas de composante élastique à 120°C. Nous ne retenons donc que la première partie des résultats de déformation, à savoir le segment de 50 points correspondant à l'application de la contrainte, dont nous n'exploiterons que les points compris entre 40 et 50 s.

Ensuite, afin de pouvoir remonter au comportement rhéologique de la suspension, nous nous intéressons à la vitesse de déformation ou gradient de vitesse. Ce gradient de vitesse, $\dot{\gamma}$, est défini en fonction de la déformation, γ , par l'équation XXIII.

$$\text{équation XXIII} \quad \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

Le gradient de vitesse n'est autre que la pente de la courbe de déformation. Afin de s'affranchir des incertitudes dues à l'appareillage (cf. § 4.4.1.1.), seule la déformation sur la zone de 40 à 50 secondes sera étudiée (figure 4-30), Celle-ci correspond principalement au temps "long" de mise sous contrainte de la suspension dans la ligne de chauffe (cf. § 3.2.). Une régression linéaire sur la zone considérée permet l'obtention du gradient de vitesse.

La zone inférieure à la milliseconde correspondant au temps de mise sous contrainte de la suspension dans la buse d'éjection n'est pas accessible. Il n'existe aucun système permettant de connaître la viscosité d'une suspension à très forte contrainte pour des temps ultracourts.

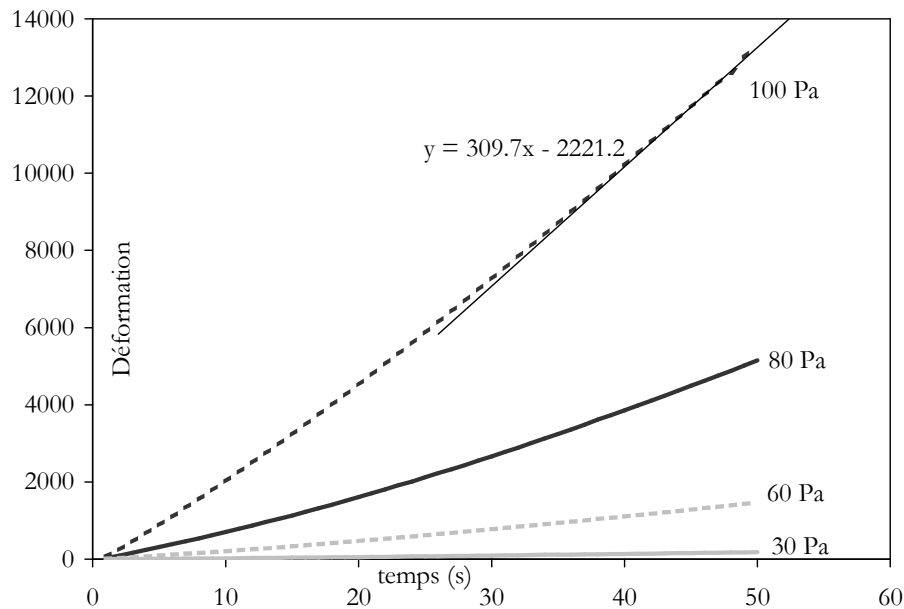


figure 4-30. Détermination de la pente de la courbe de déformation en fonction du temps pour les valeurs comprises entre 40 et 50s.

Nous obtenons donc, pour chacune des cinq contraintes, τ , la valeur de gradient de vitesse correspondant, soit 5 valeurs par échantillon. Ces valeurs sont caractéristiques du comportement de la suspension thermofusible. Un exemple type de caractéristique $\tau=f(\dot{\gamma})$ ainsi obtenue est représenté sur la figure 4-31.

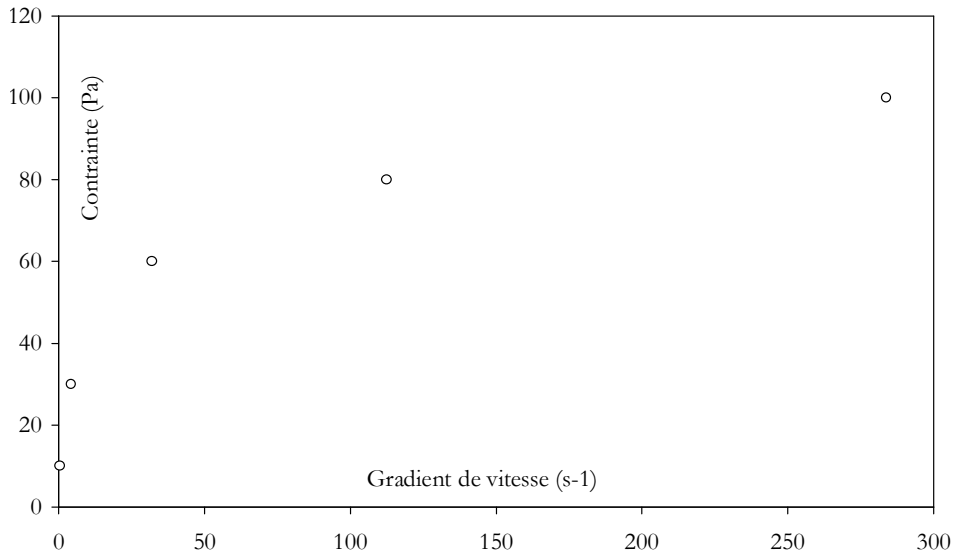


figure 4-31. Caractéristique $\tau=f(\dot{\gamma})$ type obtenue à partir des mesures de fluage.

La viscosité apparente des suspensions peut alors être déterminée avec l'équation XXIV.

$$\text{équation XXIV} \quad \eta_{\text{app.}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

la viscosité dynamique peut ensuite être obtenue avec l'équation XXV sur la base d'une modélisation du comportement rhéologique.

$$\text{équation XXV} \quad \eta_{\text{dyn.}} = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}$$

4.4.1.3 MODELISATION ET EXTRAPOLATION.

Les mesures de rhéologie ne permettent pas d'accéder aisément aux très faibles contraintes (inférieures à 1 Pa), ni aux très fortes contraintes (supérieures à 1000 Pa), aussi les mesures ont été faites sur un domaine plus restreint. Dans ce domaine de contrainte (1 à 100 Pa), le comportement rhéologique des suspensions s'apparente à un comportement rhéofluidifiant (figure 4-31). Dans ce cas, la loi de comportement de Herschel-Bulkley (équation XXVI) permet une bonne modélisation des résultats expérimentaux. C'est pourquoi cette loi sera un bon outil mathématique pour modéliser les résultats obtenus et pour décrire le comportement rhéologique des suspensions chargées en poudre céramique de type PMN - PT.

$$\text{équation XXVI} \quad \tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$$

où τ_0 est la contrainte seuil, et n le facteur caractérisant le comportement de la suspension (si $n=1$, la suspension a un comportement Newtonien à seuil (liquide de Bingham) ; si $n<1$, la suspension a un comportement rhéofluidisant ; si $n>1$, la suspension a un comportement rhéoépaississant). Enfin, K serait l'équivalent de la pente lorsque $n=1$ ou la viscosité plastique.

Une loi de Herschel-Bulkley globale du comportement rhéologique de la suspension, pour une température donnée, peut être obtenue avec une bonne corrélation à partir des valeurs expérimentales (τ ; $\dot{\gamma}$) (figure 4-32).

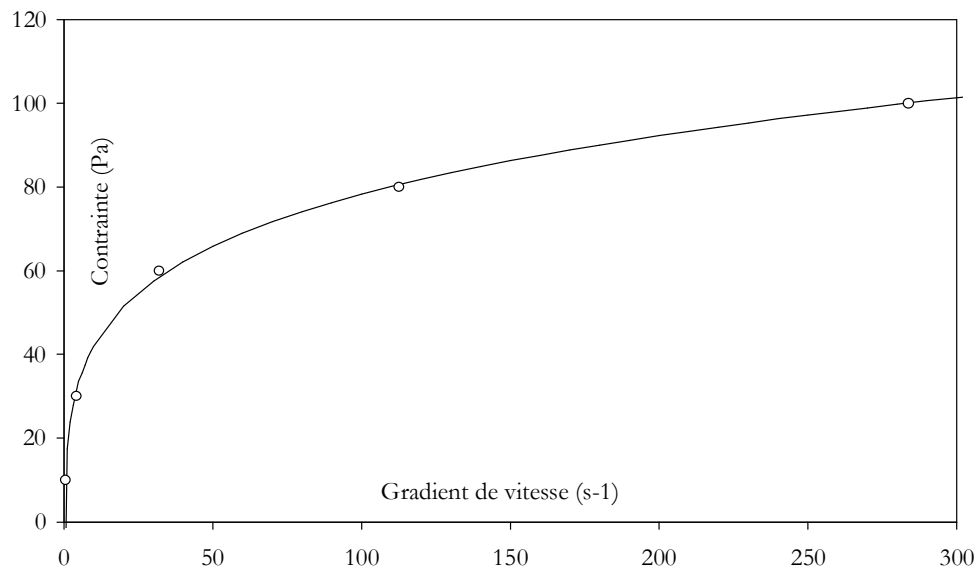


figure 4-32. Modélisation du comportement rhéologique d'une suspension.

A partir de la loi de Herschel–Bulkley globale, il est possible de déterminer l'évolution de la viscosité dynamique en fonction du temps, de la contrainte ou du gradient de vitesse.

La viscosité dynamique peut s'écrire à l'aide de l'équation XXVI, et donne :

$$\text{équation XXVII} \quad \eta = \frac{d}{d\dot{\gamma}} (\tau_0 + K\dot{\gamma}^n)$$

On obtient donc la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse (figure 4-33) :

$$\text{équation XXVIII} \quad \eta = nK\dot{\gamma}^{n-1}$$

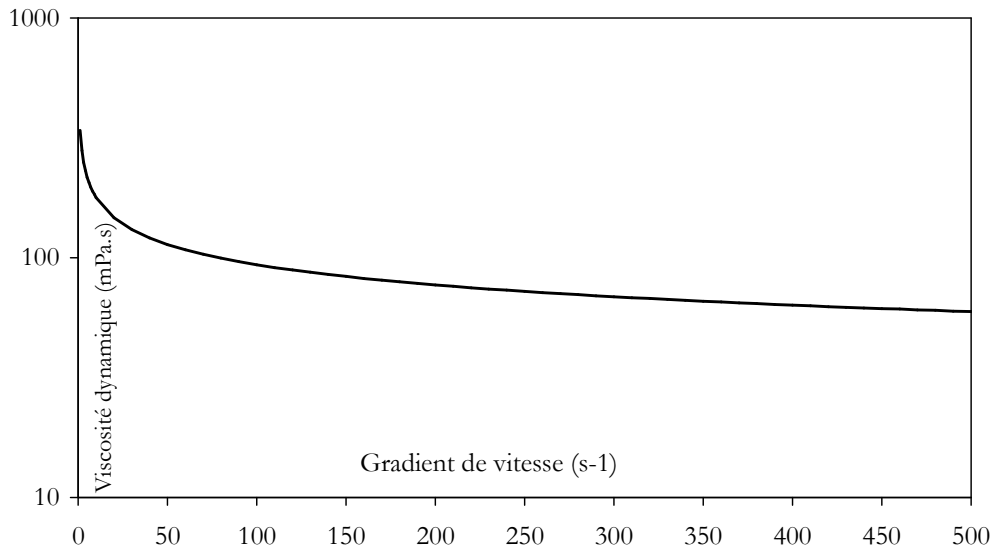


figure 4-33. Viscosité dynamique, η , en fonction du gradient de vitesse, $\dot{\gamma}$.

Nous obtenons, à partir de l'équation XXVI modifiée (équation XXIX), la relation entre la viscosité dynamique et la contrainte appliquée (équation XXX) :

équation XXIX
$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\tau - \tau_0}{K} \right)^{\frac{1}{n}}$$

équation XXX
$$\eta = nK \left(\frac{\tau - \tau_0}{K} \right)^{n-1}$$

L'équation XXX permet de connaître la viscosité dynamique des suspensions thermofusibles étudiées en fonction de la contrainte (figure 4-34).

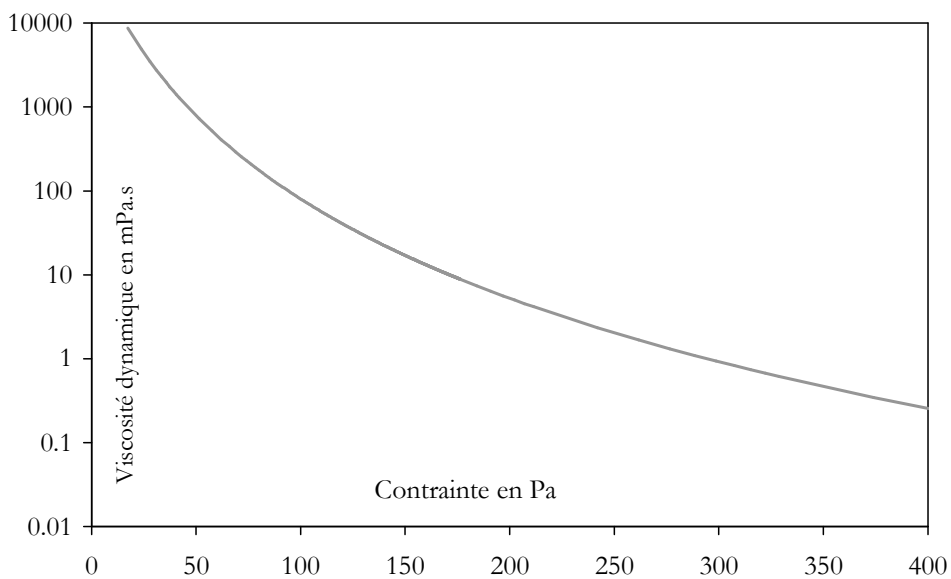


figure 4-34. Viscosité dynamique, η , en fonction de la contrainte imposée, τ .

4.4.2 INFLUENCE DES PARAMETRES PROPRES A LA FORMULATION

Cette partie de l'étude fait appel à trois échantillons de poudre issus d'un même lot de fabrication mais ayant subi des traitements différents après calcination visant à modifier leur distribution granulométrique. Ces échantillons correspondent aux poudres A, B et C dont le protocole de fabrication a été décrit au paragraphe 4.1.2.1.

4.4.2.1 EFFET DU TAUX DE CHARGE

Trois suspensions se différenciant uniquement par leur taux de charge ont été réalisées (tableau 4-25). Elles sont issues d'une même suspension mère à 55% volumique de poudre de PMN-PT (poudre C). La suspension mère à 55% volumique de PMN-PT a été réalisée selon le protocole décrit au paragraphe 4.1.2. . Une partie de cette suspension mère a été prélevée puis diluée par ajout de cire Lp13 jusqu'à un taux de 45% volumique de PMN-PT. Ensuite, une partie de la suspension à 45% volumique a été prélevée puis diluée de la même manière jusqu'à un taux de 30% volumique de PMN-PT.

PMN-PT % volumique	Cire Lp13 % massique	Dispersant C213 % massique	Stearylamine % massique	PMN-PT % massique
55 %	2,47	2,18	4,73	90,62
45 %	6,95	2,18	4,73	86,14
30 %	19,28	2,18	4,73	73,82

tableau 4-25. Composition des suspensions utilisées pour l'étude de l'influence du taux de charge.

Les comportements rhéologiques des trois suspensions, avec des taux de charge de 30, 45 et 55% volumique de poudre céramique, ont été déterminés selon le protocole défini au paragraphe 4.4.1. et modélisés selon une loi de Herschel-Bulkley (équation XXXI).

$$\text{équation XXXI} \quad \tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$$

Cependant, les résultats expérimentaux obtenus pour la suspension chargée à 55 vol.% de poudre de PMN-PT ne permettent pas une modélisation satisfaisante à cause de la forte viscosité de celle-ci. Néanmoins, les points expérimentaux sont représentés sur la figure 4-35 avec les modélisations des comportements rhéologiques des suspensions chargées à 30 et 45 vol.% de poudre de PMN-PT.

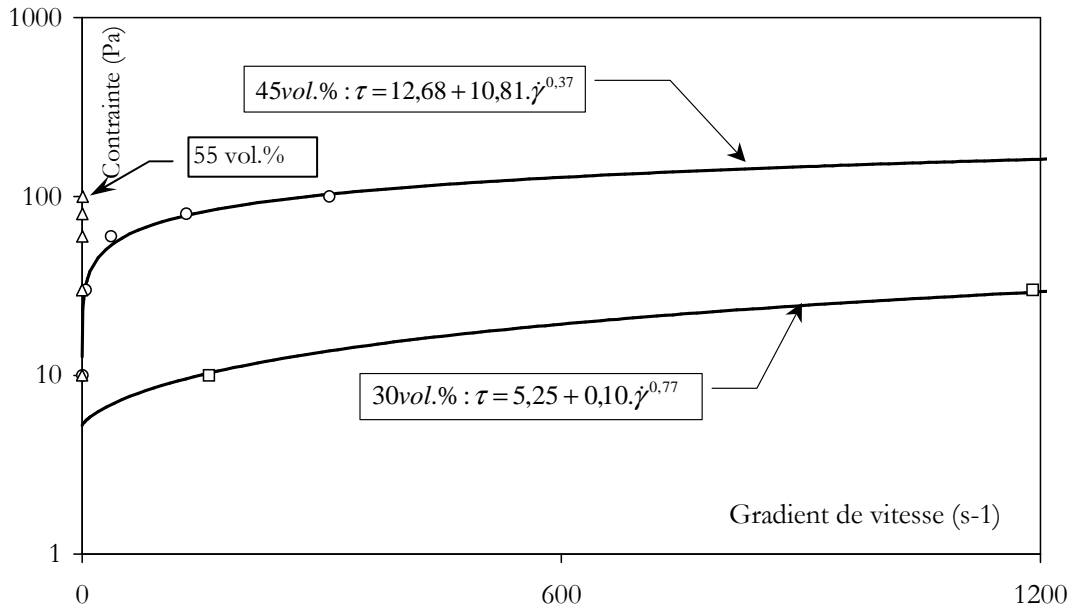


figure 4-35. Comportement rhéologique des suspensions à 30, 45 et 55 % volumique de poudre de PMN-PT.

La contrainte seuil τ_0 et le facteur K augmentent avec le taux de charge. Les travaux de T. Kataoka³⁸, J.A. Yanez³⁹, et D.M. Liu⁴⁰, pour des systèmes différents, montrent l'existence d'une relation entre la contrainte seuil, τ_0 , et le taux de charge, Φ , de la forme :

équation XXXII $\tau_0 = \alpha \Phi^k$.

où α et k sont deux constantes. On observe un bon accord entre les points expérimentaux et la loi définie par l'équation XXXII (figure 4-36).

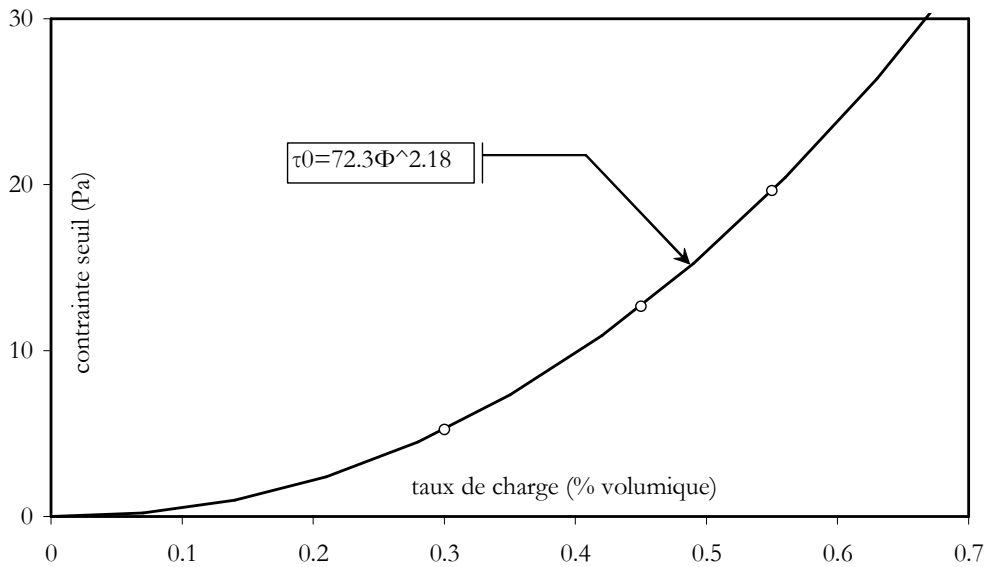


figure 4-36. Modélisation de la contrainte seuil en fonction du taux de charge selon une loi $\tau_0 = \alpha \cdot \Phi^k$ (équation XXXII).

Dans notre cas de prototypage rapide de type impression, pour lequel nous recherchons un taux de charge maximal, les valeurs de seuil laissent supposer qu'une surpression sera nécessaire dans la ligne d'alimentation pour avoir écoulement de la suspension. Celle-ci pourra être estimée par l'équation VII établie au paragraphe 3.2.2.

A partir des résultats obtenus pour 30, 45 et 55 % volumique de poudre de PMN-PT, nous pouvons déterminer l'effet du taux de charge sur la viscosité. Irvin M. Krieger et Thomas J. Dougherty⁴¹ ont défini une loi modélisant l'évolution de la viscosité relative avec le taux de charge soit :

$$\text{équation XXXIII } \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}$$

- η_r : viscosité relative
- η : viscosité de la suspension à contrainte donnée
- η_0 : viscosité du mélange organique à la même contrainte
- ϕ : taux de charge de la suspension
- ϕ_m : taux de charge pour une viscosité infinie
- $[\eta]$: viscosité intrinsèque qui dépend de la forme des particules en suspension.

Les viscosités relatives η_r de chacune des suspensions ont été calculées pour 10, 30, 60, 80 et 100 Pa, avec une viscosité du mélange organique non chargé, η_0 , de 3,4 mPa.s quelle que soit la contrainte appliquée, et η correspondant à la viscosité apparente définie par l'équation XXIV. La modélisation des points expérimentaux par la loi de Krieger-Dougherty permet d'obtenir les évolutions de viscosité pour des taux de charge variant de 0 à ϕ_m . La figure 4-37 donne la courbe modélisée selon la loi de Krieger-Dougherty pour une contrainte de 100 Pa.

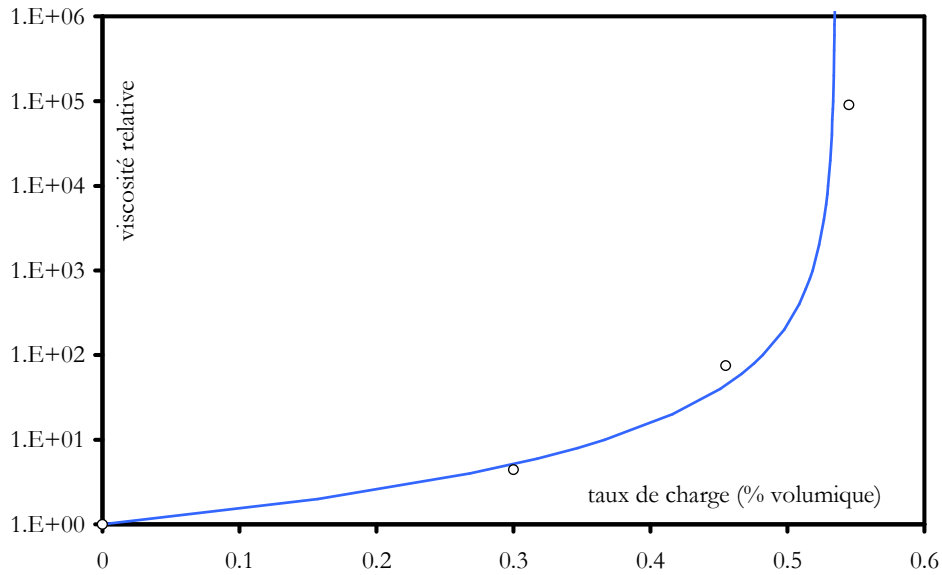


figure 4-37. Modélisation à partir des points expérimentaux de viscosité relative, η_r , à 0, 30, 45 et 55% volumique, en fonction du taux de charge, Φ , pour une contrainte, τ , de 100 Pa, par la loi de Krieger-Dougherty.

La modélisation réalisée pour l'ensemble des contraintes donne une évolution des paramètres $[\eta]$ et ϕ_m en fonction de la contrainte considérée (tableau 4-26).

10 Pa		30 Pa		60 Pa		80 Pa		100 Pa	
ϕ_m	$[\eta]$	ϕ_m	$[\eta]$	ϕ_m	$[\eta]$	ϕ_m	$[\eta]$	ϕ_m	$[\eta]$
0,472	6,12	0,518	4,77	0,519	3,94	0,527	3,78	0,535	3,72

tableau 4-26. Évolution des paramètres ϕ_m et $[\eta]$ en fonction de la contrainte.

Le taux de charge maximal théorique, ϕ_m , augmente avec la contrainte alors que la viscosité intrinsèque, $[\eta]$, diminue corrélativement (figure 4-38). Les mêmes tendances ont été observées par de Kruift⁴², par Giesekus⁴³ et par Ewais⁴⁴. Aux faibles contraintes, les particules de poudre s'agglomèrent car les forces d'interactions électrostatiques sont prépondérantes. Ces agglomérats ne permettent pas un arrangement optimal des particules, ce qui correspond à une faible valeur de ϕ_m . Aux fortes contraintes, les agglomérats sont détruits dès lors que les forces de cisaillement sont supérieures aux forces électrostatiques. L'obtention de particules élémentaires conduit à une diminution de $[\eta]$ et à un meilleur arrangement, d'où une augmentation de ϕ_m .

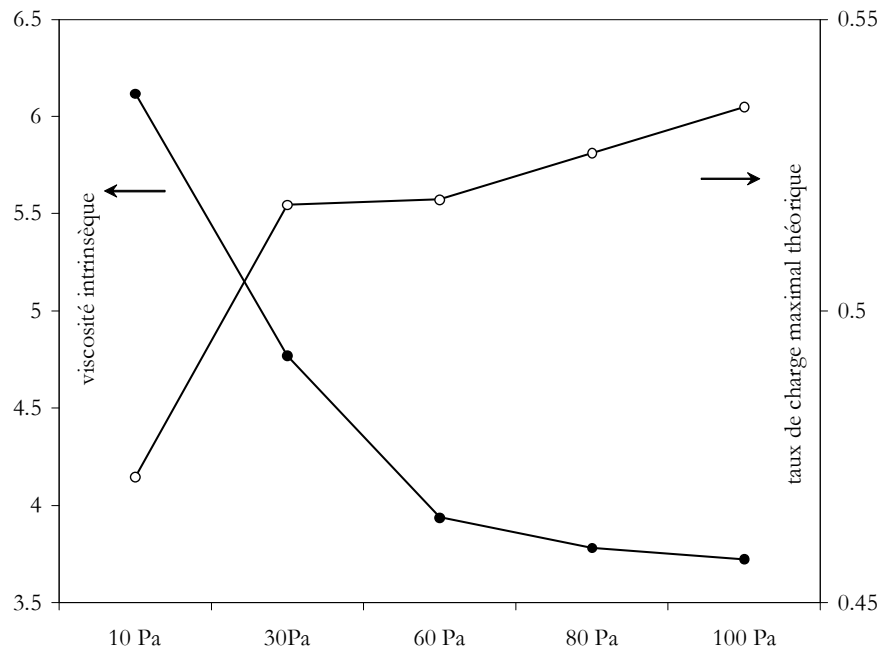


figure 4-38. Évolution des paramètres ϕ_m et $[\eta]$ en fonction de la contrainte appliquée.

Pour conforter ces résultats, l'évolution de la distance interparticulaire, d , peut être estimée en fonction de la contrainte et du taux de charge à l'aide de l'équation de Krieger-Dougherty (équation XXXIII) et de la relation de Frankel et Acrivos⁴⁵, à savoir :

$$\text{équation XXXIV } \eta_r = \frac{9R}{4d}$$

où R est le rayon des particules, la relation suivante est obtenue :

$$\text{équation XXXV } d = \frac{9R}{4} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{[\eta]\phi_m}$$

La figure 4-39 est tracée avec un diamètre de particules, $2R$, de l'ordre de 400 nm. Une faible distance interparticulaire indique la présence d'agglomérats. Ceux-ci sont uniquement dus à des interactions électrostatiques.

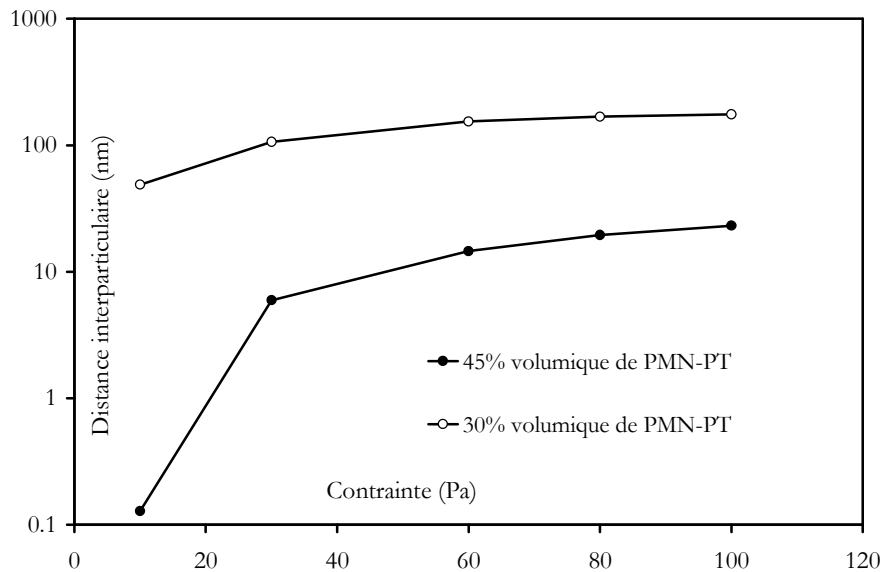


figure 4-39. Évolution de la distance interparticulaire en fonction de la contrainte appliquée.

Il est à noter que pour les faibles contraintes, la distance interparticulaire est faible, tout particulièrement à un taux de charge de 45% volumique de poudre de PMN-PT. Ceci correspond à la présence d'agglomérats. La distance interparticulaire moyenne augmente avec la contrainte, notamment pour les taux de charges élevés. Cela suggère que les forces de cisaillement deviennent supérieures aux forces électrostatiques et parviennent à déstructurer les agglomérats. Il faut toutefois remarquer que plus le taux de charge est élevé, plus les distances interparticulaires sont faibles pour des raisons évidentes d'encombrement. Ceci implique donc que les forces d'attraction, qui ont une portée à courte distance (<10 nm), ont alors une importance plus grande sur la viscosité.

En outre, la poudre utilisée pour cette étude a été obtenue par broyage en continu, ce qui conduit à une poudre constituée d'une population multimodale, avec la présence de nombreuses particules de taille inférieure à 100 nm aux formes très anguleuses. Aux basses contraintes, la poudre est sous forme d'agglomérats car les forces d'attraction électrostatique sont prépondérantes pour les particules fines. Par ailleurs, la forme de ces agglomérats est très éloignée de la forme d'une sphère, ce qui explique les fortes valeurs de $[\eta]$ obtenues à basse contrainte. En effet, $[\eta]$ rend compte de l'écart morphologique des particules par rapport à la sphère. Sa valeur est de 2,5 pour des sphères parfaites mais peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées, par exemple 9,87 pour des particules de verre en forme de plaquettes⁴⁶.

C'est F. Perrin qui, le premier, a étendu les résultats obtenus à des particules non sphériques. Il a introduit la notion de facteur de forme, e , pour des particules ellipsoïdales et a montré que la viscosité intrinsèque est directement liée à ce facteur de forme (tableau 4-27). Celui-ci est défini par le rapport entre la longueur du grand axe et celle du petit axe de l'ellipsoïde.

e	$[\eta]$
1,0	2,5
1,5	2,6
2,0	2,9
5,0	5,8

tableau 4-27. Viscosité intrinsèque en fonction du facteur de forme selon F. Perrin⁵⁵.

Ces travaux furent ensuite généralisés à des particules quelconques et ont abouti à la notion de ratio axial (Ra), à savoir le rapport entre la longueur et la largeur des particules.

Il est aussi remarquable de voir le produit de la viscosité intrinsèque avec le taux de charge maximal théorique tendre vers 2 quand la contrainte augmente (figure 4-40).

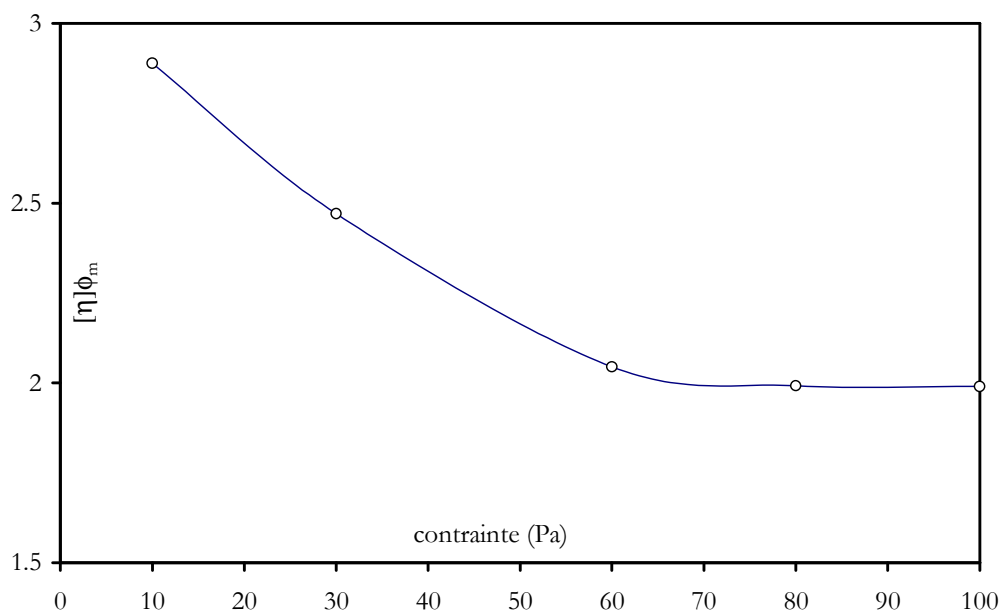


figure 4-40. Évolution du produit $[\eta]\Phi_m$ en fonction de la contrainte pour une suspension chargée en poudre de PMN-PT (poudre C).

Ces résultats vont dans le sens des travaux de Quemada, notamment aux contraintes élevées, qui simplifie le produit de la viscosité intrinsèque, $[\eta]$, par le taux de charge maximal théorique, Φ_m , en l'assimilant constant et égal à 2⁴⁷.

4.4.2.2 EFFET DE LA CONCENTRATION EN DISPERSANT.

4.4.2.2.1 Étude de l'adsorption du dispersant C213 en milieu alcoolique.

Lors de la préparation de la suspension thermofusible chargée en poudre de PMN-PT, l'étape d'adsorption du dispersant C213 se fait dans de l'éthanol absolu (cf. § 4.1.2). C'est pourquoi un ensemble de mesures, tendant à mieux identifier le comportement du dispersant C213, a été réalisé dans l'éthanol.

Afin de mieux connaître l'influence de la concentration en dispersant Beycostat C213, l'isotherme d'adsorption a été déterminée à l'aide de mesures ICP (*Induced Coupled Plasma*). Cette technique permet de quantifier la présence d'éléments à une concentration de l'ordre d'une dizaine de ppm (ou mg par litre). Le beycostat C213 est un ester phosphorique, il possède donc l'élément phosphore ; cet élément a été choisi pour les mesures ICP car il n'est présent que dans le dispersant, et non dans la poudre de PMN-PT.

La préparation des suspensions pour les mesures ICP se déroule comme suit : un échantillon de 20g de poudre est mis en suspension dans 35 ml d'éthanol absolu. L'ester phosphorique est alors introduit dans le milieu. Le mélange est ensuite soumis à un traitement par ultrasons haute puissance en mode pulsé afin de désagglomérer la poudre. La suspension est laissée en rotation lente pendant 48h afin de permettre au système d'atteindre son équilibre d'adsorption. Plusieurs suspensions sont réalisées pour des quantités de C213 ajoutées croissantes. Le principe de la mesure consiste à mesurer la concentration finale de phosphore présent dans le liquide surnageant des échantillons après centrifugation. Afin de ne pas détériorer l'appareil de mesure ICP, il faut passer du milieu organique au milieu aqueux. Un volume de 10 ml de liquide surnageant est prélevé puis séché à 40°C. Le résidu est alors attaqué à l'acide nitrique concentré pour le remettre en solution. Cette solution est enfin diluée par ajout de 40 ml d'eau distillée avant son passage sur l'appareil de mesure ICP. Connaissant la surface totale de l'échantillon de poudre, la concentration initiale en phosphore, les volumes prélevés et les dilutions effectuées, il est alors aisé de connaître la quantité adsorbée de C213 par unité de surface (figure 4-41).

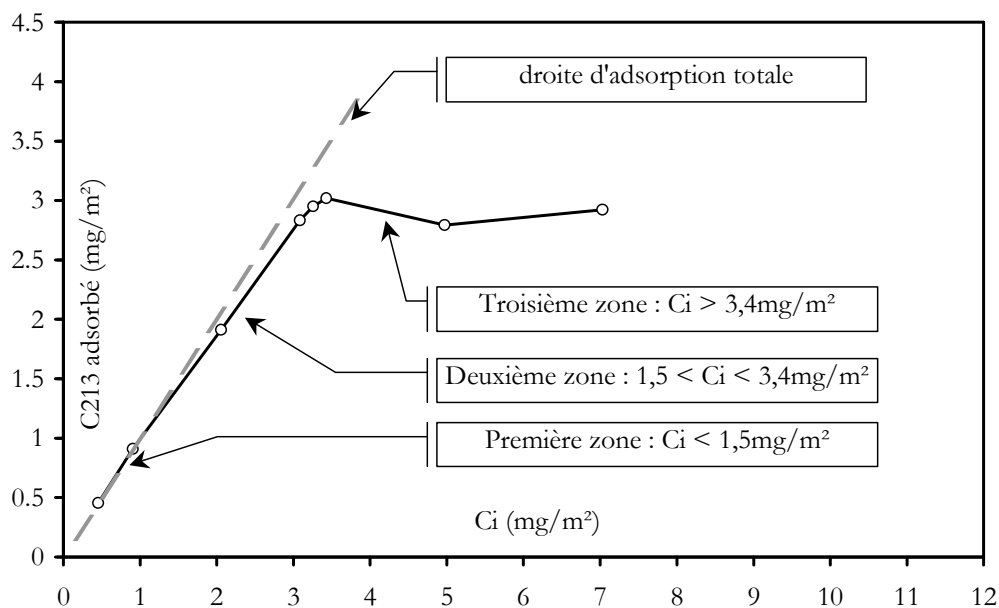
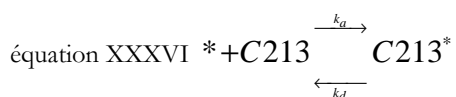


figure 4-41. Isotherme d'adsorption du C213 sur la poudre de PMN-PT (poudre C) en fonction de la concentration initiale, C_i , en C213.

On observe une allure classique d'isotherme d'adsorption. Celle-ci peut être divisée en trois parties ; il y a tout d'abord une zone où l'adsorption est totale : toutes les molécules présentes dans le système vont venir s'adsorber à la surface des particules de poudre. Les résultats expérimentaux suivent la courbe d'adsorption totale jusqu'à une valeur d'ajout de C213 de l'ordre de 1,5 mg/m². N. Lebars a montré³⁴ dans ses travaux que le dispersant C213 s'adsorbe à la surface de la poudre selon une monocouche.

La deuxième zone correspond à une adsorption partielle, une partie des molécules de dispersant C213 vont rester en suspension, l'adsorption n'est plus totale. Une interprétation possible de ce phénomène est la création d'un équilibre d'adsorption. Des molécules moins fortement adsorbées peuvent se desorber, il se crée alors un équilibre global du type :



où * est un site d'adsorption libre à la surface des particules de PMN-PT, C213 une molécule de dispersant C213 en solution et C213* une molécule de dispersant C213 adsorbée à la surface des particules.

Au fur et à mesure de l'adsorption des molécules de dispersant, la réactivité de la surface de la poudre va évoluer, les molécules déjà adsorbées vont gêner l'adsorption des nouvelles molécules. Néanmoins, la saturation de la surface de la poudre n'est pas encore

atteinte, la courbe d'adsorption s'infléchit, montrant que cet équilibre est sensible à la concentration de molécules de dispersant en solution. Dans le domaine compris entre 1,5 et 3,4 mg/m², l'équilibre est donc en faveur de l'adsorption car la quantité adsorbée continue à augmenter avec la quantité initiale de C213.

Enfin, la troisième partie correspond à la saturation de la surface des particules de PMN-PT en dispersant C213. La quantité adsorbée n'évolue plus, les molécules passant en solution sont compensées par l'adsorption de nouvelles molécules : il s'agit d'un équilibre cinétique total. Une seconde interprétation pourrait être la nature de la surface de la poudre. En effet, la poudre utilisée a été obtenue après un broyage en continu (poudre C) ; celle-ci se caractérise par une distribution granulométrique présentant trois populations de particules respectivement centrées sur 100, 400 et 900 nm (cf figure 4-13). Les particules centrées sur 900 nm sont des agglomérats durs issus de la phase de calcination à 825°C. Leurs surfaces se sont formées lors de la diffusion des précurseurs, et par des phénomènes d'évaporation/condensation. Les populations centrées sur 400 nm et sur 100 nm sont issues de la fragmentation des agglomérats. Leurs surfaces sont donc constituées, d'une part, de surfaces issues de la calcination et, d'autre part, de surfaces issues de la fragmentation, plus particulièrement pour la population à 100 nm. Or la surface de la population de particules fines (100 nm) représente plus de 32 % de la surface totale de cet échantillon de poudre. Si l'on considère que la réactivité de ces deux types de surfaces diffère, il est alors possible d'associer les deux premières zones observées sur l'isotherme d'adsorption (figure 4-41) aux deux types de surface.

Pour compléter ces résultats, l'évolution du signal ESA (*Electrokinetic Sonic Amplitude*) en fonction de la quantité de C213 a été étudiée par acoustophorométrie.

Si il est légitime de se demander si des mesures électrophorétiques en milieu non aqueux ont un sens, Van der Minne⁴⁸ apporte une réponse en considérant la constante diélectrique du milieu de mesure. En effet, celle-ci est déterminante : au dessous d'une valeur limite de l'ordre de 10 à 15, les mouvements des particules sont irréguliers et les appareils de mesures électrophorétiques couramment utilisés ne seraient plus adaptés. Pour les milieux à constante diélectrique supérieure à cette limite, les mesures électrophorétiques pourraient être effectuées de la même manière qu'en milieu aqueux. L'éthanol a une constante diélectrique de 24,3 à 25°C, ce qui valide le choix de cette méthode.

Le principe de l'acoustophoromètre repose sur un phénomène électroacoustique qui se produit quand un champ électrique alternatif de haute fréquence (1 MHz) est appliqué à deux électrodes plongées dans une suspension de particules chargées. Le champ appliqué déforme périodiquement la distribution des charges mobiles de la double couche électrique de chaque particule et produit une variation de pression acoustique de même fréquence que le champ électrique appliqué. L'amplitude de cette onde acoustique est notée ESA et son unité est le mPa.m/V. Le mouvement relatif des charges de surface par rapport à la particule s'effectue au niveau du plan de glissement de la double couche électrique et dépend de la valeur du potentiel à ce plan. L'ESA est donc représentative du potentiel zêta.

La relation entre l'amplitude de l'onde acoustique et le potentiel sur le plan de glissement a été établie par O'Brien⁴⁹. Le calcul du potentiel zêta à partir de la mesure ESA est valide sous certaines conditions, à savoir :

- ❖ Le pourcentage de phase solide doit être suffisamment faible ($\Phi < 10\%$ vol.) pour se situer dans le domaine de linéarité du signal ESA en fonction de la concentration de la suspension.
- ❖ L'épaisseur de la double couche électrique doit être faible par rapport au rayon de la particule.
- ❖ La distribution en taille des particules doit être étroite.

L'équation reliant l'amplitude ESA au potentiel zêta est :

$$\text{équation XXXVII} \quad \zeta = \frac{\text{ESA} \cdot \eta}{\phi \cdot \epsilon \cdot \Delta \rho \cdot c} \cdot G(\alpha)^{-1}$$

avec η et ϵ , respectivement la viscosité et la constante diélectrique du solvant, ϕ la fraction volumique de particules céramiques, $\Delta \rho$ la différence de masse volumique entre les particules et le solvant, c la célérité du son dans la suspension. Le paramètre $G(\alpha)$ est un terme correctif complexe fonction de la fréquence angulaire, ω , du rayon, R , et de la masse volumique des particules, ρ , de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant :

$$\text{équation XXXVIII} \quad G(\alpha) = \left[1 - \frac{i\alpha \left(3 + \frac{2\Delta\rho}{\rho} \right)}{9 \left(1 + (1-i)\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \right)} \right]^{-1} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\omega R^2 \rho}{\eta}$$

Plusieurs facteurs peuvent affecter la valeur ESA, à savoir la température de mesure qui doit être maintenue constante pour ne pas modifier les propriétés physiques du solvant, la viscosité des suspensions, et la concentration en solide au niveau de la sonde de mesure qui doit être maintenue constante par agitation.

Le signal ESA a été mesuré pour une suspension constituée de 25g de poudre dans 220 ml d'éthanol absolu, soit 1,4% volumique, additionné d'une quantité variable de dispersant C213. La figure 4-42 montre l'évolution du signal ESA, obtenue pour une poudre de PMN-PT attritée en continu (poudre C), en fonction de la quantité de C213 ramenée à la surface de la poudre.

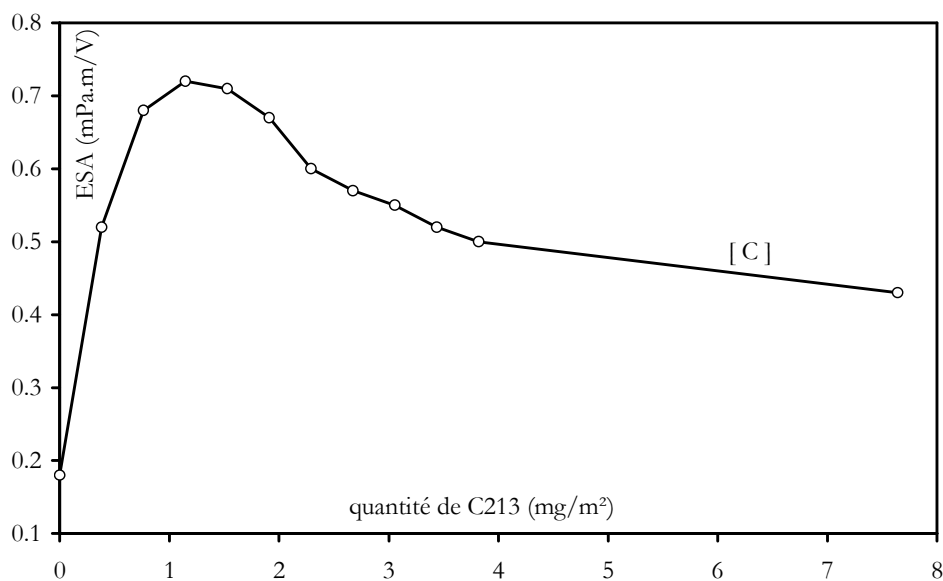


figure 4-42. Évolution du signal ESA en fonction de l'ajout de C213 pour une poudre de PMN-PT attritée en continu (poudre C).

La courbe présente un maximum de signal ESA pour un ajout de 1,5 mg/m² de C213.

Le mode d'action du dispersant C213 a été mis en évidence au laboratoire lors de travaux antérieurs²⁴. En raison de son caractère acide, il se dissocie partiellement pour donner des protons qui s'adsorbent sur la particule céramique, ce qui explique le signe positif du signal ESA. La surface se charge alors positivement au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en molécule de C213, ce qui explique l'évolution du signal ESA vers un maximum. Le contre ion issu de la dissociation de la molécule de C213 est donc attiré vers la surface positive par les forces électrostatiques. Les radicaux greffés sur l'atome de phosphore constituent des chaînes lipophiles qui vont se déployer dans le solvant organique. Elles vont empêcher les particules de céramique de s'agglomérer en

formant une barrière par encombrement stérique. Le mécanisme de dispersion est schématisé sur la figure 4-43.

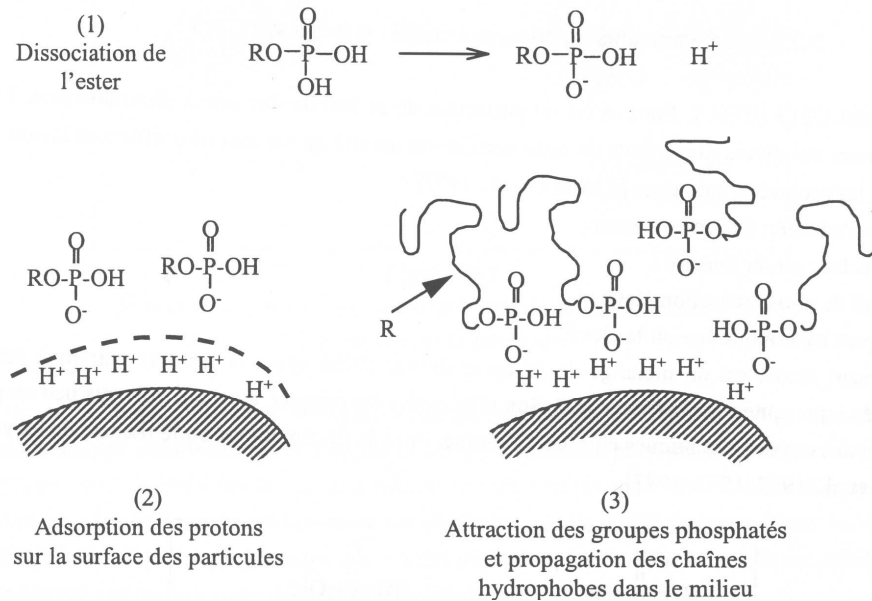


figure 4-43. Mécanisme d'adsorption du dispersant C213 sur les particules de poudre céramique³⁰.

Au niveau du maximum de signal ESA, les entités oscillantes ont une charge de surface maximale et/ou une taille minimale. Il y a une bonne correspondance entre l'optimum du signal ESA et la zone où l'isotherme d'adsorption s'écarte de la droite d'adsorption totale vers 1,5 mg/m² de C213. Les molécules de dispersant sont adsorbées de manière irréversible et la charge de surface des particules est maximale. Les particules sont alors bien individualisées dans l'éthanol, ce qui correspond à un état de dispersion optimal.

D'après l'équation XXX, avec $\eta = 1,201 \cdot 10^{-3}$ Pa.s ; $\phi = 0,0136$; ESA = 0,72 mPa.m/V ; $\varepsilon = 24,3$; $\Delta\rho = 7,331$ kg.m⁻³ ; $c = 1207$ m/s ; et $2R = 400$ nm, le potentiel zêta est alors de 36,4 mV.

Au-delà de 1,5 mg/m² de C213, le signal ESA diminue. Cette baisse du signal ESA peut avoir comme origine deux phénomènes :

- ❖ L'augmentation de la concentration des charges en solution qui fait varier les propriétés du milieu de mesure, notamment l'équivalent de la force ionique pour un milieu organique.
- ❖ La réagglomération des particules de poudre en agglomérats « mous », faisant augmenter la taille des entités oscillantes.

Dans la zone comprise entre 1,5 et 3,4 mg/m², l'isotherme d'adsorption est très proche de la droite d'adsorption totale (figure 4-41). Les molécules de dispersant C213 ajoutées s'adsorbent en quasi-totalité et la concentration en C213 dans le surnageant est faible. Le milieu n'est quasiment pas modifié du point de vue de la mesure du signal ESA. Par conséquent, la diminution du signal ESA peut être essentiellement due à un phénomène d'agglomération des particules. Dans la zone postérieure à 3,4 mg/m² de C213, l'isotherme d'adsorption présente un palier. La surface des particules est saturée. Tout ajout de dispersant C213 se retrouve en solution dans le liquide surnageant. Ceci modifie fortement la concentration d'espèces chargées en solution et donc la constante diélectrique et la force ionique du milieu. Par conséquent, la baisse du signal ESA, dans ce domaine, peut être imputée à l'augmentation des charges en solution et à la réagglomération des particules qui en découle par la compression de l'équivalent de la double couche de charges, pour un milieu alcoolique.

Afin d'évaluer l'effet de la taille des entités oscillantes, le signal ESA a été mesuré dans l'éthanol pour une poudre brute de PMN-PT (poudre A - figure 4-44). Cette poudre possède une taille moyenne de particule de l'ordre de 900 nm.

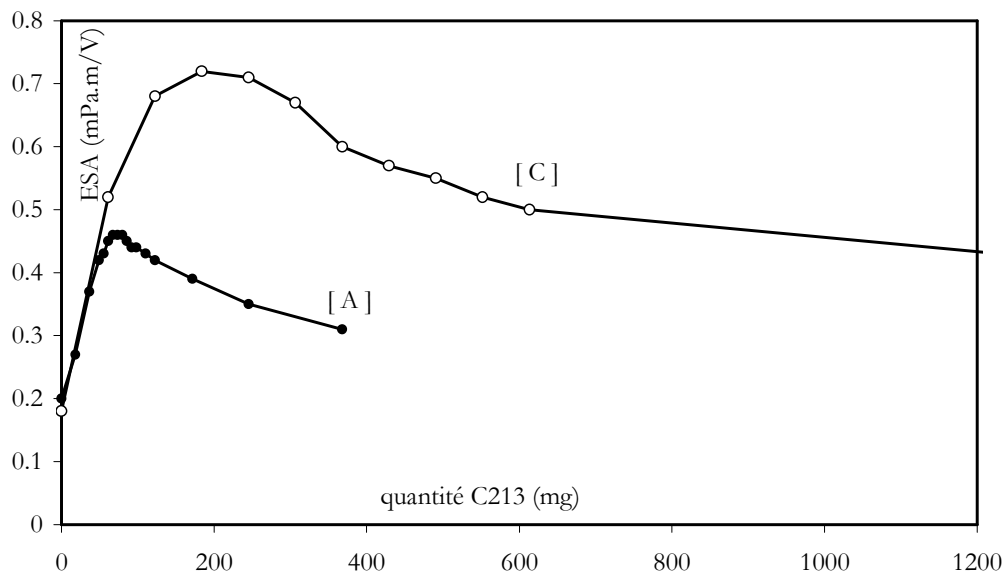


figure 4-44. Évolution du signal ESA en fonction de la masse de dispersant C213 ajoutée pour une poudre brute (A), 2R=900nm, et pour une poudre attritée en continu (C), 2R=400nm.

Les maxima de charges de surface sont atteints pour des valeurs différentes d'ajout de dispersant C213. Cependant, si on ramène ces valeurs à la surface des échantillons, les courbes obtenues ont leurs optima dans la même zone, c'est-à-dire 1,5 mg/m² (figure 4-45).

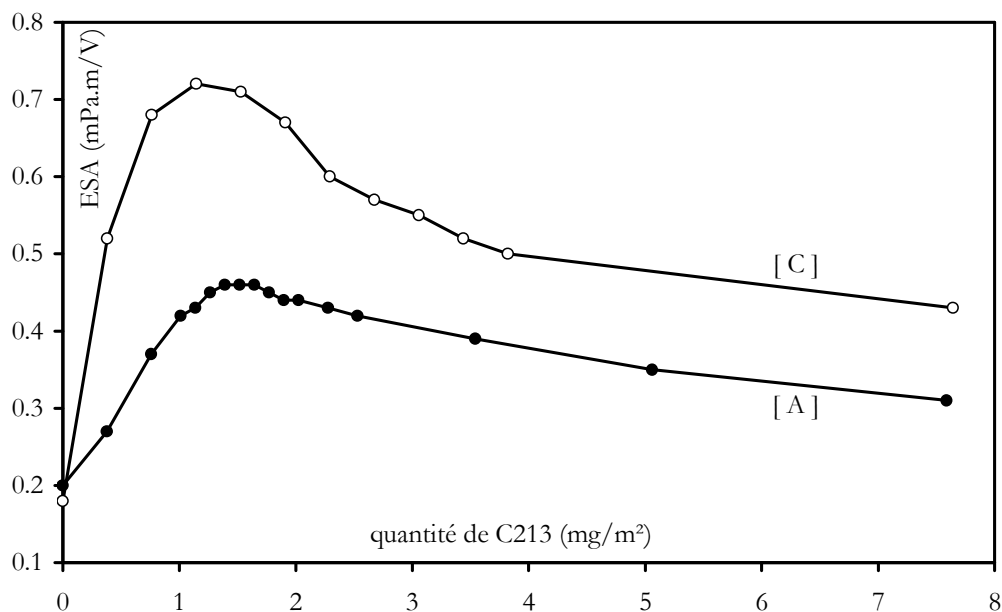


figure 4-45. Évolution du signal ESA en fonction de l'ajout de dispersant C213 ramené à la surface pour une poudre brute (A) et pour une poudre attritée en continu (C).

Cette bonne concordance des maxima tendrait à montrer que le broyage par attrition en continu n'a pas modifié les caractéristiques chimiques de surface de la poudre de PMN-PT.

L'évaluation de l'effet de la taille des entités oscillantes se fera pour un ajout de $1,5 \text{ mg/m}^2$ de C213. Dans ce cas, toutes les molécules de dispersant C213 ajoutées sont adsorbées et donc les propriétés du milieu restent inchangées. De plus, les particules sont bien individualisées et la taille des entités oscillantes correspond à la taille des particules. En injectant la valeur du signal ESA obtenu à $1,5 \text{ mg/m}^2$ de C213 pour les poudres A et C (figure 4-45) dans l'équation XXX, et en faisant varier R, on trace la courbe de la figure 4-46. Cette courbe donne la variation du potentiel zêta en fonction de la taille des particules pour les deux échantillons de poudre de PMN-PT. La droite horizontale (en pointillés) de potentiel $36,4 \text{ mV}$ coupe les courbes respectivement à 400 nm pour la poudre attritée en continu (C) et à 840 nm pour la poudre brute (A). Ces résultats sont cohérents avec la granulométrie de ces poudres. On peut donc conclure que ces poudres ont le même potentiel zêta à leur optimum d'adsorption dans l'éthanol, à savoir $36,4 \text{ mV}$ pour un ajout de $1,5 \text{ mg/m}^2$ de C213.

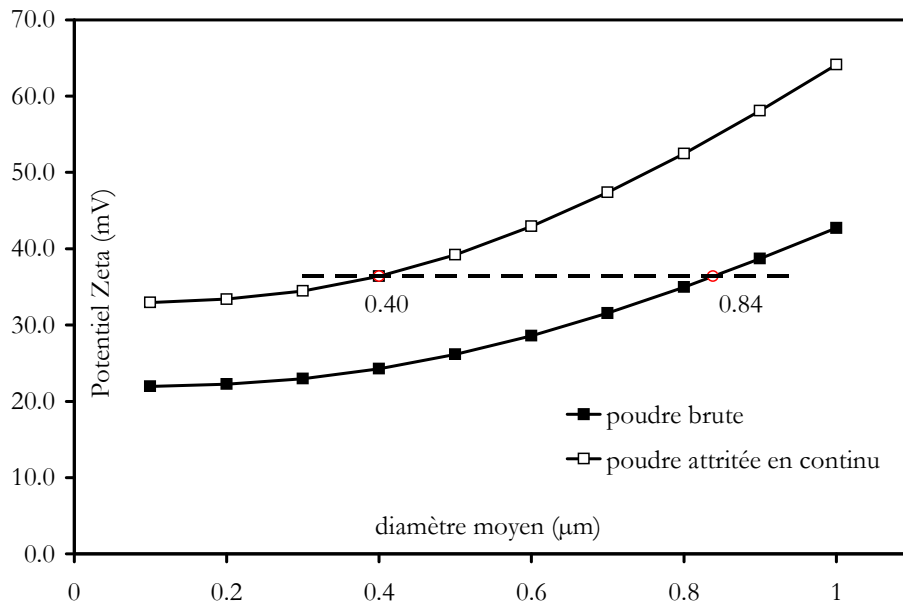


figure 4-46. Évolution du potentiel zêta en fonction de la taille des particules pour la poudre brute et la poudre attritée en continu.

Maintenant, en considérant que le potentiel zêta reste inchangé et égal à 36,4 mV, dans l'équation XXX, il est possible d'estimer la variation du signal ESA engendrée par une variation de la taille significative des entités oscillantes (figure 4-47).

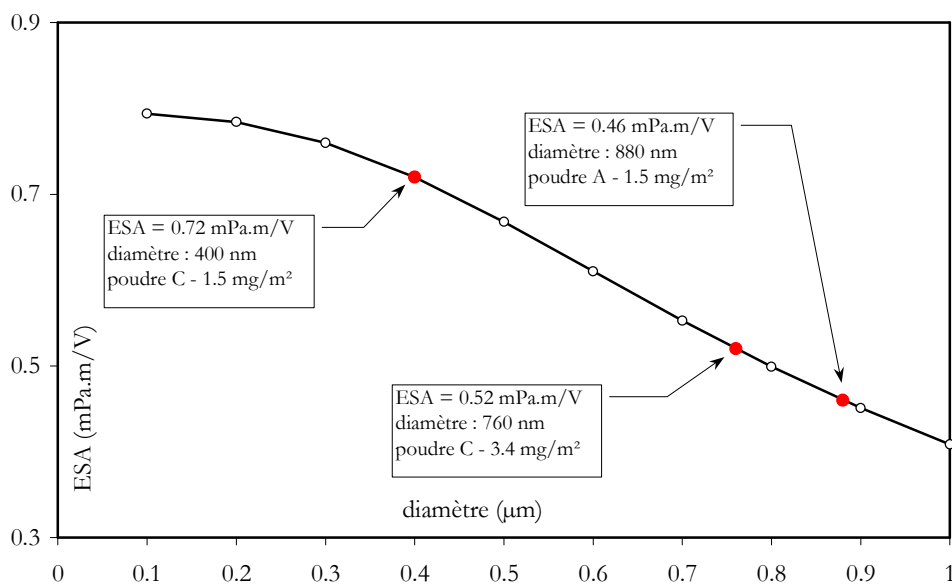


figure 4-47. Effet de la taille des particules sur le signal ESA.

L'optimum du signal ESA de la courbe C (figure 4-45), correspondant à un diamètre de particules de 400 nm et à un ajout de 1.5mg/m² de C213, est de 0,72 mPa.m/V. En restant dans le domaine compris entre 1,5 mg/m² et 3,4 mg/m² de dispersant C213, les propriétés du milieu peuvent être supposées inchangées (figure 4-41). Aussi peut-on conclure que la chute du signal ESA entre 1,5 et 3,4 mg/m² est

essentiellement due au phénomène de réagglomération des particules. En effet, le signal ESA correspondant à $3,4 \text{ mg/m}^2$, à savoir $0,52 \text{ mPa}\cdot\text{m/V}$, définit un diamètre moyen de particules de 800 nm (figure 4-47). Par ailleurs, la courbe A de la figure 4-45 correspond au signal ESA obtenu pour une poudre brute de calcination (poudre A) de diamètre moyen de 900 nm . L'écart du maximum de signal ESA vis-à-vis de la courbe C, à savoir $0,46$ contre $0,72 \text{ mPa}\cdot\text{m/V}$, résulte des différences correspondantes de taille de particules (figure 4-47).

La courbe ICP (figure 4-41) montre qu'il ne s'adsorbe plus de molécule de dispersant sur les particules de poudre pour des ajouts supérieurs à $3,4 \text{ mg/m}^2$. Les molécules de dispersant non adsorbées restent en solution. Elles modifient les propriétés du milieu et font baisser le signal ESA. La diminution du signal ESA après $3,4 \text{ mg/m}^2$ est due en grande partie à la variation de l'équivalent des forces ioniques pour le milieu alcoolique.

Enfin, pour évaluer l'incidence des phénomènes observés précédemment sur la rhéologie, une étude de viscosité de suspensions chargées à 45% volumique de PMN-PT dans de l'éthanol absolu a été réalisée. Ces mesures ont été effectuées à 20°C en faisant varier la concentration de dispersant C213 (figure 4-48).

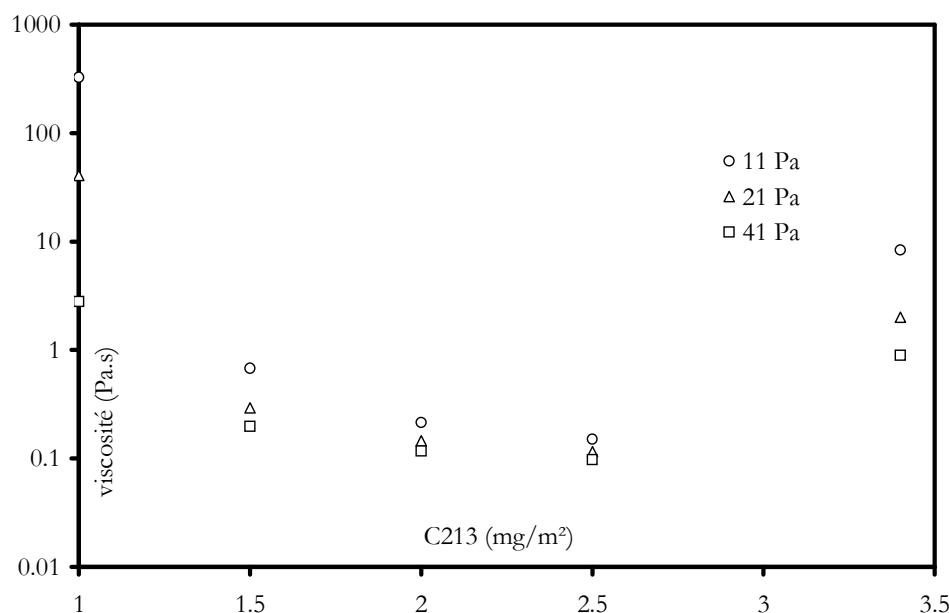


figure 4-48. Viscosité dans l'éthanol de suspensions à 45% vol. de PMN-PT (poudre C) en fonction du taux de dispersant.

L'optimum de viscosité observé dans l'éthanol est situé sur un plateau allant de $1,5$ à plus de $2,5 \text{ mg/m}^2$. La valeur de $1,5 \text{ mg/m}^2$ coïncide avec le maximum observé pour le

signal ESA (figure 4-42) et avec le premier décrochement de la courbe de l'isotherme d'adsorption (figure 4-41). Il s'agit là de la quantité minimum nécessaire pour avoir une totale défloculation dans l'éthanol absolu. Avant cette quantité de dispersant C213, les particules ont tendance à former des agglomérats ; après, la charge de surface évolue et n'assure plus une parfaite dispersion. L'existence d'un décalage entre la valeur de saturation de la surface de la poudre, à savoir 3,4 mg/m², et le début du palier de viscosité, à savoir 1,5 mg/m², peut avoir comme origine l'encombrement stérique du dispersant C213. En effet, les chaînes hydrocarbonées portées par l'atome de phosphore confèrent à ce dispersant un effet d'encombrement stérique.

4.4.2.2 Application aux suspensions thermofusibles de poudre de PMN-PT.

On peut penser que les deux milieux organiques testés, éthanol et système thermofusible, n'ont pas strictement les mêmes caractéristiques. Le milieu thermofusible constitué de macromolécules nécessitera plus de dispersant pour atteindre l'optimum d'état de dispersion, et donc le plateau de viscosité sera déplacé vers les fortes quantités de dispersant. C'est pourquoi deux suspensions à 2,5 mg/m² et 3,4 mg/m² de dispersant C213 ont été réalisées pour évaluer l'influence du taux de C213 sur le comportement rhéologique d'un mélange thermofusible chargé à 45% volumique de PMN-PT (figure 4-49).

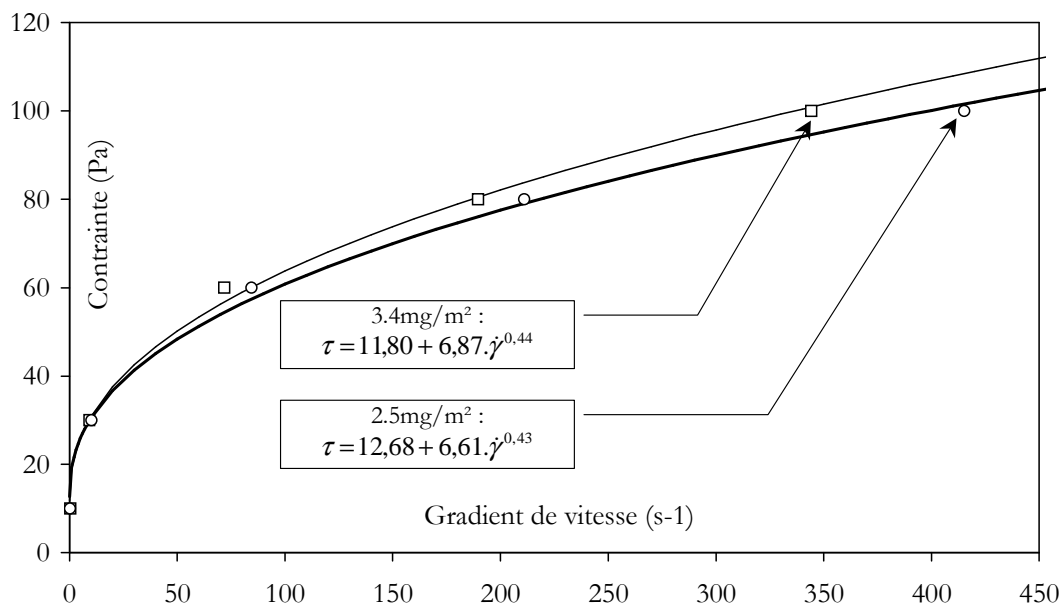


figure 4-49. Effet du taux de dispersant C213 sur le comportement rhéologique des suspensions thermofusibles chargées à 45% volumique de poudre de PMN-PT (poudre C).

On obtient une viscosité légèrement plus faible pour 2,5 mg/m² (figure 4-50), en accord avec ce qui a été trouvé dans l'éthanol. Ceci correspond à une faible diminution du facteur K, de 6,87 à 6,61, et une faible augmentation de la contrainte seuil τ_0 , de 11,80 à 12,68, le facteur n restant inchangé (0,44 et 0,43).

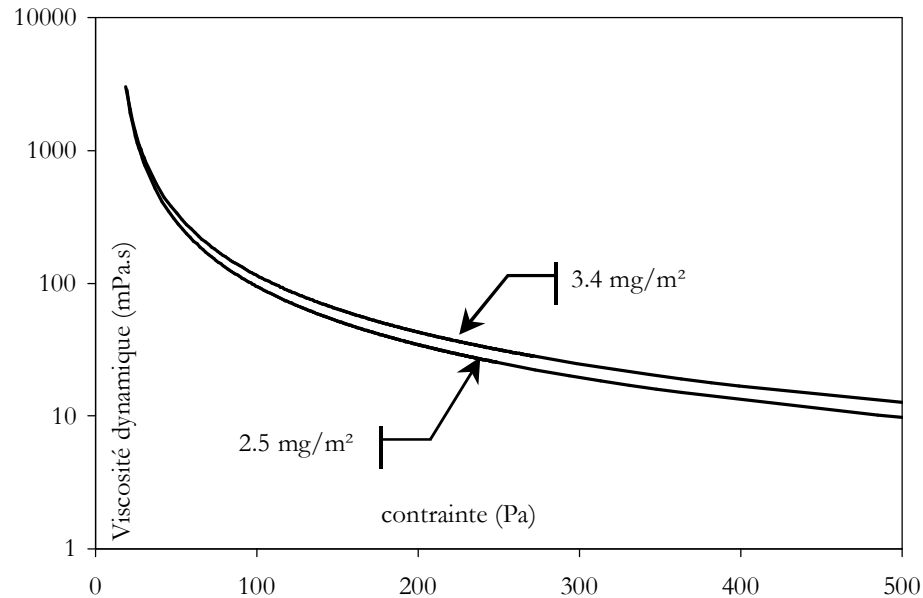


figure 4-50. Effet du taux de dispersant C213 sur la viscosité dynamique de suspensions céramiques à 45% volumique de poudre de PMN-PT (poudre C).

Une concentration en C213 de 2,5 mg/m² au lieu de 3,4 mg/m² conduit à une diminution de la viscosité dynamique de 17% pour une contrainte de 100 Pa, soit respectivement de 114 mPa.s à 95 mPa.s.

Or cette évolution de la viscosité peut être corrélée à la variation correspondante de la taille des particules. Si on considère que la valeur de la distance interparticulaire, d , est constante pour une contrainte donnée et un taux de charge fixé, la relation de Frankel et Acrivos⁹ (équation XXXIV) conduit à :

$$\text{équation XXXIX} \quad \frac{\Delta \eta_r}{\eta_r} = \frac{\Delta R}{R}$$

La variation de taille extraite des valeurs du signal ESA (figure 4-42) obtenues pour 2,5 mg/m² (0,58 mPa.m/V) et pour 3,4 mg/m² (0,52 mPa.m/V) conduit à des diamètres de particules respectivement de 653 et 760 nm, soit une variation de taille de 14% qui correspondrait également à une variation de viscosité relative de 14% d'après l'équation XXXIX, ce qui est en assez bon accord avec les 17% mesurés en viscosité.

4.4.2.3 EFFET DES CARACTERISTIQUES DES PARTICULES

4.4.2.3.1 Influence de la présence d'agglomérats.

Lors de la préparation de la suspension thermofusible, celle-ci est soumise à un malaxage permettant l'élimination des agglomérats les plus grossiers (cf. paragraphe 4.1.2.). Cependant, des agglomérats de plus petite taille sont encore présents dans des proportions variables selon la concentration utilisée et selon les taux des dispersants utilisés, ce qui sera bien sûr néfaste à l'écoulement dans les buses.

Aussi, un traitement aux ultrasons de forte puissance, à l'aide d'un sonificateur¹, est indispensable pour détruire ces agglomérats, afin de retrouver un ensemble de particules individualisées. Une sonde permet l'émission d'ultrasons in situ, au cœur même de la suspension. Il est nécessaire, dans un premier temps, de porter la suspension à 100°C afin de la rendre liquide. Ensuite, on effectue deux traitements successifs de 30s à 750 watts constitués de pulses de 1s suivis de pauses de 0,1s. L'énergie dégagée par les ultrasons permet à la suspension de rester à une température où elle est fluide.

Des mesures de rhéologie en température à 120°C ont permis d'obtenir le comportement des suspensions ayant subi ou non un traitement par ultrasons (figure 4-51). Il est alors possible d'en déduire l'évolution de la viscosité dynamique de ces suspensions (figure 4-52).

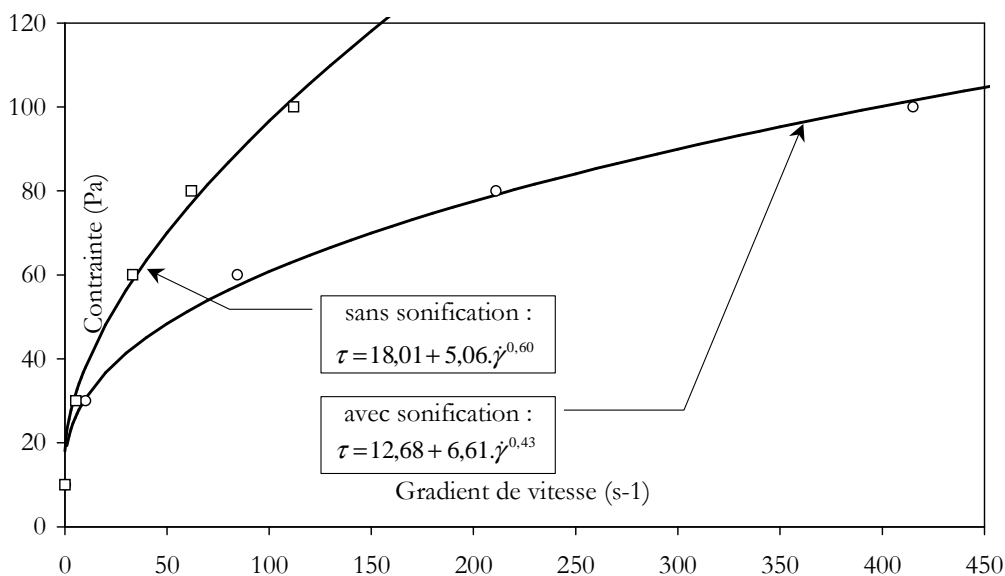


figure 4-51. Effet de la sonification sur le comportement rhéologique de suspensions chargées à 45% volumique de poudre de PMN-PT (poudre C).

Le traitement par ultrasons haute puissance permet d'une part de diminuer la contrainte seuil et d'autre part de diminuer l'exposant n , et donc d'aller vers un comportement rhéofluidifiant plus marqué.

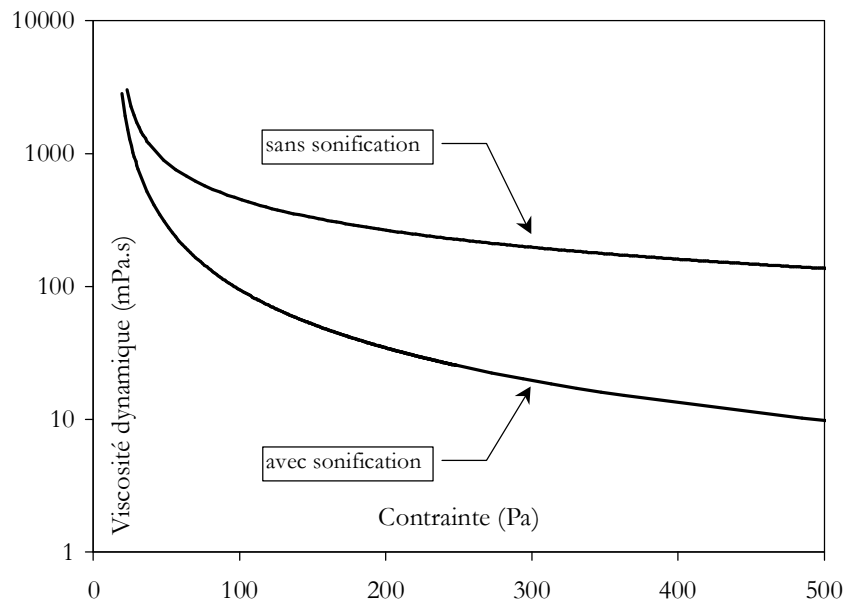


figure 4-52. Effet d'un traitement par ultrasons de forte puissance sur la viscosité de suspensions chargées à 45% volumique de poudre de PMN-PT (poudre C).

On remarque tout d'abord une diminution importante de la viscosité de la suspension après traitement aux ultrasons, et cela quelle que soit la contrainte considérée (figure 4-52). Cependant, cet effet est plus marqué pour les basses contraintes. En effet, la diminution de la viscosité due au traitement par ultrasons de forte puissance est de 79 % à 100 Pa et de 54 % à 1000 Pa. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'aux basses contraintes, l'effet des agglomérats sur la viscosité est plus significatif qu'aux contraintes élevées.

Par ailleurs, la présence d'agglomérats conduit à un effet moindre de la contrainte sur la variation de viscosité de la suspension n'ayant pas subi de sonification (figure 4-52). Pour tenter de quantifier le phénomène, on peut chercher à estimer la distance interparticulaire, d , dans chacun des cas (avec ou sans sonification) et de suivre son évolution avec la contrainte appliquée.

On considèrera que la taille significative des particules élémentaires, $2R$, est dans les deux cas de l'ordre de 400 nm, la présence d'agglomérats devant se traduire par une faible distance moyenne interparticulaire. Les courbes représentées figure 4-53 sont obtenues à partir de la relation définie par Frankel et Acrivos⁹ (équation XXXIV).

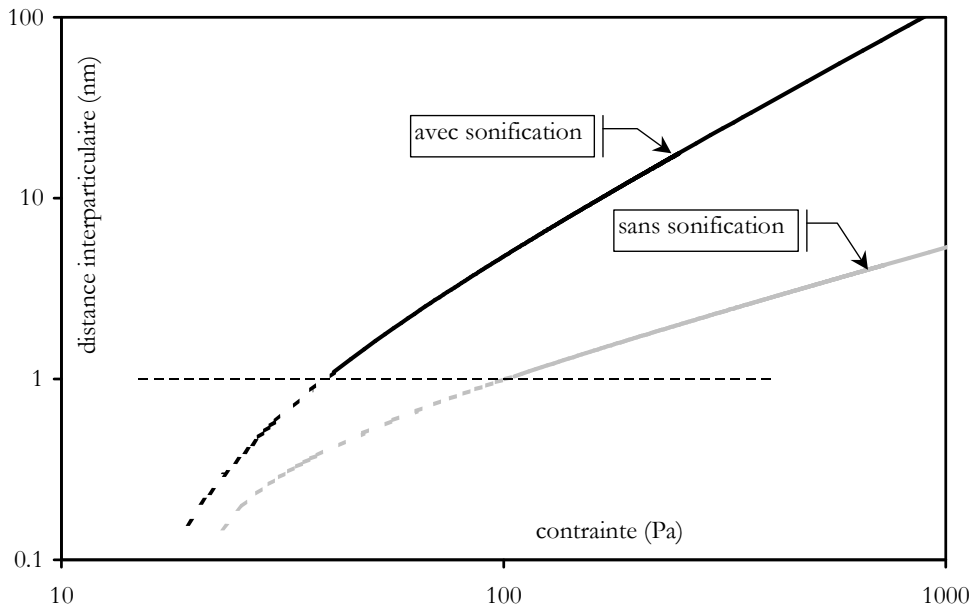


figure 4-53. Effet du traitement par ultrasons haute puissance sur la distance interparticulaire.

L'absence de sonification conduit à une forte présence d'agglomérats (très faible valeur moyenne de d) et l'application d'une contrainte ne conduit pas à une « déstructuration » significative de ces agglomérats (faible évolution de d).

4.4.2.3.2 Influence de la granulométrie

De nombreuses publications^{50,17} insistent sur la forte influence de la granulométrie des poudres utilisées sur le comportement rhéologique des suspensions réalisées. La granulométrie d'une poudre est déterminée par deux caractéristiques :

4. la **distribution granulométrique**, rassemblant la modalité et la taille des populations constituant la poudre.
5. la **morphologie**, définie par la forme des particules.

Afin d'appréhender l'effet de la granulométrie des poudres utilisées sur le comportement rhéologique des suspensions chargées, trois échantillons de poudre se différenciant par leurs caractéristiques granulométriques ont été utilisés, à savoir :

- ❖ Une poudre brute de calcination, n'ayant subi aucune attrition (poudre A).
- ❖ Une poudre brute de calcination, ayant subi un traitement de broyage par attrition en lot (poudre B).
- ❖ Une poudre brute de calcination, ayant subi un traitement de broyage par attrition en continu (poudre C).

Les protocoles d'obtention de ces poudres sont décrits au paragraphe 4.1.2.1 .

Ces poudres ont été caractérisées au moyen d'un granulomètre laser^K. La figure 4-54 récapitule les distributions granulométriques de chacun des échantillons. Cette caractérisation a été complétée par une observation des échantillons au microscope électronique à balayage permettant de mettre en évidence la morphologie des particules constituant l'échantillon (figure 4-55).

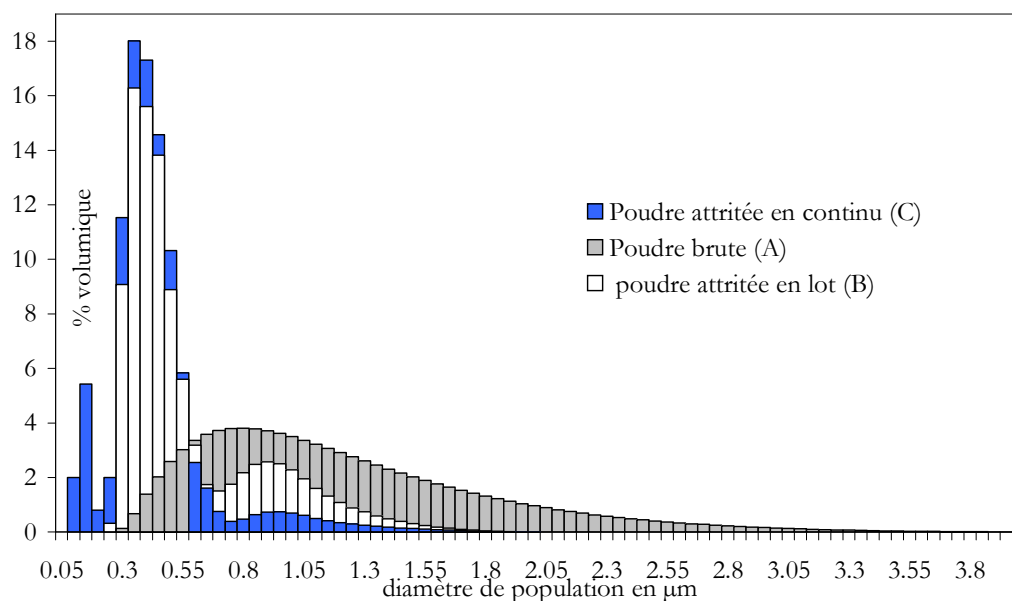


figure 4-54. Comparaison des distributions granulométriques des trois échantillons de poudre A, B et C.

La poudre obtenue après la synthèse en voie solide, de type A, dite brute de calcination, a une distribution granulométrique très large comprise entre 250 nm et 3,5 µm. Elle est en fait constituée de particules élémentaires de taille moyenne de 300 à 500 nm et de forme ellipsoïdale. Ces particules élémentaires forment des agglomérats solides constitués de 2 à 6 particules (figure 4-55-A). Les ponts reliant les particules élémentaires se sont formés lors de la phase de calcination, ils sont dits solides. Ces agglomérats sont indéformables.

^K Malvern Instruments, "Mastersizer 2000 + Hydro 2000 S,"

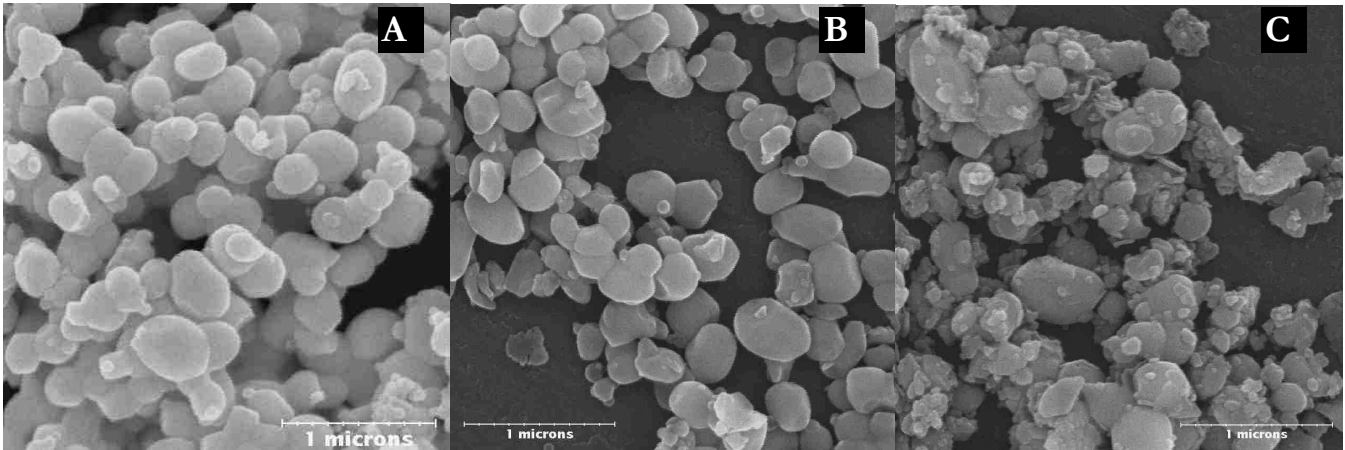


figure 4-55. Micrographies des différents échantillons de poudre obtenus. (A) poudre brute, (B) poudre attritée en lot, (C) poudre attritée en continu.

La poudre brute broyée en lot (poudre B) selon le protocole décrit au paragraphe 4.1.2.1. a une distribution granulométrique plus serrée. La figure 4-54 met en évidence principalement deux populations. Une première population, centrée sur 400 nm, correspond pour l'essentiel aux particules élémentaires dont la forme est arrondie (figure 4-55-B). Cette population comprise entre 250 et 700 nm correspond à 76% de la population totale en volume. La deuxième population, centrée sur 900 nm, est constituée des agglomérats d'origine encore présents. Cette population située au-delà de 700 nm représente 24% de la population totale en volume.

La poudre obtenue après un broyage en continu (poudre C) a une distribution granulométrique présentant trois populations. La première, centrée sur 900 nm, constituée des agglomérats encore présents, représente 7,3% de la population totale en volume. La deuxième, centrée sur 400 nm, constituée de particules élémentaires, représente 82,5% de la population totale en volume. Par ailleurs, le broyage en continu étant plus "énergique", des particules élémentaires ont été fracturées, donnant naissance à une troisième population. Ces particules ont des formes très anguleuses (figure 4-55-C). La troisième population, centré sur 100 nm, représente 10,2% de la population totale en volume.

On peut donc assimiler les trois poudres à un assemblage de trois populations de particules, centrées respectivement sur 100, 400 et 900 nm. Les proportions de ces trois populations de particules sont reportées au tableau 4-28 pour chacune des poudres considérées.

Population centrée sur	Diamètre de particules	Poudre brute (type A)	Poudre attritée en lot (type B)	Poudre attritée en continu (type C)
100 nm	0 – 250 nm	0% vol.	0,3% vol.	10,2% vol.
400 nm	250 – 700	20,5% vol.	75,7% vol.	82,5% vol.
900 nm	700 – 3,5	79,5% vol.	24% vol.	7,3% vol.

tableau 4-28. Distribution des populations de particules dans les échantillons de poudre et contributions volumiques.

Ces trois poudres ont été utilisées pour la préparation de suspensions céramiques, avec sonification, identiques en termes de taux de charge volumique, à savoir 45%. La concentration de C213 a bien entendu été maintenue égale à la valeur optimale déterminée précédemment, soit 2,5 mg/m².

Le comportement rhéologique a été mesuré dans les conditions définies au paragraphe 4.4.1. (figure 4-56).

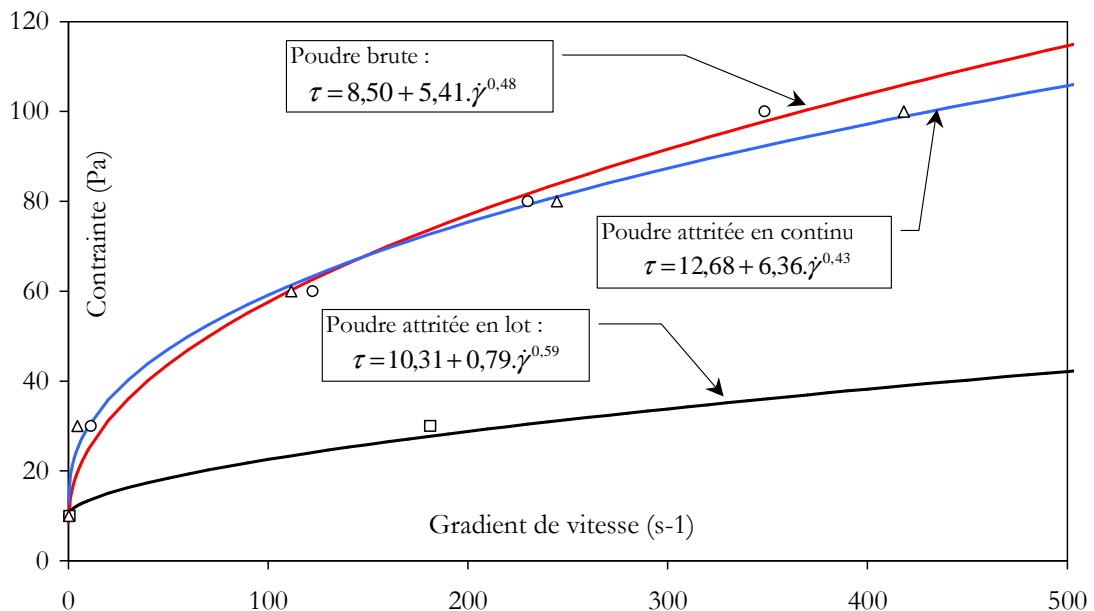


figure 4-56. Rhéogrammes comparatifs des suspensions obtenues à partir des trois poudres de granulométrie différente.

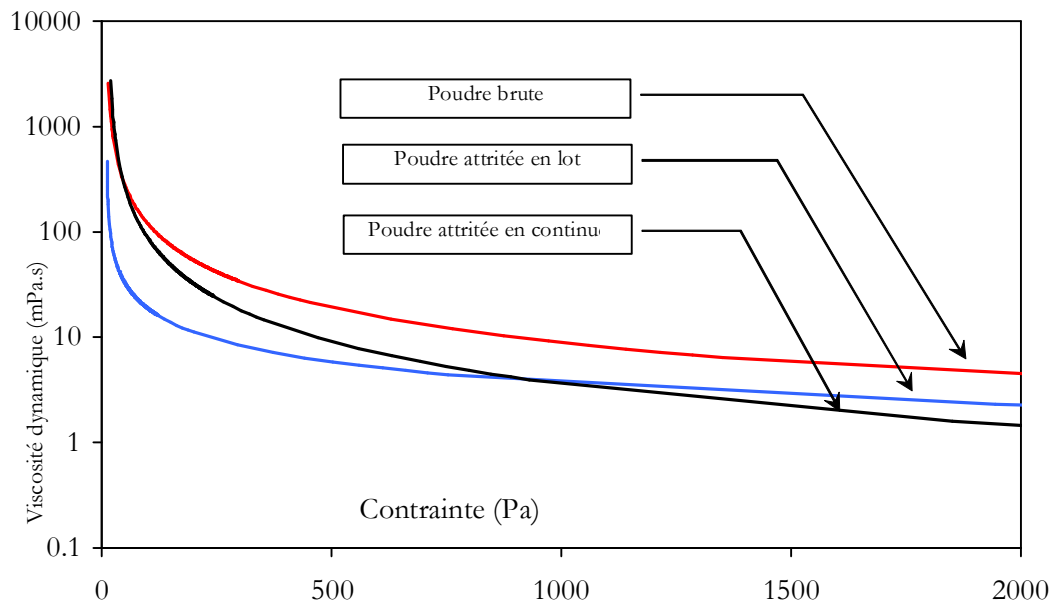


figure 4-57. Viscosités dynamiques des suspensions thermofusibles chargées à 45% volumique de poudre de PMN-PT obtenues avec les différents échantillons de poudre.

La viscosité dynamique de la suspension obtenue avec la poudre broyée en lot (poudre B) est toujours inférieure à la viscosité dynamique de la suspension obtenue à partir de la poudre brute de calcination (poudre A). La poudre broyée en lot est constituée majoritairement de particules élémentaires de formes arrondies et non d'agglomérats, conduisant à une viscosité plus basse quelle que soit la contrainte appliquée.

La suspension obtenue à partir de la poudre obtenue par attrition en continu (poudre C) a un comportement rhéologique différent. Aux basses contraintes, sa viscosité est proche de la viscosité de la suspension obtenue à partir de la poudre brute. La poudre attritée en continu est constituée d'une population de particules de forme anguleuse. Cette population se comporte comme des agglomérats "mous" car, à ces contraintes, les forces de cisaillement ne sont pas suffisamment fortes pour vaincre les forces électrostatiques à l'origine de ces agglomérats. Ensuite, quand les forces de cisaillement deviennent prépondérantes, ces agglomérats se brisent et les particules s'individualisent. La distribution granulométrique devient multimodale. Ces conditions sont alors favorables à une diminution de la viscosité^{15,51,52} pour un taux de charge identique.

Nous nous sommes ensuite attachés à interpréter l'évolution de la viscosité suivant le type de lot en relation avec les distributions granulométriques correspondantes. Comme décrit précédemment, les trois poudres considérées sont constituées de trois populations de particules centrées respectivement sur 100, 400 et 900 nm dans des proportions variables

(cf. tableau 4-28). La généralisation de la loi de Krieger-Dougherty à une population de particules multimodale donne la relation suivante :

$$\text{équation XL} \quad \eta_r = \prod_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\Phi_{mi}} \right)^{-[\eta_i]\Phi_{mi}} \quad \text{avec} \quad \Phi = \sum_i \Phi_i$$

- ϕ_i : taux de charge de la suspension en particules correspondant à la population i ,
- ϕ_{mi} : taux de charge maximal, correspondant à une viscosité infinie, pour la i ème population de particules,
- $[\eta_i]$: viscosité intrinsèque correspondant à la i ème population de particules.

En considérant que les populations 1, 2 et 3 correspondent respectivement à celles centrées sur 100, 400 et 900 nm. L'équation XL devient :

$$\text{équation XLI} \quad \eta_r = \left(1 - \frac{\Phi_1}{\Phi_{m1}} \right)^{-[\eta_1]\Phi_{m1}} \left(1 - \frac{\Phi_2}{\Phi_{m2}} \right)^{-[\eta_2]\Phi_{m2}} \left(1 - \frac{\Phi_3}{\Phi_{m3}} \right)^{-[\eta_3]\Phi_{m3}}$$

Pour un taux de charge global égal à ϕ , suivant l'échantillon de poudre considéré, ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 prendront les valeurs reportées au tableau 4-29.

Échantillon	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
Poudre brute (A)	0	0,205 ϕ	0,795 ϕ
Poudre attritée en lot (B)	0,003 ϕ	0,757 ϕ	0,24 ϕ
Poudre attritée en continu (C)	0,102 ϕ	0,825 ϕ	0,073 ϕ

tableau 4-29. Taux de charge volumique correspondant aux 3 populations de particules suivant le type de poudre utilisée dans une suspension présentant un taux de charge global ϕ .

Une modélisation à partir des points expérimentaux correspondant à la viscosité relative de la suspension chargée avec une poudre attritée en continu (poudre C) à hauteur de 30, 45 et 55 vol.% a été réalisée en prenant en compte les trois populations de particules (i.e. approche multimodale). Celle-ci permet de mieux s'approcher du cas réel (figure 4-58), comparativement au cas où on ne considère qu'une seule population (i.e. approche monomodale menée au § 4.4.2.1.).

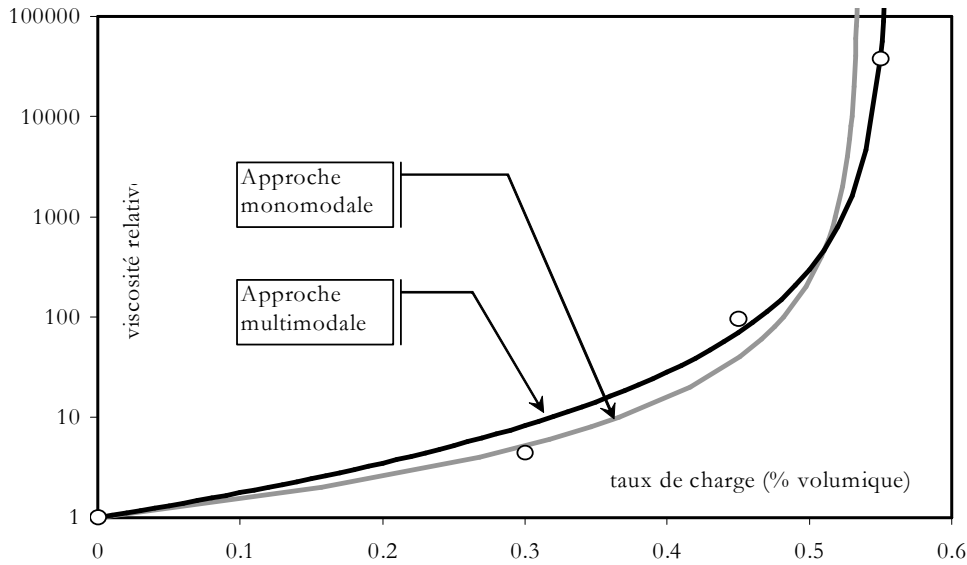


figure 4-58. Comparaison entre une modélisation monomodale et une modélisation multimodale de la viscosité à 100 Pa d'une suspension chargée avec une poudre attritée en continu (poudre C).

Cette modélisation multimodale permet d'obtenir les caractéristiques intrinsèques, à savoir les paramètres ϕ_{mi} et $[\eta_i]$ de l'équation XLI, de chacune des trois populations de particules entrant dans la composition de la poudre attritée en continu (tableau 4-30).

	ϕ_{mi}	$[\eta_i]$
Population 100 nm	0,21	8,9
Population 400 nm	0,46	4,7
Population 900 nm	0,29	7,1

tableau 4-30. Caractéristiques des 3 populations de particules constituant la poudre C.

Comme mentionné précédemment, la population de particules centrée sur 100 nm est constituée essentiellement de particules de forme anguleuse. La morphologie de ces éclats est très éloignée d'une sphère, d'où une viscosité intrinsèque élevée de l'ordre de 9. Ces formes anguleuses nuisent au bon arrangement des particules entre-elles, ce qui explique le faible taux de charge maximal, à savoir 21%. La population de particules centrée sur 900 nm a, elle aussi, une valeur élevée de la viscosité intrinsèque (7,1) et corrélativement, un faible taux de charge maximal, ceci pour des raisons analogues, à savoir la forme non sphérique des agglomérats. Enfin, la population de particules centrée sur 400 nm présente la viscosité intrinsèque la plus faible et le taux de charge maximal le plus élevé. Dans ce cas la morphologie des particules est plus proche d'une sphère, comparativement aux deux autres populations de particules. Il faut noter que ces résultats sont cohérents avec les valeurs présentées par Barnes dans son ouvrage sur la rhéologie⁵³ pour différentes

morphologies de poudres céramiques (tableau 4-31). Les particules avec un facteur de forme élevé conduisent à une viscosité élevée et à un faible arrangement.

Poudre	$[\eta]$	Φ_m	Source
TiO ₂ (sphérique)	5,0	0,55	Turian et Yuan ⁵⁴
Grains de quartz (sphérique à facettes)	5,8	0,371	Clarke ¹⁰
Cylindres de verre	9,25	0,268	Clarke ¹⁷
Plaquettes de verre	9,87	0,382	Clarke ¹⁷
Fibres de verre Ra=21	6,0	0,233	Giesekus ⁷

tableau 4-31. Valeurs recueillies par Barnes sur la viscosité intrinsèque et le taux de charge maximal pour différents types de poudre céramique.

Dans la mesure où chacune des poudres utilisées est constituée de trois populations identiques de particules dans les proportions ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 indiquées au tableau 4-29, il est alors possible de modéliser le comportement rhéologique des suspensions des trois poudres considérées en fonction du taux de charge ϕ à partir de l'équation XLI en appliquant les paramètres ϕ_{mi} et $[\eta_i]$ du tableau 4-30 propres à chaque population de particules. Les courbes obtenues sont portées sur la figure 4-59.

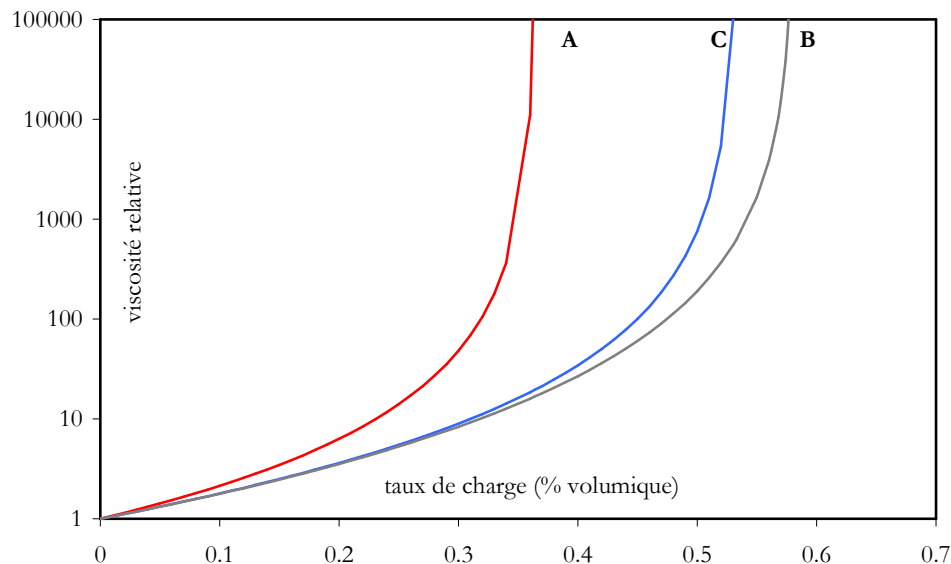


figure 4-59. Effet du taux de charge sur la viscosité relative à 100 Pa des suspensions réalisées à partir des différents échantillons de poudre A, B et C.

La courbe A de la figure 4-59, représentant le comportement d'une suspension fabriquée à partir d'un échantillon de poudre brute, révèle une viscosité relative élevée. De plus, le taux de charge maximal global pour cette poudre est faible, de l'ordre de **36%**. Ceci

est fortement lié à la morphologie des particules, celles-ci étant essentiellement formées d'agglomérats durs.

La courbe C représente la viscosité relative d'une suspension à base de poudre attritée en continu. Le taux de charge maximal global pour cet échantillon de poudre est de **54%** à 100 Pa, ce qui est en accord avec le résultat obtenu à l'aide de la modélisation monomodale (cf. tableau 4-26).

La courbe B représente la viscosité relative d'une suspension thermofusible issue de la poudre attritée par lot. Le taux de charge maximal global pour cette poudre est de **58%**. En outre, la viscosité relative est la plus basse des trois.

Bien que des travaux antérieurs⁵⁰ tendent à montrer que plus une poudre est constituée de populations de particules de taille différente (i.e. multimodale), plus la viscosité relative diminue, il apparaît ici que ce n'est pas le cas. La viscosité relative de la suspension issue de la poudre attritée en lot (courbe B), qui est bimodale, est plus basse que celle de la suspension issue de la poudre attritée en continu (courbe C), qui est trimodale. Il s'agit de l'effet conjugué de la morphologie des particules, de la taille des particules constituant les différentes populations, mais aussi de la proportion de chacune des populations de particules les unes par rapport aux autres. C'est pourquoi, la modélisation multimodale (équation XLI), peut également être utilisée pour déterminer les concentrations volumiques des différentes populations conduisant à une viscosité minimale. Il s'agit de minimiser la viscosité pour un même taux de charge volumique, ou bien d'augmenter le taux de charge tout en conservant une viscosité compatible avec l'équipement de prototypage rapide. Cette détermination a été effectuée dans ce cas en vue de minimiser la viscosité pour un taux de charge de 45% volumique (tableau 4-32).

Population	Contribution volumique
100 nm	12,9 %
400 nm	59,8 %
900 nm	27,3 %

tableau 4-32. Contribution volumique des populations de particules correspondant à une viscosité minimale pour un taux de charge de 45 vol.%.

Une poudre correspondant à cette distribution granulométrique conduirait à une baisse significative de la viscosité, à savoir 31% par rapport à la poudre attritée en lot (poudre B) dans le cas d'une suspension chargée à 45% volumique. Par ailleurs, un taux de

charge maximal global de l'ordre de **73,5%** volumique pourrait être atteint (figure 4-61 - courbe E).

Ce résultat est à rapprocher du taux de compaction d'un empilement hexagonal compact de 74%, tout en précisant qu'il s'agit, dans notre cas, d'une poudre multimodale dont les plus petites particules viennent s'insérer entre les particules les plus grosses, et qu'il est donc plus facile d'augmenter le taux de compaction.

Si ces résultats sont comparés à ceux établis par Farris⁵⁰ (figure 4-60), on note un écart significatif dans la mesure où dans son cas la viscosité est minimale pour des contributions volumiques différentes des trois populations constituant la poudre (tableau 4-33).

Population de particules	Optimum selon Farris à un taux global de 64% volumique	Optimum calculé à un taux global de 45% volumique
Fines	22,5 % volumique	12,9 % volumique
Moyennes	32 % volumique	59,8 % volumique
Grossières	45,5 % volumique	27,3 % volumique

tableau 4-33. Comparaison entre la contribution volumique de Farris^{XXII} conduisant à un optimum de viscosité et la contribution volumique optimale calculée d'après les valeurs de l'étude.

Les valeurs des contributions volumiques des différentes populations obtenues par Farris sont représentées à la figure 4-60. Plus le taux de charge global diminue, plus les contributions des populations fines et moyennes augmentent, alors que la contribution volumique de la population de particules grossières diminue.

Cependant, les évolutions deviennent moins marquées vers les faibles taux de charge. On peut donc estimer que les contributions volumiques des populations conduisant à l'optimum de viscosité à un taux de charge de 45% volumique dans le cas des études de Farris sont proches de celles obtenues à un taux de charge de 64%.

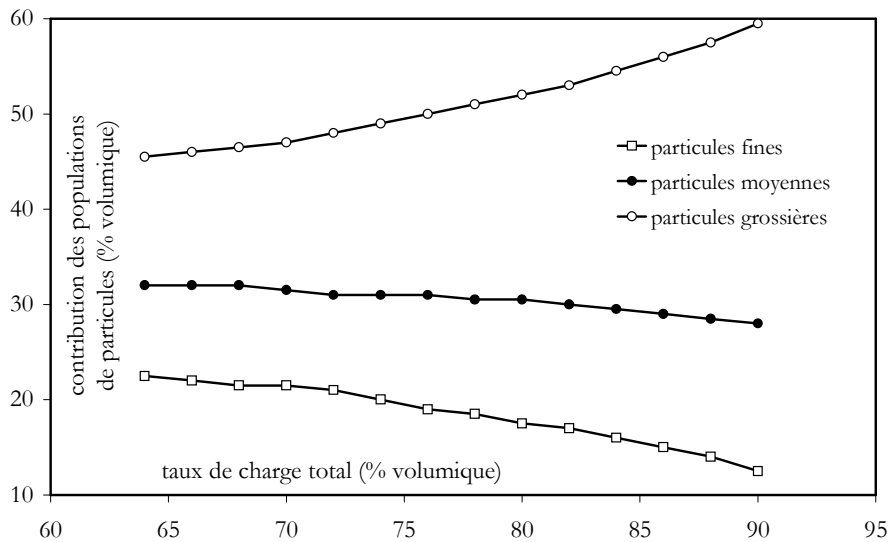


figure 4-60. Évolution de la contribution des populations de particules conduisant à l'optimum de viscosité pour des taux de charge variant de 64 à 90%, selon Farris^{XXII}.

L'écart entre les valeurs de Farris et celles obtenues résulte des caractéristiques intrinsèques des populations de particules notamment de la morphologie représentée par les paramètres ϕ_{mi} et $[\eta]_i$. L'étude de Farris concerne un système modèle mettant en jeu uniquement des particules sphériques et sans interaction entre elles. De plus, les rapports de taille entre les populations de particules dans l'étude de Farris ne sont pas strictement les mêmes que les rapports de taille des populations de particules utilisées pour cette étude. Ceci met clairement en évidence que la démarche entreprise précédemment pour connaître le système est indispensable pour pouvoir optimiser la distribution granulométrique au regard de la viscosité.

Par ailleurs, il semble difficile d'obtenir le mélange optimal des 3 populations déterminé dans notre cas (tableau 4-32) directement par broyage. Cependant, il est possible de s'approcher de cette distribution par mélange de 69,2% volumique d'une poudre attritée en continu et de 30,8% volumique d'une poudre brute. On obtient dans ce cas le mélange présenté au tableau 4-34.

Population	Contribution volumique
100 nm	7,1 %
400 nm	63,4 %
900 nm	29,5 %

tableau 4-34. Contribution volumique des 3 populations de particules obtenues par mélange de 69,2% volumique de poudre attritée en continu (C) et de 30,8% volumique de poudre brute (A).

Cette distribution conduit théoriquement, pour un taux de charge de 45% volumique, à une diminution de 28% de la viscosité par rapport à une suspension à base uniquement de poudre attritée en lot (poudre B). De plus, le taux de charge maximal global serait de **69,4% volumique** (figure 4-61 - courbe D).

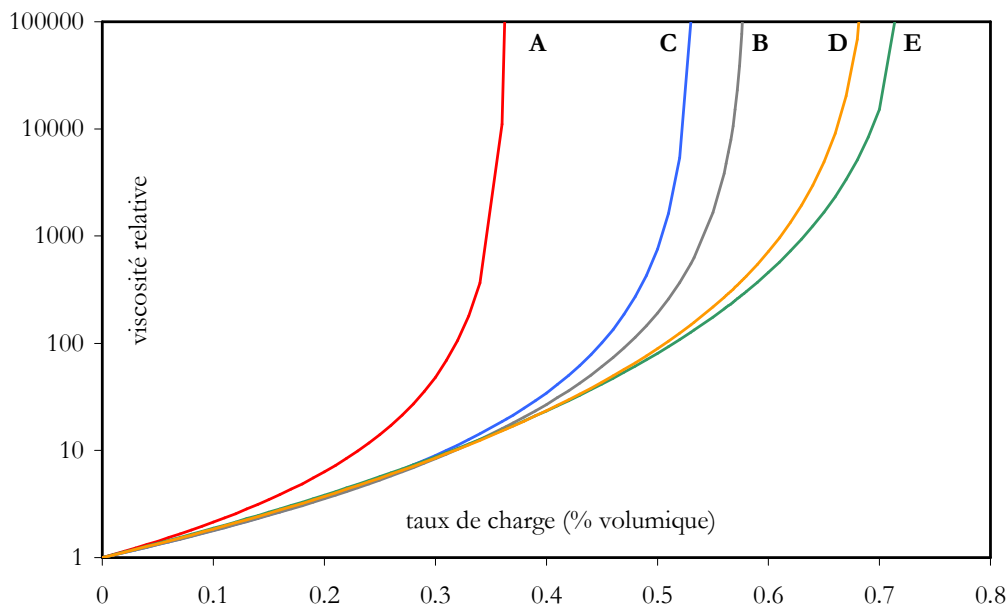


figure 4-61. Viscosité relative des suspensions en fonction du taux de charge pour différentes contributions volumiques des trois populations de particules.

Ainsi, l'emploi d'un mélange d'une poudre obtenue par attrition en continu et d'une poudre brute de calcination devrait donc permettre une baisse significative de la viscosité des suspensions.

4.4.2.4 CONCLUSIONS

Trois résultats marquants ressortent de l'étude rhéologique des suspensions thermofusibles de poudre de PMN-PT.

Tout d'abord, la présence d'agglomérats augmente fortement la viscosité des suspensions et impose un traitement aux ultrasons de haute puissance. Ce traitement fait chuter la viscosité de 79% à 100 Pa.

La granulométrie des poudres conditionne la viscosité des suspensions. Un choix judicieux du traitement de la poudre, voire une association de poudres issues de traitements différents permettrait une baisse significative de la viscosité.

Par ailleurs, la concentration en dispersant doit être ajustée afin d'optimiser la viscosité des suspensions. Cependant, si le mécanisme d'adsorption du dispersant C213

dans l'éthanol est accessible via différentes techniques (ICP, acoustophorométrie, rhéologie), le suivi de l'évolution de la couche de molécules de dispersant adsorbées à la surface des particules de PMN-PT dans le mélange d'auxiliaires organiques thermofusible est limité du fait des difficultés à mener des investigations poussées dans les milieux thermofusibles.

Ces tendances ouvrent des perspectives intéressantes en terme d'optimisation des suspensions et laissent entrevoir la possibilité d'augmenter le taux de charge des suspensions utilisées dans l'appareil de prototypage rapide de type impression. Cette étude met aussi en évidence la nécessité d'une surpression dans la ligne d'alimentation pour vaincre la contrainte seuil qui augmente avec le taux de charge.

4.4.3 INFLUENCE DES PARAMETRES PROPRES A L'APPAREILLAGE.

4.4.3.1 EFFET DE LA TEMPERATURE.

Une étude du comportement rhéologique des suspensions chargées à 45 vol.% de poudre de PMN-PT (poudre B) a été réalisée selon le protocole décrit au paragraphe 4.4.1. pour des températures de mesure égales à 60, 80, 100 et 120°C (figure 4-62).

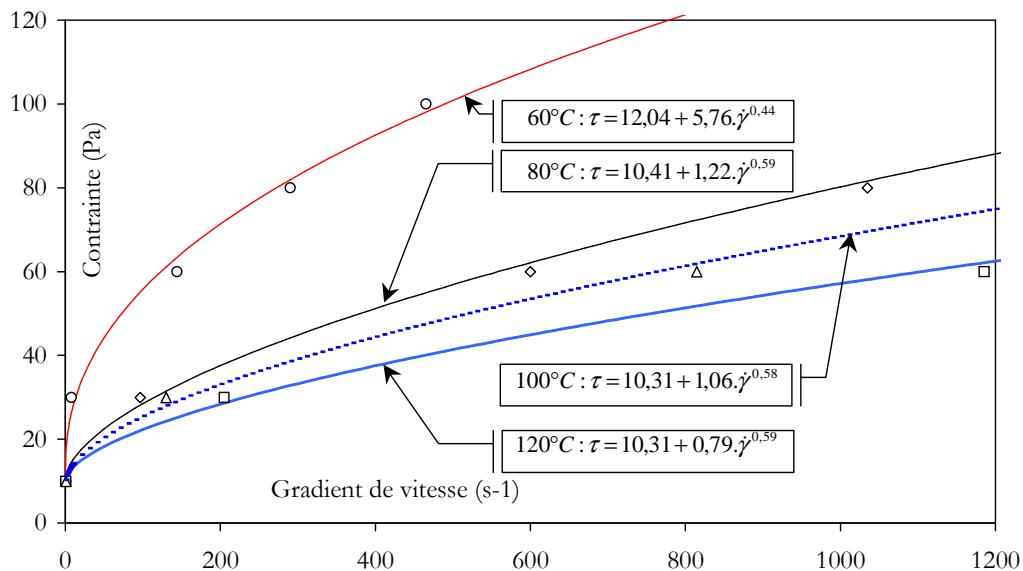


figure 4-62. Comportement rhéologique en fonction de la température d'une suspension chargée à 45% volumique de poudre de PMN-PT (poudre B).

La figure 4-63 met en évidence l'évolution des paramètres τ_0 , n et K de l'équation XXXI en fonction de la température. Les facteurs K et τ_0 diminuent jusqu'à une

température de 80°C puis restent pratiquement constants. En effet, plus on se rapproche de la température de solidification du mélange d'auxiliaires organiques, qui est de l'ordre de 55°C, plus les liaisons intermoléculaires sont fortes. La diminution de la contrainte seuil, τ_0 , avec l'augmentation de température découle de la rupture de liaisons de Van der Waals entre les molécules organiques, la diminution du nombre de ces liaisons permettant un écoulement pour une contrainte moindre. Cela suggère que c'est la viscosité du mélange d'auxiliaires organiques qui gère le comportement des suspensions en température, pour une poudre donnée.

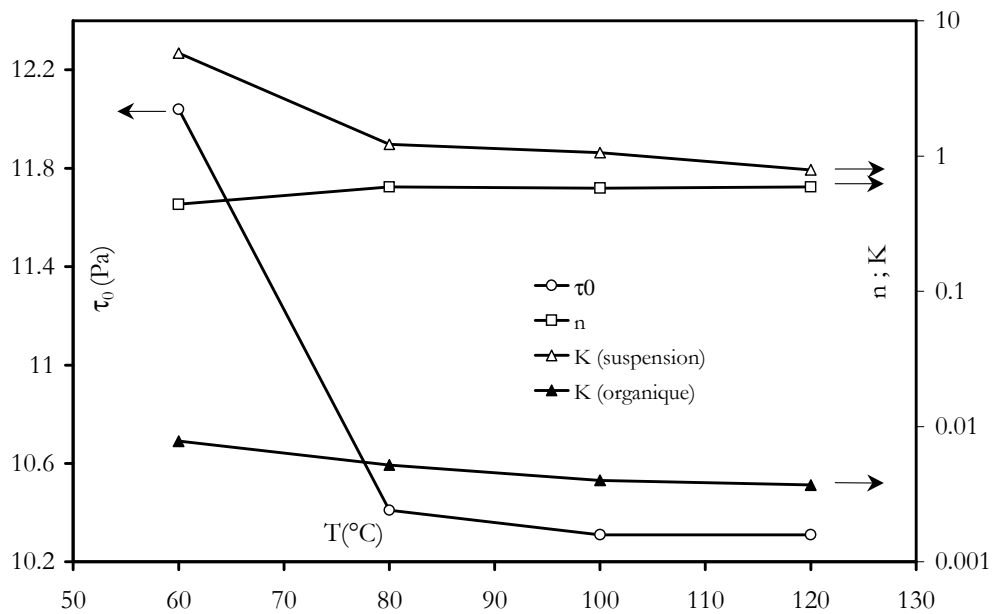


figure 4-63. Évolution des facteurs τ_0 , n et K en fonction de la température pour des suspensions chargées à 45vol.% de poudre de PMN-PT (poudre B).

Les suspensions élaborées sont caractérisées par des distances interparticulaires comprises entre 1 nm et 1 μm (figure 4-39 et figure 4-53). Du fait de leur petite taille, les particules peuvent interagir par le biais de forces colloïdales. Il s'agit essentiellement de forces de Van der Waals, de forces électrostatiques et des effets stériques liés à l'adsorption de dispersants.

Si les suspensions sont bien dispersées, il existe un équilibre entre les forces de répulsion et les forces d'attraction. Les suspensions possèdent alors un ordre à courte distance (figure 4-64-a). Chaque particule se trouve à un minimum local d'énergie potentielle, généré par les plus proches particules voisines. Pour pouvoir déplacer la particule, la contrainte de cisaillement va devoir être supérieure à la barrière de potentiel ΔU^{55} (figure 4-64-b).

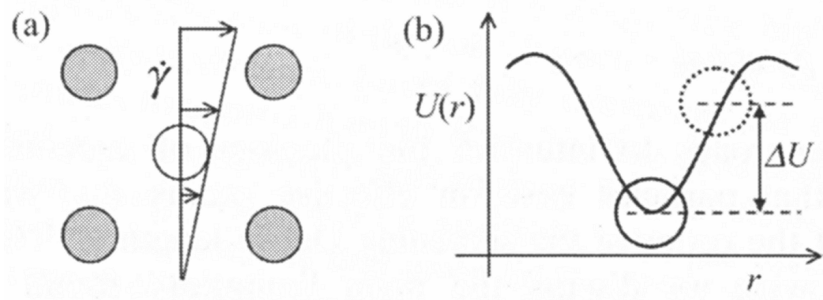


figure 4-64. (a) Effet de la contrainte de cisaillement sur une particule dans une cage.
(b) Énergie potentielle de la particule en fonction de la distance⁵⁶.

Aussi l'écoulement d'une suspension peut être décrit comme le franchissement par les particules d'une barrière de potentiel.

Andrade⁵⁷ fut le premier à décrire l'écoulement liquide en termes de saut de potentiel, en assimilant les molécules de fluide à des sphères rigides. Il utilise la relation de Boltzmann donnant la probabilité P pour qu'une particule d'énergie thermique moyenne de l'ordre de kT acquière une énergie ϵ_0 (équation XLII).

$$\text{équation XLII } P = A e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} ; A = \text{constante}$$

La probabilité de transfert d'un site à un site voisin augmente avec la température. En outre, si le passage d'une particule de site en site est favorisé avec l'élévation de la température, la viscosité diminue. Andrade postule alors une relation du type de l'équation XLIII.

$$\text{équation XLIII } \eta = C e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} ; C = \text{constante}$$

C est une constante à déterminer. L'équation XLIII peut s'écrire en ramenant les grandeurs à une mole de particule et non plus à une particule (équation XLIV).

$$\text{équation XLIV } \eta = C e^{\frac{\Sigma_0}{RT}}$$

où Σ_0 est l'énergie molaire d'activation d'écoulement en J/mol.

Il est possible d'appliquer ces résultats aux suspensions de poudre céramique en assimilant les particules à des sphères rigides. Les résultats des mesures de viscosité en température pour une suspension chargée à 45% volumique de poudre de PMN-PT (poudre B) ont été modélisés à l'aide de l'équation XLIV (figure 4-65).

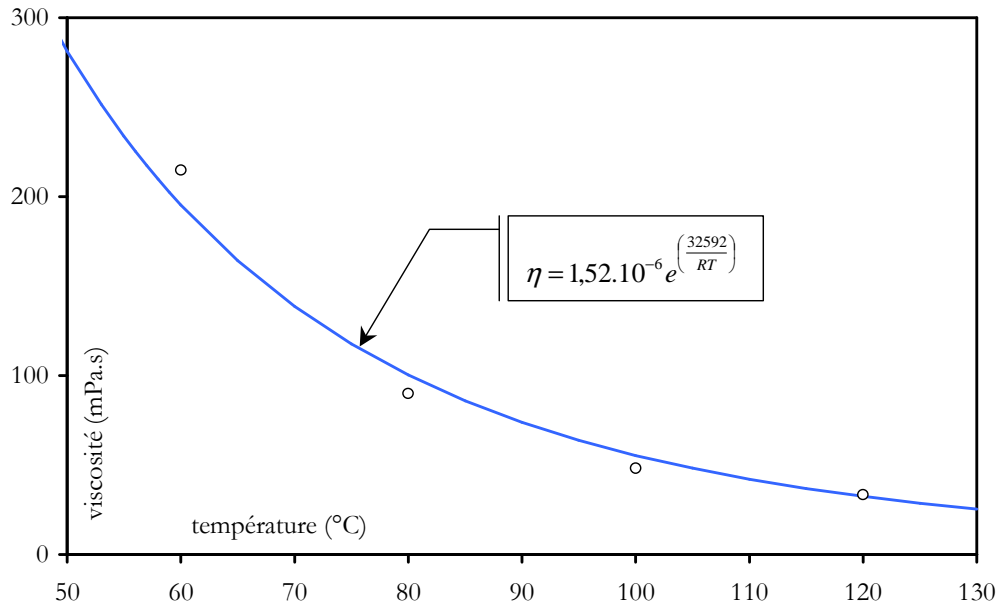


figure 4-65. Modélisation du comportement rhéologique, en fonction de la température, d'une suspension chargée à 45% volumique de poudre de PMN-PT (poudre B), pour une contrainte de 100 Pa.

Ce système possède donc **une énergie molaire d'activation d'écoulement** de 32592 J/mol, c'est-à-dire de **7,8 kcal/mol**. Cette valeur est dans l'ordre de grandeur des forces de Van der Waals (0,1 et 10 kcal/mol). On peut donc raisonnablement penser que les liaisons rompues lors de l'élévation de température sont des liaisons de type Van der Waals (les liaisons covalentes ont une énergie de 25 à 120 kcal/mol). L'évolution de l'énergie molaire d'activation d'écoulement, E_0 , en fonction de la contrainte appliquée est représentée figure 4-66.

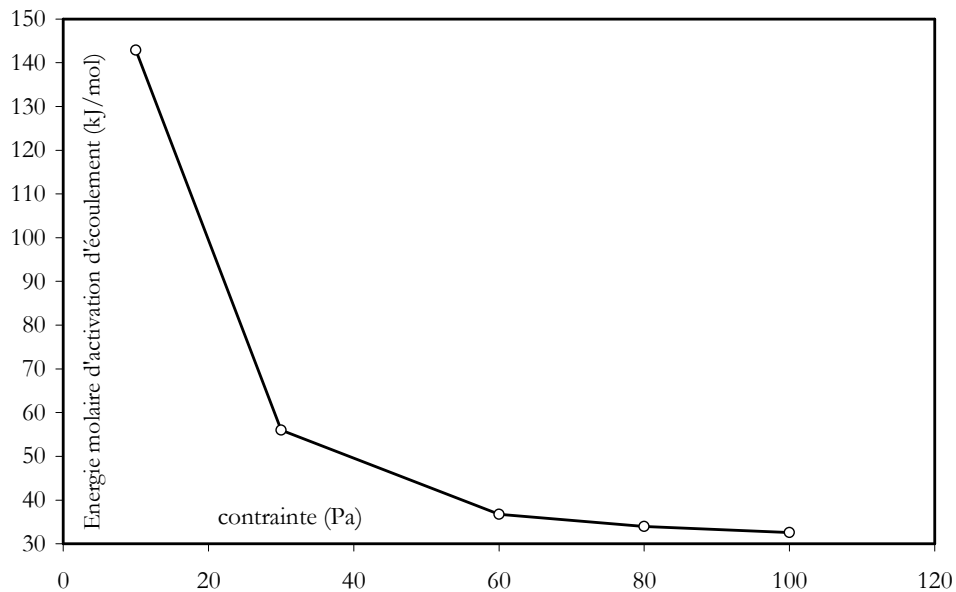


figure 4-66. Évolution de l'énergie molaire d'activation d'écoulement en fonction de la contrainte pour des suspensions chargées à 45% volumique de poudre de PMN-PT (poudre B).

Ces résultats concordent avec ceux obtenus dans le paragraphe 4.4.2. . En effet, il a été mis en évidence que la distance interparticulaire moyenne augmentait avec la contrainte appliquée (figure 4-39). Ici, l'énergie molaire d'activation d'écoulement correspond à une barrière de potentiel que la particule doit franchir pour se déplacer. Cette barrière de potentiel est elle-même directement liée à la distance entre particules (figure 4-64). Plus la contrainte augmente, plus la distance interparticulaire est grande, et donc plus l'énergie molaire d'activation d'écoulement est faible.

Les suspensions thermofusibles de poudre de PMN-PT sont constituées d'un mélange d'auxiliaires organiques (cire Lp13, stearylamine, dispersant C213) et d'une charge inorganique (poudre de PMN-PT). Au sein de cette suspension existent des interactions de trois types :

- ❖ Interactions entre molécules du mélange organique
- ❖ Interactions entre particules céramiques
- ❖ Interactions entre les molécules du mélange organique et les particules céramiques.

Afin de discriminer la contribution énergétique due à la présence des particules de poudre de PMN-PT et celle due à la phase organique, une étude en température de la variation de la viscosité du mélange d'auxiliaires organiques non chargé a été réalisée (figure 4-67).

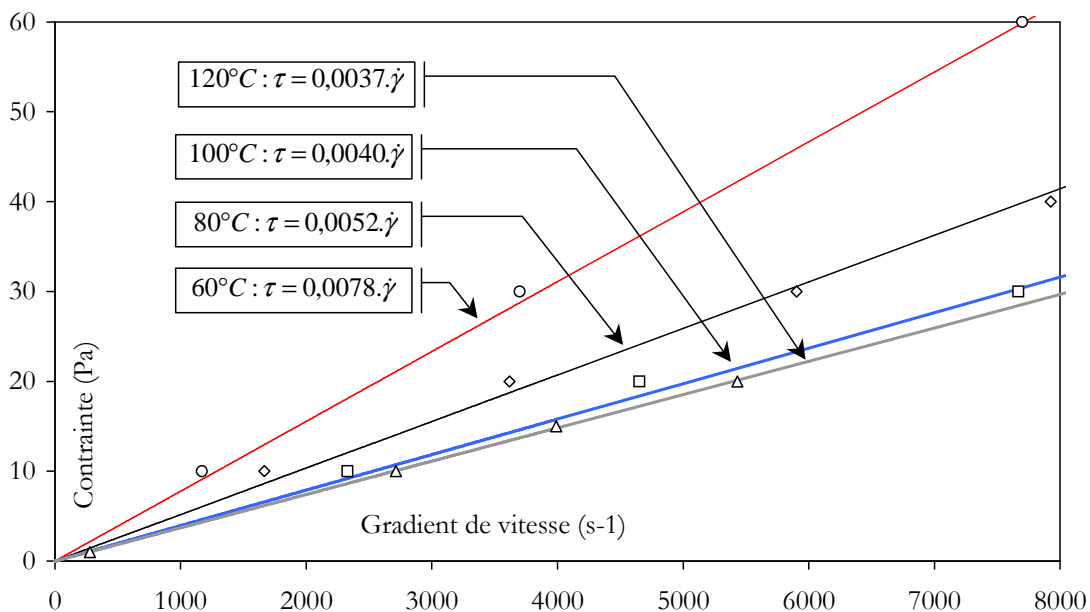


figure 4-67. Comportement rhéologique du mélange d'auxiliaires organiques non chargé en fonction de la température.

Le mélange d'auxiliaires organiques non chargé présente un comportement Newtonien, c'est-à-dire que la viscosité de ce mélange est indépendante de la contrainte appliquée.

L'écart important entre les valeurs obtenues à 60°C et à 80°C pour des mélanges organiques purs est à rapprocher à l'écart important obtenu pour des suspensions chargées aux mêmes températures, ce qui tendrait à confirmer l'importance de la phase organique dans le comportement des suspensions chargées en fonction de la température.

L'énergie d'activation molaire d'écoulement, propre au mélange d'auxiliaires organiques non chargé, peut donc être extraite à partir d'une modélisation selon l'équation XLIV indépendamment de la contrainte appliquée (figure 4-68).

La valeur de l'énergie molaire d'activation pour le mélange d'auxiliaires organiques non chargé est de 15275 J/mol soit **3,6 kcal/mol**.

Les forces d'interaction dans ce mélange sont dues à la présence d'atomes électronégatifs, comme l'oxygène présent dans les ponts oxo de la cire Lp13 et dans le dispersant C213, ou encore comme l'azote de la fonction amine de la stearylamine. Ces atomes électronégatifs sont créateurs de dipôles au sein des molécules.

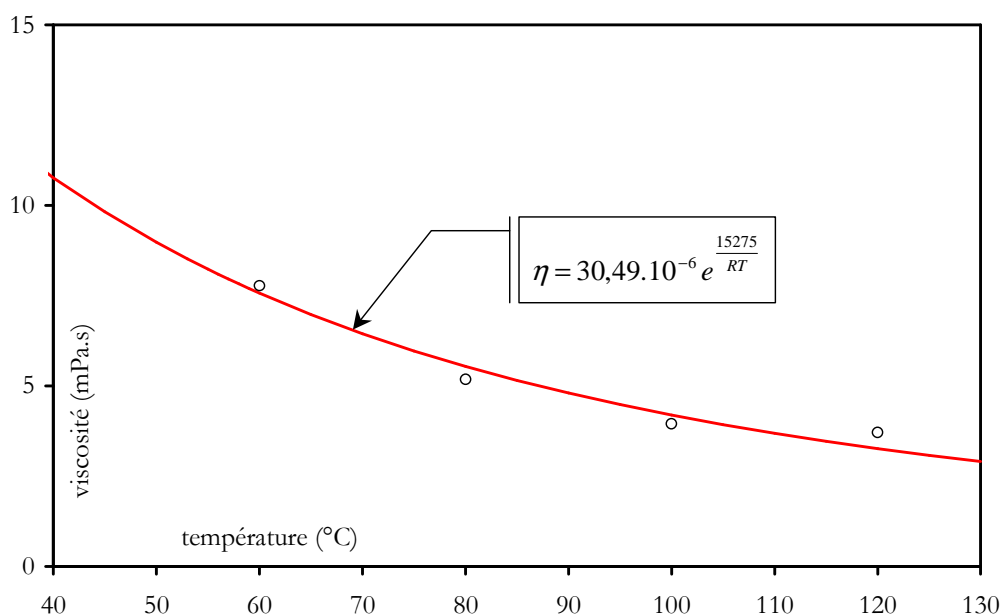


figure 4-68. Modélisation du comportement rhéologique, en fonction de la température, du mélange d'auxiliaires organiques non chargé.

La valeur de l'énergie molaire d'activation d'écoulement de la suspension chargée en poudre de PMN-PT, déterminée précédemment, est de 7,8 kcal/mol. Elle correspond à la somme de plusieurs effets, à savoir :

- ❖ L'interaction des molécules du mélange d'auxiliaires organiques entre-elles,
- ❖ L'interaction des particules de poudre de PMN-PT entre-elles,
- ❖ L'interaction entre les molécules du mélange d'auxiliaires organiques et les particules de poudre de PMN-PT.

La contribution du premier effet a été déterminée par la deuxième étude en température et correspond à une énergie de 3,6 kcal/mol. Les second et troisième effets sont dus à l'introduction de poudre de PMN-PT dans le mélange d'auxiliaires organiques non chargé.

Ces énergies sont à pondérer selon le taux de charge de la suspension de poudre de PMN-PT :

$$\text{équation XLV } \Sigma_{0\text{totale}} = x_{\text{poudre}} \cdot \Sigma_{\text{poudre}} + x_{\text{organique}} \cdot \Sigma_{\text{organique}} + x_{\text{poudre}} \cdot \Sigma_{\text{interactions.poudre / organiques}}$$

où $\Sigma_{0\text{totale}}$ est l'énergie molaire d'activation d'écoulement de la suspension chargée en poudre de PMN-PT, $\Sigma_{\text{organique}}$ est la contribution du mélange d'auxiliaires organiques non chargé, Σ_{poudre} la contribution due à la poudre céramique et $\Sigma_{\text{interactions.poudre/organiques}}$ la contribution due aux interactions entre les particules de poudre et le mélange d'auxiliaires organiques.

Pour une suspension chargée à 45 vol.% de poudre de PMN-PT, l'équation XLV devient :

$$\text{équation XLVI } \Sigma_{0\text{totale}} = 0,45 \cdot \Sigma_{\text{poudre}} + 0,55 \cdot \Sigma_{\text{organique}} + 0,45 \cdot \Sigma_{\text{interactions.poudre / organiques}}$$

soit :

$$\text{équation XLVII } \Sigma_{\text{poudre}} + \Sigma_{\text{interactions.poudre / organiques}} = \frac{\Sigma_{0\text{total}} - 0,55 \cdot \Sigma_{\text{organique}}}{0,45}$$

La contribution due à l'ajout de poudre céramique, $\Sigma_{\text{poudre}} + \Sigma_{\text{interactions.poudre/organiques}}$, est donc de l'ordre de 12,9 kcal/mol pour la suspension chargée à 45% volumique en poudre

atritée en lot (poudre B). Cette valeur montre la forte interaction des particules de poudre de PMN-PT avec les auxiliaires organiques. En effet, ces particules sont constituées d'une solution solide d'oxydes métalliques, elles possèdent donc à leur surface une forte concentration d'atomes d'oxygène, que l'on trouve sous forme hydroxylée (S.-OH) qui peut s'ioniser de la même façon que l'eau (S.-O⁻ et S.-OH₂⁺). Ceci est compatible avec la création de nombreuses liaisons de type Van der Waals.

La dépendance de la viscosité des suspensions en température sera prise en compte dans la suite de l'étude pour estimer la gamme de température la mieux adaptée au procédé d'impression mis en jeu au paragraphe 5.1.2.3.

4.4.3.2 CONCLUSION.

L'étude de l'effet de la température a mis en évidence une zone sensible où le mélange d'auxiliaires organiques n'est plus tout à fait liquide. Cette fraction solidifiée induit un comportement rhéologique de la suspension similaire à celui d'une suspension plus chargée (la contrainte seuil passe de 10,41 à 12,04). Une fois la température suffisante pour que le mélange d'auxiliaires organiques soit parfaitement liquide, la suspension possède un comportement rhéologique lié à la température. Cette dépendance permettra un ajustement des paramètres d'éjection et d'étalement en jouant sur la température, et donc sur la viscosité des suspensions.

1. ¹ Chen J. et al., "Effect of powder purity and second phases on the dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 69-12 (1986): pp C303 - C305.
2. ² Lejeune M., "Céramiques diélectriques à base de $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ pour condensateur multicouches," *Thèse de l'université de Limoges* (1982).
3. ³ Lejeune M., "Céramiques ferroélectrique à base de $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$: Elaboration - Propriétés diélectriques de condensateurs disques et multicouches," *Thèse d'état de l'université de Limoges* (1986)
4. ⁴ Swartz S.L. et al., "Fabrication of perovskite lead magnesium niobate," *Mater. Re. Bull.* Vol. 17 (1982): pp 1245 - 1250.
5. ⁵ Swartz S.L. et al., "Dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 67-5 (1984): pp 311 - 315.
6. ⁶ Shrout T.R. et al., "Dielectric properties in the $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution system," *Ceram. Bull.* Vol. 63-6 (1984): pp 808 - 810.
7. ⁷ Bouquin O., "Conditions d'élaboration du composé PMN pour la réalisation de condensateur multicouches," *Thèse de l'université de Limoges* (1988)
8. ⁸ Bouquin O. et al., "Formation of the perovskite phase in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 74-5 (1991): pp 1152 - 1156.
9. ⁹ Halliyal A. et al., "Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaTiO_3 system," *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 66-4 (1987): pp 671 - 676.
10. ¹⁰ Inada M., "Analysis of the formation process of the piezoelectric PCM ceramics," *Jpn. Natl. Tech. Rept.* Vol. 27-1 (1977): pp 95 - 102.
11. ¹¹ Nomura S. and Uchino K., "Electrostrictive effect in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -type materials," *Ferroelectrics* Vol. 41 (1982): pp 117 - 132.
12. ¹² Jang S.J., "Electrostrictive ceramics for transducer applications," *Thèse du Pennsylvania State University* (1979)
13. ¹³ Guha J.P. and Anderson H.U., "Preparation of perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ and MgO ," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 69-11 (1986): pp C287 - C288.
14. ¹⁴ Shrout T.R. and Halliyal A., "Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 66-4 (1987): pp 704 - 711.
15. ¹⁵ Wang H.C. and Schulze W.A., "The role of excess magnesium niobate oxide or lead oxide in determining the microstructure and properties of lead magnesium niobate," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 73-4 (1990): pp 825 - 832.
16. ¹⁶ Lejeune M. and Boilot J.P., "Optimisation of dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 64-4 (1985): pp 679 - 682.
17. ¹⁷ Lattard E., "Elaboration de céramiques massives $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ avec $x=0 ; 0,05$ et $0,1$: des caractérisations structurales au comportement électromécanique," *Thèse de l'université de Limoges* (1996)
18. ¹⁸ Ravindranathan P., "Studies on polymeric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ gels," *Mat. Lett.* Vol. 8-5 (1989): pp 161 - 164.
19. ¹⁹ Ravindranathan P., "Synthesis and dielectric properties of solution sol-gel-derived $0,9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $0,1\text{PbTiO}_3$ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 74-12 (1991): pp 2996 - 2999.

20. ²⁰ Baukens I. et al., "Preparation and electrical characteristics of sol-gel ceramics in the PMN-PT system," *Third Euro-Ceramics* Vol. 2: pp 97 - 102.
21. ²¹ Chaput F. et al., "Low-temperature route to lead magnesium niobate," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 72-8 (1989): pp 1355 - 1357.
22. ²² Jang S.J. et al., "Electrostrictive behavior of lead magnesium niobate based ceramic dielectrics," *Ferroelectrics* Vol 27 (1980): pp 31 - 34.
23. ²³ Kurutcharry S., "Comportement en tant que capteur et actionneur de composants céramiques 0,9PMN_0,1PT. Application au contrôle actif de vibrations.," *Thèse de doctorat de l'université de Limoges* (2000)
24. ²⁴ Chartier et al. à "Phosphate ester as a dispersants for tape casting of alumina," *Ceramic Bulletin* 66-(11) 1987, p 1653-1655.
25. ²⁵ Seerden et al., "Direct ink-jet deposition of ceramic green bodies : I – formulation of build materials", *Mat. Res. Soc. Proc.*, Vol. 542, (1999) p 141 – 146
26. ²⁶ Song et Evans, "Ultrafine ceramic powder injection moulding : the role of dispersants, *J. of Rheol.*, Vol. 40-1, (1996) pp 131 – 152.
27. ²⁷ Song et Evans, "The assessment of dispersion of fine ceramic powders for injection moulding and related processes", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 12, (1993) p 467 – 478.
28. ²⁸ Song et Evans, "The effect of undispersed agglomerates on the relative viscosity of ceramic moulding suspensions", *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, (1994) p 1642-1644
29. ²⁹ Leclerc et Chartier, « réalisation de films céramiques par coulage en bande et photopolymérisation », *rapport DEA*, (1996), ENSCI
30. ³⁰ C. Hinczewski, « Stéréolithographie pour la fabrication de céramiques », *thèse de doctorat de l'INPL*, (1998).
31. ³¹ Lous et al., "Fabrication of piezoelectric ceramic/polymer composite transducers using fused deposition of ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 83 - 1 (2000): 124 - 128.
32. ³² Cannon et Mikeska, "Dispersant for tape casting pure barium titanate," *Advances Ceramics* 9 (1985): 164 - 183.
33. ³³ Le Dren, "Elaboration de couches épaisses piézoélectriques déposées sur substrats pour des applications microtechniques," *Thèse de doctorat* (2000): INSA Lyon.
34. ³⁴ N. Le Bars, "Relation entre la structure des couches adsorbées l'état de dispersion et les propriétés rhéologiques dans les suspensions concentrées de poudres céramiques," *Thèse de doctorat* (1992): Université d'Orléans.
35. ³⁵ O. Dufaud, "Prototypage rapide de Composites fonctionnels," *Thèse de doctorat* (2002): INPL.
36. ³⁶ Song et Evans, "Floculation after injection moulding in ceramic suspensions," *J. Mater. Res.*, 1994, p 2386-2397.
37. ³⁷ Morris J.R., *Organic component interactions in tape casting slips of barium titanate* these de doctorat, State university of New Jersey, octoder 1986, pp 164 - 172.
38. ³⁸ Kataoka and al., *Rheol. Acta* 17 (1978): pp. 149.
39. ³⁹ Yanez and al., "Shear modulus and yield stress measurments of attractive alumina particule networks in aqueous slurries," *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [11] (1996): pp. 2917 - 2924.

40. ⁴⁰ Liu D.M., "Rheology of aqueous suspensions containing highly concentrated nano-sized zirconia powders," *J. Mat. Sc. Lett.* 17 (1998): pp. 1883 - 1885.
41. ⁴¹ Krieger and Dougherty, "A mechanism for non-Newtonian flow in suspension of rigid spheres," *Transc. of the Soc. of Rheo.* III, 1959, pp. 137 - 152.
42. ⁴² de Kruift et al., "Hard sphere colloidal dispersions : Viscosity as a function of shear rate and volume fraction," *J. Chem. Phys.* Vol. 83 (1985): pp. 4717 - 4725.
43. ⁴³ Giesekus H., "Disperse systems : dependence of rheological properties on the type of flow with implications for food rheology," *Physical properties of foods* Ed. R. Jowitt et al, Applied science publishers (1983): Chap 13.
44. ⁴⁴ Ewais et coll, "Temperature induced forming of zirconia from aqueous slurries : mechanism and rheology," *J. of the Europ. Ceram. Soc.* vol. 22 (2002): pp. 2805 - 2812.
45. ⁴⁵ Frankel N.A. et Acrivos A., "On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres," *Chem. Eng. Sci.* Vol. 22 (1967): pp. 847 - 853.
46. ⁴⁶ Clarke B., "Rheology of coarse settling suspensions," *Trans. Instn Chem. Engrs* Vol. 45 (1967): pp T251 - T256.
47. ⁴⁷ Quemada D., *Rheol. Acta*, vol. 16 (1977): pp. 82.
48. ⁴⁸ Van der Minne J.L. and Hermanie P.H., « Electrophoresis measurements in benzen – correlation with stability – I – Development of method », *J. Coll. Sci.* Vol. 7-6 (1952): pp 600 – 614.
49. ⁴⁹ O'Brien R.W., "Electroacoustic effect in a dilute suspension of spherical particles," *J. of Fluid Mechanics* 190 (1988): pp. 71 - 86.
50. ⁵⁰ Farris R. J., "Prediction of the viscosity of multimodal suspension from unimodal viscosity data," *Transc. of the Soc. of Rheo.* 12 : 2 (1968): pp 281 - 301.
51. ⁵¹ Do Ik Lee, "The viscosity of concentrated suspension," *Transc. of the Soc. of Rheo.* 133 : 2 (1969): pp 273 - 288.
52. ⁵² Luckham P. F. and al., "Effect of particile size distribution on the rheology of dispersed system," *J. of Col. and Interf. Sc.* 220 (1999): pp 347 - 356.
53. ⁵³ Barnes H.A., Hutton J.F. and Walters K., "An introduction to rheology 7th edition," *Rheology series*, 3 (2001): pp. 125.
54. ⁵⁴ Turian R. et Yuan T-F., "Flow of slurries in pipelines," *AI Ch E J.* vol 23. (1977): pp 232 - 243.
55. ⁵⁵ Coussot P. and Ancy C., *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences éd., (1999) : pp 74.
56. ⁵⁶ Quemada d. and Berli C., "Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling," *Adv. in Colloid and Interface Sci.* Vol. 98 (2002): pp 51 - 85.
57. ⁵⁷ Andrade E., *Nature* Vol. 125 (1930): pp.309.

5 COMPREHENSION DE LA PHASE D'IMPRESSION ET REALISATION DE STRUCTURES.

5.1 ESTIMATION DES PARAMETRES D'EJECTION ET D'ETALEMENT.

5.1.1 MESURE DE LA TENSION DE SURFACE.

5.1.1.1 PRINCIPE DE LA MESURE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

Rappelons tout d'abord que la suspension comprend un véhicule organique thermofusible et une charge (i.e. la poudre 0,9PMN-0,1PT). Or la mesure de la tension superficielle est par définition incompatible avec la présence de phase solide dans le liquide. Les mesures ont donc été effectuées sur la phase organique seule. Il est alors légitime de se demander si la mesure est toujours représentative du comportement réel de la suspension. Toutefois, il est vraisemblable que la tension de surface de la goutte réelle ne dépende que du véhicule organique et que la surface de la goutte soit constituée de phase organique. Cette approximation est d'autant plus vraisemblable que la taille des particules (0,4µm) est faible devant la taille de la goutte (80µm).

De même, il est nécessaire de considérer la présence des dispersants lors de cette mesure. Nous avons supposé qu'ils jouent un rôle à la surface de la goutte, compte tenu de la longueur de leur chaîne et de leur présence potentielle dans le "solvant", s'ils ne sont pas totalement adsorbés, ce qui est le cas pour une concentration supérieure à 3,4 mg/m² (cf. figure 4-41 - § 4.4.2.2.).

La mesure a donc été effectuée sur des échantillons constitués d'un mélange d'auxiliaires organiques porté à 120°C ne contenant pas de poudre, dont les teneurs en dispersants C213 et Stearylamine sont dans les proportions correspondant aux différentes formulations retenues (cf. § 4.3.).

Comme défini au paragraphe 2.2.2.1., la tension de surface correspond à la tension interfaciale liquide/vapeur dans la loi de Young :

$$\text{équation I} \quad \sigma_{SV} = \sigma_{LS} + \sigma_{LV} \cos\theta$$

où σ_{SV} est la tension solide/vapeur, σ_{LS} la tension liquide/solide, σ_{LV} la tension liquide/vapeur et θ l'angle de contact à l'équilibre entre le liquide et le solide.

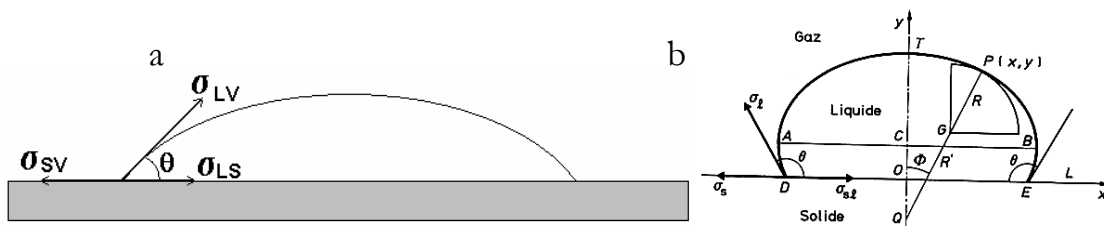


figure 5-1. Profil d'une goutte mouillante (a) et non mouillante (b).

Cette loi s'applique à une goutte de liquide en contact avec un support solide. L'angle θ décrit le caractère mouillant ($\theta < 90^\circ$) ou non mouillant ($\theta > 90^\circ$) du système solide/liquide (figure 5-1).

La méthode de la goutte posée a été retenue pour la mesure de la tension superficielle. Celle-ci repose sur l'étude du profil de la goutte (figure 5-1) pour le calcul de la tension superficielle et le calcul de l'angle de mouillage, la connaissance de ce dernier n'étant pas nécessaire pour la mesure de la tension superficielle.

Il existe une relation bijective entre la valeur de σ et la forme de la goutte, donnée par une forme modifiée de l'équation de Laplace :

$$\text{équation II} \quad \frac{2}{b} - cy = \frac{1}{x} \left(\frac{d(x \cdot \sin \theta)}{dx} \right)$$

avec c la constante de capillarité ($c = \frac{\rho g}{\sigma}$), et b le rayon de courbure au sommet de la goutte.

Connaissant les coordonnées (x,y) des points du profil de la goutte, il est alors possible de déterminer σ . Cette détermination se fait en général par une approche numérique à l'aide d'outils de traitement d'images. D'autre part, cette méthode prend en compte les spécificités du système, en particulier la nécessité de travailler à 120°C. En outre, la méthode est déjà en place au laboratoire pour d'autres systèmes et il existe donc des outils de traitement et d'interprétation des profils qu'il faudra adapter au système des suspensions thermofusibles de poudre de PMN-PT.

Cette méthode nécessite donc de faire l'acquisition de l'image d'une goutte qui permettra la mesure de l'angle θ et donc de remonter à σ .

Le protocole de mesure est le suivant (figure 5-2) :

Une caméra CCD permet d'acquérir l'image qui sera ensuite traitée par un logiciel informatique spécifique. Le programme de calcul utilisé est basé sur la méthode de Maze et Burnet¹ qui utilise une forme intégrée de l'équation de Laplace sur l'ensemble des points du profil. La démarche consiste à comparer, par approximations successives, le profil réel à celui d'une goutte théorique calculé par l'équation de Laplace et d'en déduire σ . Cette méthode présente l'avantage de travailler sur un grand nombre de points et donc d'être plus précise que les méthodes conventionnelles comme celle de Bashforth et Adams. De plus, le calcul peut être fait pour des gouttes non mouillantes aussi bien que mouillantes dans la mesure où l'angle de contact n'est pas trop faible ($>15^\circ$).

Les quantités de chaque produit (cire LP13, Beycostat C213 et Stearylamine) sont pesées et mélangées selon les quantités souhaitées. L'homogénéisation du mélange s'effectue par agitation manuelle après fusion des constituants. Pour cela, on place les flacons bouchés dans un bain-marie à 60°C afin d'éviter toute perte de masse par évaporation. Ce mélange liquide est coulé dans un moule permettant d'obtenir 5 échantillons cylindriques de même volume (i.e. 17 mm^3). La mise en température de l'échantillon à 120°C est ensuite réalisée par une plaque chauffante dont la température est contrôlée et régulée. Par conséquent, la goutte est chauffée par contact comme dans la buse d'éjection de la machine. Le support de l'échantillon est un substrat en téflon préalablement poli (rugosité = $5\mu\text{m}$) et nettoyé. Le téflon est posé sur la plaque et, une fois que la température de consigne est établie, l'échantillon est amené au-dessus du support à l'aide d'une aiguille. La convection thermique au-dessus de la plaque fait fondre l'échantillon qui glisse alors sur le substrat en formant une goutte. La photographie de celle-ci est prise 1 minute après ; cette durée a été choisie afin de permettre à la goutte d'atteindre son état d'équilibre sans toutefois provoquer l'évaporation d'une partie des constituants. L'évaporation a été quantifiée par la mesure du volume de la goutte durant les 25 minutes qui suivent son dépôt sur la plaque chauffante.

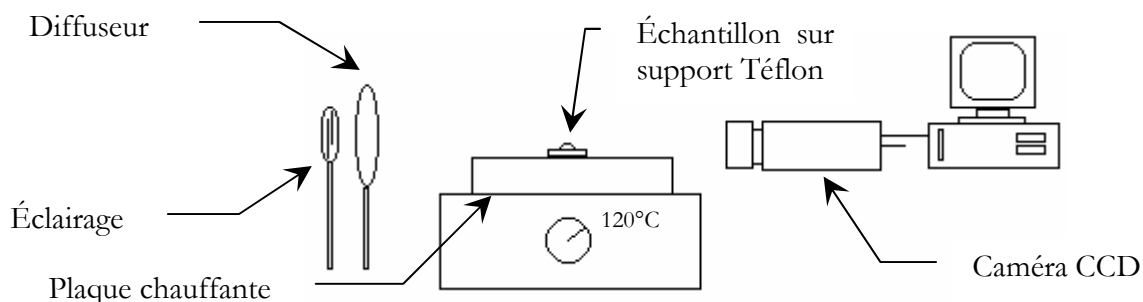


figure 5-2. Montage d'acquisition d'image de profil de goutte en température.

Afin de valider le protocole de mesure, celui-ci a été appliqué à des composés références dont la tension de surface est connue précisément à la température de mesure. Dans un premier temps, à température ambiante, la tension de surface a été mesurée pour une goutte d'eau, ensuite ; à 120°C, la tension de surface a été mesurée pour une goutte d'acétanilide, puis pour une goutte de cire de construction. Les résultats expérimentaux, (σ mesuré), sont comparés dans le tableau 5-1 avec les résultats références, (σ théorique).

Composé référence	Température de mesure	σ théorique (mJ/m ²)	σ mesuré (mJ/m ²)	θ mesuré sur téflon	Profils des gouttes
Eau	25°C	71,97 ²	72,4 ± 0,5	98,4	
Acétanilide	120°C	35,6 ²	37,3 ± 1,5	71,0	
Cire de construction	120°C	38 ¹⁰	38,6 ± 0,7	78,9	

tableau 5-1. Validation du protocole de mesure de la tension superficielle

Les résultats expérimentaux montrent une bonne corrélation avec les résultats théoriques et valident le choix de cette méthode pour la mesure de la tension de surface. Notons cependant qu'il s'agit de cas favorables. En effet, les liquides références présentent des angles de mouillage importants permettant des mesures avec une bonne précision. Les mélanges d'auxiliaires organiques des suspensions thermofusibles de poudre de PMN-PT ont un caractère mouillant marqué même sur le téflon et donc un angle de mouillage faible, ce qui est moins favorable. En effet, plus l'angle de mouillage est important, plus le nombre de points définissant le profil de goutte est important et donc plus la régression sera

précise. Inversement, un angle de mouillage faible aboutit à un nombre insuffisant de points définissant le profil pour obtenir une régression satisfaisante.

Aussi, 5 échantillons de même composition ont été réalisés à partir d'une première pesée afin de tester la reproductibilité de la mesure. Ceci a été également réalisé pour 5 autres échantillons toujours de cette même composition mais issus d'une nouvelle pesée. Cette dernière série a permis de tester et de valider la reproductibilité du protocole de préparation des mélanges. Cependant, la mesure en elle-même présente des fluctuations importantes de la tension superficielle. Cette variation ne semble pas être liée au protocole mais plutôt à la sensibilité de la mesure présentant de nombreux paramètres difficilement contrôlables (dépôt des gouttes, luminosité, atmosphère ambiante...). Par conséquent, les moyennes présentées par la suite sont le résultat de 10 mesures, desquelles ont été déduites les valeurs aberrantes.

5.1.1.2 EFFET DE LA COMPOSITION SUR LA TENSION DE SURFACE

Le domaine expérimental de mesure des tensions superficielles est constitué de trois parties, à savoir :

- ❖ Des compositions mises en place pour les mesures de viscosité au paragraphe 4.3.,
- ❖ Des nouvelles compositions référencées de 9 à 18 (tableau 5-2),
- ❖ Les auxiliaires organiques purs.

Le domaine de composition mis en place pour les mesures de viscosité au paragraphe 4.3. est relativement restreint, ce qui ne permet pas de bien identifier l'effet de chacun des constituants et de leur proportion. C'est pourquoi, pour pousser plus loin l'investigation, il a été complété par la mesure des tensions de surface de nouvelles compositions référencées de 9 à 18 et par la mesure des tensions de surfaces des cas extrêmes que sont les auxiliaires organiques purs (figure 5-3). Les compositions des différents échantillons figurent au tableau 5-2.

N°	% volumique			θ sur téflon		σ	
	Lp13	C213	Stearylamine	Angle (°)	Ecart type	σ mJ/m ²	Ecart type
1	35,90	4,56	14,54	50,3	1,4	32,9	0,9
2	37,90	2,56	14,54	50,4	1,4	32,4	1,7
3	29,39	4,02	21,59	50,6	1,7	33,2	0,7
4	44,42	3,10	7,49	50,5	0,7	31,3	1,4
5	43,42	4,09	7,49	50,9	0,8	32,7	1,3
6	30,38	3,03	21,59	50,4	0,7	32,9	1,8
7	36,90	3,56	14,54	50,7	1,1	32,8	1,5
8	33,40	2,40	19,20	50,3	0,8	32,5	1,4
9	18,97	3,56	32,47	49,4	0,6	34,3	1,3
10	12,88	3,56	38,56	49,1	1,0	35,4	1,0
11	30,46	10,00	14,54	48,6	0,9	33,2	0,9
12	40,46	0,00	14,54	49,6	0,8	38,7	1,5
13	51,44	3,56	0,00	48,5	1,4	37,8	2,0
14	20,46	20,00	14,54	51,2	1,0	32,9	1,2
15	5,46	35,00	14,54	59,3	0,8	32,6	1,4
16	0,00	40,46	14,54	61,1	1,4	32,7	1,6
17	6,44	3,56	45,00	49,1	1,0	36,4	1,7
18	0,00	3,56	51,44	49,1	1,0	36,8	1,3
Lp13	100,00	0,00	0,00	50,0	1,1	39,6	1,5
C213	0,00	100,00	0,00	62,3	0,9	29,8	1,6
Stearylamine	0,00	0,00	100,00	51,3	0,7	37,0	0,7

tableau 5-2. Résultats des mesures de tension de surface et d'angle de mouillage, à 120°C, pour différentes compositions de mélanges d'auxiliaires organiques. Les concentrations volumiques de Lp13, C213 et stearylamine sont celles correspondant à une suspension chargée à 45 vol.% de PMN-PT.

Dans un premier temps, nous notons que pour les échantillons 1 à 8, la variation de la valeur de la tension superficielle (31,3 à 33,2) est faible compte tenu de l'écart type de celle-ci. La tension de surface est de l'ordre de 32,6 mJ/m² en moyenne. Elle ne correspond pas à celle de la cire de paraffine LP13 seule (39,6 mJ/m²), mais elle semble résulter d'interactions entre les différents auxiliaires organiques. Le domaine initial des échantillons 1 à 8 ne permettant pas de déterminer l'influence des dispersants sur la tension superficielle, l'étude des échantillons de 9 à 18 en plus des auxiliaires organiques purs, en termes de tension de surface, est nécessaire.

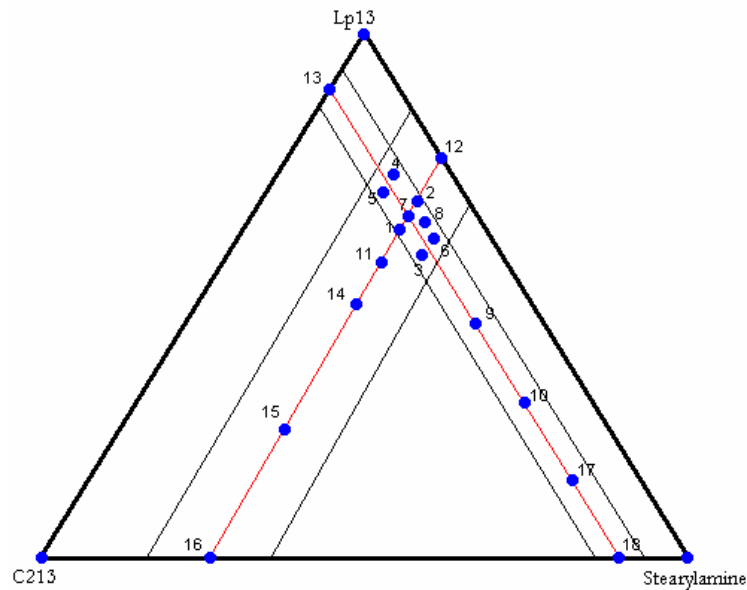


figure 5-3. Domaine d'investigation pour la mesure de tension de surface de mélanges d'auxiliaires organiques.

L'ensemble des résultats récapitulés dans le tableau 5-2 est reporté sur le ternaire LP13-C213-Stearylamine (figure 5-4).

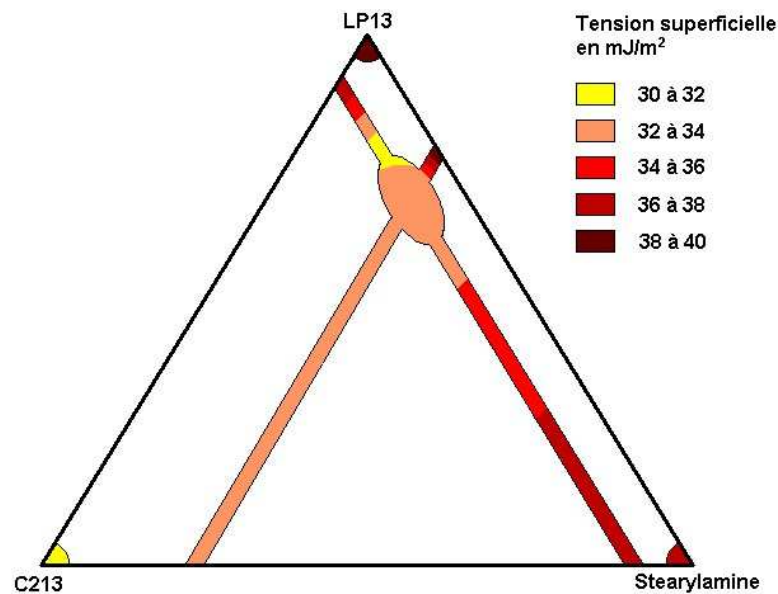


figure 5-4. Domaine de tension de surface en fonction de la composition du mélange à 120°C.

Tout d'abord, la zone elliptique, correspondant au domaine de tension de surface d'origine (échantillons 1 à 8), ne met pas en évidence de variations significatives. Ensuite, le passage d'un système binaire (cire Lp13 + un dispersant ; échantillons 12 et 13 de la figure 5-3) à un système ternaire (cire Lp13 + deux dispersants ; échantillons 1 à 8 de la figure 5-3) fait brutalement chuter la tension superficielle. Ainsi, on observe une chute de 16% lorsque l'on passe de l'échantillon 12 (Lp13 + Stearylamine) à l'échantillon 2 (Lp13 +

Stearylamine + C213) (figure 5-5), et de 13% lorsque l'on passe de l'échantillon 13 (Lp13 + C213) à l'échantillon 7 (Lp13 + C213 + Stearylamine) (figure 5-6). Par ailleurs, la tension de surface reste inchangée par ajouts supplémentaires de C213 (figure 5-5), alors qu'elle réaugmente au-delà d'un ajout de 16% de stearylamine (figure 5-6). Ce résultat semble indiquer que les dispersants ne jouent pas leur rôle de tensioactifs comme dans un solvant ordinaire, car leur contribution à la tension superficielle aurait alors été proportionnelle à leur quantité³. L'hypothèse envisagée est que ces dispersants modifient la structure même de la cire et changent de ce fait la tension superficielle.

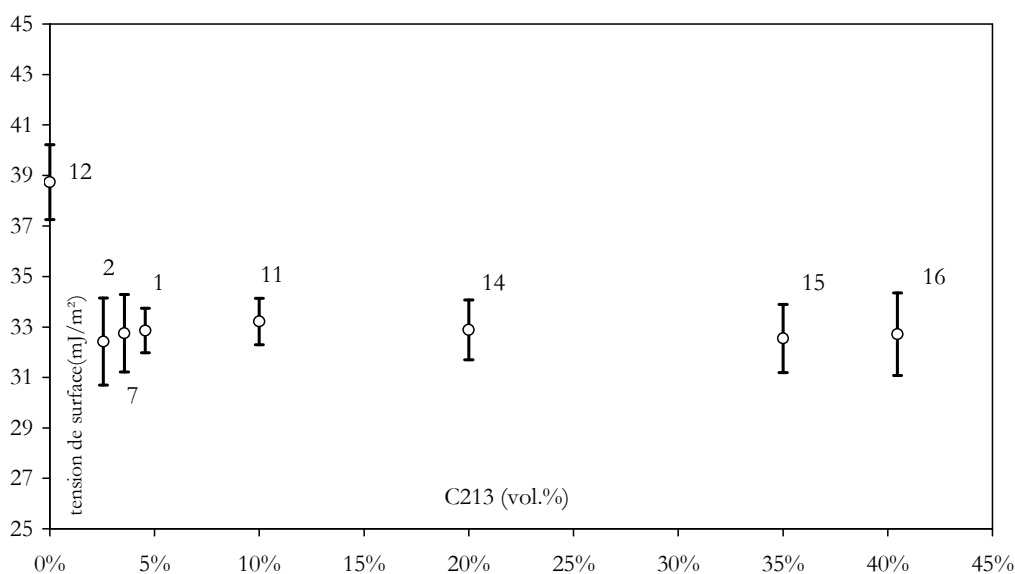


figure 5-5. Effet de la substitution de la cire Lp13 par du dispersant Beycostat C213 sur la tension de surface à 120°C, la concentration en stearylamine demeurant égale à 14,54%.

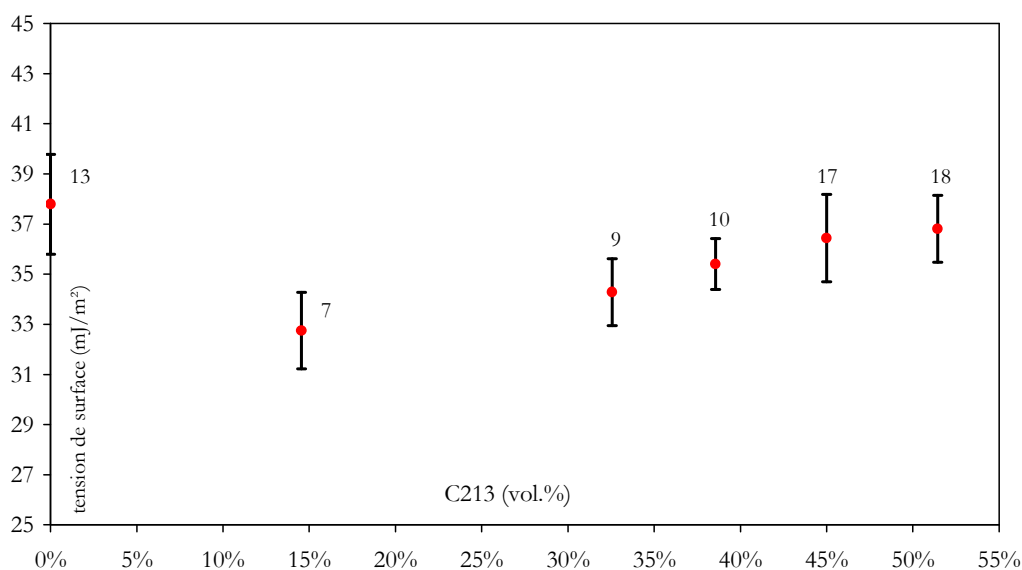


figure 5-6. Effet de la substitution de la cire Lp13 par de la Stearylamine sur la tension de surface à 120°C, la concentration en C213 demeurant égale à 3,56%.

Les résultats obtenus pour les différentes cires chargées, dans le domaine expérimental retenu, définissent une tension superficielle de $32,6 \pm 1,6 \text{ mJ/m}^2$. Cette valeur est comprise entre celle de la cire verte (38 mJ/m^2) et celle de la cire rouge (27 mJ/m^2).

On peut donc conclure, à la lumière de ces premiers résultats, que la capacité des suspensions thermofusibles à être imprimées n'est pas remise en question du point de vue de la tension de surface.

5.1.1.3 EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA TENSION DE SURFACE.

Afin de connaître l'évolution de la tension de surface avec la température, nécessaire à la détermination des paramètres d'éjection et d'étalement, des mesures de tension de surface ont été réalisées à trois températures différentes, respectivement 80, 106 et 120°C suivant le protocole défini précédemment (§ 5.1.1.) pour une formulation de mélange d'auxiliaires organiques correspondant à la composition n°8, à savoir :

- ❖ Dispersant beycostat C213 : 5 m.% des organiques,
- ❖ Stearylamine : 34,7 m.% des organiques,
- ❖ Cire Lp13 : 60,3 m.% des organiques.

Les résultats obtenus sont la moyenne de dix mesures, comme indiqué précédemment, dont on a retranché les valeurs aberrantes (tableau 5-3).

T ($^\circ\text{C}$)	σ (mJ/m^2)	Écart-type	θ ($^\circ$)	Écart-type
80	40,6	3,4	57,1	1,7
106	34,4	1,8	55,9	1,3
120	32,5	1,7	50,3	0,8

tableau 5-3. Évolution de la tension de surface du mélange d'auxiliaires organiques (composition n°8) avec la température.

Des mesures à 60°C n'ont pas donné de valeurs cohérentes car le mélange d'auxiliaires organiques, constitué de composés dont les points de fusion sont différents, n'est pas entièrement fondu et comporte encore une fraction solide. La tension de surface mesurée n'est pas celle de la composition globale mais celle de la composition de la fraction fondue. Par ailleurs, les mesures de tension de surface à des températures supérieures à 120°C ne sont pas exploitables. En effet, au delà de 120°C , une partie des constituants s'évapore, provoquant une modification de la composition du mélange.

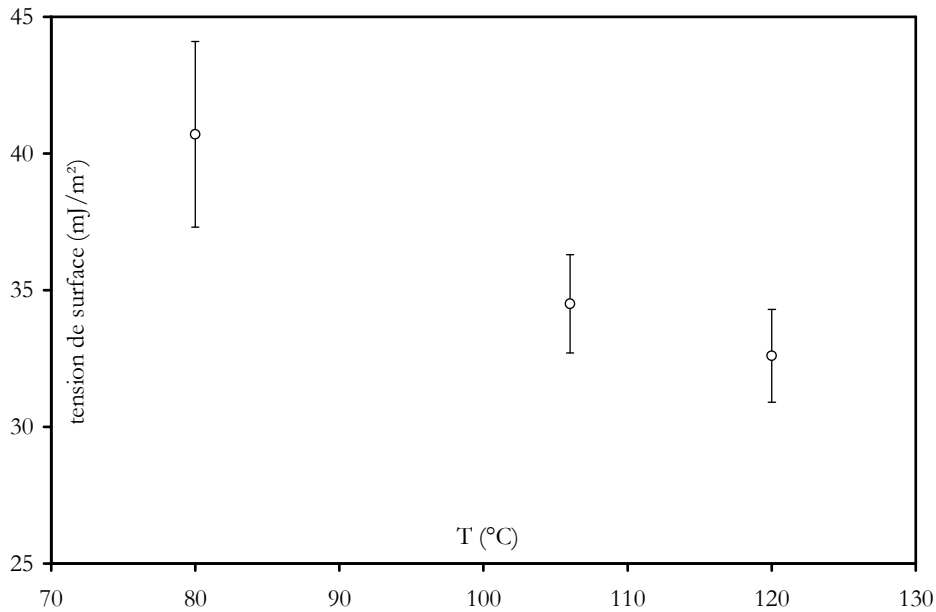


figure 5-7. Points expérimentaux de tension de surface du mélange d'auxiliaires organiques (composition n°8) à 80, 106 et 120°C.

Bien que nous n'ayons que trois points, nous avons modélisé, à partir des résultats expérimentaux obtenus (figure 5-7), le comportement en température de la tension de surface du mélange d'auxiliaires organiques à l'aide de la relation introduite par Van der Waals et Guggenheim⁴ (équation III).

$$\text{équation III} \quad \sigma = K' T_c^{1/3} p_c^{2/3} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n$$

où K' et n sont des constantes, T_c et p_c sont respectivement la température et la pression du point critique de la frontière liquide/gaz. On pose généralement $\sigma_0 = K' T_c^{1/3} p_c^{2/3}$ où σ_0 est la tension de surface à 0K.

La modélisation suivant l'équation III (figure 5-8) nous donne les valeurs figurant au tableau 5-4 pour σ_0 , n et T_c .

σ_0	221,3 mJ/m ²
n	5,7
T_c	1090,4 °C

tableau 5-4. Paramètres de régression selon l'équation III.

La tension superficielle correspond au travail à fournir pour augmenter d'un cm² la surface libre d'un liquide en amenant des molécules "profondes" en surface. Si la température du liquide augmente, les forces intermoléculaires diminuent du fait de

l'agitation thermique. Par conséquent, le travail à fournir, i.e. la tension superficielle, diminue avec la température. En outre, la tension de surface s'annule au point critique ($T = T_c$) car l'interface liquide/vapeur disparaît en ce point.

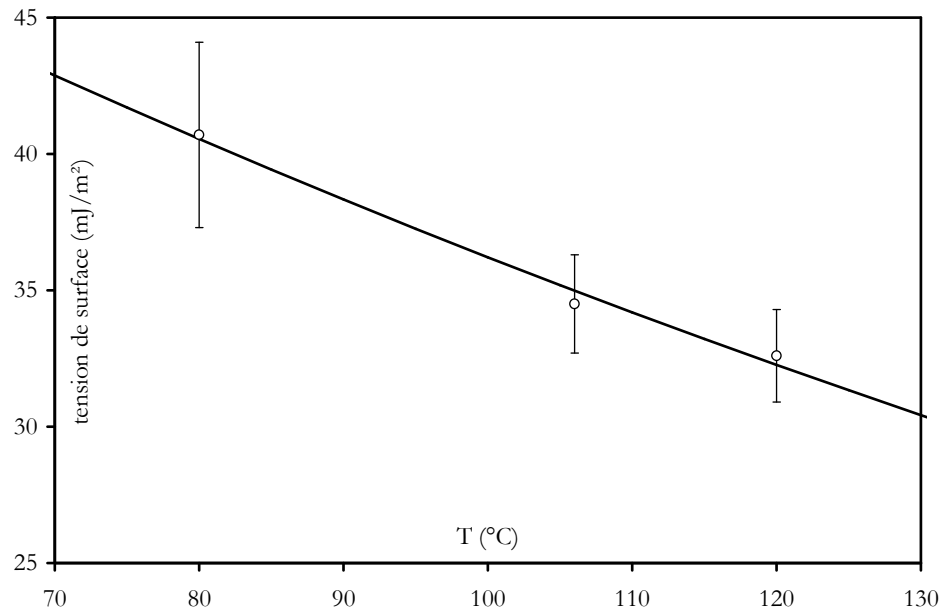


figure 5-8. Modélisation, suivant l'équation III, de la variation de la tension de surface du mélange d'auxiliaires organiques (composition n°8) avec la température.

5.1.2 ESTIMATION DE LA QUALITE DE L'EJECTION ET DE L'ETALEMENT D'UNE GOUTTE.

5.1.2.1 LES DIFFERENTES ETAPES DU PROCEDE D'IMPRESSION.

Comme décrite dans le paragraphe 3.2., la phase d'impression peut être divisée en trois étapes :

- ❖ l'éjection de la goutte
- ❖ le trajet entre la buse et le support
- ❖ l'impact

5.1.2.1.1 l'éjection

Durant la phase d'éjection, un pulse de tension est appliqué à l'actionneur piézoélectrique qui est positionné au niveau de la tête d'impression (figure 5-9). Ce pulse entraîne une compression diamétrale du capillaire en téflon contenant la suspension, et permet ainsi l'éjection d'une colonne de fluide qui prend rapidement la forme d'une goutte sous l'action de la tension interfaciale liquide/vapeur. Par ailleurs, le remplissage initial de la chambre n'est pas automatique. Il est fonction du comportement rhéologique de la suspension. Si la contrainte seuil nécessaire à l'écoulement n'est pas atteinte entre deux pulses et donc que la viscosité est trop importante, la chambre ne va pas se remplir pour l'éjection d'une nouvelle goutte. On n'observera pas dans ce cas d'éjection si on n'applique pas préalablement une surpression sur le réservoir permettant l'alimentation de la buse.

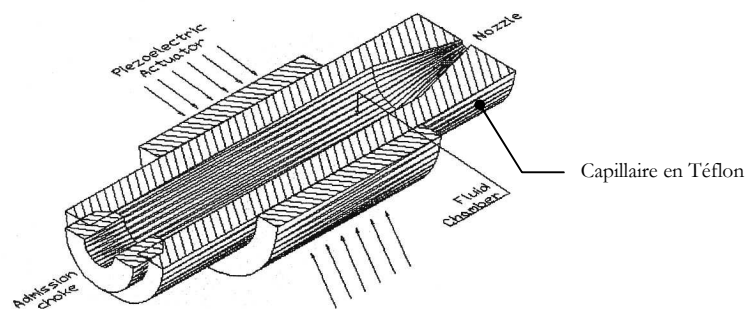


figure 5-9. Coupe de la tête d'impression : vue de l'actionneur piézoélectrique et de la buse en téflon⁵.

La modélisation de l'éjection pour un tel système a été appréhendée par la mécanique des fluides. J.E. Fromm⁶ applique l'équation de Navier-Stokes pour l'éjection d'une colonne de fluide incompressible, en supposant l'écoulement laminaire. Son approche se base sur des travaux antérieurs⁷ qui combinent une méthode Eulérienne de description de l'écoulement laminaire et une méthode Lagrangienne de description du déplacement de l'interface liquide/vapeur pour des fluides supposés incompressibles. Il met notamment en évidence un nombre sans dimension, le rapport Re/\sqrt{We} , permettant de classer les fluides selon leur réponse à de telles sollicitations.

$$\text{équation IV} \quad \frac{\text{Re}}{\sqrt{\text{We}}} = \frac{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot r}}{\eta}$$

où Re est le nombre de Reynolds et We est le nombre de Weber. σ , ρ , r et η sont respectivement la tension superficielle, la masse volumique, le rayon de la buse et la viscosité du fluide. Si le rayon de la buse d'éjection, r , est propre à la machine, les paramètres viscosité, η , tension de surface, σ , et la densité, ρ , sont intrinsèques au fluide. La connaissance de ces trois paramètres permettra de connaître le rapport $\text{Re}/\sqrt{\text{We}}$ et donc de caractériser le comportement de la goutte à l'éjection.

C'est l'anglais Osborne Reynolds qui, en 1883, mit le premier en évidence le rôle de ce rapport dans le mouvement des fluides visqueux, et c'est Sommerfeld qui lui donna ce nom en 1908⁸. Le nombre de Reynolds rend compte de l'influence de la viscosité, il est caractéristique du rapport des forces d'inertie sur les forces de viscosité (équation V).

$$\text{équation V} \quad \text{Re} = \frac{\rho \cdot r \cdot v}{\eta}$$

où v est la vitesse d'éjection de la colonne de fluide.

Weber fut le premier à donner une analyse de la formation de gouttes à partir d'une colonne de fluide sous l'action de la tension de surface⁹. Le nombre de Weber rend compte de l'influence de la tension de surface, il est caractéristique du rapport des forces d'inertie sur les forces de tension interfaciale liquide/vapeur (équation VI).

$$\text{équation VI} \quad \text{We} = \frac{\rho \cdot r \cdot v^2}{\sigma}$$

B. Derby^{4,10,11} estime que ce rapport doit se situer dans la fenêtre $1 < \text{Re}/\sqrt{\text{We}} < 10$ pour que la suspension soit éjectable, en s'appuyant sur les valeurs trouvées pour des encres commerciales. Si le rapport est trop faible, c'est-à-dire si la viscosité devient prépondérante, la pression exercée sur le fluide par le piézoélectrique risque d'être insuffisante pour éjecter la goutte. De faibles valeurs du rapport conduisent à une faible vitesse de goutte et à des gouttes bien individualisées. Si au contraire le rapport est élevé, la colonne de fluide s'étendra fortement avant de former une goutte (figure 5-10). Ceci aura pour effet d'augmenter le volume de la goutte (d'où une perte de résolution) et de former des gouttelettes satellites autour de la goutte principale.

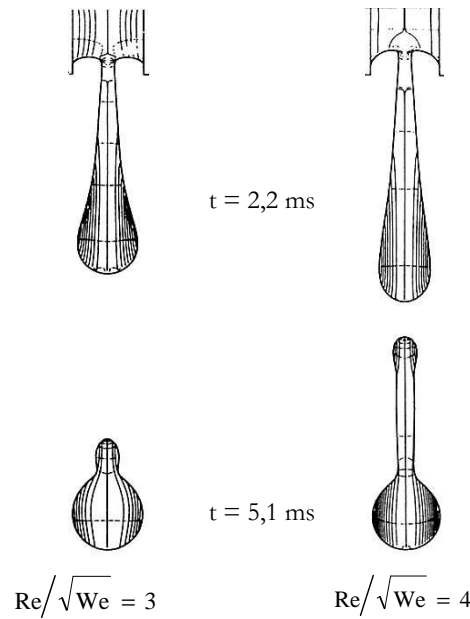


figure 5-10. Evolution morphologique d'une colonne de fluide éjectée selon le rapport Re/\sqrt{We} ⁶.

5.1.2.1.2 Le trajet entre la buse et le support

5.1.2.1.2.1 Evolution de la vitesse de la goutte après éjection.

Dans le cas de l'équipement utilisé dans cette étude (i.e. ModelMaker 6 Pro, Solidscape, cf. chapitre 3), la goutte parcourt la distance séparant la buse de la surface de fabrication, soit environ 4 mm, à une vitesse¹² de l'ordre de 2 à 10 m/s. Durant cette période de quelques ms, la goutte ne subit aucune contrainte. Le nombre de Bond¹³ (Bo) qui est le rapport de la force de gravité sur la force liée à la tension de surface (équation VII), permet d'établir l'influence de la gravité sur la dynamique d'éjection de la goutte. Si celui-ci est supérieur à 1, la gravité l'emporte sur la tension de surface, inversement si Bo est inférieur à 1, la tension de surface est prépondérante. Dans le cas où Bo est très inférieur à 1, la force de gravitation peut être négligée.

$$\text{équation VII } Bo = \frac{\rho \cdot g \cdot r^2}{\sigma}$$

où g est l'accélération normale de la pesanteur, ρ et σ respectivement la masse volumique et la tension de surface de la suspension et r le rayon de la buse.

Ici, $\rho = 4155 \text{ kg/m}^3$; $\sigma = 32,5 \text{ mJ/m}^2$ et $r = 40 \text{ }\mu\text{m}$, la valeur du nombre de Bond est alors de $Bo = 2.10^{-3}$. Comme $Bo \ll 1$, l'effet de la pesanteur est négligeable. Si, en outre,

les forces de frottement avec l'air sont considérées négligeables, la vitesse de la goutte peut être supposée constante sur le trajet et égale à la vitesse d'éjection initiale.

5.1.2.1.2.2 Evolution de la température de la goutte après éjection.

La goutte est éjectée de la buse à 120°C et traverse l'air à température ambiante avant d'entrer en contact avec le support, lui-même à température ambiante. Il est légitime de penser que lors du trajet entre la buse et la surface de dépôt et après impact avec le support, la goutte de suspension va évoluer en température. Il est important de déterminer le refroidissement de la goutte au cours du temps.

Les propriétés thermiques de la suspension sont récapitulées dans le tableau 5-5.

Coefficient d'échange thermique dans l'air : h_a	15 W.m ⁻² .K ⁻¹
Coefficient d'échange thermique sur le support en téflon : h_s	10 ⁴ W.m ⁻² .K ⁻¹
Capacité calorifique : C_p	2,6.10 ⁶ J.m ⁻³ .K ⁻¹
Conductivité thermique : k	0,65 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Chaleur latente de fusion : L_f	185 kJ.kg ⁻¹
Diffusivité thermique : α	1,2.10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹

tableau 5-5. Propriétés thermiques des suspensions thermofusibles chargée à 45 vol.% de poudre de PMN-PT.

En supposant la température homogène dans la goutte, il est possible de modéliser la température de la goutte en fonction du temps en prenant une loi du type :

$$\text{équation VIII } \frac{T - T_{\text{amb}}}{T_{\text{init}} - T_{\text{amb}}} = e^{\frac{-h.S}{C_p.V} t}$$

avec T_{init} la température de la goutte à l'éjection, T_{amb} la température ambiante, S , la surface de contact, et V , le volume de la goutte. On prendra un diamètre de goutte égal à 80 μm . Les figures 11 et 12 ont été tracées en supposant que la vitesse d'éjection de la goutte de suspension est de 3 m/s et qu'il s'écoule par conséquent un temps de l'ordre de la milliseconde entre l'éjection et l'impact. Par ailleurs, on supposera que l'étalement maximal est obtenu pour un temps de une milliseconde.

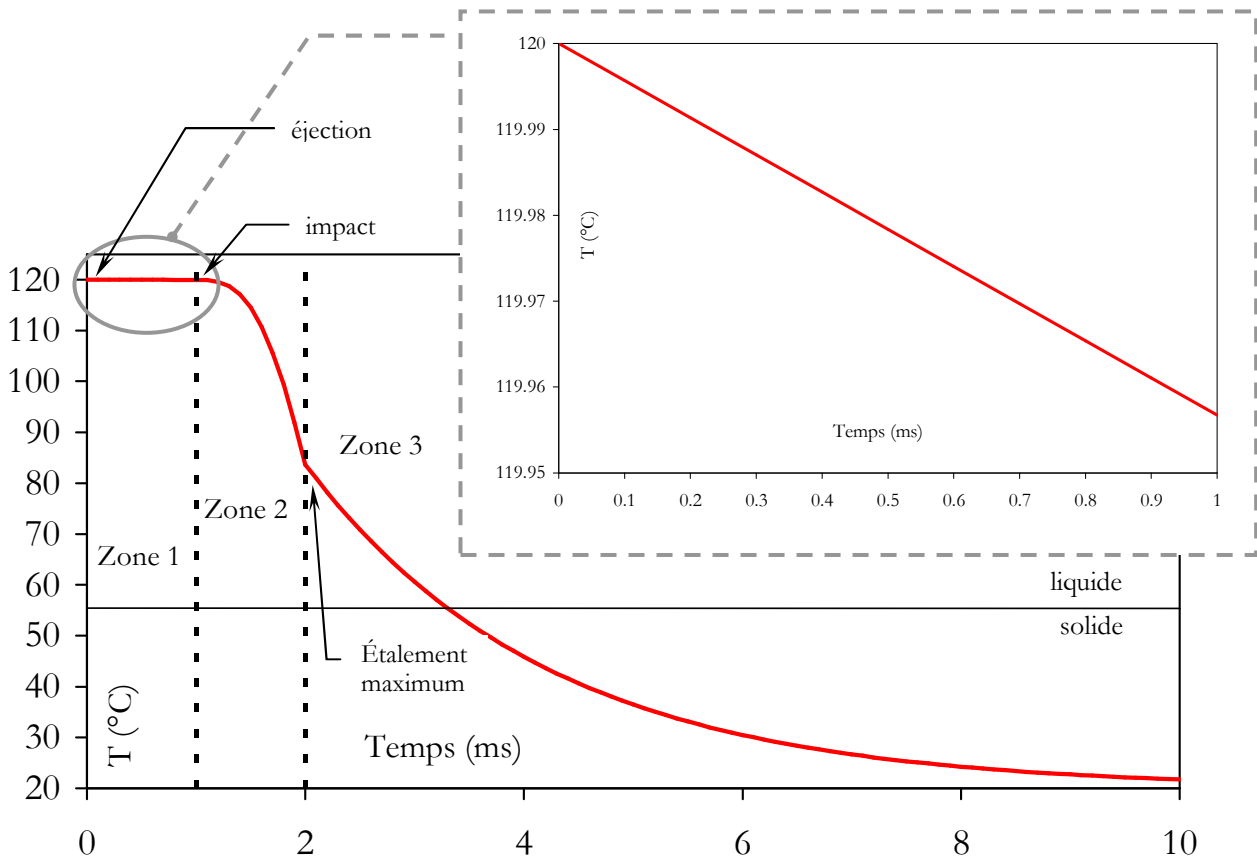


figure 5-11. Évolution de la température dans la goutte de suspension thermofusible après l'éjection.

L'évolution, obtenue à partir de l'équation VIII, de la température de la goutte de suspension thermofusible après éjection présente trois zones (figure 5-11).

- ❖ La première ($0 < t < 1 \text{ ms}$) correspond au refroidissement de la goutte au contact de l'air pendant le trajet de la buse à la surface de fabrication. Dans l'équation VIII, la surface d'échange thermique est constante et égale à 10^{-2} mm^2 , et $h = h_a$. Etant donné la très courte durée du trajet et le faible coefficient d'échange thermique de l'air, la diminution de température est très faible dans cette zone. Aussi, par la suite, les échanges thermiques seront supposés avoir lieu après l'impact et principalement à l'interface support/goutte, ceci est en accord avec les modèles développés par la plupart des auteurs^{10,14,15,16}.
- ❖ La deuxième ($1 < t < 2 \text{ ms}$) correspond au refroidissement de la goutte au contact de la surface de fabrication avec évolution de la surface d'échange lors de l'étalement. On considère dans ce cas que l'étalement varie de 0 à 2,5 en une milliseconde. Un étalement de 0 correspond à un point de contact avec la surface de fabrication et un étalement de 2,5 correspond à une surface d'échange de $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$. La variation de la surface d'échange dans le temps est considérée du type parabolique : $S = 10^{-8} \cdot \pi \cdot (t - t_0)^2$, avec t en ms et $t_0 = 1 \text{ ms}$. Le coefficient d'échange thermique de l'air est supposé négligeable devant celui du support.

- ❖ La troisième zone ($t > 2\text{ms}$) correspond au refroidissement de la goutte au contact du support lorsque la surface d'échange n'évolue plus. L'étalement est alors de 2,5 et la surface d'échange de $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$.

La figure 5-12 présente les courbes d'évolution de la température de la goutte de suspension pour plusieurs températures d'éjection, à savoir 70, 100 et 120°C.

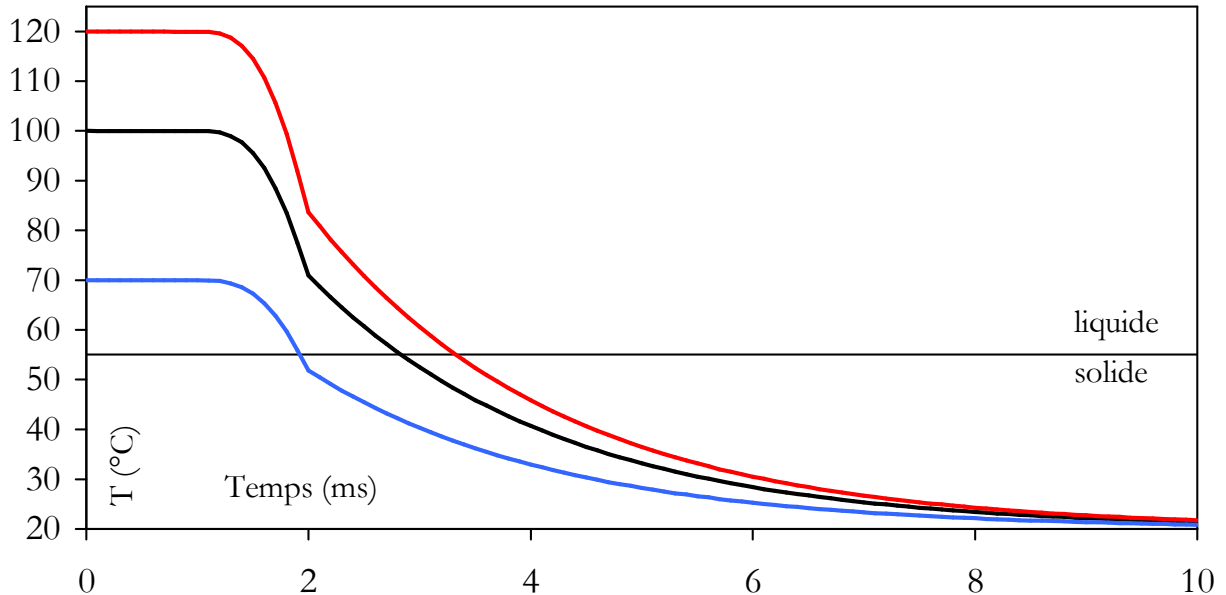


figure 5-12. Évolution de la température de la goutte de suspension thermofusible après éjection à 70, 100 et 120°C, en l'absence de solidification.

L'intersection de la courbe d'évolution de la température de la goutte après l'éjection avec la droite représentant la solidification de la goutte dépend bien évidemment de la température d'éjection. La figure 5-12 montre clairement que la goutte ne se solidifie pas avant d'atteindre son étalement maximum (fin de la phase 2) lorsqu'elle est éjectée à 120°C et même 100°C. Par contre, l'étalement ne peut être maximal lorsque la température d'éjection est de 70°C car la courbe d'évolution de la température croise la limite liquide/solide avant d'atteindre l'étalement maximum. Cette donnée nous conduit à privilégier les modèles d'étalement ne prenant pas en compte la solidification pour les températures supérieures à 70°C. Par contre, le refroidissement brutal au cours de l'étalement, de 120 à près de 80°C pour une goutte éjectée à 120°C, s'accompagne d'une variation de la viscosité et de la tension de surface conformément à la figure 4-65 du chapitre 4., donnant l'évolution de la viscosité d'une suspension chargée avec la température, et la figure 5-8 du chapitre 5., donnant l'évolution de la tension de surface avec la température. Ainsi, il apparaît que les nombres de Reynolds (Re) et Weber (We) sont indispensables pour estimer le comportement d'une suspension à l'éjection et à l'impact.

5.1.2.1.3 L'impact

L'impact de la goutte sur la couche préalablement déposée et les quelques ms qui vont suivre conditionnent directement la qualité de l'objet final. En effet, l'étalement de la goutte doit être faible pour obtenir une bonne résolution. La goutte doit également être cohérente (pas d'éclaboussures), en particulier pour la réalisation de structures multimatériaux. Plusieurs études^{17,18} ont consisté à prédire l'étalement de la goutte lors de l'impact (figure 5-13).

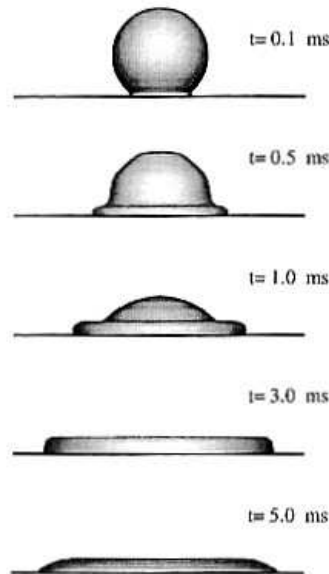


figure 5-13. Impact d'une goutte d'eau de 2 mm de diamètre sur une surface plane ($v=1,3$ m/s)¹⁷.

Les modèles présentés reposent le plus souvent sur la conservation de l'énergie avant et après l'impact. Les énergies superficielle et cinématique de la goutte juste avant l'impact sont transformées en énergie superficielle de la goutte déformée et en travail visqueux associé à la déformation. M. Pasendideh-Fard¹⁷ présente un modèle de prédiction de l'impact en l'absence de solidification :

$$\text{équation IX} \quad \xi_{\max} = \frac{d_{\max}}{d_0} = \sqrt{\frac{We + 12}{3(1 - \cos \theta) + 4We/\sqrt{Re}}}$$

où ξ_{\max} est le rapport d'étalement, d_{\max} le diamètre maximal d'étalement en l'absence de solidification, d_0 le diamètre initial de la goutte, et θ l'angle de contact à l'équilibre entre la cire et le support. Si $We \gg \sqrt{Re}$ et $We \gg 12$, alors on peut simplifier ce modèle¹⁷ et :

$$\text{équation X} \quad \xi_{\max} = \frac{d_{\max}}{d_0} = 0,5 \cdot Re^{0,25}$$

Le modèle précédent suppose que le temps de solidification est très grand devant le temps d'étalement, ce qui est vrai pour des gouttes de taille importante ($>1\text{mm}$).

D'autres modèles présentent des termes correctifs qui intègrent le processus de solidification et diminuent le facteur d'étalement^{19,20}. C'est notamment le cas du modèle de R. Bhole et S. Chandra¹⁹ (équation XI) :

$$\text{équation XI} \quad \xi = \sqrt{\frac{We + 12}{3(1 - \cos \theta) + 4We/\sqrt{Re} + We\sqrt{3Ste}/4Pe}}$$

où Ste est le nombre de Stevenson : $Ste = C_p(T_d - T_s)/L$ et Pe le nombre de Peclet : $Pe = v.d/\alpha$, où C_p est la chaleur spécifique du mélange de matériaux constituant la goutte, α sa diffusivité thermique, L sa chaleur latente de fusion, T_d et T_s sont respectivement les températures de la goutte et du support, d est le diamètre de la goutte et v est la vitesse à l'impact.

Notons que ces auteurs reconnaissent une défaillance de ces modèles car s'ils présentent bien les échanges de chaleur entre la goutte et la surface du support, ils ne prennent pas en compte certaines variations, à savoir :

- ❖ La variation de la tension superficielle avec la température,
- ❖ La variation de la viscosité en fonction de la température et de la variation de contrainte subie par la goutte lors de son étalement.

La qualité d'impression, en plus de l'étalement des gouttes, va être fortement affectée par la présence d'éclaboussures. Le phénomène d'éclaboussures est caractérisé par l'émission de gouttelettes secondaires lors de l'impact de la goutte sur la surface de fabrication. Celles-ci produisent une fragmentation de la couche formée et diminuent sa cohésion. Stow et Hadfield²¹ ont déterminé un paramètre K_0 qui, lorsqu'il est supérieur à une valeur critique ($K_0 > K_c$), laisse présager des éclaboussures de la goutte. Ce facteur d'éclaboussure s'écrit :

$$\text{équation XII} \quad K_0 = We^{1/2} \cdot Re^{1/2}$$

La valeur critique K_c est de 102 pour la paraffine sur une surface à température ambiante¹⁹. Notons toutefois que K_c dépend également de la rugosité de surface et qu'aucune valeur n'a pu être trouvée pour les cires chargées telles que celles que nous élaborons.

5.1.2.2 ÉVOLUTION DES PARAMETRES D'EJECTION ET D'ETALEMENT EN FONCTION DES PARAMETRES INTRINSEQUES DES SUSPENSIONS THERMOFUSIBLES CHARGEES EN POWDRE DE PMN-PT.

L'importance des nombres de Reynolds et Weber sur l'impression et notamment sur l'éjection a été démontrée dans le paragraphe précédent (§ 5.2.1.). Il est donc indispensable d'analyser comment les paramètres propres aux suspensions (formulation, taux de charge, distribution granulométrique,...) peuvent avoir une influence sur ces différents facteurs.

5.1.2.2.1 Influence de la formulation du mélange d'auxiliaires organiques.

La détermination du nombre de Reynolds passe par la connaissance du paramètre viscosité dans les conditions de sollicitation de la suspension à l'éjection. Or celles-ci correspondent à des niveaux de contrainte élevés appliqués pendant des temps très courts (quelques μs - cf. Estimation au paragraphe 3.2.). Aucune technique ne permet actuellement de connaître le comportement rhéologique des suspensions dans de telles conditions. Par conséquent, plusieurs approches sont envisageables pour estimer les paramètres d'éjection.

5.1.2.2.1.1 Estimation des paramètres d'éjection et d'étalement sous faible niveau de sollicitation.

Cette démarche a été adoptée par B. Derby dans des travaux antérieurs^{10,5,22}. Pour cela, il a pris en compte la viscosité obtenue dans des conditions classiques de mesure : rhéomètre à cylindres concentriques pour un gradient de vitesse de 80 s^{-1} (tableau 5-6).

	ρ (kg/m^3)	η ($\text{mPa}\cdot\text{S}$)	σ (mJ/m^2)	Re	We	$\text{Re}/\sqrt{\text{We}}$	K_0	ξ
Cire support	820	9,3	26,5	9,57	11,0	2,88	5,64	2,07
Cire construction	1150	15,4	38,0	7,84	9,6	2,54	4,92	1,98
Cire pure	900	2,9	25,0	32,59	11,4	9,68	10,48	2,33
Suspension à 20 vol.%	1500	6,5	25,0	24,23	18,9	5,57	10,26	2,57
Suspension à 30 vol.%	1800	14,5	25,0	13,03	22,7	2,74	7,88	2,53
Suspension à 40 vol.%	2100	38,0	25,0	5,80	26,4	1,13	5,46	2,38

tableau 5-6. Résultats obtenus par B. Derby pour des suspensions thermofusibles d'alumine¹⁰. vitesse de goutte : 3 m/s, rayon de la buse : 35 μm , tension de surface : 25mJ/m² (cire pure), T : 100°C pour les suspensions, T : 110°C pour la cire support et T : 120°C pour la cire de construction.

Le rapport Re/\sqrt{We} est un bon indicateur de l'aptitude à l'éjection des suspensions thermofusibles chargées en poudre céramique¹⁰. En effet, les valeurs du tableau 6 montrent un rapport Re/\sqrt{We} compris entre 1 et 10. B. Derby a réussi à éjecter¹²⁻¹⁰, dans les conditions standard de la machine, c'est-à-dire sans surpression et sans modification de la tension appliquée au composant piézoélectrique, des suspensions chargées à 20 vol.% et à 30 vol.% et de la cire pure dont les rapports Re/\sqrt{We} sont respectivement de 5,57, de 2,74 et de 9,68. Or, plus la suspension est chargée, plus l'éjection pose de difficultés. Ce qui tend à montrer que ce rapport doit être idéalement situé dans le haut de la plage (i.e. entre 5 et 10) pour la machine MM6pro dans les conditions standard.

Dans l'étude des suspensions thermofusibles de poudre de PMN-PT, les mesures de viscosité ont été menées jusqu'à une contrainte de 100 Pa. Aussi, le rapport Re/\sqrt{We} sera calculé, selon une démarche analogue à celle de B. Derby, à partir des valeurs de viscosité mesurées sous une contrainte de 100 Pa. En outre, nous ne prendrons pas la valeur de la tension de surface de la cire pure pour le mélange d'auxiliaires organiques comme B. Derby car elle semble inadaptée mais la valeur de la tension de surface de la phase organique totale obtenue au paragraphe 5.1.2. . En effet, les mesures de tensions de surface effectuées sur la phase organique présentent des écarts, par rapport à la cire pure, pouvant atteindre 22% suivant les formulations (tableau 5-2).

Les résultats présentés dans le tableau 5-7 donnent les caractéristiques du fluide mesurées à 120°C (tension superficielle, viscosité à 100 Pa) et les paramètres calculés à partir des modèles présentés au paragraphe 5.1.2.1. Notons que l'angle de mouillage apparaissant dans le calcul de l'étalement à travers les équations IX et XI est considéré comme nul. Cette estimation est justifiée par le fait que le contact a lieu entre une goutte et un support de même nature, ce qui entraîne une mouillabilité parfaite du support. Par ailleurs, l'angle de contact n'a que peu d'influence sur l'étalement puisqu'une variation de 0 à 90° ne fait varier l'étalement calculé que de 1%. Les formulations des suspensions 1 à 10 sont celles du tableau 5-2.

	σ mJ/m ²	η ⁽¹⁾ mPa.s	ρ kg/m ³	Re	We	Re/ \sqrt{We} ⁽²⁾	ξ_{\max} ⁽³⁾	ξ ⁽⁴⁾	K_0 ⁽⁵⁾
Cire support	29.5	9	820	10,93	10,01	3,46	1,35		5,8
Cire construction	38.6	15	1150	9,20	10,73	2,81	1,27		5,7
1	32.9	36	4155	13,85	45,47	2,05	1,08	1,1	13,0
2	32.4	32	4155	15,58	46,17	2,29	1,12	1,1	13,5
3	33.2	32	4155	15,58	45,05	2,32	1,12	1,1	13,3
4	31.3	40	4155	12,47	47,79	1,80	1,05	1,0	13,0
5	32.7	39	4155	12,78	45,74	1,89	1,06	1,1	12,8
6	32.9	34	4155	14,66	45,47	2,17	1,10	1,1	13,2
7	32.8	37	4155	13,48	45,60	2,00	1,08	1,1	12,9
8	32.5	29	4155	17,19	46,02	2,53	1,14	1,1	13,8
9	34.3	30	4155	16,62	43,61	2,52	1,14	1,1	13,3
10	35.4	27	4155	18,47	42,25	2,84	1,17	1,2	13,5

tableau 5-7. Résultats de l'influence de la composition du mélange d'auxiliaires organiques de suspensions à 45 vol.% de PMN-PT sur les paramètres de qualité sous faible niveau de sollicitation. Avec $T = 120^\circ\text{C}$, $r = 40 \mu\text{m}$ et $v = 3 \text{ m/s}$. (1) viscosité apparente mesurée à 100 Pa (rhéomètre Paar-Physica plan-plan). (2) paramètre d'éjection calculé d'après l'équation IV. (3) étalement maximal en l'absence de solidification calculé d'après l'équation IX. (4) étalement avec solidification calculé d'après l'équation XI. (5) facteur d'éclaboussure calculé d'après l'équation XII.

La première constatation est que la formulation de la suspension a une influence modérée sur les paramètres d'impression. Ceci était prévisible compte tenu de la faible variation des paramètres σ , η et ρ entrant dans le rapport Re/\sqrt{We} . Les suspensions thermofusibles chargées à 45 vol.% de poudre de PMN-PT ont, pour certaines (échantillons 8, 9 et 10), des rapports Re/\sqrt{We} proches de la valeur de la suspension chargée à 30 vol.% en alumine de B. Derby, à savoir 2,74 et du même ordre de grandeur que celui de la cire standard de construction. Par exemple, la formulation n°10 possède un rapport Re/\sqrt{We} de 2,84 qui, comparé aux 2,81 du rapport Re/\sqrt{We} de la cire de construction, laisse présager une aptitude similaire à être éjectée. On peut donc penser que ces suspensions pourront être éjectées sans modification de l'appareillage de prototypage rapide. On note toutefois une variation de 37% de ce rapport en fonction de la formulation entre les échantillons n°4 (1,80) et n°10 (2,84). La différence de formulation entre ces deux

extrêmes provient essentiellement de la concentration en stearylamine. Celle-ci, en forte teneur dans la formulation n°10, induit une baisse significative de la viscosité tout en maintenant une tension de surface conséquente.

L'approche adoptée par B. Derby impose une mise en garde. En effet, il est légitime de se demander si l'on peut assimiler la viscosité sous une contrainte de 100 Pa à la viscosité réelle lors de l'éjection soit sous fort niveau de sollicitation compte tenu du comportement rhéofluidifiant des suspensions chargées en poudre céramique. Aussi, avons-nous cherché dans une deuxième approche à estimer les paramètres Re , We et Re/\sqrt{We} sous fort niveau de sollicitation.

5.1.2.2.1.2 Estimation des paramètres d'éjection et d'étalement sous fort niveau de sollicitation.

Il est possible d'extrapoler les viscosités des suspensions pour des contraintes similaires à celles appliquées par l'actionneur piezoélectrique au niveau de la buse d'éjection, à partir des modélisations effectuées dans le paragraphe 4.4. Une telle extrapolation pour un niveau de contrainte à l'éjection estimé à 6.10^5 Pa (cf. § 3.2.), conduit à des valeurs de viscosité inférieures à la viscosité des mélanges organiques non chargés. Aussi, il sera pris, pour l'ensemble de nos formulations, la valeur de la viscosité à 80 Pa des mélanges organiques non chargés, à savoir 3,5 mPa.s et pour les suspensions de B. Derby, la valeur de la viscosité à 80 s^{-1} de la cire pure, à savoir 2,9 mPa.s. Les résultats présentés dans le tableau 5-8 donnent les caractéristiques du fluide mesurées à 120°C en tenant compte de ces remarques. L'angle de contact liquide/solide est toujours considéré comme nul.

	σ mJ/m ²	η ⁽¹⁾ mPa.s	ρ kg/m ³	Re	We	Re/ \sqrt{We} ⁽²⁾	ξ_{\max} ⁽³⁾	ξ ⁽⁴⁾	K_0 ⁽⁵⁾
Cire support	29,5	9	820	10,93	10,01	3,46	1,35		5,8
Cire construction	38,6	15	1150	9,20	10,73	2,81	1,27		5,7
1	32,9	3,5	4155	142	45,5	21,1	1,94	1,9	23,3
2	32,4	3,5	4155	142	46,1	21,0	1,94	1,9	23,5
3	33,2	3,5	4155	142	45,0	21,2	1,94	1,9	23,2
4	31,3	3,5	4155	142	47,7	20,6	1,93	1,9	23,9
5	32,7	3,5	4155	142	45,7	21,1	1,94	1,9	23,4
6	32,9	3,5	4155	142	45,4	21,1	1,94	1,9	23,3
7	32,8	3,5	4155	142	45,7	21,1	1,94	1,9	23,4
8	32,5	3,5	4155	142	46,0	21,0	1,94	1,9	23,4
9	34,3	3,5	4155	142	43,6	21,6	1,95	1,9	22,8
10	35,4	3,5	4155	142	42,2	21,9	1,96	1,9	22,4
Derby 20%	25,0	2,9	1500	62	21,6	13,4	1,75	1,7	13,1
Derby 30%	25,0	2,9	1800	74	25,9	14,6	1,78	1,7	15,0
Derby 40%	25,0	2,9	2100	87	30,2	15,8	1,80	1,7	16,8

tableau 5-8. Résultats de l'influence de la composition du mélange d'auxiliaires organiques sur les paramètres de qualité sous fort niveau de sollicitation. Avec $T = 120^\circ\text{C}$, $r = 40 \mu\text{m}$ et $v = 3 \text{ m/s}$. (1) viscosité dynamique évaluée à 6.10^5 Pa (contrainte à l'éjection). (2) paramètre d'éjection calculé d'après l'équation IV. (3) étalement maximal en l'absence de solidification calculé d'après l'équation IX. (4) étalement avec solidification calculé d'après l'équation XI. (5) facteur d'éclaboussure calculé d'après l'équation XII.

La première constatation est que le rapport Re/\sqrt{We} est multiplié par un facteur de l'ordre de 10. Cependant, la formulation de la suspension voit son influence sur les paramètres d'impression encore amoindrie. Ceci était prévisible compte tenu d'une part des hypothèses faites sur la viscosité et d'autre part sur la faible variation de la tension de surface.

Le rapport Re/\sqrt{We} des cires chargées est beaucoup plus élevé que celui des cires commerciales. Ce qui se traduit, en théorie, par l'éjection d'une longue colonne de fluide qui donne naissance à de nombreuses gouttes satellites sous l'effet de la tension de surface. L'étalement maximal est supérieur à celui des cires commerciales d'environ 50% (54% pour

la cire de construction, 45% pour la cire support). Le modèle d'étalement qui prend en compte la solidification n'apporte pas de correction significative. Mais rappelons que la hausse de la viscosité ainsi que celle de la tension de surface au refroidissement, qui ne sont pas prises en compte par ce modèle, laisse présager que les étalements réels sont inférieurs à ces valeurs. Enfin, le facteur d'éclaboussure à l'impact est estimé à 23. Si on le compare à la valeur critique pour la cire de paraffine seule (102), il semble que la goutte reste cohérente à l'impact.

L'utilisation de la viscosité extrapolée aboutit à des rapports Re/\sqrt{We} qui n'ont plus de différences significatives, ce qui ne permet plus de distinguer les différentes formulations entre-elles. C'est pourquoi, par la suite, nous utiliserons les valeurs du rapport Re/\sqrt{We} issues des valeurs de viscosité à 100 Pa, qui mettent clairement en évidence les différences comportementales. Il semble légitime de penser que ces différences se conservent aux fortes contraintes. C'est pourquoi cette approche reste un moyen aisé de classer les suspensions entre elles et sera utilisée par la suite pour caractériser les effets de divers paramètres sur l'aptitude à l'éjection de suspensions thermofusibles chargées en poudre de PMN-PT.

5.1.2.2.2 Effet du taux de charge

Outre la composition du mélange d'auxiliaires organiques, d'autres paramètres propres à la suspension peuvent modifier les nombres de Reynolds et Weber et par conséquent le comportement à l'éjection via le rapport Re/\sqrt{We} . Nous avons tout d'abord cherché à quantifier l'effet du taux de charge. Cette étude a été menée dans le cas d'une suspension réalisée avec une poudre attritée en continu (poudre C – chapitre 4. ; 3 populations à 100, 400 et 900 nm ; $S_{spé} = 6 \text{ m}^2/\text{g}$).

Le tableau 5-9 présente les paramètres d'éjection et d'étalement obtenus pour le mélange d'auxiliaires organiques non chargé (composition 8) et les 3 suspensions chargées respectivement à 30, 45 et 55 vol.% (cf. § 4.1.2.1.).

Taux de charge	0 vol.%	30 vol.%	45 vol.%	55 vol.%
σ (mJ/m ²)	32,5	32,5	32,5	32,5
η (mPa.s)	3,5	13,6	353,1	127300
ρ (kg/m ³)	950	3119	4155	4905
Re	30,81	27,52	1,41	0,00
We	10,52	34,55	46,02	54,33
Re/\sqrt{We}	9,50	4,68	0,21	0,00
ξ_{max}	1,72	1,43	0,89	0,15
ξ	1,68	1,39	0,88	0,15
K_0	7,64	14,47	10,71	2,03

tableau 5-9. Tableau récapitulatif de l'effet du taux de charge sur le rapport Re/\sqrt{We} d'une suspension thermofusible chargée en poudre de PMN-PT (poudre C). Le mélange d'auxiliaires organiques correspond à la composition 8. Valeurs obtenues pour une viscosité sous une contrainte de 100 Pa, une vitesse de goutte de 3 m/s, un rayon de buse de 40 μ m, une température de 120°C et un angle de contact nul.

On observe une nette décroissance du rapport d'éjection Re/\sqrt{We} lorsque le taux de charge augmente, résultant directement de l'augmentation correspondante de la viscosité. Parallèlement, le facteur d'étalement, ξ , diminue. Les faibles valeurs du rapport Re/\sqrt{We} (inférieur à 1) obtenues pour des taux de charges de 45 vol.% ou 55 vol.% montrent que les suspensions correspondantes ne sont pas éjectables. Seule la suspension thermofusible chargée à 30 vol.% a un rapport Re/\sqrt{We} compatible avec une bonne éjection. Il existe donc un domaine de taux de charge pour lequel le rapport Re/\sqrt{We} est compris entre 1 et 10. Ainsi, nous avons cherché à déterminer à partir de quel taux de charge, Φ , la suspension n'est plus éjectable, à savoir lorsque le rapport Re/\sqrt{We} devient inférieur à 1. Le rapport Re/\sqrt{We} a été exprimé en fonction de Φ à l'aide de la loi de Krieger-Dougherty donnant l'expression de la viscosité, sous une contrainte de 100 Pa, en fonction du taux de charge (équation XIX ; § 4.4.2.1.), et sachant que :

$$\text{équation XIII } \rho_{\text{suspension}} = \phi \cdot (\rho_{\text{poudre}} - \rho_{\text{organiques}}) + \rho_{\text{organiques}}$$

La loi reliant le rapport Re/\sqrt{We} aux taux de charge, Φ , est :

$$\text{équation XIV } \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot r}}{\eta} = \frac{\sqrt{\sigma \cdot r}}{\eta_0} \cdot \frac{\sqrt{\phi \cdot (\rho_{\text{poudre}} - \rho_{\text{organiques}}) + \rho_{\text{organiques}}}}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta] \cdot \phi_m}}$$

La figure 5-14 montre l'influence du taux de charge, Φ , sur le rapport Re/\sqrt{We} , et indique l'existence d'un domaine de taux de charge permettant l'obtention d'un rapport Re/\sqrt{We} compris entre 1 et 10. En dessous de 1, le terme visqueux est prépondérant et l'éjection n'est plus possible. Ces résultats laisseraient penser que l'éjection de suspension serait **possible jusqu'à un taux de charge de 41,3 vol.%**.

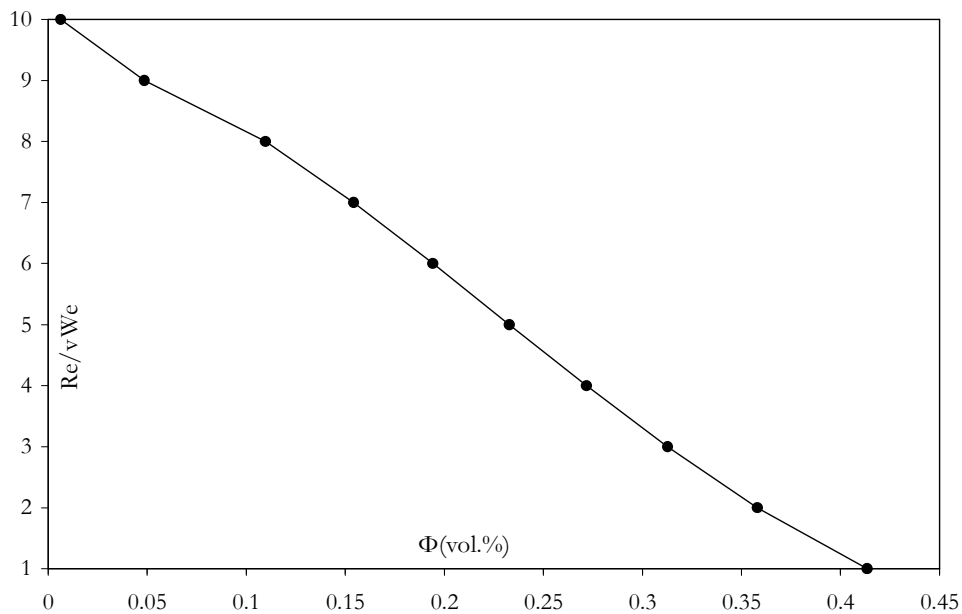


figure 5-14. Effet du taux de charge sur le rapport Re/\sqrt{We} à 120°C pour une suspension thermofusible chargée en poudre de PMN-PT (poudre C – approche monomodale). Le mélange d'auxiliaires organiques correspond à la composition 8.

5.1.2.2.3 Effet de la granulométrie

En prenant une démarche analogue au cas précédent, nous pouvons remplacer la viscosité dans le rapport Re/\sqrt{We} par son expression selon la définition multimodale de la formule de Krieger-Dougherty établie au chapitre 4. pour des poudres présentant des granulométries différentes (trois modes dans notre cas : équation XXVII ; § 4.4.2.3.). Ceci

nous permet de mettre en évidence l'effet de la granulométrie des poudres sur le rapport d'éjection. Nous obtenons la relation suivante :

$$\text{équation XV} \quad \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\sigma \cdot r}}{\eta_0} \cdot \frac{\sqrt{\phi \cdot (\rho_{\text{poudre}} - \rho_{\text{organiques}}) + \rho_{\text{organiques}}}}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_{m1}}\right)^{-[\eta_1] \cdot \phi_{m1}} \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{m2}}\right)^{-[\eta_2] \cdot \phi_{m2}} \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{m3}}\right)^{-[\eta_3] \cdot \phi_{m3}}}$$

La figure 5-15 présente les courbes reliant le rapport Re/\sqrt{We} et le taux de charge pour les poudres étudiées au paragraphe 4.4. .

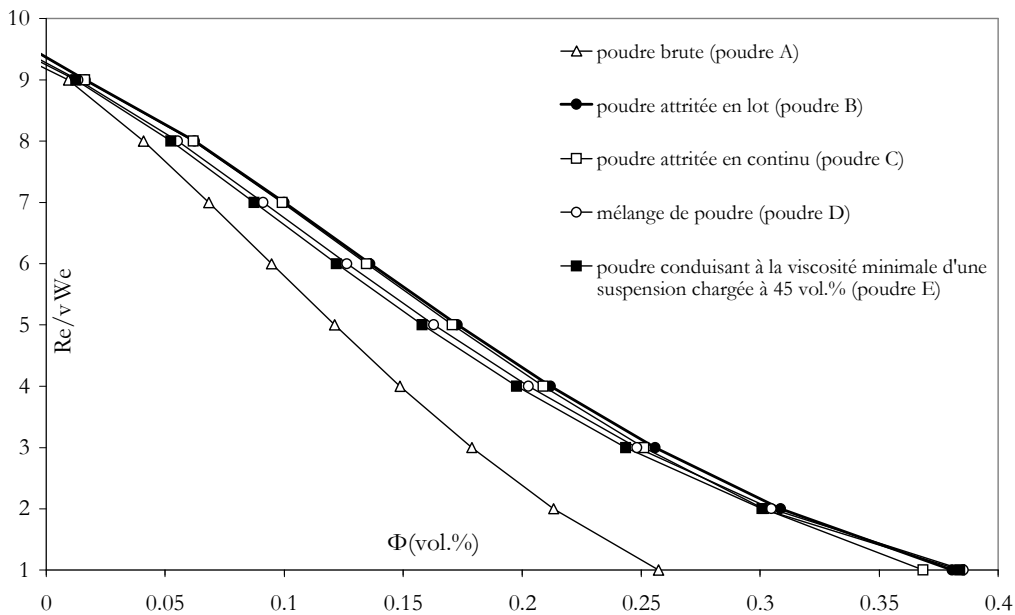


figure 5-15. Evolution du rapport Re/\sqrt{We} en fonction du taux de charge des suspensions élaborées à partir des poudres A, B, C, D et E définies au paragraphe 4.4. à 120°C (approche multimodale). Le mélange d'auxiliaires organiques correspond à la composition 8.

En considérant comme précédemment que pour un rapport Re/\sqrt{We} inférieur à 1, la suspension n'est plus éjectable, les valeurs maximales de taux de charges permettant l'éjection de la suspension vont de **25,7 vol.%** pour la poudre brute de calcination (poudre A) à **38,5 vol.%** pour le mélange de poudres (poudre D). Les poudres ayant subi un traitement modifiant leur granulométrie ont des rapports Re/\sqrt{We} équivalents, pour des taux de charges, Φ , inférieurs à 40 vol.%, du fait des valeurs voisines de leur viscosité dans ce domaine (figure 4-59 - § 4.4.2.3.). Seule la poudre brute de calcination, présentant une viscosité plus élevée, a un comportement différent.

5.1.2.3 EFFETS DES PARAMETRES MACHINES SUR L'EVOLUTION DU RAPPORT Re/\sqrt{We} : EFFET DE LA TEMPERATURE.

Le paragraphe 4.4.3., relatif à l'étude rhéologique des suspensions, ainsi que le paragraphe 5.1.3. ont montré que la température avait une influence sur la viscosité ainsi que sur la tension de surface. Or ces deux paramètres entrent dans l'expression des nombres de Reynolds, Re , et Weber, We , et donc dans le rapport d'éjection Re/\sqrt{We} . Aussi, nous nous sommes attachés à caractériser l'influence de la température d'éjection sur les paramètres d'éjection et d'étalement. Le tableau 10 présente les paramètres d'éjection et d'étalement obtenus pour les 4 températures étudiées au paragraphe 4.4. .

T(°C)	60°C	80°C	100°C	120°C
$\sigma(\text{mJ}/\text{m}^2)$	44,8	40,1	35,8	31,8
$\eta(\text{mPa.s})$	203,9	68,8	47,5	32,9
$\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$	4155	4155	4155	4155
Re	2,45	7,25	10,50	15,16
We	33,39	37,30	41,78	55,53
Re/\sqrt{We}	0,42	1,19	1,62	2,21
ξ_{max}	0,73	0,94	1,02	1,11
ξ	0,72	0,93	1,01	1,09
K_0	7,23	10,02	11,63	13,53

tableau 5-10. Effet de la température sur les nombres de Reynolds et Weber et sur le rapport Re/\sqrt{We} d'une suspension thermofusible à base de poudre attritée en lot (poudre B) à hauteur de 45 vol.%. Le mélange d'auxiliaires organiques correspond à la composition 8. Valeurs obtenues pour une viscosité sous une contrainte de 100 Pa issue de la loi de Herschel-Bulkley, une vitesse de goutte de 3 m/s, un rayon de buse de 40 μm et un angle de contact nul. La tension de surface est issue de la modélisation en fonction de la température (§ 5.1.3.).

Le rapport Re/\sqrt{We} augmente avec la température, alors que la tension de surface ainsi que la viscosité diminuent. Compte tenu de l'expression du rapport Re/\sqrt{We} en fonction de la tension de surface et de la viscosité (équation IV), ceci montre que la viscosité est le facteur déterminant.

De plus, nous avons cherché à connaître les conditions limites d'éjection en terme de température, c'est-à-dire les températures correspondant aux valeurs limites du rapport d'éjection, à savoir 1 et 10. Pour cela, nous avons exprimé le rapport Re/\sqrt{We} en fonction

de la température T . Ainsi, en utilisant la loi modélisant l'évolution de la viscosité en fonction de la température (équation XXX - § 4.4.3.) et la loi donnant l'évolution de la tension de surface en fonction de la température établie au paragraphe 5.1.3. (équation III), il est possible d'établir une relation entre le rapport Re/\sqrt{We} et la température, T , soit :

$$\text{équation XVI} \quad \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot r}}{\eta} = \frac{\sqrt{\sigma_0 \cdot \rho \cdot r}}{C} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{n}{2}} \cdot e^{-E_0/RT}$$

La figure 5-16 a été tracée à partir de l'équation XVI pour le mélange d'auxiliaires organiques non chargé (composition 8) et pour la suspension correspondante chargée à 45 vol.% de poudre de PMN-PT (poudre B).

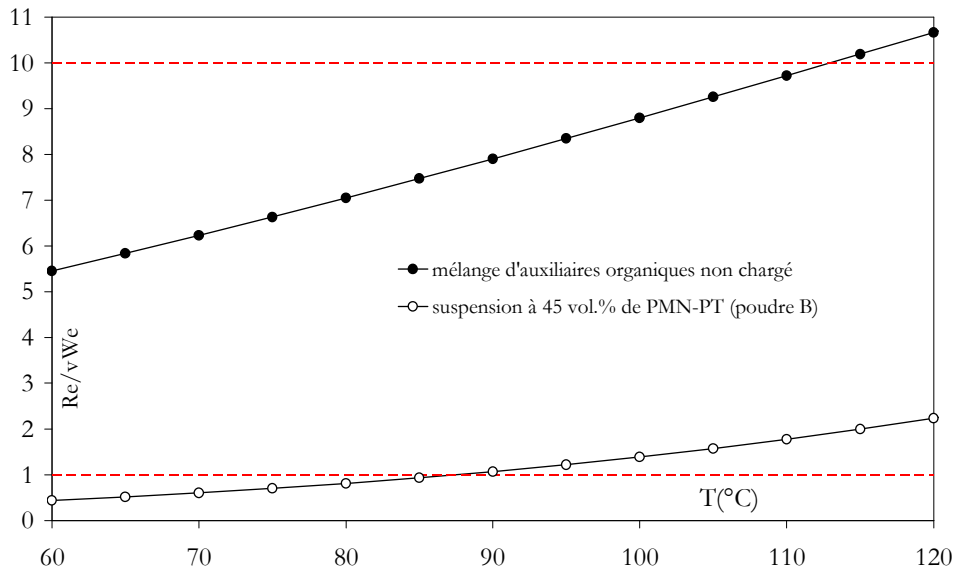


figure 5-16. Effet de la température sur le rapport Re/\sqrt{We} du mélange d'auxiliaires organiques non chargé (composition 8) et de la suspension correspondante chargée à 45 vol.% de poudre de PMN-PT (poudre B).

Ces courbes montrent que le mélange d'auxiliaires organiques non chargé a une bonne aptitude à être éjecté pour des températures inférieures à 114°C. Au-delà, il se forme une colonne continue de fluide incompatible avec une impression de qualité. Pour la suspension chargée à 45 vol.% de poudre de PMN-PT attritée en lot, l'éjection de goutte n'est possible qu'au-delà d'une température de 88°C. En deçà, la formation de gouttes est impossible.

5.2 ESSAIS D'IMPRESSION A PARTIR DE SUSPENSIONS.

5.2.1 ESSAIS PRELIMINAIRES AVEC DE LA CIRE PURE.

5.2.1.1 INFLUENCE DES PARAMETRES DE PILOTAGE DE LA MACHINE.

Plusieurs paramètres conditionnent directement l'impression réalisée par le biais de la machine de prototypage rapide de type « jet d'encre » MM6Pro (cf. paragraphe 3.1.). Trois de ces paramètres caractérisent le signal électrique imposé à l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection, à savoir l'amplitude et la fréquence du signal ainsi que la durée du pulse. (figure 5-17).

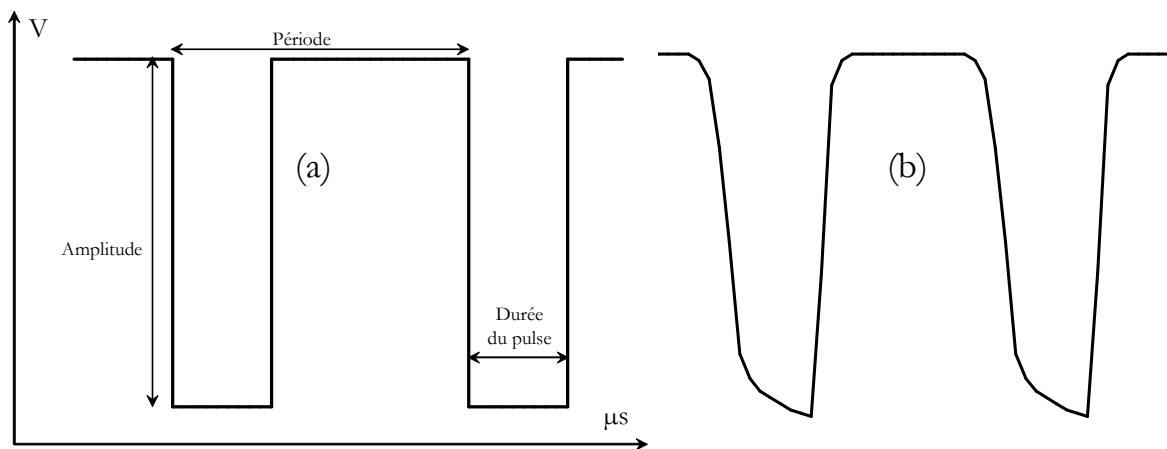


figure 5-17. Grandeurs caractéristiques du signal d'excitation de l'actionneur piézoélectrique. a – signal théorique, b – signal réel.

En effet, la déformation de l'actionneur piézoélectrique, directement proportionnelle au signal électrique qui lui est imposé, contrôle le volume de la goutte éjectée ainsi que sa vitesse. Le signal électrique est appliqué de façon radiale via deux électrodes l'une située sur la face interne et l'autre sur la face externe de l'actionneur piézoélectrique (figure 5-18).

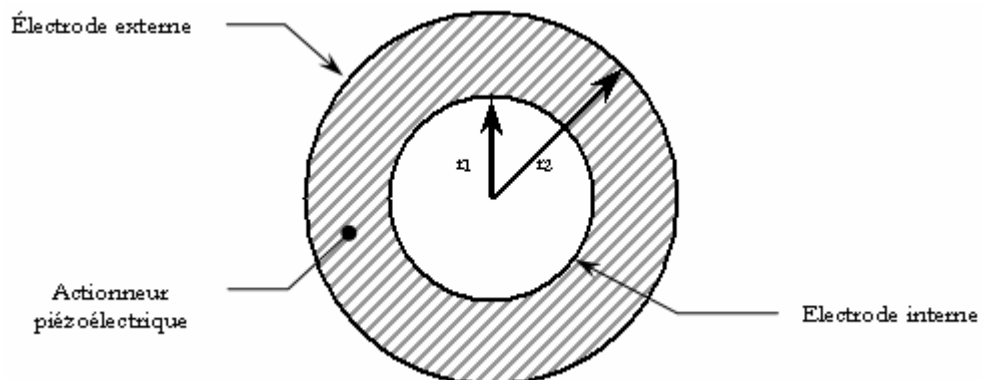


figure 5-18. Coupe de l'actionneur piézoélectrique.

Un quatrième paramètre est la température qui conditionne directement les caractéristiques du fluide à éjecter (viscosité et tension de surface).

Afin de caractériser l'effet de chacun de ces paramètres sur l'impression, une série d'essais a été réalisée avec la cire Lp13 non chargée en modifiant les paramètres l'un après l'autre. L'échantillon réalisé lors de ce test est un parallélogramme dont la base est un carré d'arête égale à 12,5 mm et constitué de quatre couches. Si l'on considère qu'une goutte est éjectée à chaque pulse, il est possible de remonter au volume moyen de goutte connaissant la masse de l'échantillon, la masse volumique de la cire et le temps global de dépôt. En considérant que la goutte est parfaitement sphérique, on en déduit le diamètre.

La figure 5-19 montre l'évolution du diamètre de goutte en fonction de l'amplitude du signal d'excitation de l'actionneur piézoélectrique.

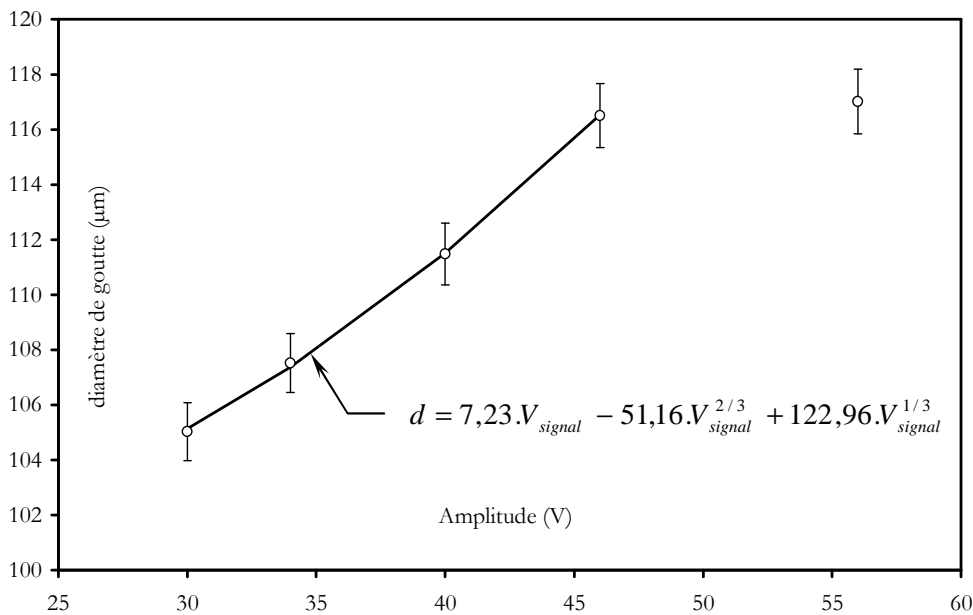


figure 5-19. Effet de l'amplitude du signal d'excitation sur le diamètre de la goutte éjectée pour de la cire Lp13. Période : 160 µs, durée du pulse : 60 µs, température : 120°C.

On observe que le diamètre de la goutte éjectée augmente avec l'amplitude du signal appliqué à l'élément piézoélectrique de la buse jusqu'à une tension de 45V. Plus l'amplitude est élevée, plus l'actionneur piézoélectrique se contracte et donc plus le volume éjecté est grand, d'où un diamètre de goutte croissant. En effet, le volume de la goutte étant

égal à la variation du volume de la chambre, on peut écrire, si d désigne le diamètre de la goutte :

$$\text{équation XVII} \quad \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 = (\Delta \text{Vol})_{\text{piézoélectrique}}$$

Or, par définition d'un volume cylindrique,

$$\text{équation XVIII} \quad (\text{Vol})_{\text{piézoélectrique}} = \pi \cdot r^2 \cdot L.$$

On obtient alors la variation du volume de la buse lors de sa contraction :

$$\text{équation XIX} \quad (\Delta \text{Vol})_{\text{piézoélectrique}} = \pi \cdot (r^2 \cdot \Delta L + 2rL \cdot \Delta r + 2 \cdot r \cdot \Delta r \cdot \Delta L + \Delta L \cdot (\Delta r)^2 + L(\Delta r)^2)$$

$$(\Delta \text{Vol})_{\text{piézoélectrique}} = \pi \cdot r^2 \cdot L \cdot \left(\frac{\Delta L}{L} + 2 \cdot \frac{\Delta r}{r} + 2 \cdot \frac{\Delta r}{r} \cdot \frac{\Delta L}{L} + \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 + \frac{\Delta L}{L} \cdot \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 \right)$$

$$\text{De plus,} \quad \begin{cases} \frac{dr}{r} = d_{31} \cdot V_{\text{signal}} \\ \frac{dL}{L} = d_{33} \cdot V_{\text{signal}} \end{cases},$$

avec d_{31} le coefficient piézoélectrique transverse et d_{33} le coefficient piézoélectrique longitudinal. Si l'on injecte ces expressions dans l'équation XIX, on obtient :

$$\text{équation XX} \quad \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \pi \cdot r^2 \cdot L \cdot \left((d_{33} + 2 \cdot d_{31}) \cdot V_{\text{signal}} + (2d_{31} \cdot d_{33} + d_{31}^2) \cdot V_{\text{signal}}^2 + d_{33} \cdot d_{31}^2 \cdot V_{\text{signal}}^3 \right)$$

soit :

$$\text{équation XXI} \quad d = A \cdot V_{\text{signal}} + B \cdot V_{\text{signal}}^{2/3} + C \cdot V_{\text{signal}}^{1/3}$$

Une modélisation des points de cette première zone (Amplitude < 45V) selon la loi définie par l'équation XXI donne des constantes égales à 7,23 pour A, -51,16 pour B et 122,96 pour C (figure 5-19). On remarque cependant un fléchissement marqué de la courbe lorsque l'amplitude dépasse 45 volts. Ceci est vraisemblablement lié à la forme du signal d'excitation. En effet, si celui-ci est théoriquement de type créneau, il a en fait la forme représentée sur la figure 5-17 – b. Le sommet du créneau n'est plus un plateau constant et donc la contraction efficace n'est plus réellement celle du maximum. Ce phénomène s'accroît au fur et à mesure que l'amplitude du signal augmente.

Le deuxième paramètre caractérisant le signal d'excitation de l'actionneur piézoélectrique est la période, directement liée à la fréquence. La figure 5-20 montre **l'influence de la fréquence du signal d'excitation de l'actionneur piézoélectrique sur le diamètre de la goutte de cire éjectée.**

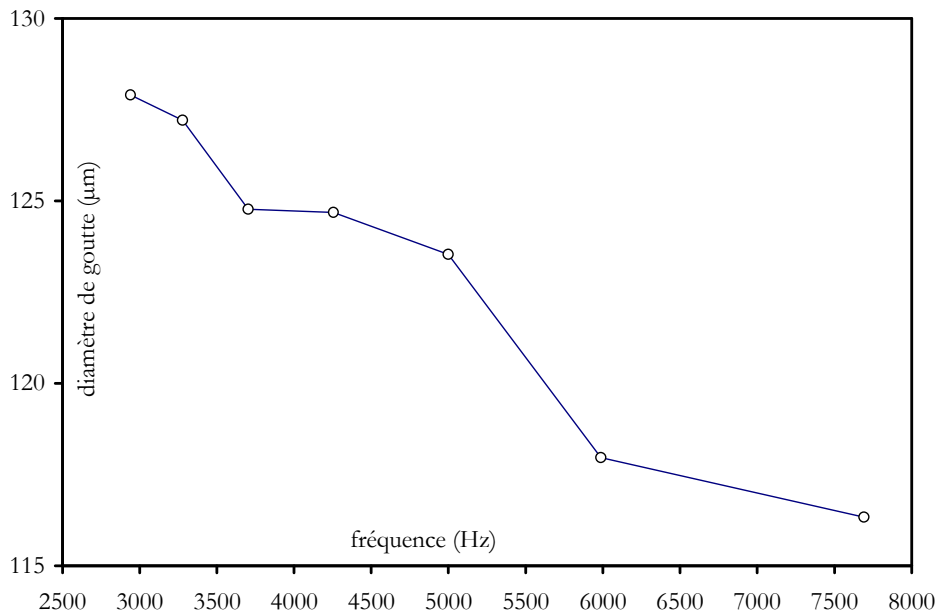


figure 5-20. Evolution du diamètre de la goutte éjectée en fonction de la fréquence d'excitation. Amplitude : 46 V, durée du pulse : 60 µs et température : 120°C.

Le diamètre de goutte diminue globalement de 9% lorsque la fréquence passe de 2941 Hz à 7692 Hz. Le phénomène d'éjection est engendré par la propagation d'une onde de pression générée par une variation rapide du volume de la buse due à la contraction de l'actionneur piézoélectrique (figure 5-17). Lorsque l'actionneur revient au repos après le dernier pulse, la chambre de la buse reprend son diamètre initial et génère un gradient de pression décroissant au travers de la buse. L'arrière de la chambre étant ouverte vers le réservoir d'alimentation en suspension, cela se traduit par une onde positive se propageant de l'arrière vers l'avant. Lorsque la tension est à nouveau appliquée aux bornes de l'actionneur piézoélectrique, la chambre se contracte et son volume diminue brusquement. Cela engendre un gradient de pression positif se propageant dans les deux sens. Quand l'onde de pression positive atteint l'orifice de la buse, elle déplace la colonne de fluide retenue jusqu'alors par les forces de tension superficielle. Si les deux ondes, celle réfléchiée à la surface du fluide et celle transmise, interfèrent de manière constructive, le volume de la

colonne de liquide éjectée augmente et par conséquent le diamètre de la goutte atteint un maximum. On a alors un phénomène de résonance qui est fonction des caractéristiques géométriques de la chambre et de la vitesse de propagation de l'onde acoustique au sein du fluide. La figure 5-21 montre **l'influence de la durée du pulse sur le diamètre de la goutte éjectée.**

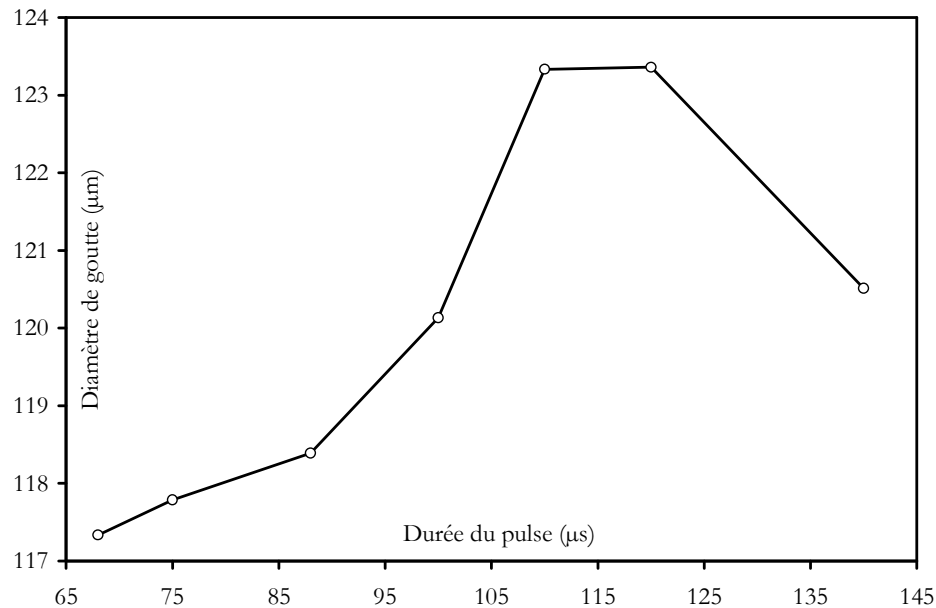


figure 5-21. Evolution du diamètre de goutte en fonction de la durée du pulse.
Amplitude : 46 V, période : 160 μs et température : 120°C.

Le diamètre de goutte augmente avec la durée du pulse pour des temps inférieurs à 100 μs . En effet, il est logique que le volume de cire éjecté augmente avec la durée pendant laquelle l'actionneur piézoélectrique se contracte. Cependant, au-delà de 110 μs , le diamètre de goutte stagne puis diminue pour un temps de pulse supérieur à 120 μs . L'origine de ce phénomène vient probablement du rapport entre la période et le temps de pulse ainsi que de la forme réelle du signal d'excitation. En effet, lorsque le rapport est supérieur à 1,5 (durée du pulse < 110 μs) l'actionneur piézoélectrique a le temps de retrouver sa forme initiale entre deux pulses, ce qui permet la réalimentation de la buse en cire (figure 5-17-b). Lorsque ce rapport est inférieur à 1,5, la déformation de l'actionneur piézoélectrique ne s'annule pas complètement (figure 5-22) et le volume de cire admis dans la buse entre chaque pulse est donc plus faible. L'augmentation du temps de pulse conduit alors à une diminution du volume de cire à éjecter, d'où la diminution du diamètre de goutte.

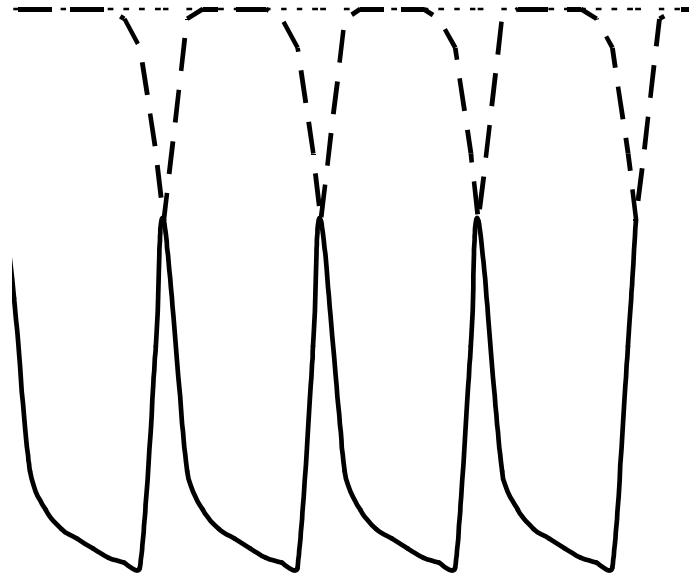


figure 5-22. Recouvrement des pulses pour des rapports période sur durée du pulse inférieurs à 1,5.

Le diamètre des gouttes éjectées dépend aussi de la température (figure 5-23). On observe une augmentation de l'ordre de 5% du diamètre de goutte entre 100°C et 120°C. Celle-ci peut être liée à l'évolution correspondante de la tension de surface. En effet, la tension de surface diminue sur l'intervalle de température 100 – 120°C (figure 5-8) or celle-ci est inversement proportionnelle au rayon de la goutte (équation XXII).

$$\text{équation XXII} \quad \gamma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot h}$$

où m est la masse de la goutte, r le rayon de la buse et h la fraction de la colonne qui se détache de la buse.

Par conséquent, il est logique que le diamètre de la goutte augmente corrélativement.

Par contre, la diminution du diamètre de goutte sur l'intervalle de température 80 – 100°C est difficilement interprétable. Elle peut éventuellement résulter d'une modification des performances de la tête d'éjection liée aux dilatations différentes des éléments la constituant.

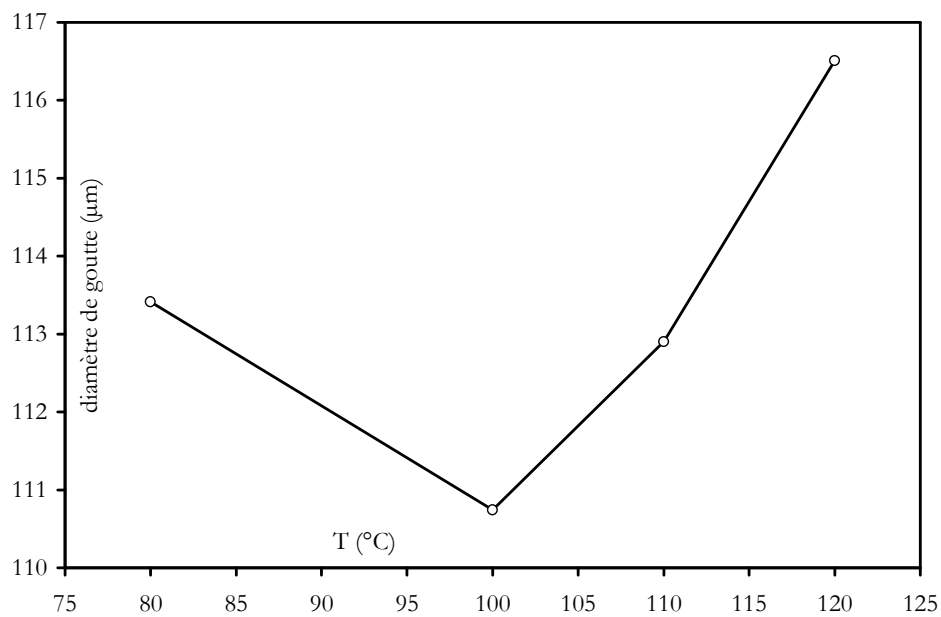


figure 5-23. Effet de la température d'éjection sur le diamètre de goutte de cire Lp13.
Amplitude : 46 V, période : 160µs, durée du pulse 60 µs.

5.2.1.2 CONCLUSION

Les paramètres de pilotage de l'équipement du prototypage rapide ont une influence non négligeable sur la génération de gouttes. En effet, l'augmentation de l'amplitude du signal imposé à l'actionneur piézoélectrique, par exemple, permet une variation de près de 10% du diamètre de la goutte émise. Ceci laisse envisager deux options :

- ❖ La première étant de se placer dans les conditions où l'on obtient un diamètre maximum de goutte éjectée afin d'être dans les meilleurs conditions d'éjection des suspensions thermofusibles chargées en poudre de PMN-PT.
- ❖ La deuxième étant de modifier ces conditions afin d'atteindre des degrés de précision optimale pour les pièces à réaliser.

5.2.2 ESSAIS D'EJECTION D'UNE SUSPENSION DE PMN-PT.

5.2.2.1 EFFETS DES PARAMETRES DE PILOTAGE DE LA MACHINE.

Afin de déterminer les conditions d'éjection de suspensions thermofusibles chargées en poudre de PMN-PT, des essais d'impression ont été réalisés à partir d'une suspension chargée à 45 vol.% en poudre de PMN-PT attritée en continu (poudre C). Il n'a pas été possible d'éjecter de goutte de cette suspension en faisant varier les paramètres de pilotage de la machine de prototypage rapide. Ceci confirme les tendances du début du chapitre 5. à savoir que, si l'éjection de gouttes n'est possible que pour un rapport Re/\sqrt{We} compris entre 1 et 10, l'éjection de suspensions thermofusibles chargées en poudre céramique de PMN-PT n'est possible que dans des conditions très particulières. Tout d'abord, un taux de charge inférieur à 38,5 vol.% est la condition sine qua non pour avoir éjection de gouttes (cf. § 5.1.2.2.3.). De plus, seul l'utilisation de poudres ayant subi un traitement visant à modifier la granulométrie permettrait, en théorie, l'éjection de gouttes au-delà d'une concentration de 25,7 vol.% (figure 5-15). Ceci est en accord avec les travaux de Seerden K.A.M.¹²⁻⁵ qui montrent que l'éjection de suspensions thermofusibles chargées en alumine à un taux supérieur à 20 vol.% nécessite des modifications du système d'éjection.

Ces modifications de la machine de prototypage rapide sont de deux ordres. Premièrement, une augmentation de l'amplitude du pulse du signal électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection est nécessaire avec l'augmentation de la concentration volumique de poudre céramique dans la suspension thermofusibile⁵. En effet, l'augmentation de la viscosité de la suspension avec le taux de charge nécessite d'accroître la déformation de l'actionneur piézoélectrique pour permettre l'éjection d'une colonne de fluide. Deuxièmement, l'ajout d'une surpression dans le réservoir de suspension pour permettre l'alimentation de la buse³⁻¹⁰. En effet, conformément aux résultats obtenus au chapitre 4 (figure 4-35), la contrainte seuil augmente sensiblement avec le taux de charge, ce qui nécessite l'application d'une surpression au-delà d'un certain taux pour permettre le remplissage de la chambre après chaque pulse.

L'influence de la l'ajout d'une surpression a été vérifiée par des essais d'impression à partir d'une suspension chargée à 30 vol.% de poudre C, en appliquant une légère surpression à l'aide d'une bouteille de gaz comprimé et d'un débitmètre. Le taux de

30 vol.% a été choisi afin de se placer dans les conditions définies dans le paragraphe 5.1.2.2., à savoir un rapport Re/\sqrt{We} compris entre 1 et 10.

Grâce à cette surpression, il a été possible d'éjecter des gouttes de suspension thermofusible chargée à 30 vol.% de poudre de PMN-PT dans les conditions suivantes:

- Température : 100 – 110°C,
- Amplitude du signal électrique : 55 – 56 volts,
- Durée du pulse : 86 – 177 μ s,
- Période du signal : 131 – 270 μ s soit une fréquence de 3,7 à 7,65 kHz.

Les échantillons tests retenus, de type parallélogramme, sont rarement réalisés en entier car l'éjection de gouttes subit des interruptions dont l'origine est peut être la mauvaise gestion de la surpression appliquée dans le réservoir de suspension. L'optimum se situe vers une **fréquence de 6,9 kHz** et une **durée de pulse de 110 μ s** pour une **température de 110°C**.

Ainsley C. a montré que l'un des paramètres clefs de l'impression de suspensions thermofusibles chargées en poudre céramique est la fréquence de réponse des suspensions²². En effet, les suspensions chargées ont **un comportement dynamique de résonance qui dicte la fréquence optimale du pulse électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique**. Ainsley C. note que la fréquence optimale ainsi que le diamètre de goutte correspondant diminuent avec l'augmentation du taux de charge de la suspension thermofusible. La variation de cette fréquence de résonance est imputée à la variation de la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans la suspension chargée en poudre céramique en fonction du taux de charge. Une expression de la vitesse de propagation de l'onde acoustique, a , est donnée par Wylie E.B. et Streeter V.L.²³ :

$$\text{équation XXIII} \quad a = \frac{c}{\sqrt{1 + C_1 \cdot \frac{E_{\text{fluide}} \cdot d}{E_{\text{capillaire}} \cdot h}}}$$

où d , h et $E_{\text{capillaire}}$ sont respectivement le diamètre, l'épaisseur et le module de Young du capillaire en Téflon, à savoir 700 μ m pour d et h , 0,5 GPa pour $E_{\text{capillaire}}$.

c la vitesse du son dans le fluide définie par :

$$\text{équation XXIV} \quad c^2 = \frac{E_{\text{fluide}}}{\rho},$$

avec ρ la densité du fluide, elle-même définie par :

$$\text{équation XXV} \quad \rho = \rho_{\text{PMN-PT}} + (1 - \phi) \cdot \rho_{\text{organique}},$$

où ϕ est le taux de charge du fluide,

E_{fluide} le module d'élasticité du fluide définie par :

$$\text{équation XXVI} \quad \frac{1}{E_{\text{fluide}}} = \frac{\phi}{E_{\text{PMN-PT}}} + \frac{1 - \phi}{E_{\text{organique}}}.$$

C_1 est une constante de correction estimée égale à 3^{24} .

La figure 5-24 met en évidence la dépendance de la vitesse de propagation de l'onde acoustique avec le taux de charge.

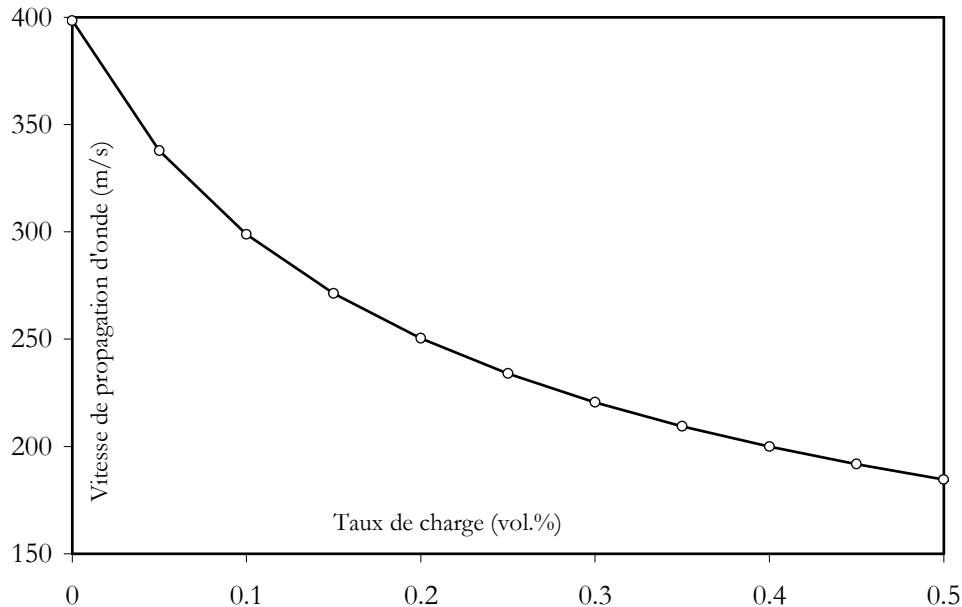


figure 5-24. Évolution de la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans le capillaire en Téflon de la buse d'éjection, avec le taux de charge d'une suspension chargée en poudre de PMN-PT.

Si l'on considère que le capillaire en Téflon est assimilable à un tube ouvert aux deux extrémités (cf. chapitre 3), il en résulte une variation de la fréquence de résonance (figure 5-25) d'après l'équation XXVII²⁵.

$$\text{équation XXVII} \quad F_r = \frac{a}{2 \cdot l},$$

où l est la longueur du capillaire en Téflon, à savoir 15,5 mm dans ce cas.

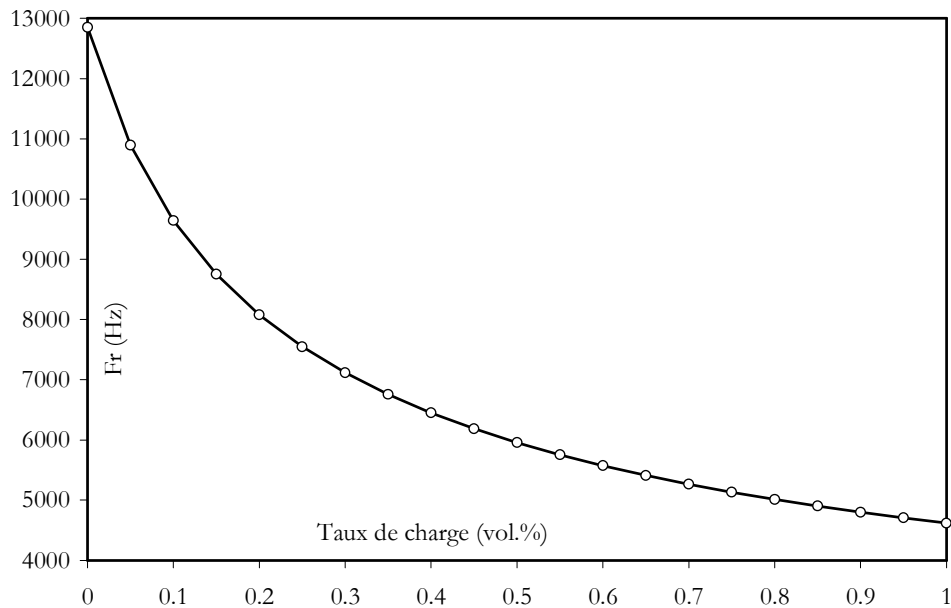


figure 5-25. Évolution de la fréquence de résonance en fonction du taux de charge de la suspension.

On note que les conditions optimales d'impression d'une suspension chargée à 30 vol.%, précédemment déterminées en terme de fréquence, à savoir 6,9 kHz, sont en accord avec la valeur calculée de la fréquence de résonance soit 7,1 kHz.

Aussi, des structures ont été réalisées à partir de suspensions chargées à 30 vol.% en utilisant un signal électrique dont les caractéristiques correspondent à l'optimum trouvé précédemment. Néanmoins, l'amplitude maximale du signal électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection restant insuffisante (à savoir 56 volts), il n'a pas été possible de réaliser une structure 1-3 mais une structure 2-2.

La figure 5-27 illustre le type de structures 2-2 obtenues lors des essais à partir du fichier CAO représenté sur la figure 5-26.

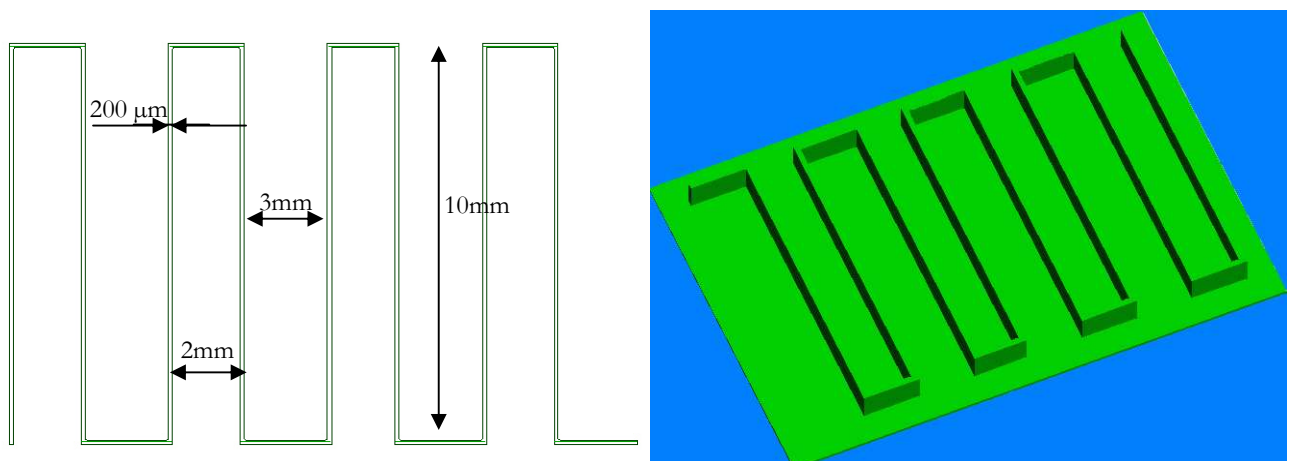


figure 5-26. Fichier CAO de la structure 2-2.

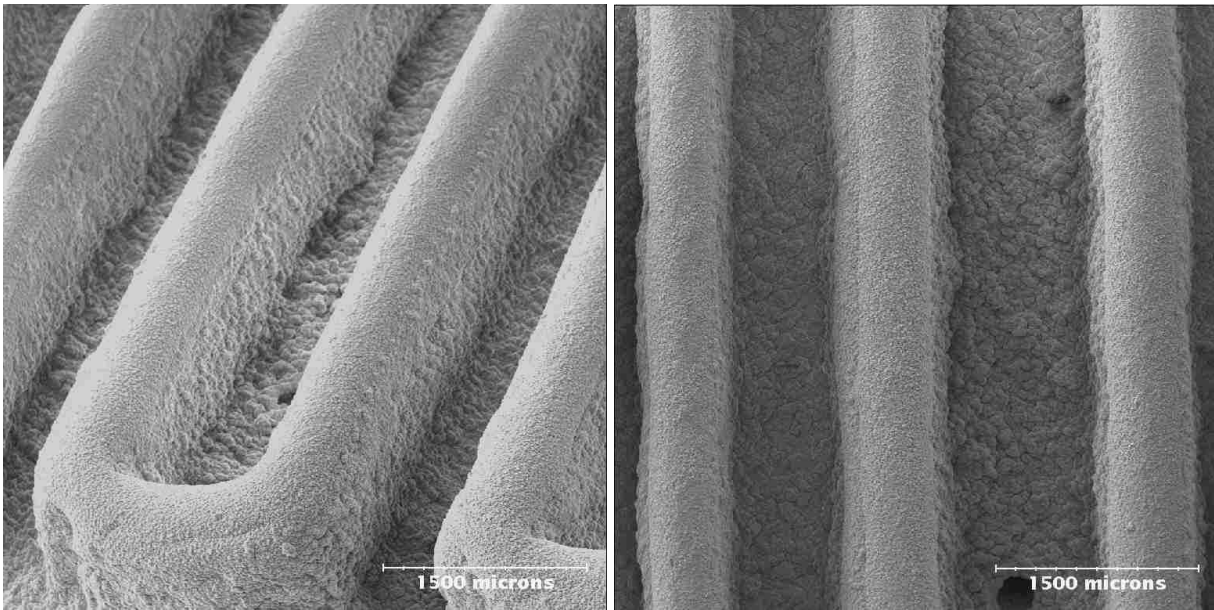


figure 5-27. Structure 2-2 crue chargée à 30 vol.% de poudre de PMN-PT obtenue avec une surpression. Période : 145 μ s, durée du pulse : 110 μ s, T : 110°C, amplitude : 55 volts.

Il s'agit d'une pièce composée de 12 couches. Les conditions d'éjection sont les suivantes :

- ❖ Température : 110°C,
- ❖ Amplitude : 55 Volts,
- ❖ Période : 145 μ s, soit une fréquence de 6,9 kHz,
- ❖ Durée du pulse : 110 μ s.

On note que les conditions d'éjection définies précédemment sont proches de celles retenues par B. Derby¹⁰ pour des suspensions d'alumine chargées à 30 vol.%. La principale différence réside dans l'amplitude du signal électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection. Elle est ici de 55 volts au lieu de 70 volts pour B. Derby. Ceci suggère que si la première difficulté est l'alimentation de la buse en suspension, la seconde est l'éjection de gouttes de suspension fortement chargée en poudre céramique. Le premier problème est résolu par l'ajout d'une surpression permettant d'appliquer une contrainte suffisamment forte pour avoir écoulement de la suspension dans la ligne d'alimentation, malgré la forte viscosité engendrée par le taux de charge élevé. Par ailleurs, l'application d'un signal électrique de plus grande amplitude sur l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection permet d'éjecter des suspensions fortement chargées.

Cette plus grande amplitude induit une plus grande déformation de l'actionneur piézoélectrique de la buse et donc la transmission d'une plus grande quantité de mouvement au fluide contenu dans la buse.

La pièce de structure 2-2 réalisée par prototypage rapide de type impression a été, malgré son faible taux de charge (30 vol.%), déliantée puis frittée. La forte teneur en auxiliaires organiques a imposé un déliantage très lent, le processus dure près de 3,5 jours. Les conditions de déliantage et de frittage adoptées sont les suivantes :

1. Rampe : $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 40°C ,
2. Rampe : $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 500°C ,
3. Palier : 500°C pendant 3h,
4. Rampe : $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1200°C ,
5. Palier : 1200°C pendant 1h,
6. Rampe : $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température ambiante.

La figure 5-28 montre la pièce obtenue après déliantage et frittage réalisé dans un lit d'alumine.

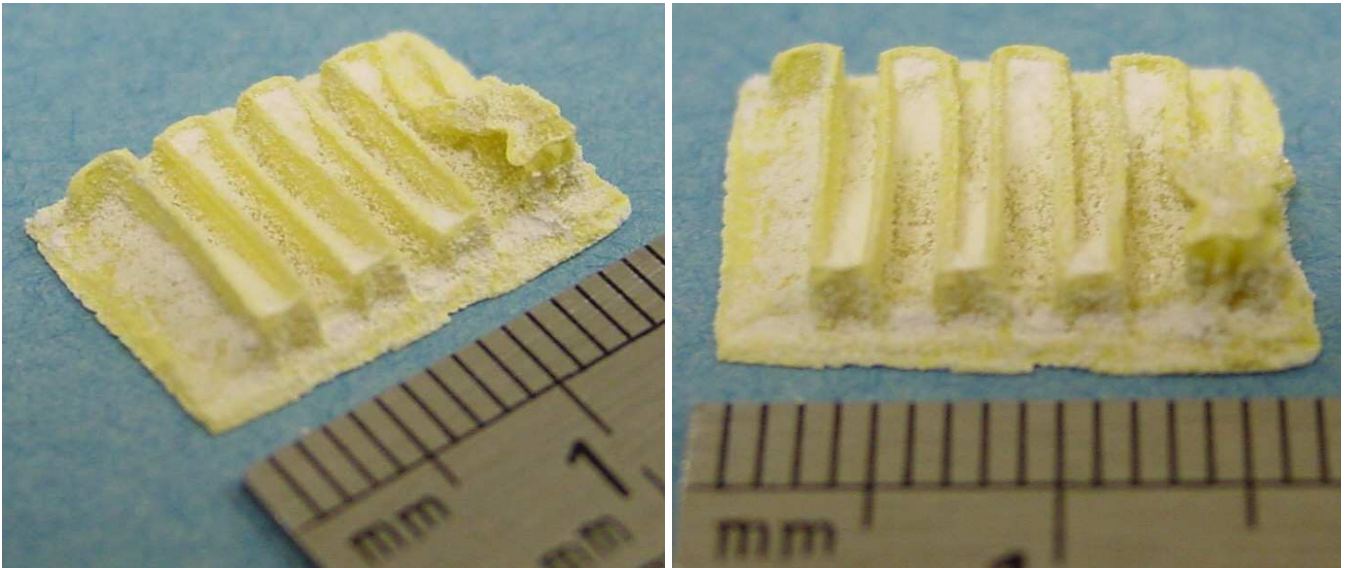


figure 5-28. Structure 2-2 après déliantage et frittage, réalisée à partir d'une suspension chargée à 30 vol.% de poudre de PMN-PT.

L'utilisation d'un lit de poudre d'alumine permet de minimiser les déformations lors du traitement thermique, engendrées par la faible concentration volumique de poudre céramique dans la pièce. La figure 5-29 montre une fracture de la pièce déliantée et frittée.

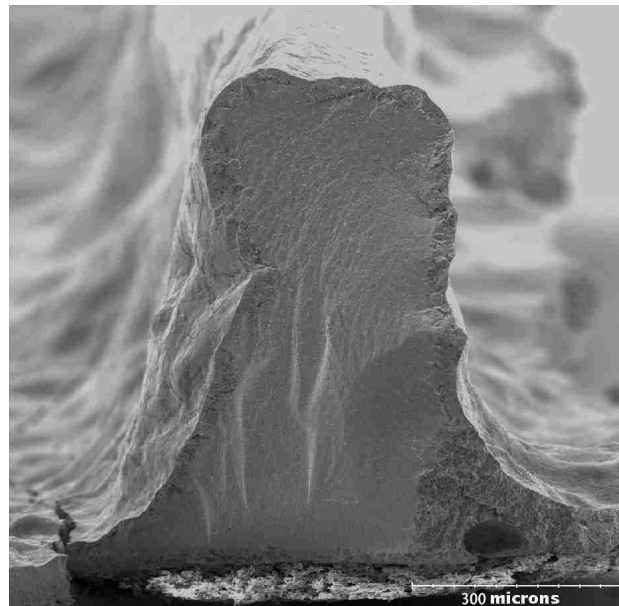


figure 5-29. Fracture de la structure 2-2 après déliantage et frittage, réalisée à partir d'une suspension chargée à 30 vol.% de poudre de PMN-PT.

Celle-ci révèle une bonne densification du cœur de la pièce et une zone superficielle poreuse, résultant de la volatilisation de l'oxyde de plomb en surface. La figure 5-30, illustre la microstructure du matériau fritté au cœur de l'échantillon.

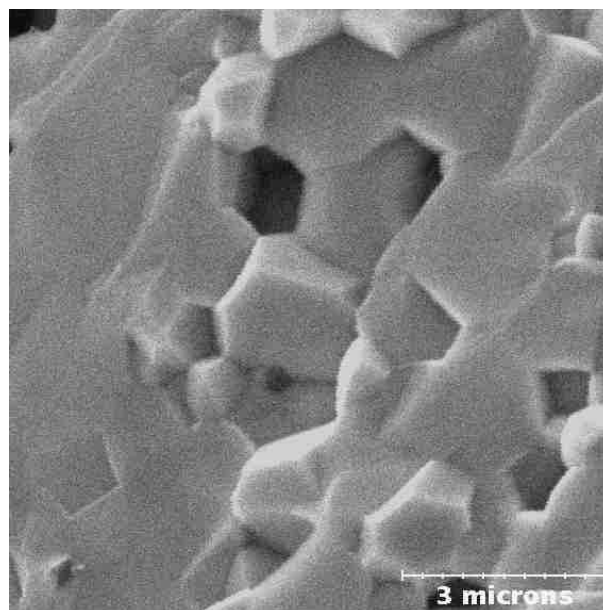


figure 5-30. Détail du cœur de la structure 2-2 après déliantage et frittage, réalisée à partir d'une suspension chargée à 30 vol.% de poudre de PMN-PT.

5.2.2.2 CONCLUSION.

Il a été démontré qu'il est possible d'éjecter des suspensions thermofusibles chargées en poudre de PMN-PT à hauteur de 30 vol.% sous certaines conditions de pilotage machine et, moyennant l'utilisation d'une légère surpression. Les pièces crues ont pu être déliantées puis frittées. Les pièces frittées obtenues présentent une déformation engendrée par la teneur encore faible en particules céramiques. Le système de surpression dans le réservoir d'alimentation de la buse d'éjection utilisé pour ces essais ne permet pas un réglage fin de la surpression. En effet, il fut très délicat de se placer entre une surpression insuffisante, ne conduisant pas à l'éjection de gouttes de suspensions chargées et une trop forte surpression conduisant à un écoulement continu de la suspension chargée. C'est pourquoi, afin de pouvoir éjecter des gouttes de suspensions thermofusibles chargées en poudre de PMN-PT de façon reproductible, il est nécessaire d'effectuer d'autres modifications sur la machine standard de prototypage rapide MM6Pro.

5.2.3 MODIFICATIONS APPORTEES A LA MACHINE DE PROTOTYPAGE RAPIDE.

5.2.3.1 NATURE ET EFFETS DES MODIFICATIONS EFFECTUEES SUR LA MACHINE.

Plusieurs modifications ont été réalisées sur l'équipement de prototypage rapide de type « jet d'encre ».

Tout d'abord, le réservoir d'origine, de forme parallélépipédique, a été remplacé par un réservoir de géométrie cylindrique (figure 5-31) ayant comme caractéristiques :

- ❖ Un volume utile de 100 ml,
- ❖ Une étanchéité permettant la mise sous pression,
- ❖ Une agitation uniforme de la suspension pendant le stockage,
- ❖ Le maintien à la température de consigne,
- ❖ Une grille de filtration avant l'entrée dans la ligne d'alimentation.

Afin de garantir une parfaite étanchéité, la transmission entre le moteur et la pale est de type magnétique. Deux aimants de part et d'autre du couvercle du réservoir

transmettent le couple moteur à l'arbre d'agitation. La géométrie de la cuve ainsi que la géométrie de la pâle ont été étudiées afin de générer des courants de convection permettant de s'affranchir du phénomène de sédimentation. Ces courants sont de deux types :

- ❖ Axiaux : un déplacement de bas en haut permet la mise en suspension des particules de poudres,
- ❖ Radiaux : un déplacement perpendiculaire à l'axe d'agitation permet un cisaillement de la suspension luttant contre la réagglomération des particules de poudres.

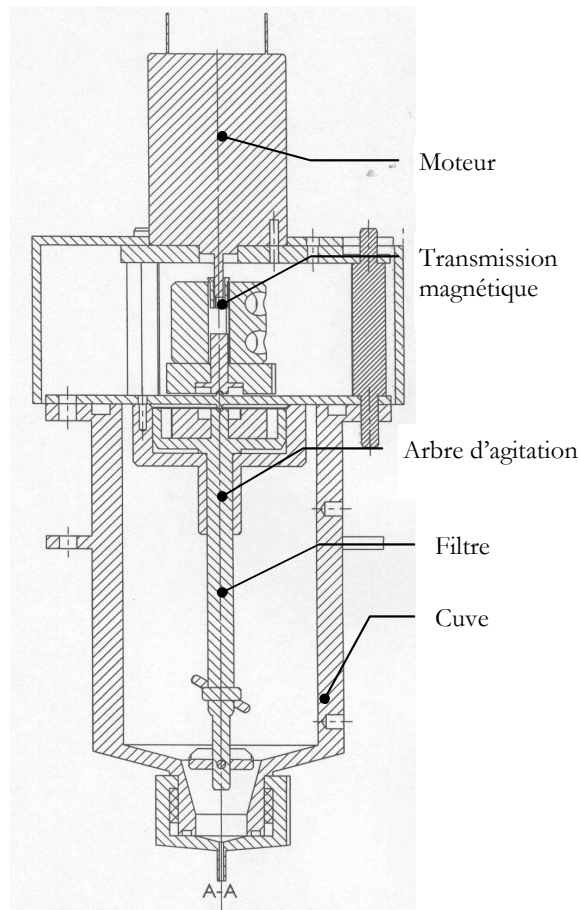


figure 5-31. Réservoir d'alimentation de la buse d'éjection.

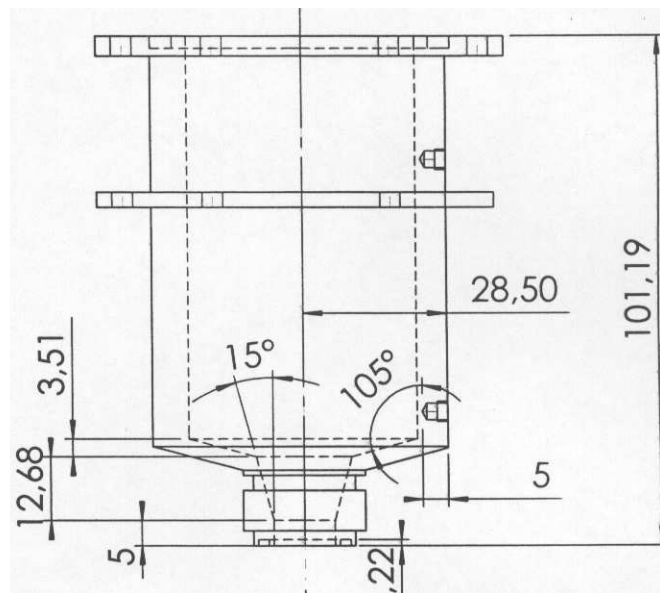


figure 5-32. Détails de la cuve du réservoir.

La sédimentation est due à la grande différence entre la densité de la poudre céramique et la densité du mélange d'auxiliaires organiques. Cette sédimentation avait pour effet d'augmenter la concentration volumique en poudre dans le bas du réservoir et donc d'augmenter la viscosité de la suspension. C'est pourquoi, à partir d'un certain taux, il n'y avait plus d'écoulement et donc plus d'alimentation de la buse d'éjection en suspension.

Ensuite, une alimentation électrique auxiliaire a été ajoutée permettant une augmentation de l'amplitude du pulse du signal électrique d'excitation de l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection. Grâce à cette modification, il devient possible de passer de 56 volts, valeur maximale de l'amplitude avec l'alimentation électrique standard, à 100 volts. L'augmentation de l'amplitude du pulse du signal électrique permet de fournir davantage d'énergie cinétique au volume de suspension contenue dans la buse afin que celui-ci se détache plus aisément. Cette modification s'avère indispensable lorsque la suspension thermofusible est fortement chargée en poudre céramique et donc plus visqueuse.

Enfin, un système de gestion de la pression interne du réservoir de stockage de la suspension a été rajouté permettant un réglage fin de la surpression appliquée dans le réservoir ainsi que le passage automatique de la pression de travail à la pression de purge (cf. chapitre 3.) (figure 5-33 – (a) et (b)).

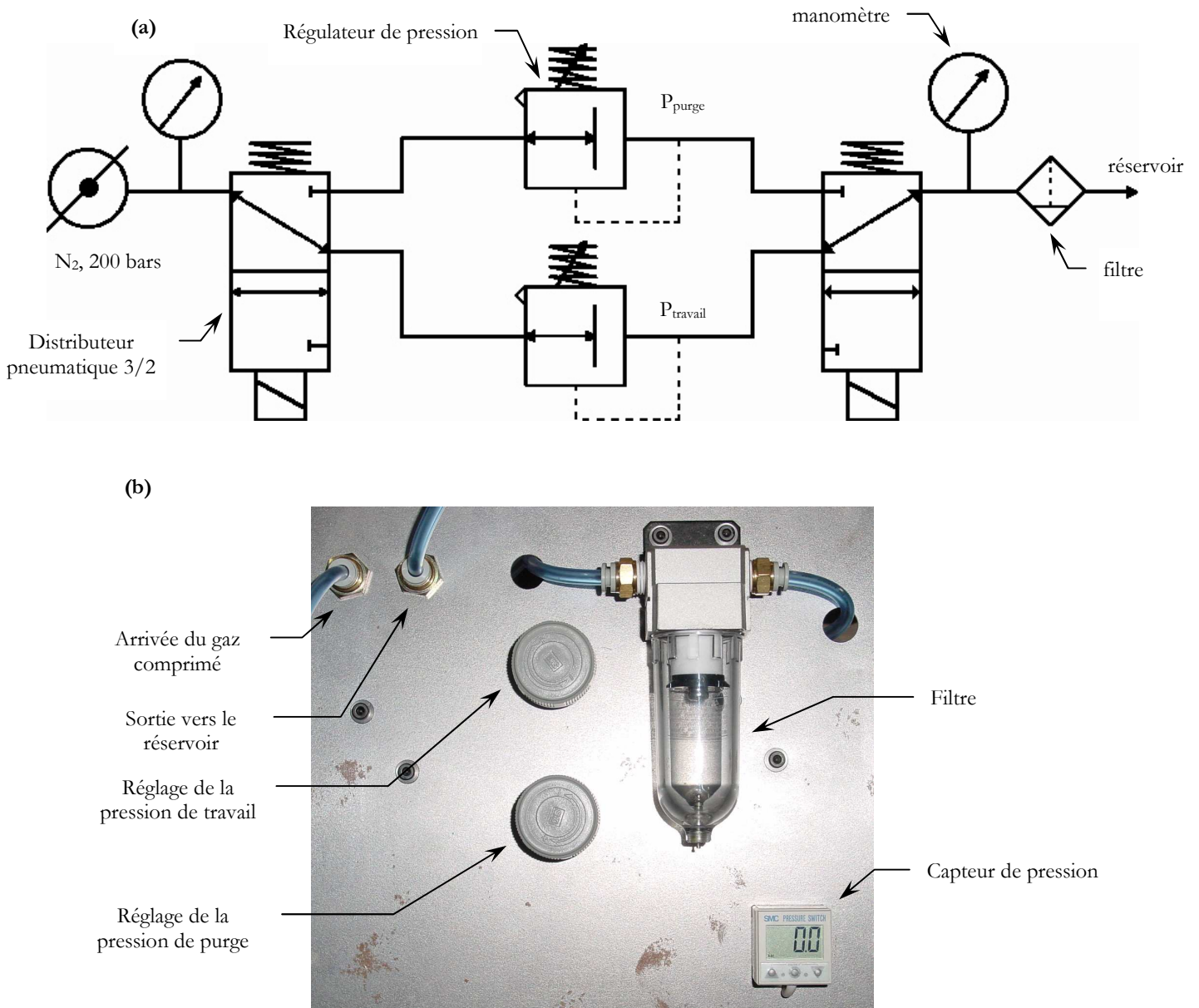


figure 5-33. (a) Schéma de principe du régulateur de pression du réservoir d'alimentation de la buse. (b) Système de gestion de la pression interne du nouveau réservoir d'alimentation de la buse d'éjection.

L'ajout d'un système de gestion de la pression interne du réservoir de stockage de la suspension permet d'appliquer une surpression pendant la phase de fabrication. Cette surpression, inexistante sur la machine standard, permet l'augmentation de la contrainte appliquée et donc le transfert d'une suspension fortement chargée en poudre céramique du réservoir jusqu'à la tête d'éjection à travers la ligne d'alimentation (figure 3-3 – chapitre 3). Selon l'équation VII du paragraphe 3.2.2, sachant que la contrainte seuil des suspensions

chargées à 45 vol.% est de l'ordre de 10 Pa, et considérant que la différence de hauteur entre le niveau supérieur de suspension dans le réservoir et l'orifice de la buse d'éjection est nulle, l'application d'une surpression dans le réservoir d'au moins 0,145 bars est nécessaire pour permettre l'écoulement.

5.2.3.2 CONCLUSION.

Les modifications effectuées sur la machine de prototypage rapide doivent permettre :

- a) d'appliquer la surpression nécessaire pour alimenter la buse d'éjection en suspension thermofusible chargée,
- b) d'imposer des amplitudes de pulse électrique jusqu'à 100 volts afin d'éjecter ces suspensions.

Ceci laisse envisager l'impression de suspensions thermofusibles chargées à hauteur d'au moins 40 vol.% de poudre de PMN-PT. Cependant, cela n'a pas pu être testé dans le cadre de la thèse.

1. ¹ Maze C. and Burnet G., "A non-linear regression method for calculating surface tension and contact angle from the shape of sessile drop," *Surface science* Vol. 13 (1969): pp 451 - 470.
2. ² *Handbook of chemistry and physics 66th Edition*, CRC Press Ed., (1985-1986)
3. ³ Le Neindre B., "Tensions superficielles et interfaciales," *Techniques de l'ingénieur - Constantes physico-chimiques*, K 475, pp 11.
4. ⁴ James M. Howe, *Interfaces in materials*, John Wiley and sons éd., (1997), pp 52.
5. ⁵ Seerden K.A.M. et al., "Ink-jet printing of wax-based alumina suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 84-11, (2001): pp. 2514 - 2520.
6. ⁶ Fromm J.E., "Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets," *IBM J. Res. Develop.* Vol. 28-3, (1984): pp. 322 - 333.
7. ⁷ Harlow F.H. and Welch J.E., "The MAC method : A computer technique for solving viscous, incompressible transient fluid flow problems involving free surfaces," *Phys. Fluids* Vol. 8 (1965): pp 2182.
8. ⁸ Comolet C., " Mécanique expérimentale des fluides tome II. dynamique des fluides réels, turbomachines.," 4ème éd., Masson, (1994) p 143.
9. ⁹ Weber C., *ZAMM* Vol. 11 (1931): pp. 136.
10. ¹⁰ B. Derby, "Rapid manufacture of ceramic parts by ink jet printing," *RCFAO-Rapid production*, Vol. 15, (2000): pp 211 - 218.
11. ¹¹ Windle J. and B. Derby, "Ink jet printing of PZT aqueous ceramic suspensions," *J. of Mat. Sci. Lett.* Vol. 18 (1999): pp 87 - 90.
12. ¹² Seerden K.A.M. and Reis N. and al., "Direct ink-jet deposition of ceramic green bodies I and II," *Mat. Res. Soc.Symp. Proc.* Vol. 542 (1999): pp 141 - 152.
13. ¹³ François M. and Shyy W., "Micro-scale drop dynamics for heat transfer enhancement," *Progress in Aerospace Sciences* (Article in press)
14. ¹⁴ Pasendideh-Fard M. et coll., "A three-dimensional model of droplet impact and solidification," *Int. J. of Heat and Mass Transf.* Vol. 45 (2002): pp 2229 - 2242.
15. ¹⁵ Zhang H. et coll., "Studies of splat morphology and rapid solidification during thermal spraying," *Int. J. of Heat and Mass Transf.* Vol. 44 (2001): pp 4579 - 4592.
16. ¹⁶ Healy W.M. et coll., "On the validity of the adiabatic spreading assumption in droplet impact cooling," *Int. J. of Heat and Mass Transf.* Vol. 44 (2001): pp 3869 - 3881.
17. ¹⁷ Pasendideh-Fard M. et coll., "Cooling effectiveness of a water drop impinging on a hot surface," *Inter. J. of Heat and Fluid Flow* Vol. 22 (2001): pp 201 - 210.
18. ¹⁸ Crooks R. et coll., "The role of dynamic surface tension and elasticity on the dynamics drop impact," *Chem. Eng. Sci.* Vol. 56 (2001): pp 5575 - 5592.
19. ¹⁹ Bholra R. et Chandra S., "Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface," *J. of Mat. Sci.* Vol. 34 (1999): pp 4883 - 4894.
20. ²⁰ Wang X.Y. et coll., "An integrated model for interaction between melt flow and non-equilibrium solidification in thermal spraying," *Int. J. of Heat and Mass Transf.* Vol. 45 (2002): pp 2289 - 2301.
21. ²¹ Stow C. et coll., "An experimental investigation of fluid flow resulting from the impact of a water drop with an unyielding dry surface," *Proc. R. Soc. Lond.* Vol. A373 (1981): pp 419 - 441.

22. ²² Ainsley C. et al., "Freeform fabrication by controlled droplet deposition of powder filled melt," *J. of Mat. Sci.* Vol. 37 (2002): pp. 3155 - 3161.
23. ²³ Wylie E.B. et Streeter V.L., *Fluid Transients*, Mc Graw-Hill éd., s.v. "Chap. one : Fluid transient flow concepts," p 6.
24. ²⁴ "Sanders Design International, Merrimack, NH, USA, private communication,"
25. ²⁵ Fleury P. et Mathieu J.P., "Chapitre 8 : Ondes élastiques dans un milieu limité," *Vibrations mécaniques acoustique*, Paris: Eyrolles, 1955), p 211.

6 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de la mise au point et du développement d'une nouvelle méthode de fabrication d'objets céramiques tridimensionnels par un procédé de prototypage rapide de type impression, et notamment de composites piézoélectriques polymère/céramique de connectivité 1-3, destinés à la réalisation de sondes échographiques à hautes performances pour imagerie médicale. Il s'agit d'une alternative prometteuse aux différentes méthodes utilisées actuellement pour la réalisation du squelette céramique des structures composites 1-3 employées pour la fabrication de sondes échographiques. Ce procédé offre, entre autres, une grande flexibilité permettant de générer des composants d'architecture complexe avec un haut degré de miniaturisation, de l'ordre de 100 μm , et intégrant, à terme, plusieurs matériaux. D'autre part, l'utilisation d'une poudre céramique de formulation $0,9\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_3-0,1\text{PbTiO}_3$ pour la réalisation de transducteurs est novatrice. En effet, en exploitant le caractère adaptatif de cette formulation dans la conception de sondes échographiques hautes performances, il devient possible de réaliser des composites 1-3 dont l'amplitude de l'écho est modulable suivant la tension de polarisation. Ceci permet de faire varier la profondeur de focalisation du faisceau ultrasonore, ou encore de simplifier considérablement la connectique. La forte permittivité diélectrique de cette formulation permet en outre la réduction des impédances électriques de la sonde et donc un gain en performances (augmentation de la largeur de la bande passante...).

Par conséquent, ces travaux visaient à réaliser une suspension thermofusible chargée en poudre de PMN-PT compatible avec les exigences de la machine de prototypage rapide de type impression et à identifier les paramètres clefs du procédé.

Les travaux menés dans le cadre de cette étude utilisent un équipement commercial, initialement conçu pour la réalisation de prototypes par éjection de cires thermofusibles. Aussi, dans un premier temps, l'étude de l'équipement de prototypage rapide révèle les points clefs du système. Tout d'abord, les caractéristiques du signal électrique imposé à

l'actionneur piézoélectrique, situé au niveau de la buse d'éjection, sont accessibles via des paramètres de pilotage de la machine (Refire Win ; Strobe Period ; Position du potentiomètre). La modulation de ces derniers permet un ajustement des caractéristiques du signal électrique (amplitude, période, durée du pulse) et donc des conditions d'éjection.

Cette étude met de plus en évidence deux types de contraintes subies par la suspension au cours de son utilisation :

- ❖ **Une contrainte modérée dans la ligne d'alimentation** reliant le réservoir de stockage à la buse d'éjection. Dans notre cas, il faut que la somme de la pression existante au sein du réservoir et de celle exercée par la colonne de suspension (compte tenu de la différence de hauteur entre la surface supérieure de la suspension dans le réservoir et l'orifice de la buse) exerce une contrainte supérieure à **80 Pa**, pour permettre l'alimentation de la buse en suspension.
- ❖ **Une contrainte extrêmement élevée au niveau du capillaire en téflon de la buse d'éjection.** Cette contrainte est estimée, via des études antérieures, à **5.10^5 Pa**.

Dans un deuxième temps, l'essentiel des investigations a porté sur la mise au point de systèmes poudres céramiques/organiques présentant un comportement rhéologique adapté à l'équipement en termes de viscosité et de tension de surface, en vue d'obtenir, après impression, un dépôt homogène avec la résolution désirée.

La première étape dans l'élaboration des suspensions correspond à la synthèse de la poudre céramique 0,9PMN-0,1PT par voie solide à partir de précurseurs industriels. A l'issue de cette étape, une phase pérovskite majoritaire (>90 vol.%) a été obtenue.

L'étude du comportement rhéologique des suspensions a été réalisée par fluage sous plusieurs contraintes, et les résultats obtenus ont été modélisés selon la loi de Herschell-Bulkley. Les facteurs influençant le comportement rhéologique des suspensions ont été étudiés en faisant appel à différents mélanges d'auxiliaires organiques et à trois types d'échantillons se différenciant par la granulométrie des poudres.

Tout d'abord, la composition du mélange d'auxiliaires organiques influence notablement le comportement rhéologique final des suspensions. L'étude de différents mélanges a mis en évidence les effets de chacun des auxiliaires organiques. Ainsi, l'effet fluidifiant du C213 est amplifié en présence de stearylamine. Un plan d'expérience a permis de définir une composition optimale en terme de viscosité pour une suspension chargée à 45 vol.% soit :

- ❖ Charge céramique : 45 vol.%,
- ❖ Beycostat C213 : 2,4 vol.%,
- ❖ Stearylamine : 19,2 vol.%,
- ❖ Cire Lp13 : 33,4 vol.%.

L'étude de l'influence du taux de dispersant C213 sur la viscosité des suspensions thermofusibles définit un taux optimal égal à 2,5 mg/m², celui-ci correspondant aussi à un optimum de viscosité dans l'éthanol. Ce taux optimal de C213 se situe entre 1,5 mg/m², soit le taux correspondant au maximum du signal ESA dans l'éthanol et 3,4 mg/m², obtenu par ICP correspondant à la saturation de la surface de la poudre dans l'éthanol.

Des échantillons se différenciant par leur granulométrie, à savoir une poudre attritée en lot (poudre B) et une poudre attritée en continu (poudre C), ont été obtenus par broyage à partir de la poudre brute de calcination (poudre A). Une approche multimodale a permis de mettre en évidence que les trois échantillons de poudre sont formés de trois populations de particules (100, 400 et 900 nm), présentant des morphologies différentes, dans des proportions variables. Les particules de la population à 100 nm possèdent des formes anguleuses, les particules de la population à 400 nm ont des formes plutôt sphériques alors que les particules de la population à 900 nm sont constituées d'agglomérats de particules de 400 nm.

La viscosité et la contrainte seuil des suspensions augmentent avec le taux de charge. Au delà du taux de charge maximal, la viscosité devient infinie. La généralisation de la loi de Krieger-Dougherty aux échantillons de poudres trimodales montre que les taux de charges maximum potentiellement accessibles suivant les poudres sont respectivement de 36, 58 et 54 vol.% pour les poudres A, B et C, ces écarts résultant des différences de morphologie des particules suivant la population et des variations de la contribution de chacune des populations suivant l'échantillon considéré. A partir de cette constatation, un mélange de 69,2 % de poudre C et de 30,8 % volumique de poudre A permettrait d'atteindre un taux de charge maximal de 69,4 vol.%.

En outre, la présence d'agglomérats de particules nuit à la fluidité des suspensions. C'est pourquoi un traitement aux ultrasons haute puissance est appliqué aux suspensions, ce qui permet d'abaisser leur viscosité. Une diminution de la viscosité de l'ordre de 79% à

100 Pa a été obtenue pour une suspension chargée à 45 vol.% de poudre de PMN-PT de type C (cf § 4.4.2.3.1).

L'étude de l'effet de la température sur la viscosité a montré que le mélange d'auxiliaires organiques n'est plus tout à fait liquide en deçà de 80°C.

Enfin, le dernier chapitre précise le protocole permettant de prédire la capacité qu'a une suspension à être éjectée dans de bonnes conditions. Cette prédiction passe par l'évaluation des paramètres de Reynolds, Re , et de Weber, We . Ces nombres rendent compte de l'influence respective de la viscosité et de la tension de surface des suspensions sur le phénomène d'éjection. L'évolution du rapport Re/\sqrt{We} en fonction du taux de charge montre, dans une approche multimodale, que l'éjection d'une suspension chargée à 45 vol.% avec le mélange de poudres A et C défini précédemment comme conduisant à la viscosité minimale est inenvisageable. En effet, il s'avère que le taux de charge de la suspension doit être inférieur à 38,5 vol.% pour répondre au critère $1 < Re/\sqrt{We} < 10$. Par ailleurs, l'étude de l'effet de la température sur le rapport Re/\sqrt{We} montre qu'il n'est pas possible d'éjecter de suspensions chargées à 45 vol.% en poudre céramique en deçà de 88°C.

Les paramètres de pilotage de la machine permettent de faire évoluer la taille des gouttes éjectées. L'augmentation de l'amplitude du signal engendre une plus grande déformation de l'actionneur piézoélectrique et donc un plus grand volume éjecté. Cependant, la taille des gouttes n'évolue plus au delà de 45 V, montrant ainsi que l'amplification déforme le signal. C'est pourquoi il sera nécessaire de modifier cette partie du système. L'étude du signal électrique montre aussi la nécessité d'adapter la fréquence du signal électrique aux caractéristiques de la suspension utilisée. Dans le cas d'une suspension chargée à 30 vol.%, une fréquence de l'ordre de 6,9 kHz, proche de la fréquence de résonance de la suspension, est préconisée.

Des essais d'impression de structures 2-2 ont été effectués à partir d'une suspension chargée en poudre C à hauteur de 30 vol.% pour répondre au critère $1 < Re/\sqrt{We} < 10$. La formulation du mélange d'auxiliaires organiques correspond à la composition 8 afin de

faciliter le transfert de la suspension le long de la ligne d'alimentation. Les conditions de fabrication de ces structures sont les suivantes :

- ❖ Fréquence de 6,9 kHz,
- ❖ Durée de pulse de 110 μ s,
- ❖ Température de 110°C,
- ❖ Amplitude de 55 V.

Néanmoins, ces essais ont nécessité plusieurs modifications de la machine (mise en place d'une surpression et d'un réservoir de géométrie cylindrique). La structure 2-2 obtenue a été frittée et présente des déformations résultant des contraintes subies lors du déliantage, car le taux en poudre céramique de la suspension utilisée est encore insuffisant. Cependant, la densification du cœur semble correct et la croissance granulaire limitée.

Afin d'améliorer la reproductibilité de l'impression et de remédier aux inconvénients des suspensions, plusieurs modifications sont envisageables :

- ❖ Adjonction d'un système de gestion de la surpression du réservoir de cire, afin de permettre l'écoulement de la suspension du réservoir vers la buse d'éjection.
- ❖ Adjonction d'une amplification supplémentaire du signal appliqué à l'actionneur piézoélectrique de la buse d'éjection, afin de générer une plus grande amplitude de déformation de l'actionneur piézoélectrique et donc une plus grande énergie nécessaire pour l'impression de suspensions plus fortement chargées.
- ❖ Utilisation d'un mélange de poudre brute de calcination et de poudre attritée en continu dans un rapport 31-69, permettant la réalisation de suspensions plus chargées pour une même viscosité ou ayant une viscosité plus basse pour un taux de charge donné, celles-ci présentant des rapports Re/\sqrt{We} plus favorables vis-à-vis du phénomène d'éjection.

Les travaux de cette thèse ont montré la faisabilité de structures céramiques massives au moyen d'une machine commerciale de prototypage rapide de type impression, initialement dévolue à la réalisation de prototypes en cire, mais ayant subi de légères modifications. Ceci exige de connaître les paramètres clés du dispositif et de réaliser une

suspension céramique compatible avec chacun de ces paramètres. Par ailleurs, l'identification des facteurs propres à la suspension, déterminants vis à vis de son comportement rhéologique, permet d'enrichir la suspension en phase céramique tout en restant en accord avec les exigences du dispositif.

Enfin, l'adaptation d'un système multibuses sur la machine ouvrirait des perspectives nouvelles dans le prototypage rapide, à savoir la réalisation de pièces multimatériaux sur une même strate. Cela permettrait notamment d'intégrer la connectique d'alimentation des sondes directement par impression de suspensions métalliques, voire même la fabrication de barreaux céramiques multicouches diminuant l'impédance électrique de la sonde. Ce procédé pourrait de plus être appliqué aux secteurs de la microélectronique et des microsystèmes en général.

Annexe A.

Fichier référence ".ini"

```
[ Printed comment ]
/* Standard .INI file */

[ Units ]
INI_Units = inches;
INI_Unit_Conv = 1.000;

[ Tech 80 board parameters ]
Bd_Addr = 768;
Gl_Addr = 796;
Int_Num = 3;
Timer_Interval = 0;
Wdog_Interval = 65000;
Clk_Div = 8000;
Err_Lim = 0.125;

[ Encoder resolutions ]
Ticks_Per_Unit[X] = 4000.000;
Ticks_Per_Unit[Y] = 4000.000;

[ Clock resolution ]
Clk_Freq = 8000000;

[ Stepper motor parameters ]
Z_Steps_Per_Unit = 8000.000;
Z_Step_Dly = 15;
Z_Drop_Halt = 0.250;

[ PID filter parameters ]
Kp[X] = 512;
Ki[X] = 64;
Kd[X] = 4096;
Ii[X] = 512;
Si[X] = 1;
Kp[Y] = 512;
Ki[Y] = 64;
Kd[Y] = 4096;
Ii[Y] = 512;
Si[Y] = 0;

[ Jetfire board parameters ]
Default_Jet = 3;
Refire_Win = 120;
Build_Jet_Resonance_Win = 60;
Support_Jet_Resonance_Win = 60;
Strobe_Period = 24;
Flt_Time = 375;

[ Jet calibration offsets ]
Build_Jet_Cal_Offset[X] = 0.000;
Build_Jet_Cal_Offset[Y] = 0.000;
Support_Jet_Cal_Offset[X] = 0.000;
Support_Jet_Cal_Offset[Y] = -0.800;

[Jet output compensation]
Build_Jet_Output_Comp = 1.000;
```


Support_Jet_Output_Comp = 1.000;

[Origins]

Lim_2_Home[X] = -11.010;
Lim_2_Home[Y] = 1.000;
Lim_2_Home[Z] = 0.050;

[Build volume]

Max_Build_Size[X] = 6.125;
Max_Build_Size[Y] = 6.125;
Max_Build_Size[Z] = 6.000;

[Pen move parameters]

Bump_Vel = 2.000;
Jet_Move_Vel[X] = 12.000;
Jet_Move_Vel[Y] = 12.000;
Jet_Move_Acc[X] = 0.500;
Jet_Move_Acc[Y] = 0.500;
Max_Motion_Errors = 10;

[Cutter parameters]

Jet_2_Cutter = 4.000;
Lim_2_Cutter = 0.000;
Cutter_Move_Vel = 8.000;
Cutter_Acc = 1.000;
Pickup_Acc = 1.000;
Cutter_Overtravel = 0.500;
Finish_Cut_Passes = 5;
Finish_Cut_Depth = 0.0010;
Rough_Cut_Depth = 0.0050;
Home_2_Start_Cut = -0.750;
Home_2_Stop_Cut = 6.750;

[Jet test/clean parameters]

Lim_2_Park[X] = -0.140;
Lim_2_Park[Y] = -0.200;
Lim_2_Blow[Build] = 6.500;
Lim_2_Blow[Support] = 5.400;
Lim_2_Test[X] = -0.100;
Lim_2_Test[Y] = 3.250;
Jet_Divergence[X] = 0.000;
Jet_Divergence[Y] = 0.000;
Lim_2_Pass = -1.500;
Test_Res = 0.0005;
Test_Height = 5;
Test_Length = 0.150;
Test_Vel = 1.000;
Test_Acc = 1.000;
Pump_On_Blow = 1000;
Motor_On_Wipe = 4000;
Motor_On_Retest = 4000;
Motor_On_Sense = 750;
Sense_Window = 15;
Adaptive_Sensing = 0;
Max_Purge_Time = 60;
Hot_Purge_Temp[Build] = 130;
Hot_Purge_Temp[Support] = 120;
Hot_Purge_Time = 10;
Cold_Purge_Temp[Build] = 90;
Cold_Purge_Temp[Support] = 80;
Purge_And_Fire_Time = 5;
Post_Purge_Delay = 5;

Eject_Time = 10;

[Retry parameters]

Print_Retries = 1;
Cut_Retries = 1;
Max_Purge_And_Wipes = 1;
Max_Purge_And_Fires = 1;
Max_Hot_Purges = 1;
Max_Purge_Loops = 1;
Retest_Wait_Time = 3600;

[Temperature control parameters]

Auto_Temp_Enable = 1;
Op_Temp[Build_Jet] = 120;
Op_Temp[Support_Jet] = 110;
Op_Temp[Build_Line] = 120;
Op_Temp[Support_Line] = 110;
Sb_Temp[Build_Jet] = 100;
Sb_Temp[Support_Jet] = 90;
Sb_Temp[Build_Line] = 100;
Sb_Temp[Support_Line] = 90;
Temp_Tol = 3;
Temp_Setback_Dly = 7200;

[RS-485 serial communication parameters]

RS485_Addr = 1000;
RS485_Irq = 5;
RS485_Baud = 2400;
RS485_Dbits = 7;
RS485_Sbits = 2;
RS485_Parity = 1;
RS485_Retries = 1;

[Beeper parameters]

Wait_Alarm = 0;

[Time estimator parameters]

Time_Estimator = 0;

[Display parameters]

Enable_Msg_Codes = 0;

[Interlock parameters]

Safety_Lock_Active = 0;

[End of .INI file]

MM.INI Parameters

When the ModelMaker program starts, it reads a variety of initialization parameters from a text file. This file contains various parameters regarding the physical characteristics of the machine. The default name of the file is MM.INI, located in the current directory, but an alternate filename can be specified using a command line switch (`/I=[d:][path]filename`). The parameters in the file can be modified if necessary by using a text editor. **WARNING:** Improper parameters could damage the ModelMaker or the model being built. The user should change parameters only if he fully understands their functions.

General format

The file consists of a series of lines of text. Each line defines one parameter. The lines may be in any order.

The general format for each parameter line is:

```
parameter_name = value;
```

The symbols “=” and “;” must be included.

Unless otherwise specified, units for parameter values are as follows:

```
time – milliseconds (or cm)
distance – inches (or mm)
velocity - inches per second (or mm/s)
acceleration - G's.
```

Parameter Descriptions

The following parameters are those which are included in the current version of the .INI file. If any of these parameters is missing, an error will occur and the program will terminate. Any additional parameters or lines of text will be ignored.

Comment

```
/* ... */
```

The text placed between the symbols `/*` and `*/` is interpreted as a message which will be displayed each time a model is built. This message may consist of several lines. If the first character of the comment is the ‘!’ character, the entire comment will also be copied to the log file.

Tech 80 Board Parameters

Bd_Addr

This address is used to access a particular motion control board. Note that the number must be decimal, not hexadecimal. This parameter must match the jumper settings on the board.

Gl_Addr

This global address is used to access all motion control boards at one time, if more than one is installed. Note that the number must be decimal, not hexadecimal. This parameter must match the jumper settings on the board.

Int_Num

This parameter specifies which interrupt channel of the PC is used by the Tech 80 board. This parameter must match the jumper settings on the board.

Timer_Interval

This parameter is not being used. It must be set to 0.

Wdog_Interval

This parameter sets a watchdog interval, which is the maximum time that the system will wait for some event. If this time is exceeded, the program will terminate. This will usually occur only if a serious mechanical problem arises or if the program has become hung at some point. The value should normally be 65000.

Clk_Div

This parameter sets the prescaler for the timers on the Tech 80 board. This prescaler applies to both the interval timer and the watchdog timer. The value should normally be 8000.

Err_Lim

This parameter sets maximum allowable following error. Following error is the difference between where the printhead actually is and where it should be. If this limit is exceeded, a position error will be reported.

Generally, a position error will occur if the carriage hits a wall or something else in its path. The value should normally be 0.125

Encoder Resolution

Ticks_per_Inch [X] Linear X-axis calibration may be changed with this if it is wrong.

Ticks_per_Inch [Y] Linear Y-axis calibration may be changed with this if it is wrong.

These parameters specify the resolution of the position encoders attached to the motors that control the X and Y-axis. These parameters must match the specifications of the encoders (approximately 4000) for X and Y-axis and 8000 for the Z-axis and associated mechanisms. Rotating the Z axis lead screw 8 steps equals .001" of vertical motion. See label on frame for

correct values of the X and Y encoder clicks. These numbers are established by running the Circle test (called *Thetest3.BIN* in the *MDL_MKR* directory). Call Sanders Customer Service for details.

Clock Resolution

Clk_Freq

This parameter indicates the frequency of the oscillator on the motion control board. The value must match the oscillator's frequency.

Stepper Motor Parameters

Z_Steps_per_Inch

This parameter establishes how many steps it takes to move 1 vertical inch. The value must match the specifications of the stepper motor and its mechanism.

Z_Step_Dly

This parameter specifies the speed of the stepper motor that controls the Z-axis. The value must match the specifications of the stepper motor.

Z_Drop_Halt

This parameter specifies how far the table will be lowered when a Halt command is executed. The value must be positive, and should normally be 0.25.

PID Parameters

This section deals with mathematical constants for the motion control board's digital PID filter. These values have been optimized for the physical characteristics of the ModelMaker and should not be changed.

Kp[X/Y]

These parameters specify the proportional constants for the filters.

Ki[X/Y]

These parameters specify the integral constants for the filters.

Kd[X/Y]

These parameters specify the derivative constants for the filters

Ii[X/Y]

These parameters specify the integration limits for the filters.

Si[X/Y]

These parameters specify the sampling interval for the filters.

Jetfire Board Parameters

Default_Jet

This parameter indicates which printhead should be selected initially. The value should not be changed.

Refire_Win

This parameter sets the maximum speed at which the printheads can be fired during normal operation. The value should not be changed.

Build_Jet_Resonance_Win

This parameter sets the maximum speed at which the build material printhead can be fired in resonance. The value should not be changed.

Support_Jet_Resonance_Win

This parameter sets the maximum speed at which the support material printhead can be fired in resonance. The value should not be changed.

Strobe_Period

This parameter sets the time required to fire a droplet from the jet. The value should not be changed.

Flt_Time

This parameter specifies the time from when a jet droplet is fired to when it reaches the surface. The value should not be changed.

Jet Calibration Offsets

Build_Jet_Cal_Offset [X/Y]

These parameters allow the ModelMaker to compensate for variations in the mounting positions of the printheads. To set these values, refer to the section on calibration in this manual. The initial nominal values for both X and Y should be 0.0 if no calibration has been performed. The calibration program MM_CALIB.EXE should be used to set these parameters to their exact values.

Support_Jet_Cal_Offset [X/Y]

These parameters allow the ModelMaker to compensate for variations in the mounting positions of the printheads. To set these values, refer to the section on calibration in this manual. The initial nominal values for X and Y should be 0.0 and -0.8, respectively if no calibration has been performed. The calibration program MM_CALIB.EXE should be used to set these parameters to their exact values.

Jet Output Compensation

Build_Jet_Output_Comp

This parameter defines the amount of adjustment to the line weights that must be made to compensate for relative output of the build jet. A value less than one will increase the line weight above nominal; a value greater than one will decrease the weight below nominal. The value should normally be 1.

Support_Jet_Output_Comp

This parameter defines the amount of adjustment to the line weights that must be made to compensate for relative output of the support jet. A value less than one will increase the line weight above nominal; a value greater than one will decrease the weight below nominal. The value should normally be 1.

Origins

Lim_2_Hom [X/Y]

These parameters define the table origin point from which all motions are measured. These settings should not be changed.

Lim_2_Home [Z]

This parameter indicates how far the Z-axis home position should be from the limit switch. Increasing the value will cause the table to start from a lower position. This value may need to be increased if the foam substrate is too high and causes the cutter to stall when making its first cut during a Mill command.

Build Volume

Max_Build_size [X/Y/Z]

These parameters define the maximum size that can be built on the ModelMaker. The values should not be changed.

Pen Move Parameters

Bump_Vel

This parameter sets the speed at which the carriage travels to find the limits of each of the axis. The value should not be changed.

Jet_Move_Vel [X/Y]

This parameter limits the velocity of the carriage when moving (not building the model). A value of 12 is recommended. The value must never exceed 16.

Jet_Move_Acc [X/Y]

This parameter limits the acceleration of the carriage when moving (not building the model). A value of 1 is recommended. The value must never exceed 2.

Max_Motion_Errors

This parameter limits the number of motion errors that are allowed before the ModelMaker will pause for the user to intervene. The value is typically 10.

Cutter Parameters

Jet_2_Cutter

This parameter specifies the distance between the printheads and the rotary-milling blade. The value should not be changed.

Lim_2_Cutter

This parameter allows the pickup position for the cutter to be slightly different from the limit found during homing. The value should normally be 0.0.

Cutter_Move_Vel

This parameter specifies the speed at which the carriage travels when moving the cutter into cutting position. The value should not be changed.

Cutter_Acc

This parameter specifies the acceleration of the carriage when it is moving with the cutter. The value should not be changed.

Pickup_Acc

This parameter specifies the acceleration at which the carriage travels to pick up the cutter. The value should not be changed.

Cutter_Overtravel

This parameter sets the distance that the cutter travels beyond the edge of the model when performing cutting operations. Increasing the value causes the milling to move farther beyond the edge of the model. The value should normally be 0.5.

Finish_Cut_Passes

This parameter sets the number of cutting passes made when performing a finish cut on the foam. Increasing this value will cause more material to be removed during the finish cut. The value should normally be 5.

Finish_Cut_Depth

This parameter sets the depth of each cutting pass made when performing a finish cut on the foam. Increasing this value will remove material more quickly, but may make the finished surface rougher. The value should normally be 0.001.

Rough_Cut_Depth

This parameter sets the total depth of the cut made when performing a rough cut on the foam. The rough-cut is made in two passes, with each pass removing one half of the specified total amount. Increasing this value will cause more material to be removed during each rough-cut. The value should normally be 0.005.

Home_2_Start_Cut

This parameter sets the position at which the cutter starts cutting when milling the foam substrate. The value should not be changed. = -0.750

Home_2_Stop_Cut

This parameter sets the position at which the cutter stops cutting when milling the foam substrate. The value should not be changed.

Jet Test/Clean Parameters

Lim_2_Park [X/Y]

These parameters specify the position of the carriage when parked. These values are typically -0.19 and 0.2 for X and Y, respectively. The X parameter also determines the x-axis position of the printheads during the wiping operation. If necessary, the value should be adjusted so that the jet wipe occurs in the center of the paper tape.

Lim_2_Blow [Build/Support]

This parameter determines the y-axis position of the build/support printhead during the jet wipe operation. These values are typically 6.5 and 5.4 for build and support, respectively. If necessary, the value should be adjusted so that the entire face of the jet is wiped by the paper.

Lim_2_Test [X/Y]

These parameters determine the position of the jet test line on the jet check paper. They are typically -0.10 and 3.25 for X and Y, respectively. Change the value if the test line is not crossing under the optical reader's "left" illuminated light sensor beam. To move the test line to the left on

the tape increase the X value to -0.20. (To the right change the X value to 0.00. Adjust the Y value to move the line back up the paper tape, (example: enter 3.35 or down the tape, enter 3.15).

Jet_Divergence [X/Y]

These parameters compensate for differences in the locations of the build and support test lines. This allows the lines to fall in the same place. These values may need to be adjusted if a printhead is replaced.

Both of these values are typically 0.0/0.0 for X/Y. Decreasing the value X or Y moves the support Jet test line to the left.

Lim_2_Pass

This parameter sets the distance that the carriage moves away from the jet test station when the build jet is being wiped. This movement serves to prevent the mixture of materials and the contamination of the printheads. The value should not be changed.

Test_Res

This parameter specifies the density (drop spacing) of material in the jet test line that is deposited during jet tests. Decreasing the value (example: 0.0004) will cause a heavier line (more drops) to be deposited. The value should normally be 0.0005.

Test_Height

This parameter determines how high the test line will be built up. It specifies how many passes the printhead will make to deposit the line. Increasing the value will cause the line to be built up more, increasing the reliability of the optical reader. The value is typically 5 (five passes).

Test_Length

This parameter determines the length of the line drawn when testing the jet. Increasing the value will cause a line to be drawn from its current starting point to the Test_Length value). Use Lim_2_Test [X/Y] to move the line "position". The value is typically 0.15.

Test_Vel

This parameter determines the speed at which the printhead travels when drawing a line during the jet test. A value of 1 is recommended. The value must never exceed 12.

Test_Acc

This parameter specifies the acceleration of the printhead when drawing a line during the jet test. A value of 1 is recommended. The value must never exceed 2.

Pump_On_Blow

This parameter determines how long the air pump will stay on when a jet cleaning operation is performed. Increasing the value will cause more material to be purged through the jet during the purge operation. A value of 1000 is recommended. (units are milliseconds)

Motor_On_Wipe

This parameter specifies how long the motor for the paper tape will run to wipe a jet. Increasing the value will wipe the jet for a longer time. A value of 4000 is recommended. (units are milliseconds)

Motor_On_Retest

This parameter determines how long the motor for the paper tape will remain on after completing a wipe of the jet. If necessary, adjust the value so that the streak optical reader. The value is typically 4000. (units are milliseconds)

Motor_On_Sense

This parameter determines how long the motor for the paper tape will run while the machine is checking if a test line has been drawn properly. If a good line is not detected within this time, the motor is stopped and the jet is failed. The value is typically 750. (units are milliseconds)

Sense_Window

This parameter determines the width of the time window during which the machine checks for a good line during jet tests. This window is expressed as a percentage that is added to or subtracted from the previous detect time to get the maximum and minimum, respectively, of the time window. If a good line is not detected within this time window, the motor is stopped and the jet is failed. As soon as a good line is detected, the motor is immediately stopped, and the time required detecting the line is saved and used for subsequent tests. This method is only used if the previous test was a success. The recommended value is 15.

Adaptive_Sensing

This parameter allows the adaptive line detection algorithm to be disabled. When it is disabled, the paper tape motor is always kept on for time specified by Motor_On_Sense whenever a jet line is checked. A value of zero disables the adaptive algorithm; a value of one enables it. The recommended value is 0.

Max_Purge_Time

This parameter, measured in seconds, sets the maximum time that the purge pump will remain on during a manual purge operation. A value between 20 and 90 seconds is recommended, to avoid wasting material.

Post_Purge_Delay

This parameter, measured in seconds, sets the time that the ModelMaker waits between automatically performing a purge operation and wiping the jet, in order to allow the air pressure to bleed off. The value is typically 5.

Purge_And_Fire_time

This parameter determines how long the air pump will stay on during a purge operation in which the printheads are moved in order to fire the jets. Increasing the value will cause more material to be purged through the jet during the operation. A value of 10 is recommended.

Retry Parameters

Print_Retries

This parameter specifies how many times the ModelMaker will attempt to reprint a layer before it is milled. A value of 1 is recommended.

Cut_Retries

This parameter specifies the number of milling cuts that the ModelMaker performs while reprinting layers before waiting for user intervention. A value of 1 is recommended.

Max_Purge_And_Wipes

This parameter specifies how many attempts the ModelMaker will make to clear the jet by purging while wiping before the machine attempts to purge while firing. A value of 1 is recommended.

Max_Purge_And_Fires

This parameter specifies how many attempts the ModelMaker will make to clear the jet by purging while firing before the machine attempts a hot purge (provided that the automatic temperature control option is installed.) A value of 2 is recommended.

Max_Hot_Purges

This parameter specifies how many attempts the ModelMaker will make to clear the jet by purging at an elevated temperature before waiting for user intervention. If the automatic temperature control option is not installed, the value should be 0; if it installed, a value of 1 is recommended.

Max_Purge_Loops

This parameter specifies the number of times the ModelMaker will attempt the entire series of jet cleaning operations before waiting for user intervention. The value is typically 2.

Retest_Wait_Time

This parameter, measured in seconds, specifies how often the ModelMaker will again perform the entire series of jet cleaning operations while it is waiting for the user to intervene after a jet stoppage. If the value is zero, the ModelMaker will not repeat the cleaning operation at all. A value of 3600 seconds (1 hour) is typical.

Temperature Control Parameters

These parameters are used by the automatic temperature control option. They must still be included for manual temperature control, but the values are ignored.

Auto_Temp_Enable

This parameter indicates if the automatic temperature control option is enabled. A value of 0 indicates it is not enabled; a value of 1 indicates it is enabled. If the option is not installed, a value of 1 will be ignored.

Op_Temp[Build_Jet/ Support_Jet]

These parameters specify the operating temperatures for the printheads. Each should be set to the value indicated by the JT parameter on the appropriate jet characterization tags.

Op_Temp[Build_Line /Support_Line]

These parameters specify the operating temperatures for the feed lines. The values should normally be 120 and 110 for the build and support lines, respectively.

Sb_Temp[Build_Jet/Support_Jet]

These parameters specify the standby temperatures for the printheads. This temperature is used when the program terminates, or if the machine is in pause or wait mode for an extended time. The values should normally be 100C for the build and 90C for the support printheads, respectively.

Sb_Temp[Build_Line/Support_Line]

These parameters specify the standby temperatures for the printheads. This temperature is used when the program terminates, or if the machine is in pause or wait mode for an extended time. The values should normally be 100C for the build and 90C for the support lines, respectively.

Temp_Tol

This parameter defines the allowed temperature tolerance. The ModelMaker will not begin initial operation until the temperature is within this tolerance from the operating temperatures. A value of 3 is recommended.

Temp_Setback_Dly

This parameter, measured in seconds, determines the time the ModelMaker will wait after entering pause mode before setting back the temperatures. When operation continues, the ModelMaker will set the temperatures back to their operating levels, and wait until the temperatures are within tolerance before proceeding. A value of 7200 seconds (2 hours) is typical but 3600 seconds is suggested..

Hot_Purge_Temp[Build/Support]

This parameter specifies the elevated temperature used for the printhead during a hot purge operation. The values are typically 130 and 120 for the build and support printheads, respectively.

Hot_Purge_Time

This parameter determines how long the air pump will stay on during a hot purge operation. Increasing the value will cause more material to be purged through the jet during the operation. A value of 10 is recommended.

RS-485 Communication Parameters

RS485_Addr

This parameter specifies the I/O address of the RS-485 board. The value should not be changed.

RS485_Irq

This parameter specifies the interrupt request number of the RS-485 board. The value should not be changed.

RS485_Baud

This parameter specifies the baud rate of the RS-485 channel. The value should not be changed.

RS485_Dbits

This parameter specifies the number of data bits in each word of the RS-485 channel. The value should not be changed.

RS485_Sbits

This parameter specifies the number of stop bits in each word of the RS-485 channel. The value should not be changed.

RS485_Parity

This parameter specifies the parity of the RS-485 channel. Zero indicates no parity, one indicates odd parity, and two indicates even parity. The value should not be changed.

RS485_Retries

This parameter specifies the number of times the controller will retry to communicate in the event an error occurs on the RS-485 channel. A value of one is recommended.

Beeper Parameters

Wait_Alarm

This parameter determines if an alarm will sound when a jet stoppage error occurs. This alarm, if enabled, will sound continually while the ModelMaker is in the Wait mode. A value of 0 disables the alarm; a value of 1-5 will enable the alarm:

1 = Klaxon

3 = Two Tone

5 = Siren

2 = Phone Ring

4 = Soft Buzzer

The value may be set at the discretion of the user.

Time Estimation Parameters

Time_Estimator

This parameter specifies the algorithm that the ModelMaker uses to estimate when the model will be completed. A value of 0 disables the time estimator. A value of 1 extrapolates based on the entire time required to build the model so far. A value of 2 extrapolates based on the time required to build the last layer completed. The value may be set at the discretion of the user.

Display Parameters

Enable_Msg_Codes

This parameter specifies whether numeric message codes should be included in messages to the display screen and log file. A value of 1 enables message codes to the display screen; a value of 2 enables them to the log file; a value of 3 enables them to both; a value of 0 disables all message codes. The value is normally 0.


```
Jet_Test_Skip_Layers = 0;  
Jet_Test_Skip_Threshold = 0;
```

```
Temp_Comp_Add = 0.00000;  
Temp_Comp_Mult = 0.00000;
```

```
Raise_Z_When_Done = 1;
```

```
[ end of .BLD file ]
```

MM.BLD PARAMETERS

When the ModelMaker program starts, it reads a variety of parameters from a text file. This file contains various parameters that control the process of building a particular model. The default name of the file is *binfile*.BLD, where *binfile* is the same name as that specified for the .BIN file. The program looks for this file in the same directory as the .BIN file. If this file can not be found, the program then defaults to MM.BLD, located in the current directory. An alternate filename can be specified using a command line switch (*/M=[d:][path]filename*). If the .BIN file was created using multiple slice ranges, there will be one .BLD file for each slice range. The parameters in the file can be modified if necessary by using a text editor. **WARNING:** Improper parameters could damage the ModelMaker or the model being built. The user should change parameters only if he fully understands their functions.

General format

The file consists of a series of lines of text. Each line defines one parameter. The lines may be in any order.

The general format for each parameter line is:

parameter_name = value;

The symbols = and ; must be included.

Unless otherwise specified, units for parameter values are as follows:

time - milliseconds

distance - defined in *BLD_Units* parameter

velocity - *BLD_Units* per second

acceleration - G's.

temperature - degrees Celsius

Parameter Descriptions

The following parameters are those which are included in the current version of the .BLD file. If any of these parameters is missing, an error will occur and the program will terminate. Any additional parameters or lines of text will be ignored.

Comment

/ ... */*

The text placed between the symbols */** and **/* is interpreted as a message which will be displayed each time a model is built. This message may consist of several lines. If the first character of the comment is the '!' character, the entire comment will also be copied to the log file.

Units

BLD_Units

This parameter indicates what units of measurement are used to specify distances in this .BLD file. It is typically set to either “inches” or “centimeters”. It must agree with the parameter BLD_Unit_Conv.

BLD_Unit_Conv

This parameter indicates the conversion factor between inches and the units of measurement specified in the parameter BLD_Units. For example, if BLD_Units is set to “inches”, this parameter must be 1.0; if BLD_Units is set to “centimeters”, this parameter must be 2.54.

Origins

Org_Offset[X/Y]

These parameters specify where the model will be built in relation to the table origin. A value of 0 will cause the model to be built starting from the table origin, located at the front left corner of the table. The recommended value for these parameters is 0.

Enable_Centering

This parameter specifies if automatic centering will be used. A value of 1 will cause the model to be automatically centered on the table in the Y-axis, ignoring the parameter Org_Offset[Y]. A value of 0 disables the automatic centering. The recommended value for this parameter is 1.

Replication Parameters

Number_Of_Copies

This parameter specifies the number of copies of the model that will be built. If more copies are requested than can fit on the table, an error will result. The value of this parameter is typically 1, which will cause one copy of the model to be built.

Copy_2_Copy

This parameter specifies the distance to be left between copies in both the X and Y directions. The recommended value for this parameter is 0.1.

Pen Move Parameters

Jet_Off_Vel [X/Y]

This parameter limits the velocity of the carriage when simply moving between points on the model (not printing). A value of 8 is recommended. The value must never exceed 12.

Jet_Off_Acc [X/Y]

This parameter limits the acceleration of the carriage when simply moving between points on the model (not printing). A value of 1 is recommended. The value must never exceed 2.

Line Type Definitions

Line_Type_Max

This parameter specifies the maximum line type value that will be used. Any line type with a value greater than this will be ignored.

Line_Type_n

These parameters define the various line types. One or more line types may be defined. The format for a line type definition is:

`Line_Type_n = pitch velocity acceleration settle_time cooling_time`

where *n* = line type value; corresponds to line type values specified in .BIN file

pitch = space between dots (center to center). A value of 0 indicates resonance mode (maximum density). The value is typically about 0.0015.

Velocity = velocity of printhead movement. A value from 2 to 4 is recommended for high accuracy, and a value of 8 is recommended for high speed. The value must not exceed 12.

Acceleration = acceleration of printhead movement; a value of 1 is recommended, and the value must not exceed 2.

Settle_time = settling time to wait after each vector (milliseconds). A value from 10 to 30 is recommended for high accuracy, and a value of 0 is recommended for high speed.

Cooling_time = cooling time to wait after printhead usage is complete and before cutting layer (in seconds). If the cool time naturally expires before the next cutter operation occurs, no extra time is added. A value of 0 is recommended for normal circumstances; a value of up to 30 is recommended when depositing support material in dense patterns (particularly when *pitch* = 0.)

Each parameter in the line_type definition must be separated by a space character.

Example: `Line_Type_0 = .0015 8.0 1.0 0 20`

When the program encounters an LT (Line Type) command in the .BIN file, it searches for the line type parameter with the same value, and uses that line type definition for subsequent vectors. If a matching line type is not found, the program defaults to line type 0. Line type 0 must always be included in the .BLD file.

Cutter Parameters

Cutter_Mill_Vel

This parameter specifies the speed at which the cutter travels to trim the model. A value between 0.5 and 1.0 is recommended.

Pass_2_Ht

This parameter sets how much of the deposited layer will be milled off in the return pass. This affects the quality of the surface finish on each layer. A smaller value will cause less material to be cut on the second pass, and more material on the first pass. This may increase the quality of the surface finish on the second pass, but may also increase the chance of chipping on the first pass. A value of .001 is recommended.

This value is the height that the Z table will raise prior to the second pass of the miller. Yes, this is a bit confusing. When the machine is getting ready to mill, the Z table will LOWER the value of the slice thickness (i.e., 0.0015") PLUS the Pass_2_Ht value; then, after the first cutter pass, but before the second cutter pass, the z table will RAISE the value of Pass_2_Ht.

Extra Cooling Parameters

Extra_Cooling

This parameter, measured in seconds, determines how long the build process will wait before the next cutter operation. This delay is invoked by a PA (pause) command in the .BIN file. If the delay time naturally expires before the next cutter operation occurs, no extra delay is added. The value typically ranges from 0 to 30.

Cooling Delay Profile

Cooling_Dly_Profile

This parameter is a series of numbers that determine a cooling profile for the initial layers. Each number specifies the time to wait (in seconds) between the time a layer is completed and the next cutter operation. If the cooling delay time naturally expires before the next cutter operation occurs, no extra delay is added. The first number specifies the time to wait after first layer, the second number specifies the time to wait after second layer, and so on. The numbers are separated by spaces. The series can be of any length.

Example: Cooling_Dly_Profile = 30 20 15 10 10;

The example will add thirty seconds of cooling to the first layer, twenty seconds of cooling to the second layer, and fifteen seconds to the third, and ten seconds to the fourth and fifth layers. From the sixth layer on, no additional cooling will be added.

Cooling_Dly_Repeat

This parameter modifies the cooling delay profile. Each number in the profile series is effectively repeated by this value.

For example, a value of 2 in this parameter would modify profile in the preceding example to effectively be: 30 30 20 20 15 15 10 10 10 10.

A value of zero in this parameter will disable the profile completely. The value is typically 1.

Temperature Compensation Parameters

Temp_Comp_Add

This parameter alters the values of all the cooling delays (line type cooling, extra cooling, and profiled cooling.) The value of this parameter is added to each of the cooling delays. It is intended to temporarily adjust the cooling delays to compensate for high ambient temperatures. The value is typically 0.

Temp_Comp_Mult

This parameter alters the values of all the cooling delays (line type cooling, extra cooling, and profiled cooling.) Each of the cooling delays is multiplied by the value of this parameter. It is intended to temporarily adjust the cooling delays to compensate for high ambient temperatures. The value is typically 1.0.

Jet Test Parameters

Pretest_Disable

This parameter allows the jet pre-checks to disabled, so that jet checks occur only after a printhead has been used, and not before. A value of 1 disables the pre-checks; a value of 0 enables them. The value is typically 0. It is recommended that the value be 1 if layers are skipped between jet checks.

Jet_Test_Skip_Layers

This parameter specifies the number of layers in which jet checks are skipped. A value of 0 in this parameter disables the skipping process entirely. The value is typically 0. If it is desired to skip jet checks, a value in the range of 3 to 10 is recommended.

Jet_Test_Skip_Threshold

This parameter specifies the number of layers that must be completed and checked without any jet interruption, before jet checks can be skipped. This is done to establish that the printheads are operating reliably enough to start skipping jet checks. A value equal to that of Jet_Test_Skip_Layers is recommended.

Multi_Layer_Cut_Depth

This parameter specifies the depth of each cut (per pass of the cutter) made when milling off several layers after a jet interruption occurs when several layers have been skipped. The value is typically about 0.001. The recommended value ranges from one-half of a layer thickness to one full layer thickness.

End of Process Parameters

Raise_Z_When_Done

This parameter indicates if the table should be raised when the model is complete. A value of 1 causes the table to be raised; a value of 0 leaves the table in the lowered position. The value is typically 1.

