



**Enjeux scientifiques de la
fabrication additive :
Développements de matériaux pour
les différents procédés**

Claire Barrès, IMP-UMR5223, INSA de Lyon

Développement de la fabrication additive : enjeux et moyens d'action

- **Un verrou majeur : améliorer les propriétés, la répétabilité, la durabilité des pièces**

- **Deux leviers principaux :**

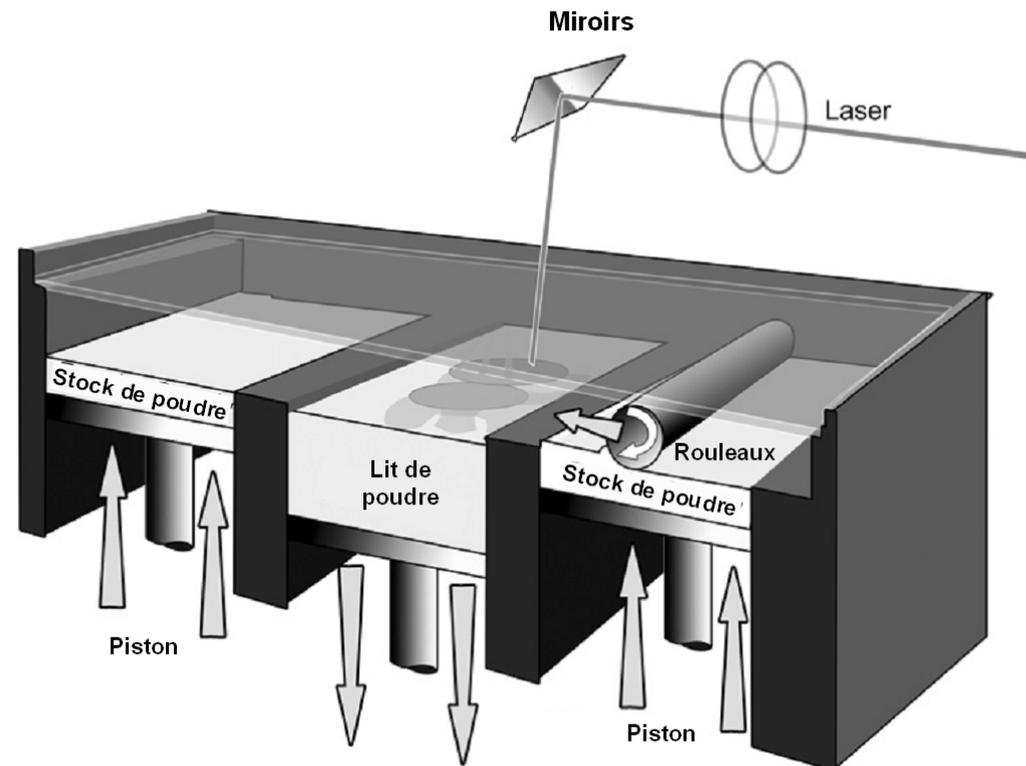
 - **La maîtrise des procédés :**
 - Contrôle du procédé et de la thermique, maîtrise de la géométrie, précision, état de surface, déformées de pièces, suivi de la production

➡ Compréhension, modélisation et simulation numérique

- **L'amélioration des matériaux, le développement de nouveaux matériaux pour les différents procédés**

Les principales technologies de fabrication de pièces plastiques : – la fusion laser sélective (« frittage laser »)

Laser sintering, Selective Laser Sintering[®], SLS



Source : C. E. Majewski et al. Journal of Materials Processing Technology, 209, 2855-2863, 2009.

Fusion laser sélective de poudres polymères

■ Matériaux :

- ✓ PA12 et dérivés (chargé de fibres de verre ou carbone, de poudre d'aluminium...)
- ✓ PA11, PA6, PP, PE
- ✓ PEEK
- ✓ Elastomères thermoplastiques (TPU)
- ✓ PS (pour fonderie)

■ Fabricants machines industrielles:

- 3D Systems
- EOS GmbH
- Beijing Tiertime Technology, Wuhan Binhu Co, Farsoon

• Utilisations :

- Prototypes fonctionnels
- Pièces fonctionnelles petites séries

• Avantages :

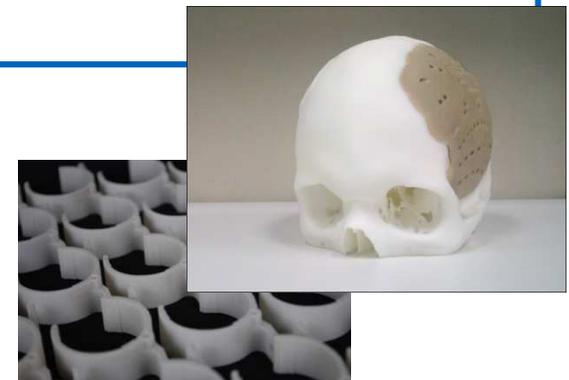
- Bonne propriétés mécaniques (mais inférieures à injection)
- Matières performantes

• Inconvénients :

- Pièces anisotropes, ductilité faible
- Aspect granuleux (→ finition)
- Coût et recyclabilité matière



Conduit d'aération pour l'aéronautique, en PEEK



Les principales technologies de fabrication de pièces plastiques : – le dépôt de fil fondu

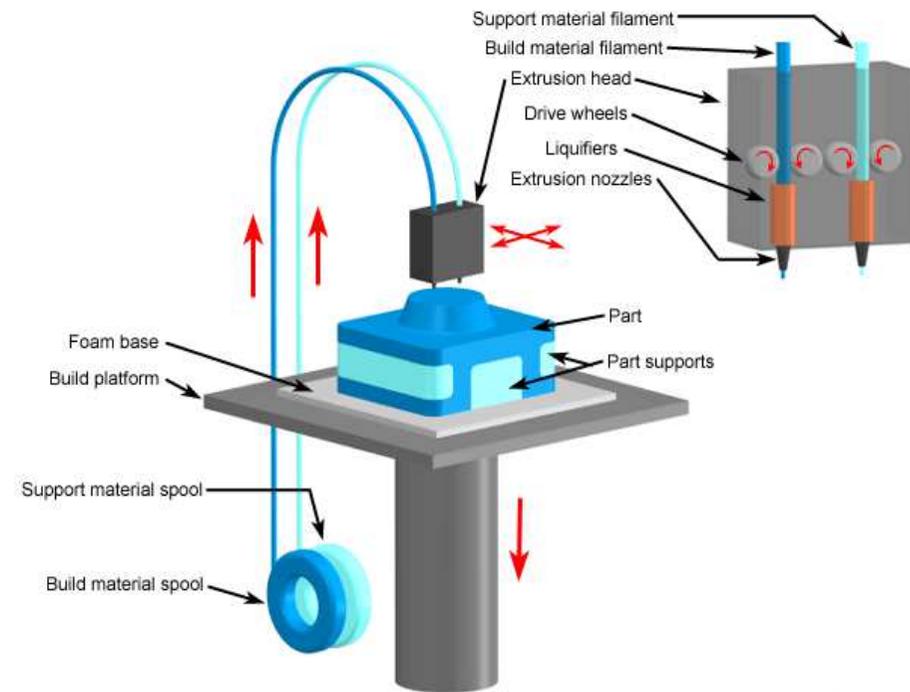
Fused Deposition Modeling®, FDM, Fused Filament Fabrication

- Une buse chauffante alimentée par une bobine de fil thermo-plastique (**ABS, PLA, PSU, PEI...**) « fond » la matière et dépose le filament selon un chemin calculé par le logiciel (pièce + support)
- Post-traitement : élimination support

Mauvais état de surface, pièces anisotropes,

→ Utilisations :

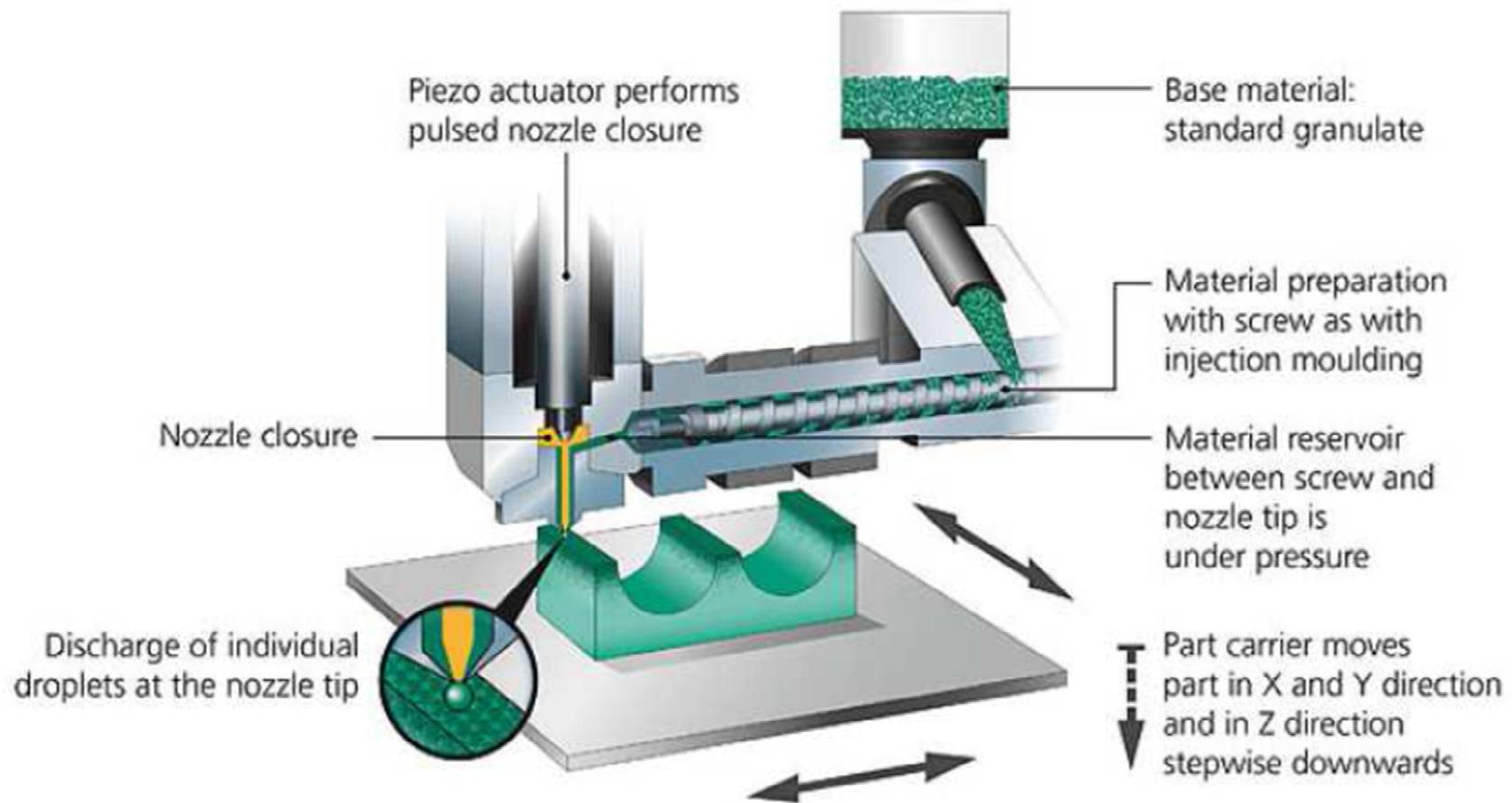
- Prototypes fonctionnels
- Petites séries



Copyright © 2008 CustomPartNet

Une technologie voisine : dépôt de gouttes de thermoplastique

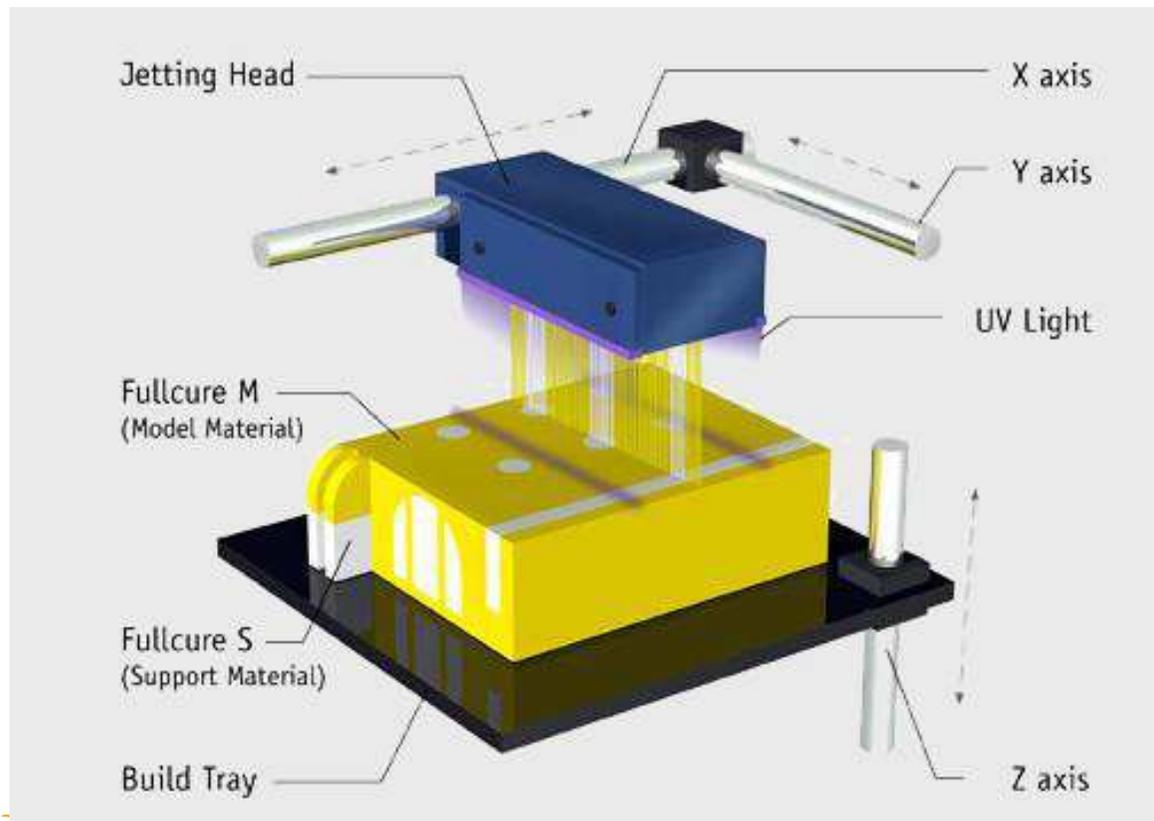
Procédé Freeformer (Arburg)



Source : <https://www.arburg.com/fr/fr/gamme-des-prestations/fabrication-additive/procede-akf/>

Les principales technologies de fabrication de pièces plastiques : – la projection de résine

■ Exemple : Procédé Polyjet de Objet/Stratasys



- La tête d'impression projette des gouttelettes de résine photopolymérisable (**acrylate, epoxy, élastomère**) qui est instantanément réticulée par une source UV.
- Possibilité de pièces multi-matières.

Propriétés mécaniques limitées, mauvaise durabilité du matériau

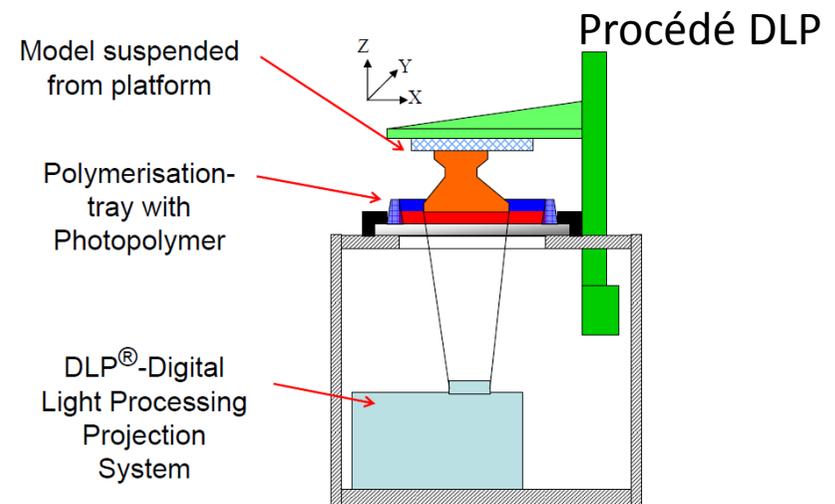
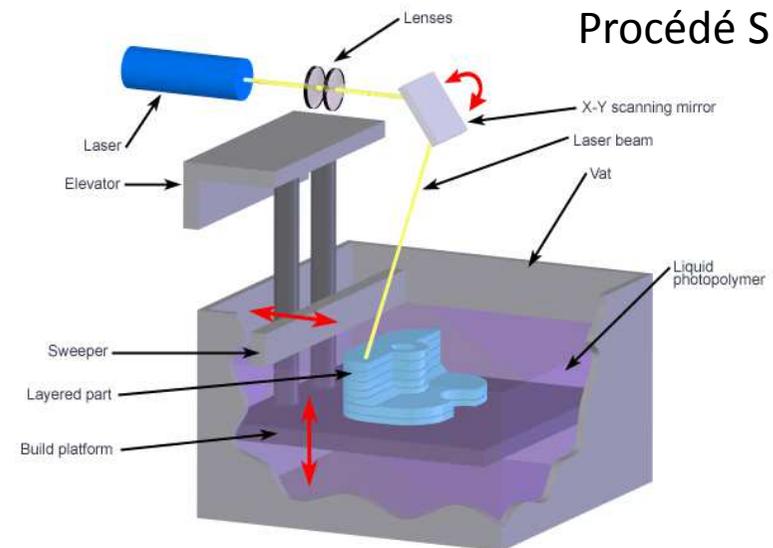
→ Utilisations :

- Concepts, prototypes fonctionnels
- Simulation de plastiques techniques
- Simulation de surmoulage, multi-injection, soft touch

Les principales technologies de fabrication de pièces plastiques : – la stéréolithographie

(vat photopolymerization) Par laser ou DLP® (Digital Light Processing)

- Une résine photopolymère liquide est réticulée point par point par un **laser (UV, IR)**
OU
- Un système basé sur la technologie **DMD** (digital mirror device) projette une lumière UV sur la résine
- Post-traitement : la pièce est nettoyée (support éliminé) puis post-réticulée



Stéréolithographie

- **Matériaux** : résines époxy ou acrylates-époxy, + photoinitiateur
- **Fabricants machines** :
 - **SL** : 3D Systems
 - **DLP** :
 - ✓ Envisiontec
 - ✓ Prodways (DLP en mouvement + LEDS UVA)

- **Utilisations** :
 - Concepts, prototypes fonctionnels
 - Simulation de plastiques techniques (ABS) ou standard
 - Maîtres-modèles
- **Avantages** :
 - Très bonne finition
 - Possibilité pièces de grande taille
 - Coût
- **Inconvénients** :
 - Post traitement
 - Pièces fragiles
 - Mauvais vieillissement aux UV



Maître-modèle de bijouterie en résine pour fonderie

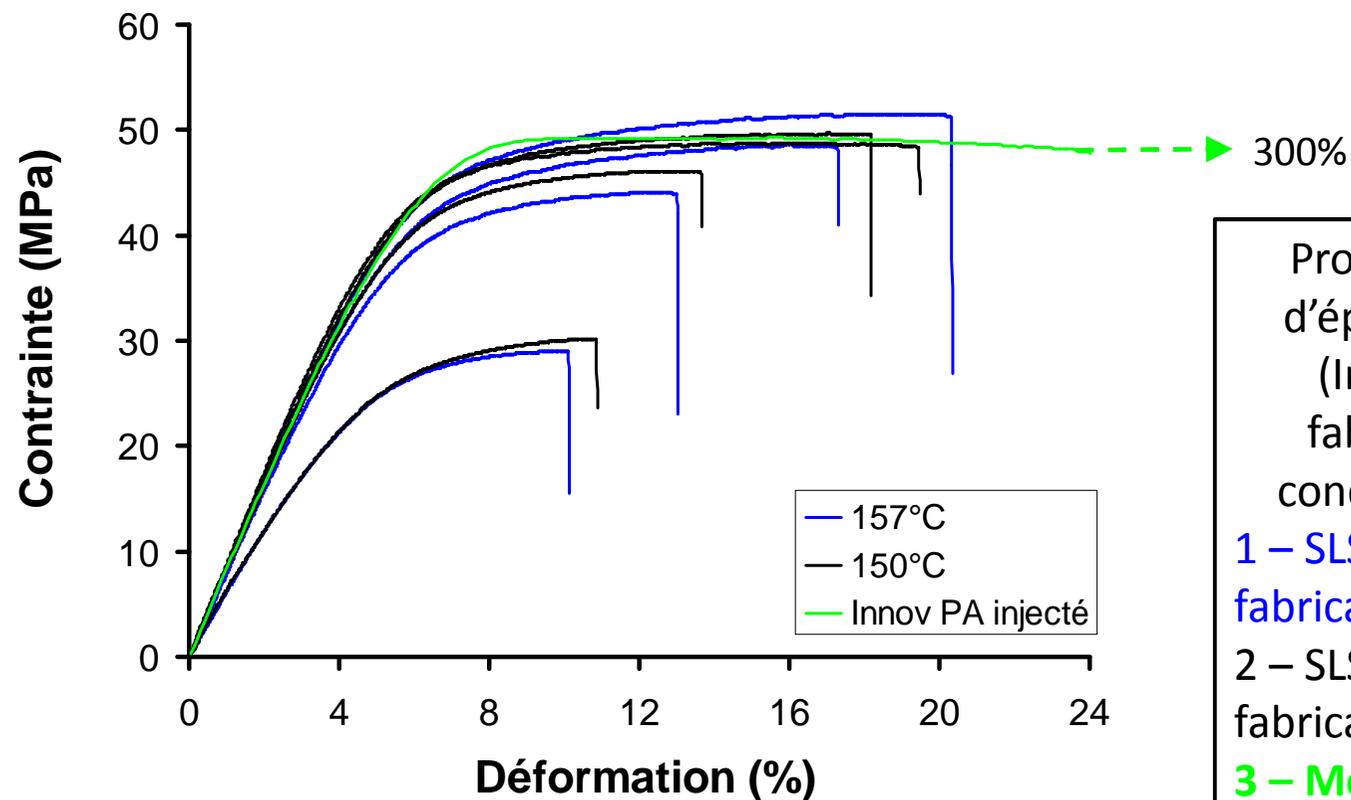


Problématique : des propriétés insuffisantes

- **Propriétés mécaniques : moins bonnes que celles des pièces issues des procédés traditionnels**
- **Propriétés très anisotropes, mauvaises dans la direction de fabrication**
- **Densité, précision dimensionnelle, aspect de surface**
- **Durabilité**

Problématique : des propriétés insuffisantes

- Propriétés mécaniques : moins bonnes que celles des pièces issues des procédés traditionnels



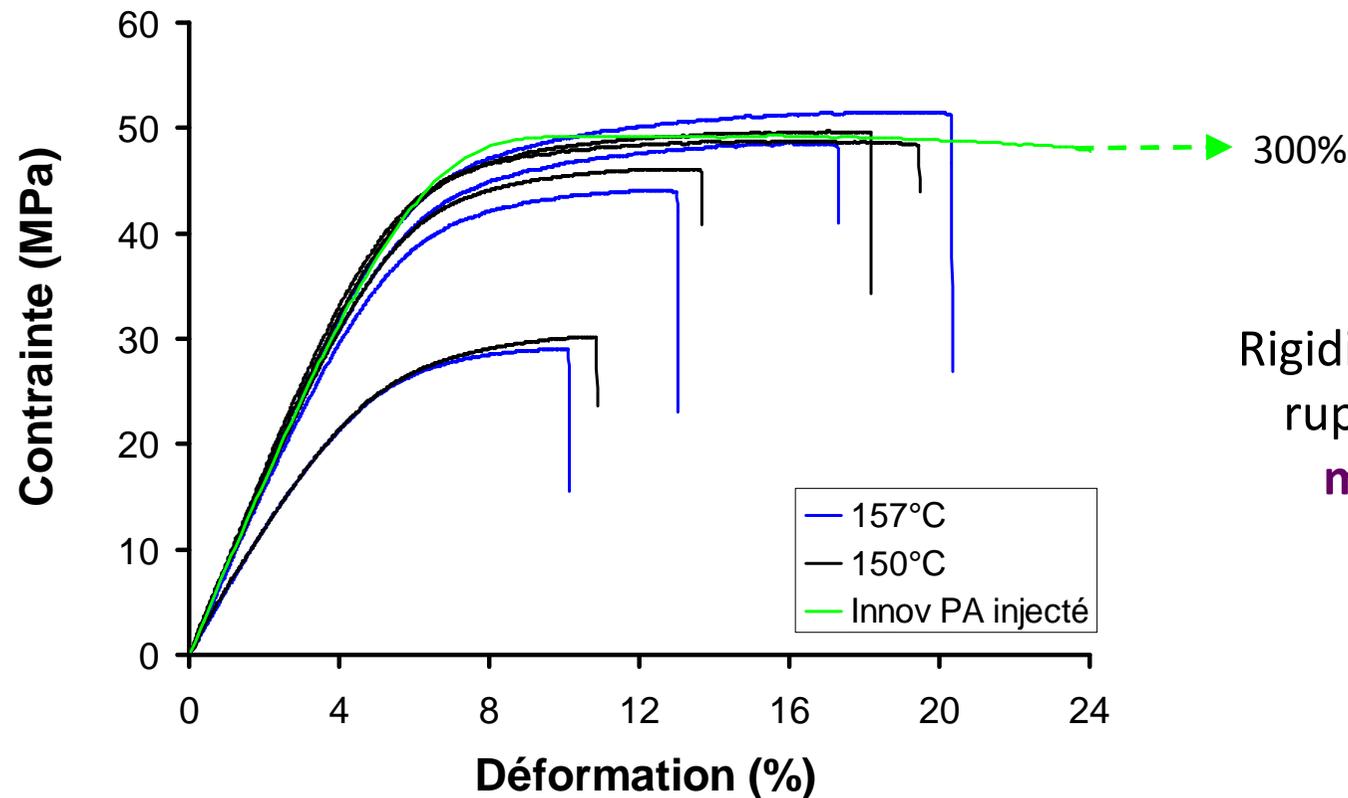
Propriétés en traction d'éprouvettes en PA12 (InnovPA, Exceltec) fabriquées dans des conditions différentes :

- 1 – SLS, T° bac de fabrication = 157°C
- 2 – SLS, T° bac de fabrication = 150°C
- 3 – Moulage par injection

D'après S. Dupin, Thèse de Doctorat, INSA-Lyon (2012) –
Projet FUI CALYPSO

Problématique : des propriétés insuffisantes

- Propriétés mécaniques : moins bonnes que celles des pièces issues des procédés traditionnels



Rigidité et résistance à la rupture convenables
mais manque de ductilité

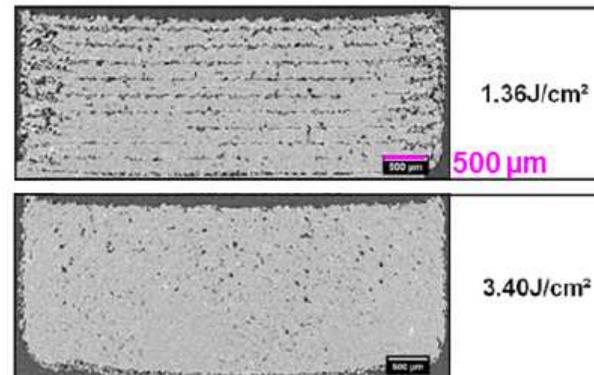
D'après S. Dupin, Thèse de Doctorat, INSA-Lyon (2012) –
Projet FUI CALYPSO

Relations structure / propriétés

Exemple d'une pièce fabriquée par SLS

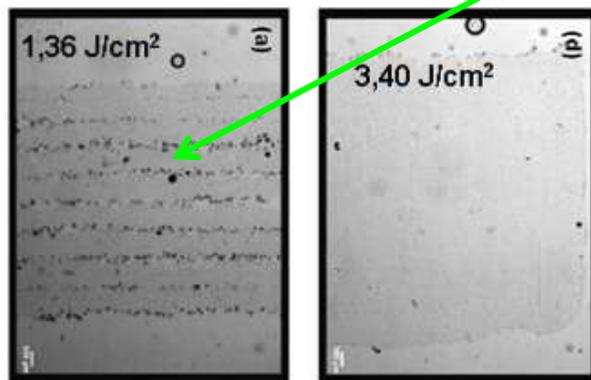
■ Porosité

Images tomographiques de la section d'éprouvettes fabriquées par SLS avec différentes puissances de laser
D'après Dupin, 2012



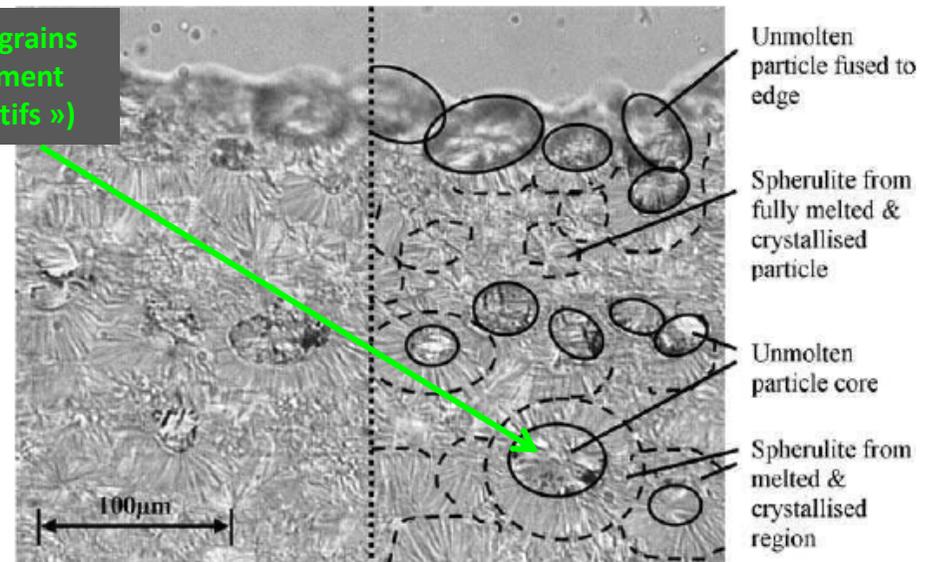
■ Cristallinité

Observation par microscopie optique de la microstructure cristalline de pièces de PA12 frittées (coupes obtenues par microtomie).



D'après Dupin, 2012

Présence de grains incomplètement fondus (« natifs »)



D'après Zarringhalam et al, Mat. Sci. & Eng. A, 2006

✓ **Quel rôle jouent la taille des porosités, la présence de grains natifs résiduels, l'interface natif / recristallisé, etc... sur les propriétés et sur la fracture ?**

Triptyque matériau / procédé / propriétés

Influence des conditions de procédé sur la qualité du soudage en FDM (ABS)

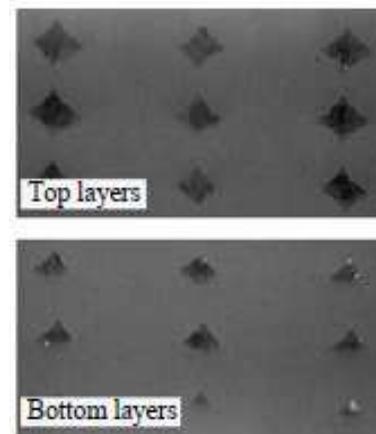
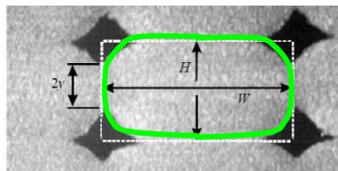
(Bellehumeur et al, *Journal of Manufacturing Processes*, 6, 2004 ; *Rapid Prototyping Journal*, 14, 2008)

■ Mécanismes à l'origine de la structure finale

- ✓ Coalescence des cylindres (+ diffusion moléculaire)

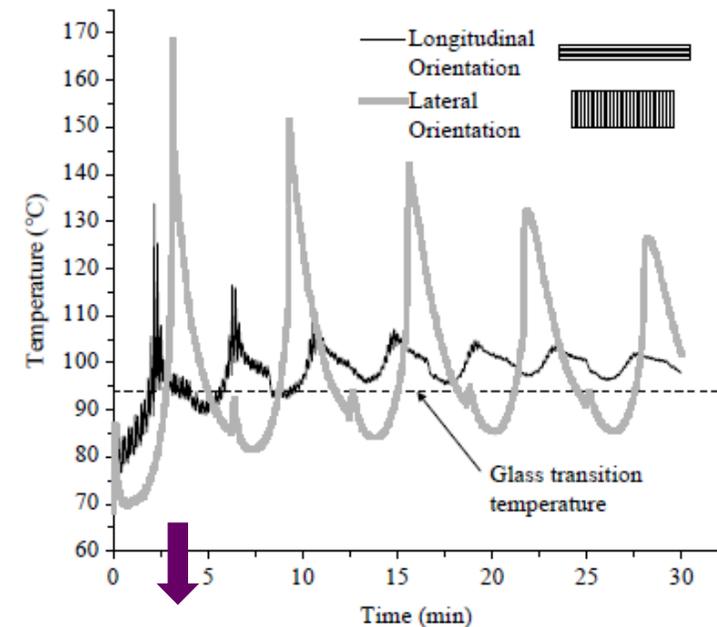


- ✓ fluage



■ Suivi de l'histoire thermique dans les pièces

Profil de température enregistré au centre de la première couche, en fonction de la stratégie de dépôt des filaments



Influence de la stratégie de construction de l'objet sur son histoire thermique

⇒ sur sa mésostructure et ses propriétés mécaniques

Comment améliorer les propriétés des pièces de fabrication additive ?

Pas simple !

- **Influence majeure des micro / mésostructures sur les propriétés finales**
mais encore peu comprise et peu maîtrisée
- **Mécanismes physiques de ces procédés pas totalement élucidés**
→ Comment contrôler tous les paramètres qui déterminent ces microstructures ?

**Pour toutes les technologies il existe des enjeux scientifiques
« procédé » et « matériaux »**

Comment améliorer les propriétés des pièces de fabrication additive ?

POLYMÈRES DE DEMAIN POUR LA FABRICATION ADDITIVE



Quels axes de développement ?

Améliorer les matériaux existants

En développer de nouveaux

Développer des solutions multi-matériaux



Amélioration des matériaux existants

1 - Composites

Micro- et nanocomposites pour le SLS :

■ Matériaux chargés commerciaux :

- ✓ PA11 et PA12 chargés de billes de verre, particules d'aluminium, fibres de carbone

Exemple : gamme PA2200 de EOS

Matériau	Résistance rupture en traction (MPa)	Module de traction (MPa)	Elongation à rupture (%)
PA2200 (PA12)	50	1700	20
PA12 + alu	48	3800	4
PA12 + verre	51	3200	9
PA12 + fibres de carbone	Selon x : 72 Selon y : 56 Selon z : 25	6100 3400 2200	4,1 6,3 1,3

■ Nanocomposites PA 6 + 5% MMT (Kim & Creasy, Polym. Test., 2004)

- ✓ Densité : $d_{PA6/MMT} < d_{PA6} (\approx 0,96) < d_{bulk} (\approx 1,1)$
- ✓ Autres propriétés étudiées (sur le bulk):

	MFI	Temps de cristallisation (min) en DSC à 5°C/min	Taux de cristallinité (%)
PA6	6,9	3,6	8
PA6/MMT	4,1	2,5	14

Amélioration des matériaux existants

1 - Composites

Micro- et nanocomposites pour le SLS :

■ Matériaux chargés commerciaux :

Ces formulations n'améliorent que la rigidité → ce n'est pas LA solution

Matériau	Résistance rupture en traction (MPa)	Module de traction (MPa)	Elongation à rupture (%)
PA2200 (PA12)	50	1700	20
PA12 + alu	48	3800	4
PA12 + verre	51	3200	9
PA12 + fibres de carbone	Selon x : 72 Selon y : 56 Selon z : 25	6100 3400 2200	4,1 6,3 1,3

■ Nanocomposites PA 6 + 5% MMT (Kim & Creasy, Polym. Test., 2004)

Effet de la nanocharge sur la viscosité à cisaillement nul pénalisant pour la coalescence / densification
Effet sur la cristallinité peu favorable

	MFI	Temps de cristallisation (min) en DSC à 5°C/min	Taux de cristallinité (%)
PA6	6,9	3,6	8
PA6/MMT	4,1	2,5	14



Amélioration des matériaux existants

1 - Composites

Composites et nanocomposites pour le FDM thermoplastique

- **Base ABS : formulations avec fibres de verre, NTC**
 - ✓ Module et contrainte rupture inchangés pour les pièces
 - ✓ Mais élongation à rupture \searrow drastiquement / ABS seul
 - ✓ Adhésion entre couches diminuée

- **Polymères hautes performances et leurs composites**
 - ✓ PEEK, PAEK, p-arylaramide et composites (avec FV, FC, NTC) proposés par Arevo Labs

Autres matrices :

- **PP + polymère à cristaux liquides (LCP) coextrudés** : (Gray, Baird, Bohn. *Rapid Prototyping Journal*, 4, 1998)
 - ✓ fil de PP contenant 40% LCP (fibrilles)
 - ✓ Module amélioré de 100% / ABS et 150% / PP, mais faible adhésion entre couches

- **Fil composite à renfort continu (procédé Mark Forged)**
 - ✓ Machine comportant deux buses :
 - fibres continues de verre, carbone ou Kevlar enrobées de matrice thermoplastique (PA)
 - matrice thermoplastique seule

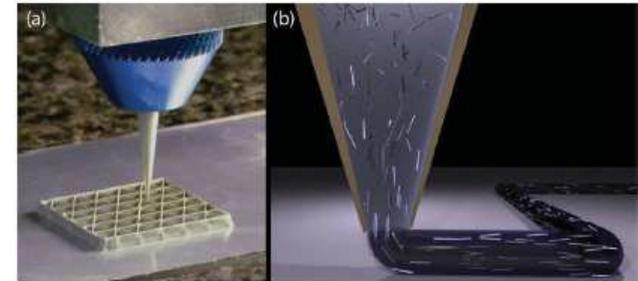


Amélioration des matériaux existants

1 - Composites

(Micro)composites à base époxy pour dépôt de fil

(Compton & Lewis, Adv. Mater., 2014)



■ Composition du matériau d'impression (« encre ») époxy :

Diméthyl méthylphosphonate
(réduit la viscosité)

Liquide ionique à base
imidazole

Agent de viscosité (seuil
d'écoulement + rhéofluidification)

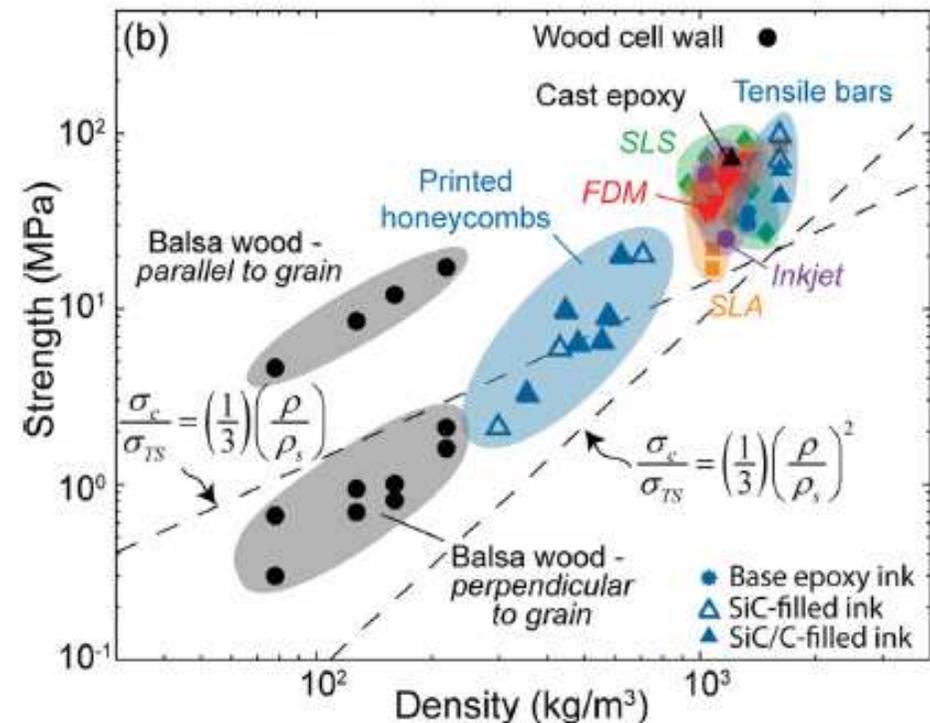
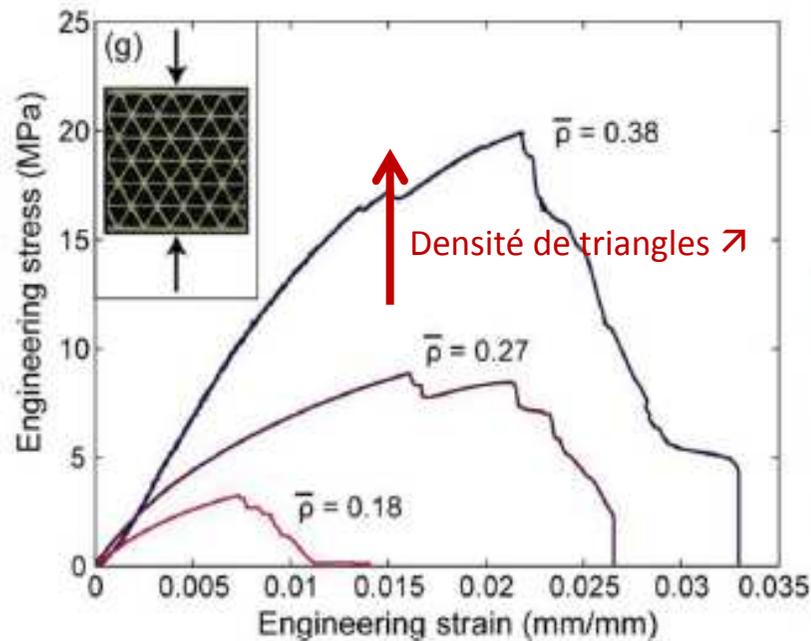
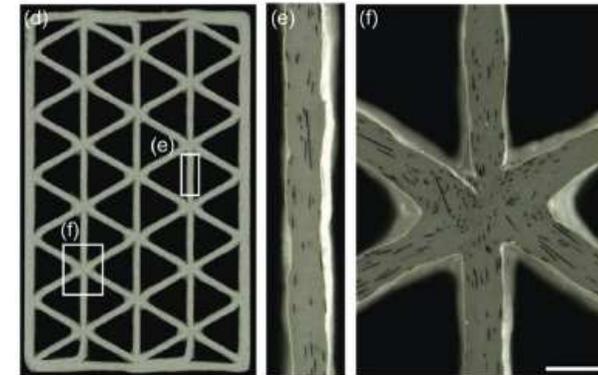
Charges renforçantes de facteur
de forme respectifs 14 et 22, qui
s'orientent

Ink constituent	Base epoxy ink (g)	SiC-filled ink (g)	SiC/C-filled ink (g)
Epoxy resin	30	30	30
Acetone	0	0	0.5
DMMP	3	3	3
Curing agent	1.5	1.5	1.5
Nano-clay	8	8	8
SiC whiskers	0	20	20
Carbon fibers	0	0	3

Amélioration des matériaux existants

1 - Composites

- **Eprouvettes réalisées :**
 - ✓ Éprouvettes de traction et *structures nid d'abeille*
- **Propriétés mécaniques :**



Intégrer la conception et l'optimisation topologique dans l'optimisation matériau / propriétés

Amélioration des matériaux existants

2 – Quels autres axes ?

Différents axes ont été / peuvent être envisagés, en s'inspirant d'autres technologies

Mélanges physiques

■ Mélanges de polymères

- ✓ Exemples : - mélanges de poudres de polymères incompatibles :
 - PP/PA12 (*Drummer, Physics Procedia 39, 2012*) ;
 - PA6/PA12 (*Salmorea et al, Polym .Test. 31, 2012*)
- polyamides \pm ramifiés (*brevet WO2009114715A2 Valspar*) ;
- PA12/PA11

■ Coating de la poudre

- ✓ Revêtement de la poudre par un autre polymère se fluidifiant à plus basse T° : PMMA + coating PVB, pour fonderie (*Brevet US 2006/0159896 A1*)

■ Additifs réactifs :

- ✓ Mélanges de poudres thermoplastique et thermodurcissable (« liant »)

■ Agents nucléants

- ✓ amélioration choc



Amélioration des matériaux existants

2 – Quels autres axes ?

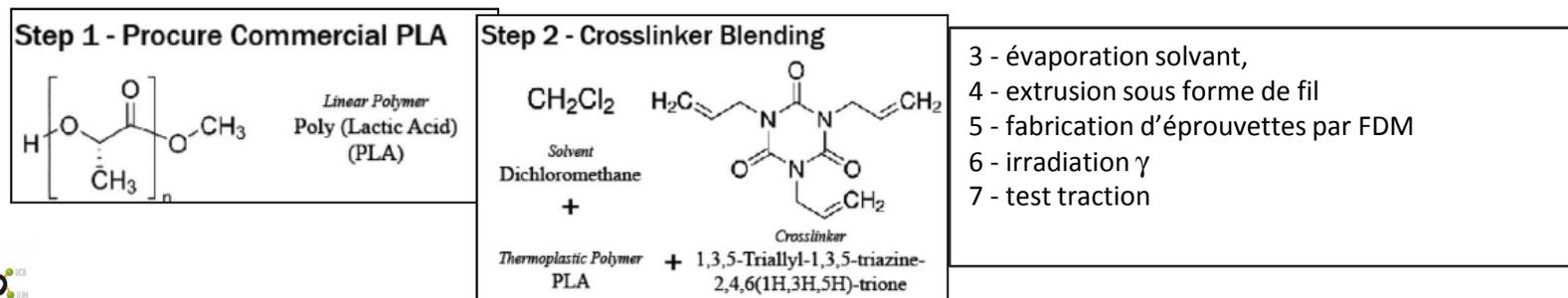
Modification chimique et/ou réticulation

■ Modification chimique de poudres de SLS :

- ✓ Traitement de surface par plasma : fonctionnalisation de poudre PEHD (*Sachs et al, AIP Conf Proc, 1664, 2015*) :
 - ↗ de l'énergie de surface et ↘ des défauts de densification sur monocouche
- ✓ Greffage par voie chimique de fonctions réactives sur la surface de la poudre ?
 - réticulation thermiquement activée lors de l'irradiation par le laser

■ Modification chimique de PLA pour réticulation de pièces FDM :

- ✓ Schaffer et al, *Polymer*, 55, 2014



Amélioration des matériaux existants

2 – Quels autres axes ?

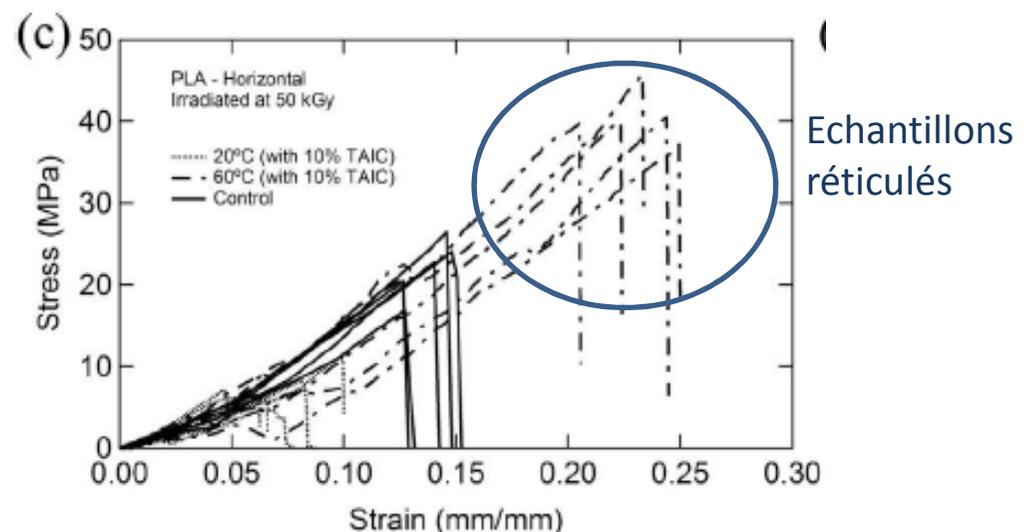
Modification chimique et/ou réticulation

■ Modification chimique de poudres de SLS :

- ✓ Traitement de surface par plasma : fonctionnalisation de poudre PEHD (*Sachs et al, AIP Conf Proc, 1664, 2015*) :
 - ↗ de l'énergie de surface et ↘ des défauts de densification sur monocouche
- ✓ Greffage par voie chimique de fonctions réactives sur la surface de la poudre ?
 - réticulation thermiquement activée lors de l'irradiation par le laser

■ Modification chimique de PLA pour réticulation de pièces FDM :

- ✓ Schaffer et al, *Polymer*, 55, 2014



Développement de nouveaux matériaux

1 – Nouvelles familles de matériaux pour les différents procédés

■ Nouveaux élastomères

- ✓ Silicones :
 - exemple : dépôt de gouttes de silicone catalysé au Pt, réticulé par UV (Wacker)
- ✓ Elastomères vulcanisables ?
(et développement procédé associé)



■ Nouvelles poudres pour SLS :

- ✓ Poudres époxy ?



■ Forte demande pour de nouveaux matériaux ignifugés

Développement de nouveaux matériaux

2 – Matériaux architecturés

Deux axes :

1 – Créer des domaines \pm nano, \pm structurés, de propriétés différentes

- Nouveaux mélanges de polymères ?
- Copolymères à blocs, core-shells ?

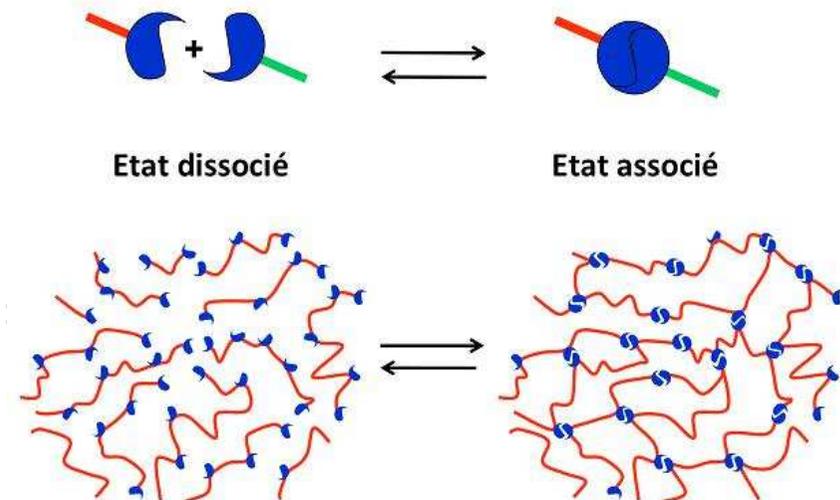
2 – Créer un allongement de chaîne, ou une réticulation physique, réversibles

- Polymères modifiés

par chimie supramoléculaire

greffage de groupes associatifs (liaisons H, ioniques...)

- le long de la chaîne (réticulation)
 - ou en extrémité de chaîne
- (masse molaire et viscosité faibles à haute T°)

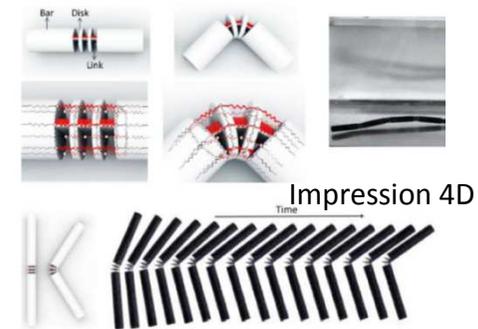
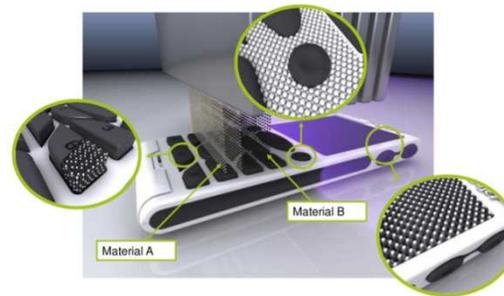


Systemes multimatières

Possibles avec certaines technologies, ou nécessitent une adaptation du procédé

- Mélange ou juxtaposition de matières, avec une résolution \pm fine, permettant de créer des **zones ou gradients fonctionnels** :

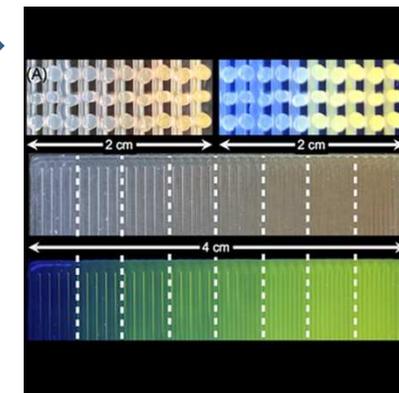
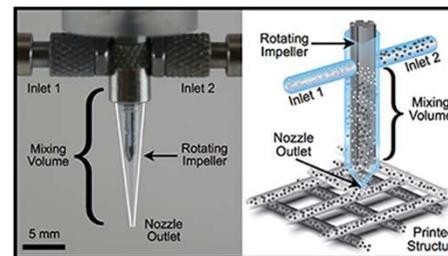
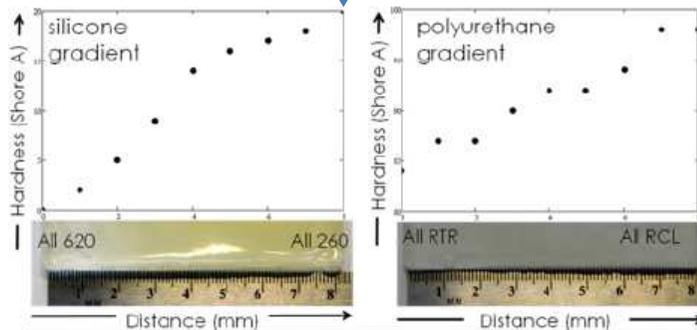
✓ Applications possibles en multijet (Objet/Stratasys) ou sur système Arburg



Source : <http://fr.slideshare.net/radtechuveb/multimaterial-3d-printing> (machine Stratasys)

✓ **Développements recherche :**

- ✓ Silicones/FDM (équipe Harvard J.A. Lewis) →
- ✓ Silicones, PU (équipe Oxman, MIT)



Gradients de propriétés



CONCLUSIONS

- **Nécessité de comprendre le comportement du matériau dans le procédé**
- **Evolution vers les matériaux à gradients de propriétés, multimatériaux polymères ou hybrides (métal / céramique / polymère)**
 - ✓ Indissociable du développement des procédés associés
- **Prise en compte du cycle de vie**
 - ✓ Thermoplastiques /Thermodurcissables (→recyclabilité)
 - ✓ Biosourcés
 - ✓ Durabilité
- **Optimisation du couple matériau / propriétés nécessite la maîtrise du procédé et l'optimisation de la conception**
 - ✓ Nécessité d'outils numériques d'aide à la conception et de simulation

