



Élaboration et caractérisation de céramiques 3D en couplant la chimie des précurseurs avec l'impression 3D

Ghenwa El Chawich

► To cite this version:

Ghenwa El Chawich. Élaboration et caractérisation de céramiques 3D en couplant la chimie des précurseurs avec l'impression 3D. Autre. Université Montpellier; Université Libanaise, 2021. Français. NNT : 2021MONT095 . tel-03639140

HAL Id: tel-03639140

<https://theses.hal.science/tel-03639140>

Submitted on 12 Apr 2022

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

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



Université Libanaise

École Doctorale
Sciences et Technologies



THÈSE de doctorat en Cotutelle

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

ET L'UNIVERSITÉ LIBANAISE

École Doctorale Sciences Chimiques Balard

École Doctorale des Sciences et Technologie

Spécialité : Chimie des matériaux/Sciences des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Ghenwa Fadi EL CHAWICH

Le 15 décembre 2021

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE CÉRAMIQUES 3D EN COUPLANT LA CHIMIE DES PRÉCURSEURS AVEC L'IMPRESSION 3D

Sous la direction du Pr. Philippe Miele et Pr. Mirvat ZAKHOUR

Et la co-direction du Dr. Chrystelle SALAMEH et Dr. Roland HABCHI

Membres du Jury

Mr. Lionel PRESMA	Directeur de recherche, Cirimat, Toulouse	Rapporteur (président du jury)
Mme. Miryana HÉMADI	Maître de conférences, Sorbonne Université	Examineur
Mr. Maher ABOUD	Professeur, Université Saint Joseph, Beyrouth Liban	Rapporteur
Mr. Kamil RAHME	Professeur associé, Université Notre Dame, Zouk Liban	Examineur
Mr. Philippe MIELE	Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Directeur de thèse
Mme. Mirvat ZAKHOUR	Professeur, Université Libanaise, Liban	Directeur de thèse
Mr. Roland HABCHI	Professeur, Université Libanaise, Liban	Co-directeur de thèse
Mme. Chrystelle SALAMEH	Maître de conférences, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Co-directeur de thèse
Mr. Mikhael BECHELANI	Directeur de recherche, Institut Européen des Membranes, Montpellier	Membre invité

" La plus belle réussite c'est de ne pas lâcher prise "

W. Dubois

Remerciements

Ce travail de trois ans au sein de l'Institut Européen des Membranes (IEM) et la plateforme de recherche en nanosciences et nanotechnologie (PR₂N) du laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux (LCPM) est le résultat de l'association de nombreuses personnes que je souhaiterai remercier.

Je voudrais tout d'abord remercier les professeurs Fawaz EL OMAR et Jean-Jacques VASSEUR de m'avoir accepté en tant que doctorante en cotutelle entre l'École Doctorale des Sciences et Technologie de l'Université Libanaise et l'École Doctorale Sciences Chimiques Balard de l'Université de Montpellier.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude au Pr.David CORNU (directeur de l'IEM, Montpellier), Pr. Michel NAKHL (directeur de la PR₂N, Liban), Pr. Mirvat ZAKHOUR (directrice du LCPM, Liban) pour m'y avoir accueilli au cours de ces trois années de thèse. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier de l'association « AZM & SAADE », de l'Université Libanaise et de la demi-bourse de l'université de Montpellier qui m'ont permis, de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse. Par ailleurs, je souhaite remercier spécialement Mme Marie-Hélène Crastre, assistance sociale au Crous de Montpellier de m'avoir consacré une aide financière pendant deux ans comme soutien pour les étudiants libanais en France.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury : Mr.Lionel PRESMANES, Mme.Myriana HÉMADI, Mr.Maher ABOUD, Mr.Kamil RAHME qui ont accepté d'examiner et de juger mon travail de thèse.

Je tiens toute ma gratitude à mes directeurs de thèse Pr.Philippe MIELE et Pr.Mirvat ZAKHOUR de m'avoir confié ce sujet de recherche. Je vous suis sincèrement reconnaissante de votre confiance et de l'autonomie que vous m'avez toujours accordée dans l'accomplissement de ces travaux. Malgré vos préoccupations, vous m'avez consacré le temps nécessaire pour me guider et ainsi bien développer mon sujet de thèse.

Un remerciement à mes encadrants de thèse Dr.Chrystelle SALAMEH et Dr.Roland HABCHI pour leur conseils judicieux durant ces trois années de thèse. Un remerciement spécial à mon

support surtout moral Chrystelle SALAMEH qui n'hésitait jamais à me fournir la motivation nécessaire pour pouvoir continuer et la patience qu'elle avait pour m'entendre toujours. Que Dieu garde votre famille et votre fils Jonas qui remplit le laboratoire de joie lorsqu'il vient nous visiter. Merci à Dr. Madona LABAKI pour son aide scientifique en cas de besoin.

Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont consacré du temps, et apporté de l'aide pour les caractérisations, analyses et interprétations de mes résultats : Didier COT et Bertrand REBIÈRE qui se sont rendus disponibles pour passer mes échantillons sur les appareils de microscopie électronique à balayage, Nathalie MASQUELEZ pour ses conseils et sa gentillesse. Merci également à l'équipe de l'atelier pour avoir m'aider toujours à résoudre les problèmes sans oublier Bruno et Eddy pour leur disponibilité en cas de besoin. Un énorme merci à Christelle FLOUTIER, Fabienne, Cathy, Florence LEROY pour leur douceur, leur sourire et leur gentillesse, un grand soutien au sein de l'IEM. Vincent ROUESSAC, Mikhael BECHELANY et Damien VOIRY un grand merci pour votre humour depuis mon arrivée à l'IEM et jusqu'à la fin de ma thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante envers les collègues passés et présents du laboratoire avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, mais aussi de discuter et de créer des souvenirs amusants : Georges, Petros, Maya, Sarah, Dana, Cynthia, Bonito, Marius, Ji, Kun, Wensen, Yang, Carole, Cyril, Hana, Quentin (Mr. Borane qui n'hésitait jamais à me motiver dès mon arrivée), Ghady, Elissa, Mahmoud, Fida, Marleine (pour son aide dans l'impression 3D), Habib (pour ses conseils scientifiques judicieux), Serge (pour son aide et ses astuces), Ali, Nadine et Elias pour tous les moments vécus. Syreina, je suis toujours reconnaissante envers toi puisque tu étais un support au cours des circonstances difficiles de ma vie. Je tiens à remercier aussi Rana Ghannam une personne toujours souriante et apportant l'espoir dans la vie. On a vécu beaucoup de moments inoubliables ensemble. Tu n'hésitais jamais à être près de moi et à me motiver. J'espère que tu auras un bel avenir comme ton cœur. N'oublie jamais que je suis là pour t'écouter.

Rita, Maria, Anna, Eleonora, Yara et Christy mes belles amies je vous remercie de tout mon cœur pour votre accompagnement depuis plusieurs années et de votre confiance en moi. Sans oublier une personne aimable, drôle et amusante Charbel Matta. Mes cousins merci pour votre présence près de mes parents pendant mon absence. Joelle, une personne spéciale pour

moi, qui était près de moi dans toutes les conditions, une sœur, un support, une amie dont je fais confiance. Je n'oublierai jamais les moments qu'on a vécu ensemble au Liban et durant ma première année de thèse dans la même maison. Je suis sûre que tu auras un avenir brillant. Je serai toujours près de toi. Je suis impatiente de partager encore beaucoup d'autres moments fantastiques avec toi. Merci d'être compréhensive, patiente et gentille. "A truly friend is hard to find and impossible to forget". Petros, malgré nos disputes continues et nos personnalités très proches l'un de l'autre, tu dois savoir que tu es une personne importante pour moi qui n'hésitait jamais à me donner des conseils dans la vie et m'a appris beaucoup de choses. Un futur brillant t'attend.

Georges Matta, une personne qui était toujours là pour moi, une présence bienveillante qui sait me faire du bien. J'avoue que tu me connais mieux que quiconque. Merci pour tous les moments simples qui sont devenus inoubliables, d'être là dans mes moments difficiles, pour ton sourire présent toujours, pour l'esprit de positivité que tu as, de m'écouter lorsque j'en ai besoin, pour ta compréhension et ta compassion. Tu m'as appris la patience, de voir au sein des problèmes un éclat de positivité. Je suis vraiment chanceuse de t'avoir à mes côtés. Je suis fière de notre fidélité en amitié et je suis fière de toi, de tes compétences et de l'autonomie que tu as dans ta vie. Keep going. Je serai toujours près de toi mon deuxième frère "Best Friends make good times better and the hard times easier".

Finalement, je veux remercier les personnes les plus importantes dans toute ma vie, ma famille : Fadi, Afaf, Joseph et Léa. Je suis là maintenant grâce à vous, à votre support, votre amour, votre patience, votre générosité et l'encouragement surtout de mon père, mon point faible. Que Dieu vous garde pour moi. Je vous aime beaucoup. Je dédie ce travail de thèse à mon frère qui a subi un accident trop grave cette année et a passé dans des conditions difficiles. Même si j'étais loin de toi pendant cette période et je ne t'ai pas encore vu après ces circonstances, mon cœur était toujours avec toi. Merci Dieu pour la présence de toutes ses personnes dans ma vie, pour la force que tu m'as donné de pouvoir continuer malgré tout. Merci Dieu de m'avoir appris que dans la vie il y a des hauts et surtout des bas et de m'avoir confié toutes ses expériences durant ces trois années.

Table de matières

Index des figures	1
Index des tableaux.....	5
Liste des symboles.....	6
Liste des abbréviations	7
Nomenclatures	9
Introduction générale.....	12
Chapitre 1: État de l'art	20
1.1 Historique et intérêt des matériaux céramiques	21
1.2 Procédé général d'élaboration des matériaux céramiques	22
1.3 Céramiques oxydes et non-oxydes à base de silicium	24
1.3.1 Élaboration des céramiques non-oxydes par les méthodes conventionnelles	24
1.3.2 Élaboration des céramiques oxydes par les méthodes conventionnelles	26
1.4 Voie des polymères précéramiques	26
1.4.1 Introduction.....	26
1.4.2 Procédé des céramiques dérivées de polymères	28
1.4.3 Polymères précéramiques.....	30
1.4.3.1 Poly(organo)silazanes.....	33
1.4.3.2 Poly(organosilylcarbodiimides)	34
1.4.3.3 Poly(organocarbosilanes)	34
1.4.3.4 Poly(organosiloxanes)	35
1.4.4 Mise en forme des céramiques dérivées de polymères.....	36
1.4.5 Conversion des polymères précéramiques en céramiques	37
1.5 Mise en forme par impression 3D	40
1.5.1 Généralités sur l'impression 3D	40
1.5.2 Différents types d'impression 3D	42
1.5.3 Différents domaines d'applications de l'impression 3D.....	46
1.5.4 Mise en forme des céramiques	47
1.5.4.1 Céramique SiC	52
1.5.4.2 Céramique SiBCN.....	54
1.5.4.3 Céramique SiCN	55
1.5.4.4 Céramique SiOC.....	58
1.6 Objectif de la thèse.....	66
Chapitre 2: Matériels et méthodes	69
2.1 Introduction.....	70

2.2	Synthèse de polymères précéramiques	70
2.2.1	Matériaux utilisés dans la voie des polymères précéramiques	70
2.2.2	Matériaux utilisés dans l'impression 3D-FDM.....	73
2.2.3	Matériaux utilisés dans l'impression 3D UV-LCD	73
2.3	Appareillages et dispositifs.....	75
2.3.1	Synthèse des précurseurs et préparation des solutions polymériques	75
2.3.1.1	Rampe argon/vide	75
2.3.1.2	Boîte à gants.....	75
2.3.1.3	Dip-coater	76
2.3.1.4	Fours de pyrolyse	76
2.3.1.5	Presse uniaxiale	77
2.3.2	Imprimantes 3D	78
2.3.2.1	Fused Deposition Modeling (FDM).....	78
2.3.2.2	Imprimante UV-LCD Zortrax	79
2.4	Protocoles de synthèse du précurseur de SiBC.....	80
2.5	Techniques de caractérisation	82
2.5.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	82
2.5.2	Analyse thermogravimétrique	83
2.5.3	Microscopie électronique à balayage	83
2.5.4	Microanalyse par Energie Dispersive des rayons X	83
2.5.5	Microscopie 3D.....	83
2.5.6	Diffraction des rayons X	83
2.5.7	Spectroscopie RAMAN	84
2.5.8	RMN du solide	84
2.5.9	Mesures de la porosité	84
2.5.10	Mesures de la rugosité	85
2.5.11	Calcul de la perte massique et du rétrécissement volumique	86
2.6	Conclusion	86
Chapitre 3:	Élaboration de céramiques non-oxydes 3D dérivées de polymères par impression 3D indirecte	89
3.1	Introduction.....	90
3.2	Céramiques SiCN et SiC	91
3.2.1	Impression 3D et optimisation de la température de réticulation thermique	91
3.2.2	Remplissage de la préforme PLA par les polymères précéramiques et pyrolyse	93
3.2.2.1	Élaboration des céramiques par la méthode de remplissage	93
3.2.2.2	Caractérisation des céramiques préparées selon la technique de remplissage	96

3.2.2.2.a	Microscopie électronique à balayage	96
3.2.2.2.b	Énergie dispersive des rayons X (EDX)	98
3.2.3	Dip-coating de la préforme en PLA et pyrolyse.....	100
3.2.3.1	Élaboration des céramiques par dip-coating.....	100
3.2.3.2	Caractérisation des polymères précéramiques précurseurs de SiCN et SiC	105
3.2.3.2.a	Spectroscopie infrarouge	105
3.2.3.2.b	Analyse thermogravimétrique	106
3.2.3.3	Caractérisation des céramiques préparées selon la technique de dip-coating	108
3.2.3.3.a	Microscopie électronique à balayage MEB et microscopie optique	108
3.2.3.3.b	Microanalyse par Energie Dispersive des rayons X.....	112
3.2.3.3.c	Diffraction des rayons X.....	113
3.2.3.3.d	Spectroscopie RAMAN	115
3.2.3.3.e	Effet de la température sur la porosité des céramiques 3D	118
3.2.3.3.f	Étude de la rugosité des céramiques 3D.....	119
3.3	Céramique de type SiBC	122
3.3.1	Impression 3D des motifs en PLA pour le dip-coating	122
3.3.2	Élaboration des céramiques 3D SiBC.....	123
3.3.3	Caractérisation du précurseur B-AHPCS et de la céramique SiBC.....	125
3.3.3.1	Caractérisation du précurseur de la céramique SiBC	125
3.3.3.1.a	Analyse thermogravimétrique	125
3.3.3.1.b	Spectroscopie infrarouge	126
3.3.3.1.c	RMN du solide	127
3.3.3.2	Caractérisation de la céramique SiBC.....	128
3.3.3.2.a	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie 3D	128
3.3.3.2.b	Analyse élémentaire.....	130
3.4	Étude du coût du procédé d'impression 3D des céramiques couplée à la technique de réplique	131
3.5	Conclusion	132
Chapitre 4:	Élaboration de céramiques 3D dérivées de polymères par photopolymérisation (UV-LCD)	136
4.1	Introduction.....	137
4.2	Élaboration des céramiques oxydes SiOC 3D dérivées de polymères.....	140
4.2.1	Approche 1 : Mélange polymère précéramique et résine commerciale esun3D	140
4.2.1.1	Polymère précéramique polyméthylhydrosiloxane (PMHS)	140
4.2.1.1.a	Forme d'un cylindre creux.....	140
Microscopie électronique à balayage et microscopie optique 3D		143

Microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX).....	145
4.2.1.1.b Forme d'une pastille.....	146
Analyse thermogravimétrique (ATG)	147
Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	148
4.2.1.2 Polymère précéramique méthyl-silsesquioxane (Silres MK).....	150
4.2.1.2.a Analyse thermogravimétrique (ATG)	152
4.2.1.2.b Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	154
4.2.1.3 Comparaison des céramiques SiOC sous forme d'une pastille dérivant des deux polymères précéramiques.....	156
4.2.1.3.a Microscopie électronique à balayage et microscopie 3D	156
4.2.1.3.b Microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX)	159
4.2.2 Approche 2 : modification du polymère précéramique par des agents photosensibles (mélange ou greffage)	160
4.2.2.1 Protocole expérimental d'élaboration des céramiques SiOC en formulant des mélanges précéramiques à l'aide de plusieurs additifs photosensibles	160
4.2.2.1.a Mélange avec différents additifs photosensibles.....	160
TMPTA-Silres MK	160
TMPTA HDDA-Silres MK	163
HDDA-Silres MK	164
4.2.2.1.b Caractérisation des constituants du mélange photosensible	166
Analyse thermogravimétrique (ATG)	166
Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	168
4.2.2.1.c Comparaison des céramiques 3D dérivées des divers agents photosensibles .	171
Microscopie électronique à balayage (MEB).....	171
Microscopie optique 3D	173
Microanalyse par énergie dispersive des rayons X	175
4.2.2.2 Protocole expérimental d'élaboration des céramiques oxydes par greffage utilisant TMSPM	176
4.2.2.2.a Caractérisation des constituants du mélange photosensible MK- TMSPM	180
Analyse thermogravimétrique (ATG)	180
Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	182
4.2.2.2.b Caractérisation des céramiques 3D dérivée du TMSPM.....	183
Microscopie électronique à balayage et microscopie 3D	183
Microanalyse par énergie dispersive des rayons X	185
4.2.3 Rugosité et prix de la voie d'élaboration des céramiques oxydes	185
4.3 Élaboration des céramiques non- oxydes 3D dérivées de polymères.....	190
4.3.1 Élaboration des céramiques non-oxydes de type SiC	190

4.3.1.1	Caractérisation des constituants du mélange photosensible HDDA-Silres MK	192
4.3.1.1.a	Analyse thermogravimétrique (ATG)	192
4.3.1.1.b	Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	194
4.3.1.2	Caractérisation des céramiques SiC	195
4.3.1.2.a	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	195
4.3.1.2.b	Microanalyse par énergie dispersive des rayons X	196
4.3.2	Élaboration des céramiques non-oxydes 3D de type SiCN	198
4.3.2.1	Caractérisation des constituants du mélange photosensible HDDA-PVZ	198
4.3.2.1.a	Analyse thermogravimétrique (ATG)	199
4.3.2.1.b	Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	200
4.3.2.2	Caractérisation des céramiques SiCN	201
4.3.2.2.a	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie 3D	201
4.3.2.2.b	Microanalyse par énergie dispersive des rayons X	203
4.3.3	Rugosité et prix de la voie d'élaboration des céramiques non oxydes	204
4.4	Conclusion	205
Conclusions et perspectives		208
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		211

Index des figures

Figure 1- 1: Évolution historique des matériaux céramiques.	22
Figure 1- 2: Étapes d'élaboration des céramiques à partir d'une poudre	23
Figure 1- 3: Exemples d'élaboration des céramiques non-oxydes par les méthodes conventionnelles a) SiC par la méthode sol-gel ³² , b) SiBCN par le broyage et frittage ³³ et c) SiCN par CVD ³⁵	25
Figure 1- 4: Évolution de la voie PDC au cours des années.....	28
Figure 1- 5: Transitions moléculaires et micro structurales pendant la conversion des polymères précéramiques en céramiques ^{46,47}	29
Figure 1- 6: La voie des céramiques dérivées de polymères (voie PDCs)	30
Figure 1- 7: Polymère précéramique organosilicié ⁴³	30
Figure 1- 8: Classes des polymères précéramiques organosiliciés ^{43,52,53}	32
Figure 1- 9: Polymères organosiliciés à partir du chlorosilane ⁴³	33
Figure 1- 10: Méthodes conventionnelles de mise en forme des céramiques ⁴³	37
Figure 1- 11: Conversion des polymères précéramiques en céramiques ¹¹⁸	38
Figure 1- 12: Différents types d'additifs ajoutés aux PDCs ¹¹⁸	39
Figure 1- 13: Une imprimante 3D utilisant les instructions d'un fichier numérique pour créer un objet physique selon les axes x, y et z	40
Figure 1- 14: Étapes du procédé d'impression 3D	41
Figure 2- 1: Structure chimique d'AHPCS	71
Figure 2- 2: Structure chimique du PVZ.....	71
Figure 2- 3: Structure chimique de BDMS.....	71
Figure 2- 4: Structure chimique du PMHS.....	72
Figure 2- 5: Structure chimique de Silres MK.....	72
Figure 2- 6: Rampe mixte vide-argon installée sur une sorbonne équipée d'une hotte aspirante	75
Figure 2- 7: Boîte à gants MBraun MB-Labstar	76
Figure 2- 8 : Dip-coater Ossila	76
Figure 2- 9 : a) Four tubulaire ThermoConcept, b) four à moufle GERO	77
Figure 2- 10: Presse uniaxiale	78
Figure 2- 11: Imprimante FDM	79
Figure 2- 12: Imprimante UV-LCD	80
Figure 2- 13: Réaction d'hydroboration des groupements allyls de l'AHPCS.....	82
Figure 3- 1: Modèle CAD du cylindre creux.....	91
Figure 3- 2: Images 3D par microscope numérique optique Keyence de a) forme en nid d'abeille du PLA, b) coupe transversale du mur entre deux pores du nid d'abeille à couche basse pleine.....	93
Figure 3- 3: Programme de chauffage thermique pour la conversion en céramiques SiCN et SiC.....	94
Figure 3- 4: Courbe ATG du filament PLA sous azote avec une vitesse de 5°C /min	95
Figure 3- 5: a) « scaffold » en PLA avec additif, b) céramique SiC réplique négative du « scaffold » PLA en nid d'abeille en surface, cellules à moitié remplies et c) bas du nid d'abeille	96
Figure 3- 6: Clichés MEB des céramiques 3D : a) SiCN du côté haut, b) SiCN du côté bas, c) SiC du côté haut et d) SiC du côté bas.....	97
Figure 3- 7 : Cartographie des éléments présents dans la a) céramique SiCN et b) céramique SiC	99
Figure 3- 8 : Modèle CAD du PLA sous forme de nid d'abeille ouvert	100
Figure 3- 9: a) céramique SiCN et b) céramique SiC obtenues par couplage de l'impression 3D FDM à la technique de réplique	103
Figure 3- 10: ATG du PVZ et AHPCS sous azote avec une vitesse de 5°C/min	104

Figure 3- 11: Spectres FT-IR du PVZ et de l'AHPCS.....	106
Figure 3- 12: Courbes ATG des polymères précéramiques commerciaux, réticulés par le DCP ainsi que le PLA imprégné par les polymères réticulés sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	107
Figure 3- 13: Clichés MEB a) du pore du scaffold SiCN, b) de la section du mur entre deux pores de la céramique SiCN, c) du pore du scaffold SiC et d) de la section du mur entre deux pores de la céramique SiC.....	109
Figure 3- 14: Structures 3D périodiques a) du PLA, b) du pore du « scaffold » en PLA, c) de la céramique SiCN, d) du pore de SiCN, e) de la céramique SiC et f) du pore SiC.....	111
Figure 3- 15: Cartographie des éléments présents dans la a) céramique SiCN et b) céramique SiC ..	112
Figure 3- 16: Diffractogrammes de RX de a) la céramique SiCN et b) la céramique SiC à différentes températures de pyrolyse	114
Figure 3- 17: Spectroscopie RAMAN des a) céramique 3D-SiCN et b) céramique 3D-SiC traitées à des températures allant de 1000 à 1700°C	116
Figure 3- 18: Évolution de la porosité en fonction de la température.....	119
Figure 3- 19: Microscopie 3D de la céramique SiCN (a, b) et de la céramique SiC (c, d)	120
Figure 3- 20: Profil de rugosité de a) céramique SiCN et b) céramique SiC	122
Figure 3- 21: a) PLA, b) SiC 6 cycles 20s trempe 30 mins séchage, c) SiBC 6 cycles 20s trempe 15 mins séchage et d) SiBC 9 cycles 20s trempe 15 mins séchage	124
Figure 3- 22: Courbes ATG du AHPCS et du AHPCS modifié par le bore, B-AHPCS sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	126
Figure 3- 23: Spectres FT-IR d'AHPCS et B-AHPCS.....	127
Figure 3- 24: RMN du solide du B-AHPCS.....	128
Figure 3- 25: a) b) Clichés MEB de la céramique SiBC, c) image 3D du scaffold 3D après pyrolyse et d) cellule du scaffold avec le mur reliant deux pores.....	129
Figure 3- 26: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiBC finale	130
Figure 4- 1: Schéma d'une imprimante UV-LCD	138
Figure 4- 2: a) Cylindre creux résine esun3D-PMHS et b) céramique SiOC.....	141
Figure 4- 3: Programme du chauffage thermique pour la transformation du polymère en céramique	141
Figure 4- 4: Courbe ATG de la résine commerciale esun3D sous azote avec une vitesse de 5°C/min	142
Figure 4- 5: a) Clichés MEB du cylindre creux, b) c) d) sections transversales de la paroi céramique à différentes échelles, e) image 3D le long du cylindre et f) image 3D de l'extrémité du cylindre	144
Figure 4- 6: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiOC ayant la forme d'un cylindre creux.....	145
Figure 4- 7: a) Pastille précéramique résine esun3D-PMHS avant pyrolyse et b) pastille céramique SiOC après pyrolyse	146
Figure 4- 8: Courbes ATG des constituants du mélange photosensible résine esun3D-PMHS (proportion 50%-50%) avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	147
Figure 4- 9: Spectres FT-IR de : a) constituants du mélange photosensible résine esun3D-PMHS (proportion 50%-50%) avant impression et après impression et b) spectre centré entre 1200 et 1800 cm^{-1} afin de visualiser l'évolution des liaisons C=C et C=O avant et après impression.....	149
Figure 4- 10: Courbes ATG des polymères précéramiques : Silres MK et PMHS sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	151
Figure 4- 11: a) Pastille résine esun3D-Silres MK avant pyrolyse et b) pastille céramique SiOC après pyrolyse	152
Figure 4- 12: Courbes ATG des constituants du mélange photosensible résine esun3D-Silres MK avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min	154

Figure 4- 13: Spectres FT-IR de : a) constituants du mélange photosensible résine esun3D-Silres MK avant et après impression et b) spectre centré entre 1200 et 1800 cm^{-1} afin de visualiser l'évolution des liaisons C=C et C=O	155
Figure 4- 14: a) b) Clichés MEB, c) d) images 3D de la céramique SiOC dérivée du PMHS et e) f) clichés MEB, g) h) images 3D de la céramique SiOC dérivée de Silres MK	158
Figure 4- 15: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiOC en forme pastille dérivée de a) PMHS et b) Silres MK.....	159
Figure 4- 16: a) Pastille TMPTA-Silres MK et b) céramique SiOC	162
Figure 4- 17: a) Pastille TMPTA HDDA- Silres MK et b) céramique SiOC.....	164
Figure 4- 18: a) Pastille HDDA-Silres MK et b) céramique SiOC	165
Figure 4- 19: Courbes ATG du TMPTA et HDDA sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	166
Figure 4- 20: Courbes ATG de la Silres MK, les solvants et les agents photosensibles sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	167
Figure 4- 21: Courbes ATG des mélanges photosensibles avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	168
Figure 4- 22: Spectres FT-IR des constituants du mélange photosensible HDDA-Silres MK avant et après impression	169
Figure 4- 23: Étude de dose et évolution des liaisons C=C et C=O du mélange photosensible : a) TMPTA-Silres MK, b) TMPTA HDDA-Silres MK et c) HDDA-Silres MK.....	170
Figure 4- 24: Clichés MEB des céramiques SiOC dérivées de : a) b) TMPTA, c) d) TMPTA avec HDDA et e) f) HDDA.....	172
Figure 4- 25: Images 3D des céramiques SiOC imprimées à partir d'agents photosensibles : a) b) TMPTA, c) d) TMPTA avec HDDA et e) f) HDDA.....	174
Figure 4- 26: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiOC en forme pastille dérivée de : a) TMPTA, b) TMPTA avec HDDA et c) HDDA	175
Figure 4- 27: Réaction de greffage entre TMPSM et Silres MK ²⁵	177
Figure 4- 28: a) Spectres FT-IR des différentes proportions en TMSPM mélangé avec Silres MK, b) évolution des liaisons C=C et C=O avec le taux du TMSPM et c) spectre centré sur les liaisons C=C et C=O	179
Figure 4- 29: a) Pastille TMSPM-Silres MK et b) céramique SiOC	180
Figure 4- 30: Courbes ATG des différents constituants du mélange photosensible TMSPM-Silres MK avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	181
Figure 4- 31: Spectres FT-IR des constituants du mélange TMSPM-Silres MK avant et après impression	182
Figure 4- 32: Étude de dose du mélange TMSPM-Silres MK à différents temps d'exposition et évolution des liaisons C=C et C=O avec le temps d'exposition	183
Figure 4- 33: a) b) Clichés MEB et c) d) images 3D des céramiques SiOC obtenues en utilisant TMSPM	184
Figure 4- 34: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiOC en utilisant TMSPM	185
Figure 4- 35: a) Pastille HDDA-AHPCS et b) céramique SiC	191
Figure 4- 36: Réaction entre AHPCS et HDDA ²⁶	191
Figure 4- 37: Courbes ATG des constituants du mélange photosensible HDDA-AHPCS avant et après pyrolyse sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	193
Figure 4- 38: Spectres FT-IR des constituants du mélange photosensible HDDA-AHPCS avant et après impression	194
Figure 4- 39: Étude de dose du mélange HDDA- AHPCS	195
Figure 4- 40: a) b) Clichés MEB et c) d) images 3D de la céramique SiC	196
Figure 4- 41: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiC	197

Figure 4- 42: a) Pastille HDDA-PVZ et b) céramique SiCN	198
Figure 4- 43: Courbes ATG des constituants du mélange photosensible HDDA-PVZ avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min.....	199
Figure 4- 44: Spectres FT-IR des constituants du mélange photosensible HDDA-PVZ avant et après impression	200
Figure 4- 45: Étude de dose du mélange HDDA-PVZ.....	201
Figure 4- 46: a) b) Clichés MEB et c) d) images 3D de la céramique SiCN.....	202
Figure 4- 47: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiCN	203

Index des tableaux

Tableau 1- 1: Polymères à base de silicium.....	31
Tableau 2-1: Les structures chimiques des produits utilisés au cours de l'impression 3D UV-LCD.....	74
Tableau 3-1: Pourcentages massiques des éléments présents dans les céramiques finales.....	98
Tableau 3-2 : Paramètres du dip-coating des « scaffolds » PLA par les solutions polymériques	102
Tableau 3-3: Le rétrécissement volumique après pyrolyse	104
Tableau 3-4: Dimensions du « scaffold » PLA initial et des céramiques obtenues ainsi que les rétrécissements après pyrolyse	110
Tableau 3-5: Analyse élémentaire et pourcentages massiques des éléments présents dans les céramiques finales.....	113
Tableau 3-6 : La position, FWHM et Id/Ig des deux céramiques SiCN et SiC	118
Tableau 3-7: Paramètres de rugosité des céramiques 3D	121
Tableau 3-8: Diamètre et épaisseur des scaffolds 3D	125
Tableau 3-9: Prix des constituants et des consommations durant la voie PDC couplée à FDM (en 2021)	132
Tableau 4- 1: Pourcentages massiques des éléments présents dans la céramique SiOC en forme pastille	159
Tableau 4- 2: Pourcentages massiques des constituants du mélange photosensible utilisant TMPTA	161
Tableau 4- 3: Pourcentages massiques des constituants du mélange photosensible utilisant TMPTA et HDDA	163
Tableau 4- 4: Pourcentages massiques des constituants du mélange photosensible utilisant HDDA	164
Tableau 4- 5: Pourcentages massiques des éléments présents dans la céramique SiOC	176
Tableau 4- 6 : Mesure des rugosités des céramiques SiOC.....	187
Tableau 4- 7: Prix des constituants et des consommations durant la voie PDC couplée à UV-LCD (en 2021) dans le cas des céramiques oxydes.....	189
Tableau 4- 8 : Mesure des rugosités des céramiques SiC et SiCN	204
Tableau 4- 9: Prix des constituants et des consommations durant la voie PDC couplée à UV-LCD (en 2021) dans le cas des céramiques non-oxydes	205

Liste des symboles

α	Alfa
β	Betta
cm^3	Centimètre cube
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
g	Gramme
H	Hauteur
h	Heure
I	Intensité
kV	Kilo Volt
kW/h	Kilo Watts par heure
m	Masse
ρ	Masse volumique
mA	Milli Ampère
μm	Micromètre
μHz	Micro hertz
μs	Micro seconde
μm	Micromètre
mPa	Milli Pascal
mW	Milli Watts
mL	Millilitres
mm	Millimètre
min	Minutes
nm	Nanomètre
ppm	Partie Par Millions
Π	Pi
ε	Porosité
%	Pourcentage
R	Rayon
s	Seconde
V	Volume

Liste des abbréviations

PLA	Acide Polylactique
AM	Additive Manufacturing
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Analyse thermogravimétrique
BAG	Boîte à gants
ICDD	Centre international de données de diffraction
CVD	Chemical Vapor Deposition
CAD	Computer-Aided Design
CLIP	Continuous Liquid Interface Production
ICP-CVD	Dépôt chimique en phase vapeur par plasma à couplage inductif
DRX	Diffraction des rayons X
DIW	Direct Ink Writing
Sq	Écart type quadratique
EBM	Electron Beam Melting
FEP	Éthylène propylène fluoré
Sku	Facteur d'aplatissement du profil
3D	Tridimensionnel
2D	Bidimensionnel
FWHM	Full width at half maximum
FDM	Fused Deposition Modeling
Ssk	Facteur d'asymétrie du profil
Sz	Hauteur du profil
Sp	Hauteur maximale
LOM	Laminated Object Manufacturing
LENS	Laser Engineering Net Shaping
EDX	Microanalyse par énergie dispersive des rayons X
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
CNTs	Nanotube de carbone
PETA	Pentaérythritol triacrylate
PET	Polyéthylène téréphtalate
PETG	polyéthylène téréphtalate glycol
PDCs	Polymer-Derived-Ceramics
Sv	Profondeur maximale
RP	Rapid Prototyping
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SHS	Selective Heat Sintering
SLS	Selective Laser Sintering
SPPW	Self-Propagating Photopolymer Waveguide
SPS	Spark Plasma Sintering
FT-IR	Spectroscopie infrarouge
SLA	Stéréolithographie

STL	Stéréo-lithographique
TPCVD	Thermal Plasmajet Chemical Vapor Deposition
TPP	Two Photon Polymerisation
UAM	Ultrasound Additive Manufacturing
UV-LCD	Ultraviolet - Liquid Crystal Display

Nomenclatures

Irganox 1330TM	1,3,5- Triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzène
BDDA	1,4 butanediol diacrylate
HDDA	1,6 hexanediol diacrylate
Irgacure 651	2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one
Irgacure 369	2-benzyl-2-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-1-butanone
IEM	2-isocyanatoéthyl méthacrylate
TMSPM	3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate
HCl	Acide Chlorhydrique
AMHPCS	Allyl(méthyl)hydrido polycarbosilane
AHPCS	Allylhydridopolycarbosilane
B-AHPCS	Allylhydridopolycarbosilane modifié par le bore
DCP-AHPCS	Allylhydridopolycarbosilane réticulé par le dicumyl peroxide
Al	Aluminium
NH ₃	Ammoniaque
Ar	Argon
C ₆ H ₆	Benzène
Irgacure 819	Bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphineoxide
B	Bore
KBr	Bromure de potassium
C	Carbone
SiCN	Carbonitrure de silicium
SiBCN	Carbonitrure de silicium modifié par le bore
SiC	Carbure de silicium
SiBC	Carbure de silicium modifié par le bore
NH ₄ Cl	Chlorure d'ammonium
Co	Cobalt
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
DBTL	Dibutyltin dilaurate
DCP	Dicumyl peroxide
H ₂	Dihydrogène
BDMS	Diméthylsulfure de borane
O ₂	Dioxygène
TPO	Diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine oxide
DVB	Divinylbenzène
EPS	Époxy-silicique
C ₂ H ₅	Éthyl
Fe	Fer
HPMS	Huile hydroxy-silicique
h-BN	Nitrure de bore hexagonal
BTMSM	Bistriméthylsilylméthane
MTES	Méthyltriéthoxysilane
MDES	Méthyl-diéthoxysilane
250	4-(méthylphényl)(4-(2-méthylpropyl)phényl) iodonium hexafluorophosphate

H	Hydrogène
CH ₄	Méthane
CH ₃ OH	Méthanol
CH ₃	Méthyl
CH ₃ NH ₂	Méthylamine
Silres MK	Méthyl-silsesquioxane
SPR-212	Méthylvinylhydrogène
Ni	Nickel
Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Nitrate de cobalt
Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	Nitrate de cuivre
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Nitrate de nickel
BN	Nitrure de bore
Si ₃ N ₄	Nitrure de silicium
SiOC	Oxycarbure de silicium
Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium (alumine)
Y ₂ O ₃	Oxyde d'yttrium
GO	Oxyde de graphène
rGO	Oxyde de graphène réduit
TiO ₂	Oxyde de titane
PETA	Pentaérythritol triacrylate
POE	Phénoxyéthanol
Ph	Phényl
BAPOs	Phénylbis (2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine oxyde
Pt	Platine
PEGDA	Poly(éthylèneglycol)-diacrylate
PCS	Polycabosilane
PMHS	Polyméthylhydrosiloxane
PSZ	Polysilazane
RJ423	Polyuréthane hexaacrylate aliphatique
PVZ	Polyvinylsilazane (durazane 1800)
DCP-PVZ	Polyvinylsilazane réticulé par le dicumyl peroxide
SiOH	Silanol
SiO ₂	Silice
Si	Silicium
THF	Tétrahydrofurane
Ti	Titane
DVE-3	Triéthylèneglycol divinyléther
TMPTA	Triméthylolpropane triacrylate
TPM	Tripropylène glycol méthyl éther
VMS	Vinylméthoxysilane
VTES	Vinyltriéthoxysilane
Zr	Zirconium
MATMS	γ-(méthacryloxypropyl) triméthoxy silane
TREOS	Triéthoxysilane
KH570	γ-méthacryloxypropyl triméthoxy

Introduction générale

La technologie des céramiques, une des plus anciennes parmi les industries de transformation, attire une grande importance au centre des progrès technologiques et économiques de l'humanité. Les céramiques traditionnelles, artisanales et techniques, sont devenues incontournables dans plusieurs domaines d'applications en raison de leurs propriétés et leurs performances. Les propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques dépendent de la nature des liaisons interatomiques et de leur structure cristalline. Étant donné que ces liaisons iono-covalentes sont fortes et stables, les céramiques peuvent être utilisées comme matériaux réfractaires. Ces liaisons interatomiques impliquent tous les électrons de valence, ce qui signifie qu'il y a une absence des électrons libres rendant ainsi les céramiques des matériaux diélectriques et isolants thermiques. Des propriétés électriques peuvent être acquises après dopage modifiant l'énergie faible de la bande interdite. En plus, certaines céramiques présentent des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et ferrimagnétiques. Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons aux céramiques techniques « haute-performance » oxydes et non-oxydes à base de silicium. Les céramiques non-oxydes carbure de silicium (SiC), carbonitrure de silicium (SiCN), carbure de silicium modifié par le bore (SiBC) sont des matériaux prometteurs pour des applications à hautes températures dans les domaines aérospace, militaire et énergétique tels que dans les moteurs et les turbines. Ces matériaux sont caractérisés par des propriétés mécaniques élevées, une résistance à l'oxydation, une résistance chimique, un point de fusion élevé ¹⁻³ et une résistance à l'usure ⁴⁻⁶. Quant aux céramiques oxydes de type oxycarbure de silicium (SiOC), elles peuvent être utilisées comme catalyseur pour les réactions hautes températures ^{7,8}, capteurs de pression ⁹ ou anodes pour les batteries lithium ^{10,11}. Elles sont caractérisées par une résistance au fluage, une résistance à l'oxydation, une stabilité chimique, une stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques ^{3,12-15}. Avant de procéder à l'explication de l'évolution historique des matériaux céramiques, il est indéniable de définir la céramique.

Qu'est-ce qu'une céramique ? Le mot céramique dérive du grecque " keramikos " signifiant argile, terre à potier. Il s'agit de l'art de façonner les argiles et d'en fixer les formes par cuisson. Cette définition se limite au strict domaine des céramiques traditionnelles à base d'argile et même à la fabrication des terres cuites. Il s'agit alors des matériaux minéraux consolidés par un traitement thermique ne conduisant pas à une fusion complète. Dans ce cas, les verres et les liants hydrauliques ne sont pas considérés des céramiques.

Qu'est-ce qu'une céramique de point de vue scientifique ? La céramique est définie comme étant un matériau non organique et non métallique consolidé à hautes températures. Il s'agit d'un matériau iono-covalent. Dans ce cas, les verres, les ciments et les roches sont considérés des céramiques ¹⁶. La définition la plus facile de la céramique est de la considérer comme un matériau céramique ayant une forme bien définie et des propriétés convenables à une application. Du point de vue de l'élaboration, il existe deux types de céramiques : celles obtenues à partir des matières premières naturelles dont un mélange à base d'argile comme les briques, les tuiles, les poteries (terres cuites), les carreaux de sol (grès) etc... et celles obtenues à partir des matières premières de synthèse comme les céramiques thermosturales, les réfractaires avancés, les biocéramiques etc...

La mise en forme des céramiques dérivées d'argile consiste à disperser la poudre dans un solvant (classiquement de l'eau) pour obtenir une suspension colloïdale ou une pâte (une barbotine) qui est ensuite mise en forme (par moulage par exemple). Après des étapes de séchage et de décapage visant à éliminer la quasi-totalité du solvant, l'objet est densifié par un traitement thermique appelé frittage, qui consiste à souder les grains entre eux pour obtenir la pièce céramique finale. Le matériau final consiste alors en un solide réfractaire, isolant et polycristallin. Quant à la mise en forme des céramiques dont les matières premières ne contiennent pas d'argile, le pressage est le plus utilisé afin de pallier à l'étape d'évaporation du solvant comme dans le cas d'une pâte, impliquant un rétrécissement dans la céramique finale.

À partir des années 1970, une autre définition du matériau céramique consiste à remplacer la poudre par un précurseur précéramique moléculaire ou polymérique permettant l'obtention de ces matériaux sous des formes particulières (fibres continues, films, monolithes moulés, etc...). Par cette voie de synthèse, des microstructures particulières (des solides amorphes homogènes à plusieurs composants aux structures ordonnées micro et mésoporeuses jusqu'aux films monocristallins épitaxiés) qui sont difficiles, voire impossibles, à avoir par des approches plus conventionnelles non moléculaires, peuvent être obtenues ¹⁷. D'une façon générale, la production des céramiques s'est révélée importante avant J.C et jusqu'à présent. Une première phase a consisté en un très grand effort de production des céramiques traditionnelles pour les bâtiments et ce n'est qu'en 1980 que l'importance des céramiques techniques (à partir des précurseurs) a rejoint l'importance des céramiques traditionnelles.

Quelle est la différence entre ces deux types de céramiques ? Comparées aux argiles (céramiques traditionnelles), les céramiques techniques possèdent des propriétés mécaniques plus importantes, une stabilité thermique élevée, une résistance à l'oxydation et à la corrosion ainsi que de bonnes propriétés optiques et magnétiques. Les céramiques préparées à partir des précurseurs chimiques (au lieu des poudres) font partie de cette catégorie et présentent de nos jours un grand intérêt en raison de la possibilité de modifier à l'échelle atomique la composition chimique du précurseur polymérique.

Aujourd'hui, il y a un intérêt croissant dans la fabrication des céramiques 3D complexes qui ne peuvent pas être réalisées par les technologies de fabrication traditionnelles. L'impression 3D est une technique versatile qui touche désormais différents domaines. Les matériaux 3D présentent une grande importance dans les domaines de la santé, de l'environnement, l'industrie des semi-conducteurs, les dispositifs microfluidiques, les systèmes micro électromécaniques, les biopuces et les échafaudages pour la régénération des tissus. D'où la nécessité d'élaborer des architectures « sur-mesure » par les procédés de prototypage et plus particulièrement la fabrication additive et l'impression 3D ^{6,18-20}. L'impression 3D, à fort potentiel, est une série de technologies de fabrication avancées utilisées pour fabriquer des pièces physiques de manière additive, point par point, ligne par ligne ou couche par couche, à partir de modèles CAD en 3D qui sont découpés numériquement en sections transversales 2D ²¹. L'objet prend la forme au fur et à mesure de la solidification des couches. L'impression 3D permet de réaliser une économie importante car elle n'utilise que la matière nécessaire à la fabrication de la pièce 3D ; celle qui ne sert pas peut être recyclée pour la réalisation d'un nouvel objet. En plus, le temps en production est remarquablement réduit car souvent plusieurs objets peuvent être fabriqués en même temps. Il existe plusieurs types de technologies d'impression 3D qui dépendent du processus du dépôt des matériaux afin de créer le modèle 3D souhaité. Certaines d'entre elles font fondre le matériau tandis que d'autres solidifient les poudres ou les rendent liquides ²¹. Dans le cadre de notre travail, deux technologies d'impression 3D, ayant chacune une limite de résolution bien définie, ont été utilisées : i) Fused Deposition Modeling (FDM) basée sur le ramolissement et l'extrusion d'un filament thermoplastique à partir d'une buse et ii) UV-LCD basée sur la photopolymérisation. La technologie FDM est considérée l'approche de fabrication additive la plus simple, la moins coûteuse et la plus rapide. Le plus grand avantage de l'impression 3D basée sur la réticulation

sous rayonnements UVs (UV-LCD) est la très haute résolution comparée à l'impression 3D-FDM dont la résolution est limitée par le diamètre de la buse FDM ²². Les céramiques, en raison de leur dureté et leur friabilité, sont difficilement imprimables par fabrication additive. Les polymères précéramiques sont très performants et possèdent des fonctionnalités polyvalentes et avantageuses qui peuvent être ajustées en variant les compositions et les structures à l'échelle moléculaire et donc conviennent à l'impression 3D. Plusieurs travaux ont été menés sur l'impression 3D des PDCs et surtout par stéréolithographie (SLA) basée sur le même principe de photopolymérisation que l'impression 3D par UV-LCD. Dans ce travail de thèse, nous avons combiné l'impression 3D avec la chimie des précurseurs connue aussi par la voie polymère précéramique (Polymer-Derived Ceramics PDCs) pour fabriquer des céramiques 3D à base de Si à géométrie complexe. Nous nous sommes d'abord intéressés à explorer l'impression 3D des PDCs par FDM. Cependant, et bien qu'il s'agisse de la technologie la plus utilisée pour les polymères, FDM n'a pas été intensivement appliquée aux PDCs. Ceci est dû au fait que les polymères précéramiques ont un rendement céramique relativement élevé, une température de transition vitreuse bien supérieure à la température ambiante ²³ conduisant donc à la fabrication de filaments rigides et cassants et très difficilement imprimables par FDM. Nous avons donc procédé à l'impression 3D indirecte des PDCs en couplant l'impression FDM à la technique de réplique. Il s'agit donc d'imprimer une pièce 3D par FDM ayant la forme voulue et de l'utiliser comme préforme polymère sacrificielle qui sera décomposée au cours du traitement thermique. Cette préforme sera revêtue par les solutions de polymères précéramiques. Un traitement thermique convenable sous atmosphère inerte permet de décomposer le polymère sacrificiel et de convertir les polymères précéramiques en céramiques 3D mises en forme. Chaque étape du procédé a été contrôlée et optimisée afin de limiter la présence de défauts internes et de surface (forme et composition du moule, paramètres d'impression, paramètres du revêtement par immersion en anglais « dip-coating », séchage, pyrolyse). En couplant l'impression 3D à la technique de réplique, le coût du procédé est réduit ²⁴. Par ailleurs, nous nous sommes aussi intéressés par rendre les polymères précéramiques photosensibles pour qu'ils puissent être imprimés par UV-LCD puis transformés en céramiques par un traitement thermique approprié.

La fonctionnalisation des polymères précéramiques se fait selon deux approches : i) greffage des unités photosensibles sur la chaîne du polymère ²⁵, ii) simple mélange avec les agents photosensibles ²⁶.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres, dont le contenu est présenté ci-dessous.

Le **premier chapitre** présente une étude bibliographique sur l'enjeu et l'intérêt des céramiques en développant le procédé d'évolution des matériaux céramiques depuis les poudres jusqu'aux céramiques dérivées de polymères. Les propriétés des céramiques oxydes et non-oxydes ainsi que leurs domaines d'applications sont présentés. Ensuite, la voie des polymères précéramiques est détaillée, particulièrement autour de la réalisation des céramiques non-oxydes à base de silicium de type SiC, SiCN, SiBC et SiBCN et oxydes SiOC pouvant être appliquées à la mise en forme sous architectures complexes par la technologie d'impression 3D.

Le **deuxième chapitre** décrit les matériaux employés et présente les installations, les appareillages, les imprimantes 3D utilisées, les protocoles mis en œuvre et particulièrement la préparation des solutions polymériques susceptibles d'être imprimées par les deux technologies d'impression 3D : Fused Deposition Modeling (FDM) et photopolymérisation par UV-LCD. Les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude sont aussi détaillées.

Le **troisième chapitre** est dédié à l'impression 3D indirecte par FDM des céramiques non-oxydes de type SiC, SiCN et SiBC en couplant la voie PDCs à la technique de réplique. Des cylindres d'acide polylactique (PLA) en forme de nids d'abeille ont été d'abord imprimés. Ils ont été ensuite revêtus par des solutions de polymères précéramiques (polyvinylsilazane PVZ précurseur de SiCN et allylhydridopolycarbosilane précurseur de SiC). Les paramètres d'impression 3D (périmètre de l'échaffaudage en anglais « scaffold », nombre de couches solides de bas, nombre de couches solides du haut, vitesse d'impression de la première couche, vitesse de remplissage, densité et motif de remplissage) du scaffold en acide polylactique (PLA) ainsi que les paramètres de « dip-coating » (nombre de cycles, temps de trempe, temps de séchage, vitesse d'immersion et vitesse du retrait) du PLA par les solutions polymériques ont été optimisés. Un traitement thermique ultérieur optimisé sous atmosphère inerte est nécessaire pour i) décomposer le PLA à 320°C et ii) convertir le polymère précéramique en céramique à 1000°C. Les polymères précéramiques ont été caractérisés par

analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie infrarouge (FT-IR) et RMN du solide pour le précurseur de la céramique SiBC. Quant aux céramiques 3D obtenues, elles ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX), microscopie numérique 3D, diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman. Une mesure de la rugosité, un calcul de la porosité de ces céramiques 3D ainsi que le coût du procédé d'élaboration sont aussi effectués.

Le **quatrième chapitre** est consacré à l'élaboration des céramiques par impression 3D UV-LCD à partir de polymères précéramiques. Nous avons adopté deux approches : a) le mélange du polymère précéramique avec une résine commerciale photosensible type « esun3D » et b) la synthèse d'un polymère précéramique photosensible par fonctionnalisation du polymère à l'échelle moléculaire par les agents photosensibles comme le 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA), le triméthylpropane triacrylate (TMPTA) et le 3-(triméthylsilyl)propyl méthacrylate (TMSPM). Des céramiques oxydes (SiOC) et non-oxydes (SiC, SiCN) sont imprimées en optimisant les paramètres d'impression 3D (rapport entre le polymère et l'agent photosensible, le temps d'exposition aux rayonnements UVs de la première couche et des autres couches, l'épaisseur de la couche et le nombre de couches solides de bas) et les conditions de la pyrolyse. Les polymères précéramiques sont caractérisés par ATG et FT-IR et les céramiques 3D par MEB, EDX et microscopie 3D. Une comparaison entre les deux approches est effectuée en termes de retrait massique, volumique et morphologie de la céramique finale. En plus, une étude de l'effet de l'agent photosensible sur la céramique 3D est mise en évidence. La rugosité des céramiques ainsi que le prix des procédés sont aussi détaillés.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale portant sur les travaux effectués. Des premiers tests sur les céramiques 3D ont été effectués en dégradation des polluants et filtration membranaire qui seront présentés comme perspectives de ce travail.

Chapitre 1: État de l'art

Dans ce premier chapitre, nous présentons des généralités sur les matériaux céramiques et leur évolution au cours du temps en allant des céramiques traditionnelles aux céramiques techniques. Les différentes voies d'élaboration de céramiques seront développées en insistant sur la voie des polymères précéramiques qui constitue la base de ce travail de thèse. De plus, cette partie comporte une revue bibliographique sur la fabrication additive et plus particulièrement l'impression 3D des céramiques à base de silicium de types oxydes et non-oxydes en insistant sur la nécessité d'élaborer des architectures complexes utiles pour plusieurs domaines tels que l'électronique de puissance, le biomédical, l'aérospatial etc...

1.1 Historique et intérêt des matériaux céramiques

Les céramiques peuvent être produites à partir de trois principaux types de matériaux de départ : les aluminosilicates naturels, les matériaux synthétiques tels que les oxydes binaires, les nitrures, les carbures et plus récemment les précurseurs moléculaires qui sont transformés en intermédiaires polymères puis en céramiques finales. Nous pouvons diviser les céramiques en deux grandes générations selon les propriétés et les applications ¹⁶ (Figure 1-1):

La **première génération** des céramiques appelées **céramiques traditionnelles** et parfois céramiques conventionnelles ou silicatés préparées à partir de matières premières minérales naturelles comme l'argile riche en phyllosilicates. Ce genre de céramiques est attirant pour les briques, les tuiles, les carreaux de sol et de mur, la poterie, la vaisselle etc...

La **deuxième génération** comporte les **céramiques techniques** qui peuvent supporter des contraintes et sont utilisées en milieu oxydatif, corrosif et dans des conditions de hautes températures. Elles sont caractérisées par une grande résistance à l'usure, aux chocs, à la corrosion et aux contraintes mécaniques. Elles comprennent les oxydes (alumine, zircone, silicate et titanate), les carbures (carbure de silicium, carbure de titane et carbure de tungstène) et les nitrures (nitrure de silicium et nitrure de bore). Dans cette catégorie sont classées aussi les céramiques obtenues à partir des précurseurs moléculaires. Selon la définition de la céramique évoquée dans l'introduction et la différence effectuée entre les céramiques techniques et traditionnelles, cette deuxième génération de céramiques comportant les poudres synthétiques et les précurseurs moléculaires peut être considérée comme " génération des céramiques techniques ".

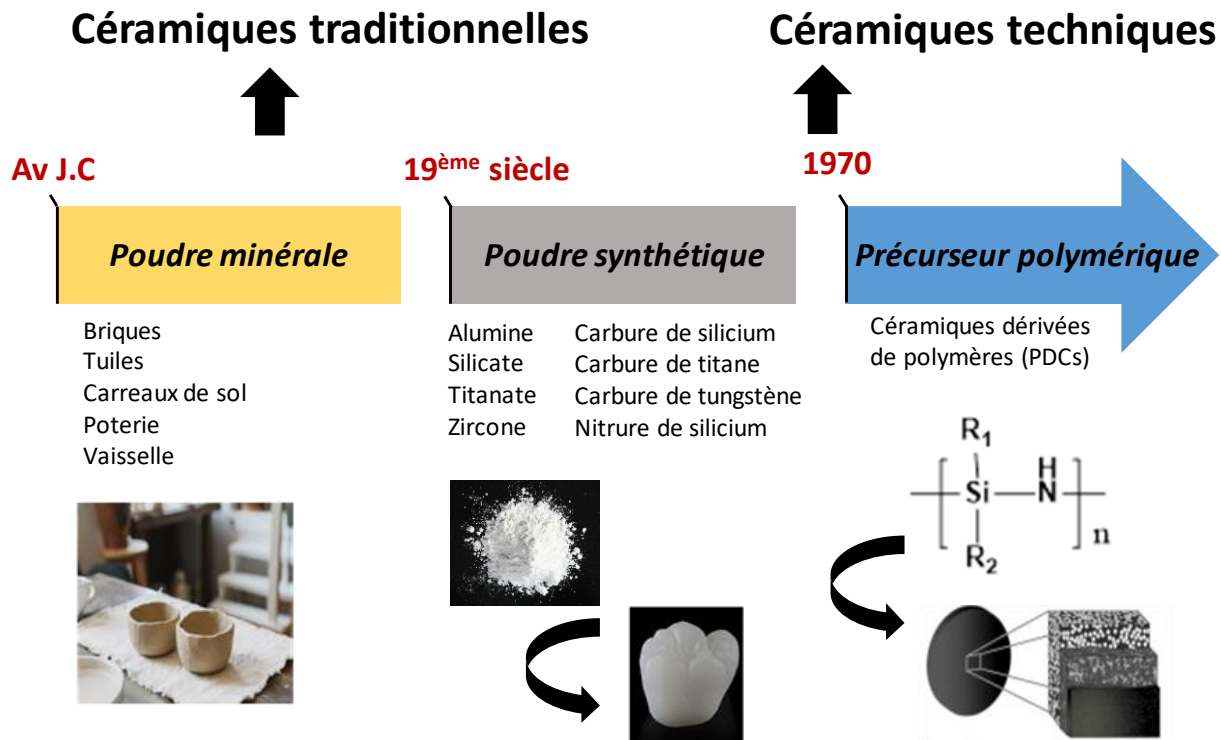


Figure 1- 1: Évolution historique des matériaux céramiques.

1.2 Procédé général d'élaboration des matériaux céramiques

D'une façon générale, les céramiques traditionnelles et techniques sont élaborées par une méthode conventionnelle appelée le frittage ¹⁶. C'est un traitement thermique à haute température (800°C-1600°C) permettant le passage des particules individuelles composant la poudre en un solide compact et dense. La nature de la poudre ainsi que son prétraitement par l'ajout des adjuvants organiques ont une influence sur la technologie de mise en forme. Par exemple, la préparation d'une suspension ou pâte (barbotine) consiste dans le cas des céramiques traditionnelles à mélanger la poudre minérale argileuse riche en phyllosilicates (taille des grains < 2 μm) avec de l'eau. Les étapes qui suivent sont le séchage à basses températures appelé déliantage pour l'élimination du solvant (l'eau dans le cas des poudres minérales) suivi du frittage. Un retrait important est observé après ces deux étapes rendant difficile la maîtrise de la mise en forme et les dimensions de la pièce céramique finale. Pour pallier à ces inconvénients, des dégraissants se présentant sous forme des grains relativement gros (> 10 μm) comme le sable, le calcaire et les feldspaths peuvent être ajoutés. Pour abaisser la température de frittage, ayant une influence sur la microstructure finale de la céramique,

les fondants sont ajoutés à la suspension pouvant être des phyllosilicates riches en alcalins ou des minéraux non plastiques comme les feldspaths ou la craie. Après la préparation de la suspension contenant les additifs convenables, la mise en forme peut se faire selon différentes manières à savoir : le moulage en coulée, la coulée en coquille, la coulée sous pression à chaud, le moulage par pression et plus récemment l'impression 3D pour élaborer des formes complexes ^{16,27-29}. En effet, le moulage traditionnel de la céramique est long, coûteux et ne peut pas produire des formes très complexes de céramiques. Des défauts tels que des fissures se forment facilement lors du traitement ce qui rend difficile l'obtention d'une bonne qualité de surface et de dimensions précises. Le déliantage se fait à basses températures (300°C-500°C) pour éliminer les liants organiques (fondants ou dégraissants) ajoutés puis le frittage contribue à la densification de la pièce céramique (Figure 1-2).



Figure 1- 2: Étapes d'élaboration des céramiques à partir d'une poudre

Par rapport aux techniques de frittage classiques, les techniques de chauffage rapide (frittage en phase liquide, frittage à cuisson rapide), les techniques de frittage modernes ³⁰ telles que la technologie de frittage assistée par un champ (frittage laser, frittage par micro-ondes, frittage par plasma d'étincelles et frittage éclair) ³¹, le frittage assisté par pression (frittage par pression à chaud, frittage à haute pression) peuvent favoriser la densification des grains. Par

conséquent, la température et le temps de frittage peuvent être considérablement réduits, de sorte que la consommation d'énergie reste relativement faible.

Dans le cadre de notre travail de thèse, nous nous intéressons à l'élaboration des céramiques oxydes et non-oxydes à base de silicium. Détaillons dans ce qui suit les méthodes conventionnelles et innovantes d'élaboration de ces céramiques.

1.3 Céramiques oxydes et non-oxydes à base de silicium

Les céramiques à base de silicium ont été largement explorées en tant que matériaux polyvalents pour diverses applications dans les domaines de l'architecture, de la catalyse, de l'énergie, de la machinerie et du génie biomédicale ²⁸.

Quelles sont les techniques d'élaboration des céramiques à base de Si ?

1.3.1 Élaboration des céramiques non-oxydes par les méthodes conventionnelles

Outre les techniques citées dans le paragraphe 1.2, la plupart des méthodes conventionnelles d'élaboration des céramiques non-oxydes utilisent les poudres céramiques comme agent de départ. La **méthode sol-gel** permet le mélange des particules de SiC avec un additif de frittage (Al_2O_3 ou Y_2O_3) (Figure 1-3 (a)). Le mélange des poudres calcinées - sol d'alumine est séché puis tamisé. La deuxième étape est la polymérisation *in-situ* (en présence d'un catalyseur) après avoir imprégné les poudres obtenues dans la première étape par du polyéthylène. Les poudres enrobées sont à nouveau séchées et tamisées avant d'être pressées au sein d'un moule rectangulaire formant un corps vert, qui est ensuite chauffé. Durant le traitement thermique, le polyéthylène est dégradé générant de la porosité ³². La **méthode de pulvérisation cathodique réactive par magnétron** a été développée pour préparer le film Si-B-C-N sur des substrats céramiques ou métalliques. Par cette méthode, un mélange de silicium, graphite et bore est généralement utilisé comme cible et le silicium, l'oxyde de silicium ou d'autres alliages comme substrats ³³. Beaucoup de céramiques telles que SiC, Si_3N_4 et SiBCN peuvent être préparées en couplant le broyage mécanique avec le frittage (Figure 1-3 (b)). Cette technique s'appelle en anglais " **Mechanical alloying plus sintering method** ". Par cette méthode, la poudre de silicium, la poudre de graphite et la poudre de h-BN sont

utilisées comme matières premières. Le broyage mécanique suivi du frittage flash (ou la technique SPS) sous azote contribue à l'élaboration des céramiques denses de type SiBCN. Cette méthode simple et non polluante ne permet cependant pas la fabrication des films ou des revêtements céramiques ³³. Pour la réalisation des dépôts de couches minces de céramiques non-oxydes, la technique **Chemical Vapor Deposition (CVD)** peut être utilisée : des céramiques SiC sont obtenues à partir du mélange gazeux CH_3SiCl_3 (MTS)/ H_2 ³⁴. Des précurseurs liquides font l'objet des dépôts par **Thermal Plasmajet Chemical Vapor Deposition (TPCVD)** utilisé pour la formation des revêtements de type SiBCN sur des substrats C/SiC en utilisant un mélange de précurseurs liquides hexaméthylcyclotrisilazane et la borazine (Figure 1-3 (c)) ³⁵. La figure 1-3 représente quelques exemples de l'élaboration des céramiques par les méthodes conventionnelles.

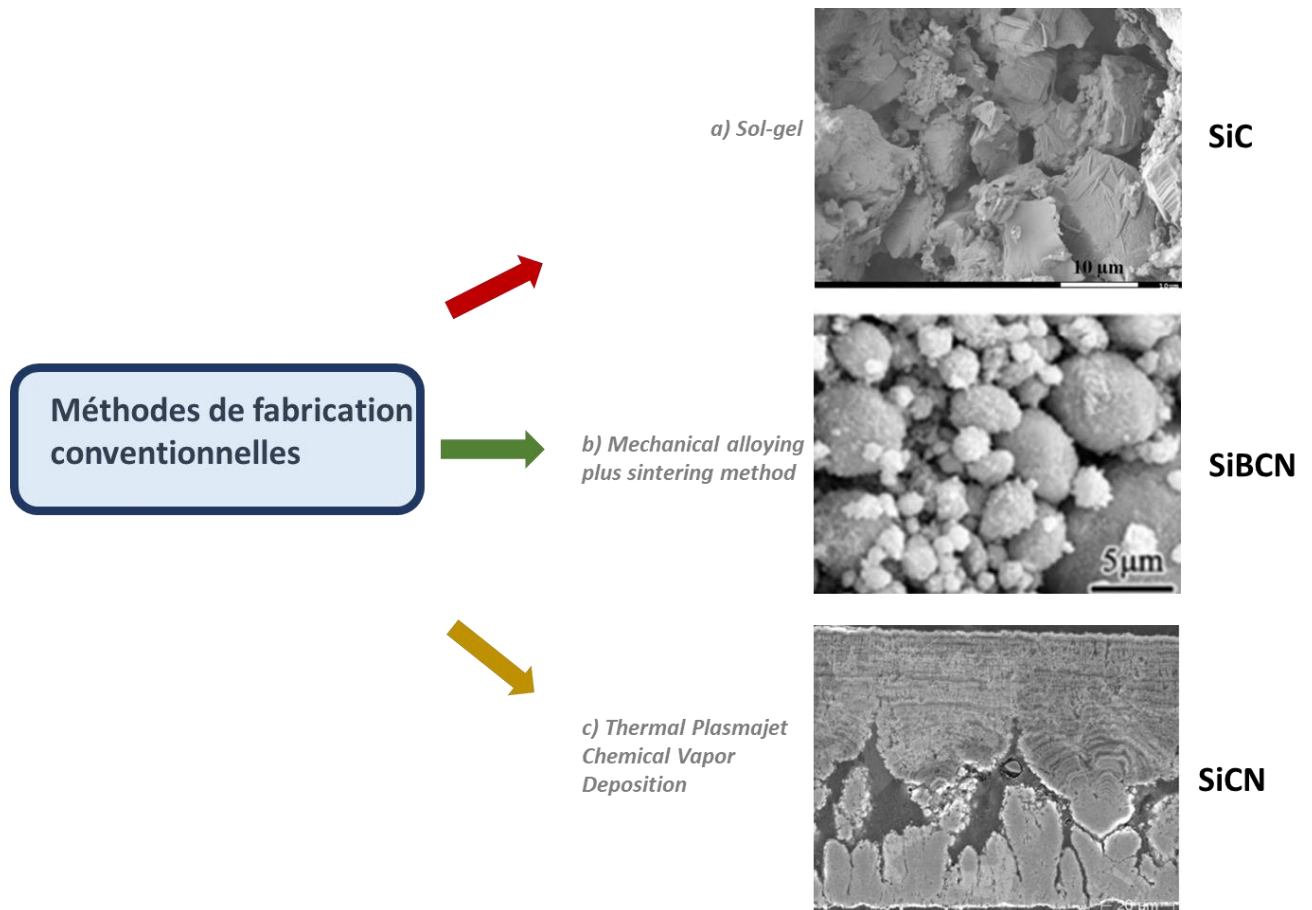


Figure 1- 3: Exemples d'élaboration des céramiques non-oxydes par les méthodes conventionnelles a) SiC par la méthode sol-gel ³², b) SiBCN par le broyage et frittage ³³ et c) SiCN par CVD ³⁵

1.3.2 Élaboration des céramiques oxydes par les méthodes conventionnelles

Des films SiOC sont obtenus par un mélange d'oxygène et de précurseurs de bistriméthylsilylméthane (BTMSM) en utilisant un procédé de **dépôt chimique en phase vapeur par plasma à couplage inductif (ICP-CVD)** ³⁶.

Des céramiques SiOC ont été préparées en adoptant la **méthode sol-gel** où le triéthoxysilane (TREOS), le méthyldiéthoxysilane (MDES) et le méthyltriéthoxysilane (MTES) sont les produits de départ ³⁷.

Utiliser un précurseur moléculaire ou polymérique comme produit de départ est une nouvelle technique innovante permettant le contrôle de la pureté, la composition et les propriétés des céramiques finales. Cette voie de synthèse s'appelle le procédé des céramiques dérivées de polymères (en anglais Polymer-Derived Ceramics PDCs). Dans cette thèse, nous avons privilégié la voie PDC qui permet la préparation de céramiques dédiées principalement à des applications à haute température ou en environnement agressif. Cette méthode non-conventionnelle d'élaboration de matériaux consiste à synthétiser un précurseur moléculaire puis à effectuer sa polycondensation en un polymère inorganique. Un des avantages de cette approche réside dans la capacité d'ajuster la composition et la structure des polymères permettant leur mise en forme par différentes techniques. Après cette étape, un traitement chimique et/ou thermique permet le départ des groupes labiles et la conversion du polymère en céramique à haute température. La partie suivante sera le détail de cette voie en mettant le point sur les différents types de polymères précéramiques pouvant être utilisés, les techniques de mise en forme et les conditions du traitement thermique final.

1.4 Voie des polymères précéramiques

1.4.1 Introduction

La voie des polymères précéramiques de l'anglais Polymer-Derived-Ceramics (PDCs) est une méthode non conventionnelle permettant l'élaboration des céramiques avancées. Des céramiques non-oxydes ont été préparées à partir des précurseurs moléculaires pour la première fois par Ainger et Herbert ³⁸, Chantrell et Popper ³⁹ durant les années 1960 ⁴⁰. Dix

ans plus tard, des fibres $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ pour des applications hautes températures ont été élaborées par Verbeek et son équipe en passant par la transformation du polysilazane, polysiloxane et polycarbosilane en céramiques correspondantes⁴¹. Les céramiques SiC ont été mises en œuvre grâce aux travaux de Yajima et *al.*⁴² par la thermolyse du polycarbosilane. Tous ces travaux ont montré que les matériaux PDCs possèdent une excellente résistance à l'oxydation et au fluage⁴³.

La voie des polymères précéramiques permet le contrôle des propriétés physiques, chimiques et macroscopiques par la modification à l'échelle locale du précurseur moléculaire ou polymérique⁴³.

En général, la préparation des céramiques en adoptant la voie des polymères précéramiques se fait en plusieurs étapes : la première étape est la synthèse du polymère précéramique qui doit être composé de tous les éléments de la céramique finale dans un environnement chimique voulu pour i) éviter la ségrégation des éléments pendant la conversion ii) limiter les réarrangements structuraux iii) conserver l'homogénéité structurale dans le matériau final et iv) présenter un degré de réticulation contrôlé conférant ainsi des propriétés thermiques et viscoélastiques adaptées à une mise en forme ultérieure⁴⁴. La deuxième étape est la mise en forme des polymères précéramiques selon différentes techniques et enfin un traitement thermique approprié sous atmosphère contrôlée permet la conversion des polymères précéramiques en céramiques mises en formes selon l'application souhaitée⁴⁵.

Depuis plusieurs décennies et jusqu'à maintenant, plusieurs travaux ont été menés sur la voie des polymères précéramiques qui devient de plus en plus utilisée vu l'importance des propriétés des céramiques dans plusieurs domaines d'applications présentant un environnement sévère (Figure 1-4).

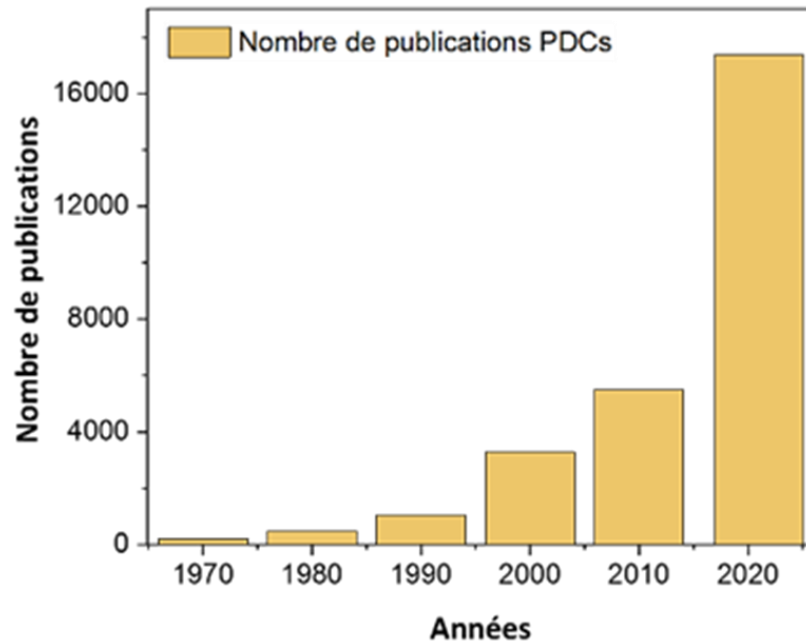


Figure 1- 4: Évolution de la voie PDC au cours des années

1.4.2 Procédé des céramiques dérivées de polymères

La voie des céramiques dérivées de polymères est composée de trois étapes essentielles en commençant par la synthèse du polymère précéramique à partir du précurseur moléculaire en le réticulant thermiquement ou chimiquement avec la possibilité de modification de la chaîne principale à l'échelle locale apportant des propriétés rhéologiques supplémentaires à la précéramique et influençant la viscosité du polymère. La deuxième étape est la mise en forme de la précéramique par différentes technologies. La dernière étape est la pyrolyse sous atmosphère contrôlée pour la conversion du polymère précéramique en céramique amorphe à des températures comprises entre 600°C et 800°C ^{46,47}. Une augmentation de la température au-delà de 1000°C permet de cristalliser la céramique (Figure 1-5).

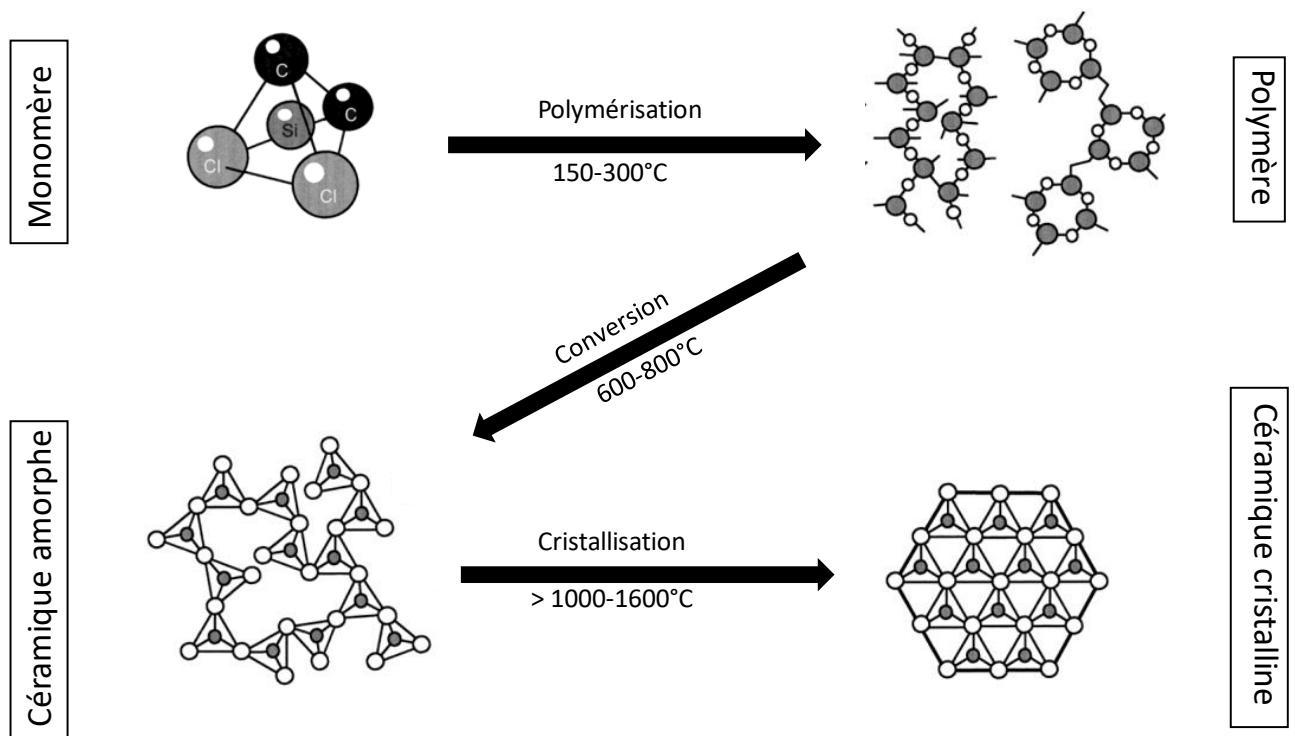


Figure 1- 5: Transitions moléculaires et micro structurales pendant la conversion des polymères précéramiques en céramiques ^{46,47}

Détaillons dans ce qui suit le procédé des céramiques dérivées des polymères considérés comme une approche de " Bottom up " en passant par les différents polymères précéramiques qui peuvent être utilisés et à leur mise en forme. La première étape est la réticulation thermique des précurseurs précéramiques (commerciaux ou synthétiques) ou en utilisant un réticulant chimique. La deuxième étape est la mise en forme de ces précurseurs par des méthodes conventionnelles telles que l'électrospinning, le pressage, le moulage... et des méthodes non conventionnelles telles que la microfabrication et la fabrication additive. Une pyrolyse sous atmosphère inerte ou réactive permet la décomposition du polymère, la libération des espèces gazeuses et la transformation du polymère précéramique mis en forme en céramique amorphe. Une température supérieure à 1000°C permet de cristalliser la céramique.

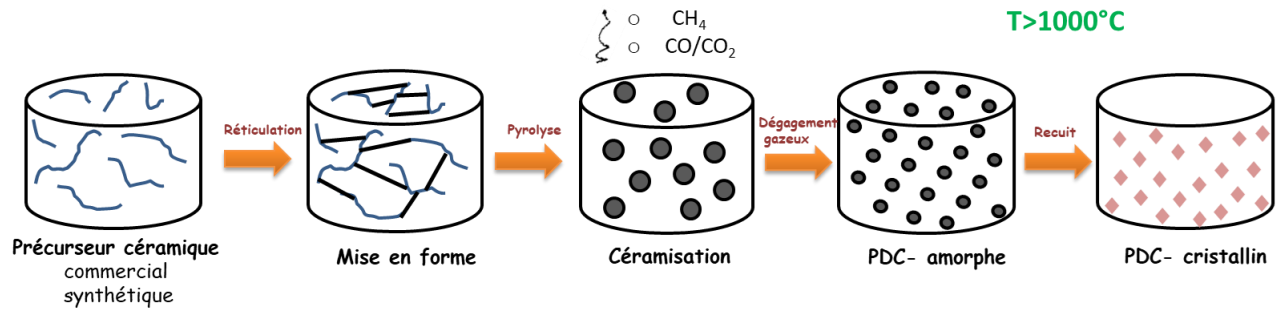


Figure 1- 6: La voie des céramiques dérivées de polymères (voie PDCs)

1.4.3 Polymères précéramiques

La composition, la microstructure, la distribution et le nombre de phases de la céramique finale dépend de la nature et la structure du polymère précéramique (Figure 1-7). La synthèse du polymère précéramique est une étape importante dans le procédé des PDCs étant donné que les propriétés chimiques et physiques du précurseur moléculaire peuvent être contrôlées à façon.



Figure 1- 7: Polymère précéramique organosilicié ⁴³

Il s'agit des groupements de la chaîne X et des groupements latéraux R₁ et R₂ attachés au silicium. La modification du groupement X influence la nature du polymère précéramique (Tableau 1-1). La stabilité chimique et thermique, la solubilité, les propriétés rhéologiques (viscoélasticité), électroniques et optiques dépendent de la nature des groupements R₁ et R₂

Tableau 1- 1: Polymères à base de silicium

X	Polymères à base de Si
C	poly(organosilanes)
CH ₂	poly(organocarbosilanes)
O	poly(organosiloxanes)
NH	poly(organosilazanes)
N=C=N	poly(organosilylcarbodiimides)

La figure 1-8 représente les différentes classes de polymères organosiliciés qui peuvent être obtenus par des réactions d'addition, d'élimination et de substitution des chlorosilanes, hydrosilanes, vinylsilanes et alkénysilanes.

En raison du faible coût des chlorosilanes R_xSiCl_{4-x} ($x=0-3$ et R est un groupe organique), ils sont considérés comme réactifs les plus utilisés pour la synthèse des polymères organosiliciés tels que : polysilanes, poly(carbosilanes), poly(organosilazanes), poly(borosilazanes), poly(silylcarbodiimides), poly(silsesquioxanes) et poly(carbosiloxanes) ^{41,48-51}. Les polymères doivent posséder des propriétés rhéologiques et une solubilité conforme à la mise en forme avec une masse moléculaire élevée pour éviter la volatilisation des espèces de faible poids moléculaire. La présence des groupements fonctionnels est nécessaire pour la réticulation du polymère précéramique ^{43,52}.

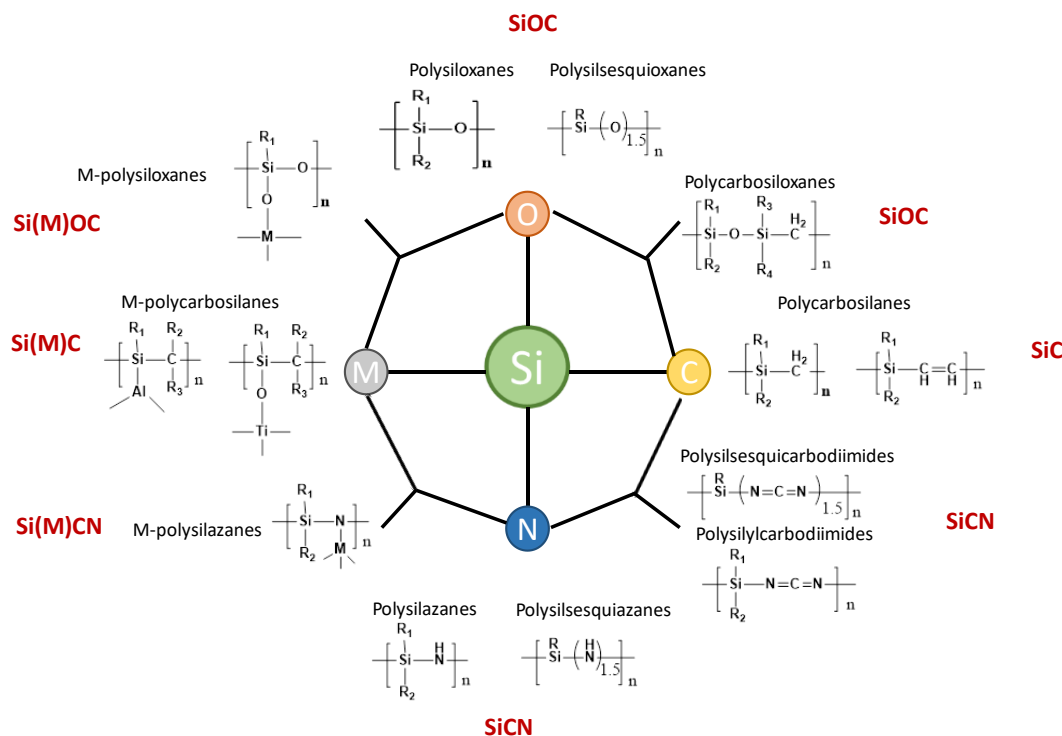


Figure 1- 8: Classes des polymères précéramiques organosiliciés ^{43,52,53}

Les métallo-polymères possèdent une combinaison prometteuse des propriétés mécaniques, semi-conductrices, d'oxydoréduction, magnétiques et catalytiques ^{52,54–56}. Ce type de polymères peut présenter soit (i) un centre métallique faisant partie de la chaîne principale du polymère, soit (ii) un métal attaché latéralement à la chaîne du polymère. La synthèse des céramiques à partir du polymère possède plusieurs avantages ⁵² : a) l'utilisation des composés purs de départ (précurseurs), b) la possibilité de modifier la structure moléculaire des précurseurs par une variété de réactions chimiques, c) la mise en forme facile, d) l'utilisation des températures de synthèse relativement basses par rapport aux technologies classiques de traitement des poudres céramiques. La figure 1-9 représente la synthèse des polymères précéramiques organosiliciés obtenus à partir des chlorosilanes ⁴³.

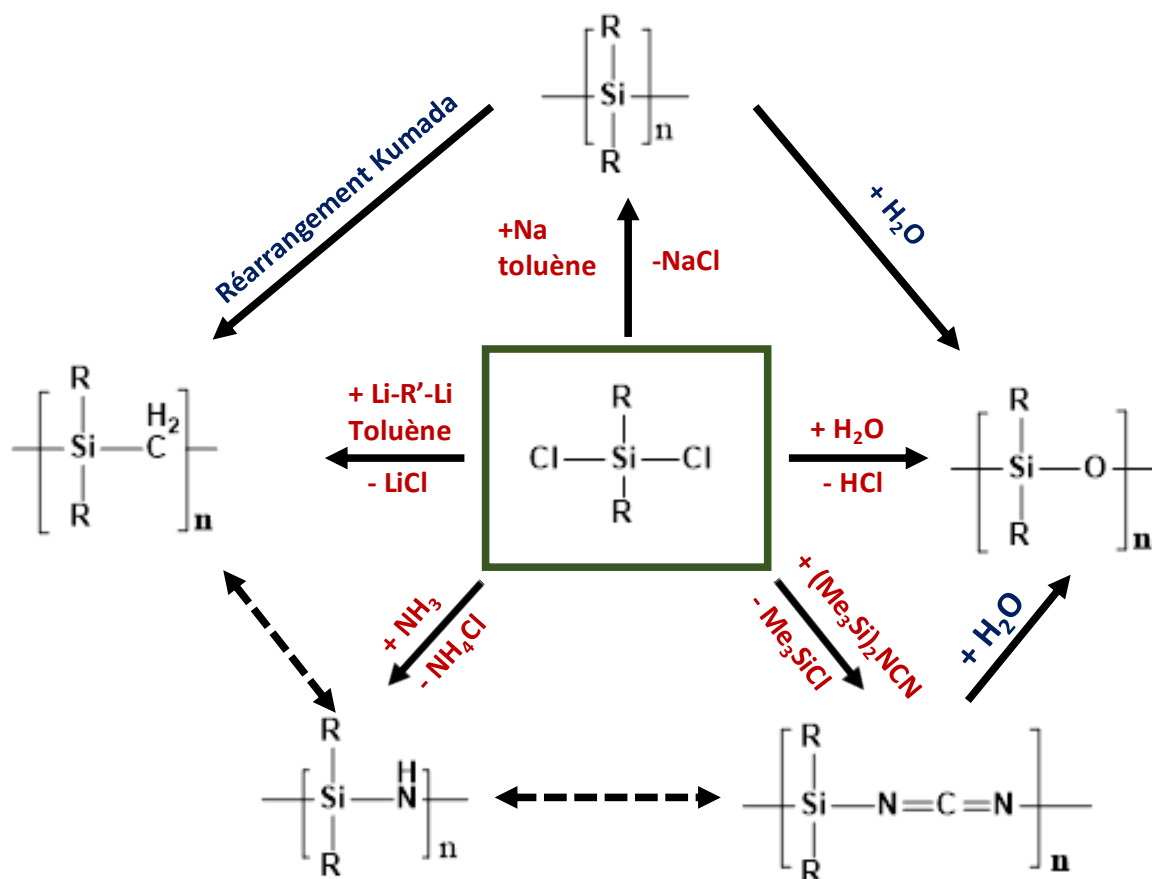


Figure 1- 9: Polymères organosiliciés à partir du chlorosilane ⁴³

En vue de la préparation des matériaux de type SiC, SiCN et SiOC, plusieurs précurseurs peuvent être utilisés et seront détaillés dans ce qui suit.

1.4.3.1 Poly(organo)silazanes

Les silazanes sont utilisés comme agents de silylation dans la chimie de synthèse et comme précurseurs céramiques durant la pyrolyse en phase vapeur, solide et liquide ⁵⁷. Durant les années 1964, Krüger et Rochow ont rapporté la synthèse du poly(organo)silazane par l'ammonolyse des chlorures organosiliciés ⁵⁸. Dix ans plus tard, Verbeek et son équipe ont élaboré des fibres céramiques de faible diamètre à partir du carbosilazane ⁴¹. Comme le montre la figure 1-9, les polysilazanes peuvent être synthétisés par une réaction d'ammonolyse avec l'ammoniaque ou d'aminolyse avec les amines primaires. Les deux méthodes présentent la difficulté de séparer les produits de la réaction des sous-produits solides NH_4Cl et H_3NRCI ⁵⁹. Afin d'augmenter le rendement céramique, un poids moléculaire

et un degré de réticulation élevés sont nécessaires en transformant les oligomères silazanes en précurseurs non volatils. À titre d'exemple, nous pouvons citer la déprotonation du groupement N-H adjacent au groupement Si-H dans le poly(organo)silazane rapportée par Seyferth et ses collaborateurs^{49,60}, la réticulation des oligomères de silazane par les complexes des métaux de transition^{59,61} ou leur modification par des composés isocyanates pour augmenter leur propriétés chimiques et physiques⁶². Le polyvinylsilazane (durazane) est parmi les silazanes les plus produits et est utilisé dans le cadre de notre travail.

1.4.3.2 Poly(organo)silylcarbodiimides

Les céramiques SiCN ont été obtenues à partir de la pyrolyse de poly(organo)silylcarbodiimides pour la première fois par Riedel et *al.*^{63,64}. Il existe plusieurs méthodes de synthèse du silylcarbodiimide rapportées dans la littérature^{63,65–71}. Les poly(silylcarbodiimides) linéaires ou cycliques sont formés à partir du dichloro(organo)silane alors que les trichloro(organo)silanes contribuent à la formation du poly(silsesquicarbodiimides) hyperbranchés⁷². Une augmentation de la teneur en carbone dans le précurseur moléculaire contribue à une bonne stabilité thermique dans la céramique finale. Ceci a été prouvé par le traitement thermique du polysilylcarbodiimides – $[R^1R^2Si-NCN]_n-$ avec $R_1 = Ph$ et $R_2 = Ph, Me, H, vinyl$ ⁵².

1.4.3.3 Poly(organo)carbosilanes

La première approche de synthèse du polyorgano-carbosilane de formule générale – $[R_1R_2SiC(R_3)(R_4)]_n-$ avec $R=H$ ou groupement organique a été rapportée par Kumada et son équipe. Cette réaction est basée sur la réorganisation thermique du polyméthylsilane nommée le réarrangement Kumada qui consiste en une migration du méthylène induite par les radicaux à partir de l'un des substituants méthyle fixés à Si dans la chaîne polymère⁷³.

D'autres méthodes de synthèse du polycarbosilane ont été rapportées dans la littérature : la réaction de polycondensation Grignard des chlorosilanes⁷⁴, la polymérisation à cycle ouvert du 1,3-cyclobutanes catalysées par des complexes de platine^{75,76}, la réaction de déshydrocouplage du triméthylsilane ou l'hydrosilylation du vinylhydrosilane⁵².

Les polycarbosilanes insaturés représentent une classe spéciale de polymères hybrides puisque le silicium est lié à des blocs de construction π -conjugués, tels que le phénylène, l'éthénylène ou le diéthylène^{75,77-79}. La synthèse a été réalisée par des réactions de couplage⁷², copolymérisation thermique^{80,81} et une variété de polymérisation à cycle ouvert comprenant la polymérisation anionique⁸²⁻⁸⁴, thermolytique et catalytique⁸⁵.

En présence du complexe de carbène ruthénium, une réaction de métathèse de diènes acryliques d'oligosilanes contribue à la formation du polycarbosilane insaturé⁸⁶. L'élaboration d'une céramique stœchiométrique Si:C 1:1 sans excès de carbone permet de maintenir les propriétés thermomécaniques face à l'oxydation en température⁸⁷. L'hydridopolycarbosilane, HPCS conduit à la formation de SiC stœchiométrique⁸⁸. L'allylhydridopolycarbosilane AHPCS est le précurseur de la céramique SiC amorphe à 1000°C et est utilisé dans le cadre de notre travail. La présence des groupements allyls (X=allyl) améliore l'étape de réticulation⁸⁹.

1.4.3.4 Poly(organosiloxanes)

Les poly(organosiloxanes) notés silicones sont caractérisés par d'excellentes propriétés physiques, chimiques et électriques⁹⁰ avec une bonne stabilité à la cristallisation et aux hautes températures^{91,92}. D'une façon générale, la méthode de synthèse du polysiloxane comprend la réaction de chloro(organo)silanes avec de l'eau⁴³. Les polysiloxanes peuvent également être préparés par le procédé sol-gel *via* des réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes de silicium hybrides. Les précurseurs sont des alcoxydes de silicium organiquement modifiés de formule générale : $R_xSi(OR')_{4-x}$ qui après gélification, conduisent à des résines de silicium correspondantes $R_xSiO_{(4-x)/2}$. R est un groupe alkyle, allyle, ou aryle et R' est généralement un groupe CH_3 ou C_2H_5 .

Le procédé sol-gel permet le contrôle précis de la composition de la résine de silicium de départ en cohydrolysant différents alcoxydes de silicium hybrides : ainsi, les précurseurs de SiOC stœchiométriques, en excès de C ou en excès de Si, ont été utilisés pour la fabrication de la résine de silicium⁹³.

En outre, avec cette méthode, des éléments supplémentaires, tels que Al, Ti ou B, peuvent être introduits d'une manière homogène dans le réseau précéramique *via* les alcoxydes métalliques correspondants⁹⁴.

Les inconvénients du procédé sol-gel sont le mauvais contrôle de la viscosité, ce qui empêche l'utilisation de nombreuses technologies de mise en forme, telles que le moulage par injection et le retrait volumétrique élevé pendant le séchage, rendant ainsi la production d'échantillons sans fissures difficile ⁴³.

1.4.4 Mise en forme des céramiques dérivées de polymères

Une caractéristique spécifique des précurseurs précéramiques est leur nature polymérique à la température à laquelle ils seront façonnés en composants. Par conséquent, ils peuvent être soumis à une grande variété de méthodes de mise en forme différentes. En outre, l'approche PDC présente d'importants avantages technologiques par rapport à l'utilisation d'autres précurseurs moléculaires, tels que les précurseurs sol-gel, qui ont des problèmes de séchage et nécessitent de longs temps de traitement pour la fusion et le séchage ⁴³. En plus, la mise en forme se fait bien avant la conversion en céramique ce qui permet d'éviter la rupture fragile lors du finissage du matériau ⁹⁵. Plusieurs techniques conventionnelles de mise en forme des polymères précéramiques ont été évoquées dans la littérature (Figure 1-10) : le moulage à froid ^{96,97}, l'infiltration ^{98,99}, le moulage en bande ¹⁰⁰, le revêtement (spraying, dip-coating, spin-coating, CVD) ¹⁰¹⁻¹⁰³, le pressage ^{104,105}, l'injection ^{106,107}, l'extrusion ¹⁰⁸, le filage des fibres ¹⁰⁹, le soufflage/le moussage ¹¹⁰ et récemment les techniques innovantes de prototypage ¹¹¹ comme la microfabrication ¹¹² et l'impression 3D ^{113,114}. Dans le cas de notre travail, nous nous intéressons à l'impression 3D comme technologie de mise en forme des polymères précéramiques sous des architectures complexes. L'impression 3D des polymères précéramiques sera détaillée dans le paragraphe 1.5.

Il est important de savoir que l'ajout des groupements fonctionnels appropriés (des fonctionnalités Si-H, Si-OH, Si-vinyl) permet la réticulation par condensation ou par addition du polymère précéramique à une température inférieure à 200°C. L'utilisation d'un catalyseur permet d'abaisser la température de réticulation et d'augmenter le rendement céramique en évitant la formation des bulles lors de la céramisation ^{115,116}. D'une autre part, lorsqu'une grande quantité de particules de charge est ajoutée au polymère précéramique, la réticulation peut ne pas être nécessaire car les additifs solides offrent souvent un support suffisant (limitant l'écoulement) à la matrice polymère pour conserver la forme de la pièce lors du traitement thermique. Les propriétés rhéologiques (comme la solubilité et la viscosité) des

précéramiques sont affectées par la modification à l'échelle locale des polymères influençant ainsi le procédé de mise en forme ¹¹⁷.

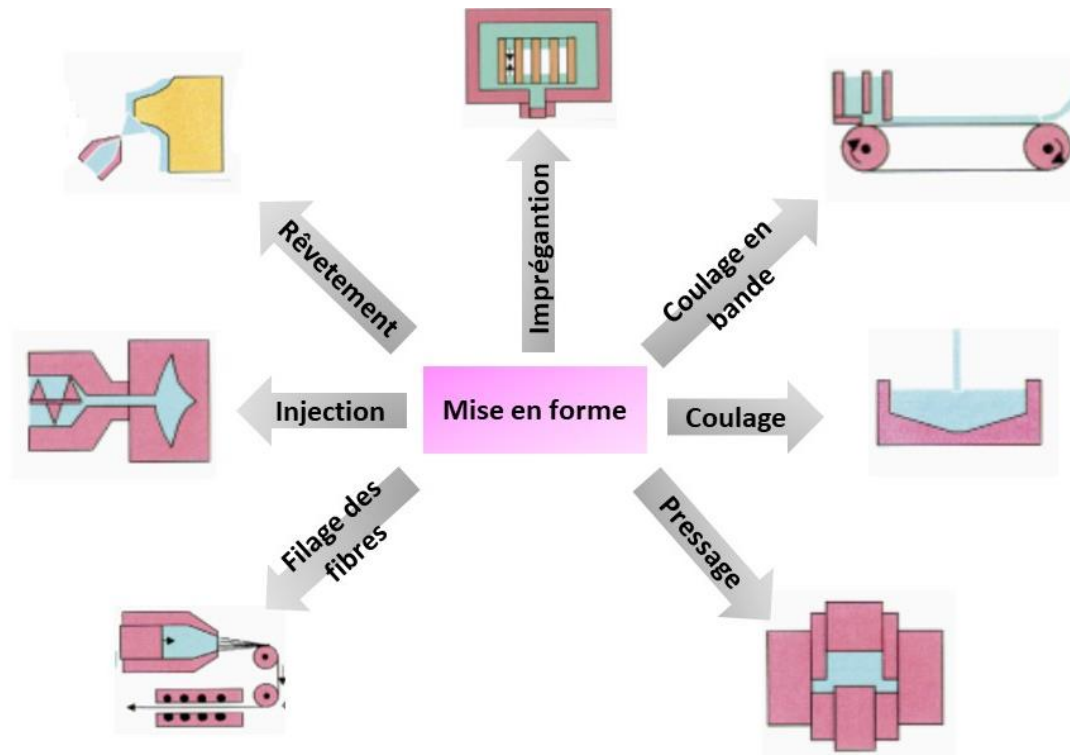


Figure 1- 10: Méthodes conventionnelles de mise en forme des céramiques ⁴³

1.4.5 Conversion des polymères précéramiques en céramiques

La transformation des précurseurs précéramiques en céramiques est liée à une série de réactions qui entraînent des changements dans la composition et les propriétés des matériaux. Après réticulation et mise en forme, le polymère précéramique doit être transformé en céramique par un traitement thermique approprié sous atmosphère contrôlée et convenable. Cette transformation est causée principalement par des réarrangements, des réactions de condensation et des réactions radicalaires, qui entraînent le clivage des liaisons chimiques, la formation de nouvelles liaisons et l'élimination des groupements organiques, tels que CH_4 , C_6H_6 , CH_3NH_2 . Pour la plupart des précurseurs, la conversion en céramique est complète en dessous de 1100°C . La cristallisation nécessite des températures très élevées (qui peuvent atteindre 1700°C) ¹¹⁸. En plus de la perte massique qui augmente avec la température, la densité augmente aussi d'où le rétrécissement volumique après conversion (Figure 1-11).

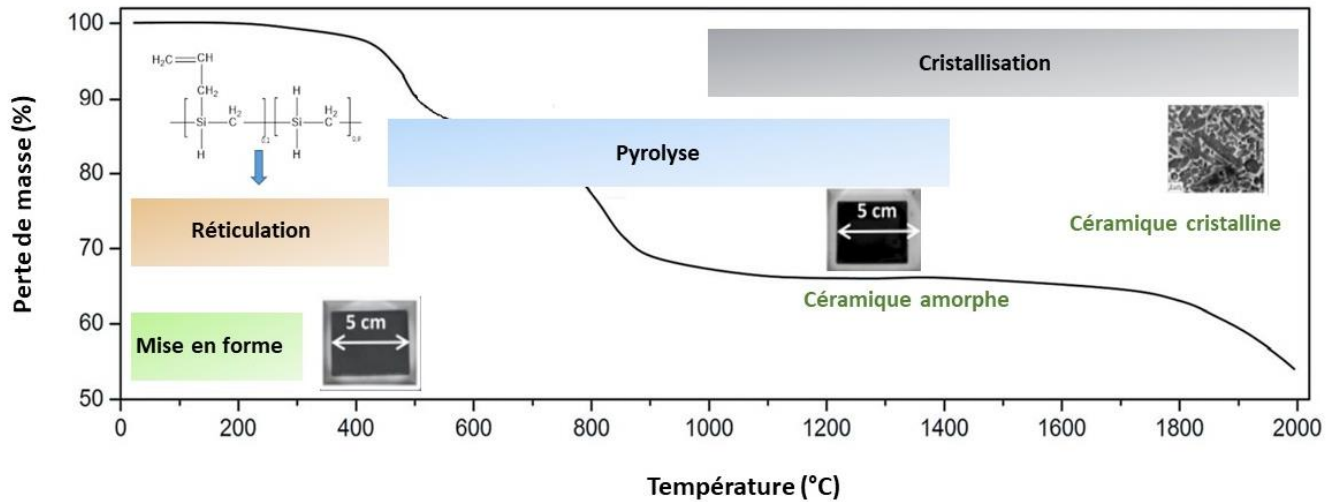


Figure 1- 11: Conversion des polymères précéramiques en céramiques ¹¹⁸

Pour permettre la préparation des PDCs avec de grandes dimensions, le retrait doit être minimisé ou compensé. Ceci peut être réalisé par l'utilisation des additifs ¹¹⁸. Ces derniers peuvent être des polymères, des céramiques, des verres ou des métaux et sont généralement ajoutés sous forme de particules dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques micromètres avec une bonne dispersion. Ces liants peuvent être subdivisés en quatre types fondamentaux, en fonction de leur comportement pendant le traitement thermique du système : passifs, actifs, vitreux (fusibles) ou sacrificiels (Figure 1-12) :

- Les **additifs passifs** sont inertes et n'ont pas un effet sur la composition initiale du polymère précéramique. À titre d'exemple, Tavares et *al.* ¹¹⁹ ont utilisé TiO_2 avec le polysiloxane pour avoir une surface catalytique à haute activité. Des céramiques comme SiC , TiO_2 , BN , Al_2O_3 jouent le rôle d'additifs passifs puisqu'elles sont caractérisées par une stabilité à haute température, un point de fusion élevé, une bonne résistance à l'oxydation maintenant ainsi un comportement passif sur une large gamme de températures sans nécessité d'atmosphère protectrice. Bien que par cette stratégie le retrait macroscopique des revêtements causé par la densification du précurseur pendant la céramisation est évité, une porosité résiduelle restera toujours dans les revêtements lorsque des fractions de volume d'additifs sont moyennes à élevées. Des fissures peuvent être observées notamment pour des revêtements épais

- Les **additifs actifs** sont ceux qui subissent une réaction chimique avec le précurseur, l'atmosphère de pyrolyse ou les produits gazeux générés au cours du traitement thermique. Ils peuvent également être utilisés pour introduire de nouvelles phases dans le système modifiant la fonctionnalité et les performances des matériaux. Ce sont les métaux et les semi-métaux tels que les Si, Al, B, les siliciures et les borures ¹²¹. À titre d'exemple, Wang et *al.* ¹²² utilisent l'oxydation des siliciures pendant la pyrolyse à l'air à 800°C pour obtenir des revêtements sans fissures dérivés de polysiloxane de plus que 20 mm d'épaisseur.
- Les **charges fusibles** (pouvant être actifs) sont généralement les verres dont la fusion densifie le matériau et permet la protection contre la corrosion et l'oxydation ¹²³. Günther et *al.* ¹²⁴ ont développé des revêtements céramiques sans fissures à base de polysilazane d'une épaisseur de plus de 100 µm en un seul processus de dépôt et de pyrolyse.
- Les **additifs sacrificiels** sont des composés organiques éliminés par décomposition thermique ou par dissolution dans un solvant. Ces agents sont utilisés pour générer de la porosité ¹¹⁸ comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) décomposé par un traitement thermique approprié et les sphères de silice SiO₂ dissoutes dans un solvant convenable.

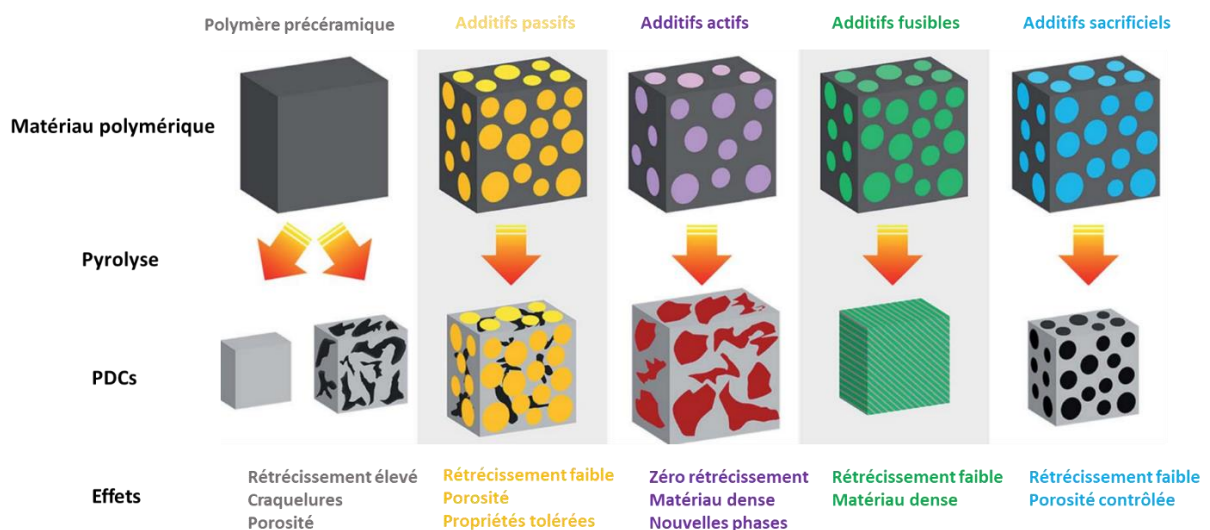


Figure 1- 12: Différents types d'additifs ajoutés aux PDCs ¹¹⁸

1.5 Mise en forme par impression 3D

1.5.1 Généralités sur l'impression 3D

L'impression 3D de l'anglais "Additive Manufacturing (AM)" ou "Rapid Prototyping (RP)" est une technologie innovante permettant la fabrication couche par couche d'un objet tridimensionnel 3D directement à partir d'un modèle nommé " Computer-Aided Design " (CAD) ¹²⁵⁻¹²⁷. Comparé aux technologies traditionnelles soustractives de mise en forme des matériaux qui nécessitent la combinaison de plusieurs procédés tels que le broyage, le coupage, le moulage, l'assemblage et d'autres ; l'impression 3D permet la production en un temps court (généralement en une seule étape de mise en forme) et d'une manière additive des structures à architectures complexes ¹²⁶⁻¹²⁸. La technologie d'impression 3D a été développée durant les années 1984 par Charles W. (Chuck) Hull changeant l'industrie de fabrication et de prototypage mais ce n'est qu'en 2009 que les imprimantes 3D sont devenues accessibles au public ¹²⁹. C'est pourquoi cette technique de mise en forme s'est imposée flexible et puissante dans l'industrie de la fabrication avancée et attire exponentiellement l'attention. Un exemple d'imprimante 3D (Formlabs) basée sur le ramollissement d'un filament à travers une buse chauffée est représenté dans la Figure 1-13 : il s'agit d'une impression selon l'axe des z où les couches s'adhèrent l'une en-dessus de l'autre pour former l'objet 3D.

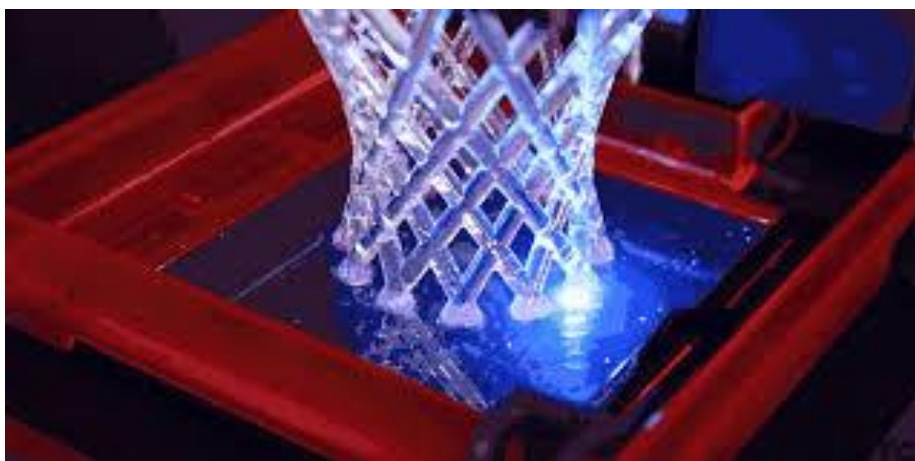


Figure 1- 13: Une imprimante 3D utilisant les instructions d'un fichier numérique pour créer un objet physique selon les axes x, y et z

Dans les technologies d'impression 3D, le processus implique certaines étapes (Figure 1-14) : tout d'abord, un modèle CAD est créé, puis converti en fichier stéréo-lithographique au format (STL). Ceci permet de décomposer la surface en une série logique de triangles qui représente une partie de la surface d'un modèle 3D qui est ensuite utilisée pour l'algorithme de découpage en tranches. Le fichier STL découpe le modèle en fines couches transversales qui permettent d'imprimer le modèle requis en 3D ¹²⁸.



Figure 1- 14: Étapes du procédé d'impression 3D

L'impression 3D est une technologie de fabrication avancée utilisée pour fabriquer des pièces physiques de manière discrète, point par point, ligne par ligne, couche par couche. L'objectif fondamental d'une imprimante 3D est de transformer rapidement une idée en un objet 3D réel. Cette idée est d'abord enregistrée dans un modèle informatique 3D créé par un logiciel de CAD 3D tel que SolidWorks, Autodesk, Design spark, Creo parametric, Inventor ou Pro/ENGINEER. Il existe de nombreux logiciels de CAD qui peuvent produire des fichiers 3D : 3D Studio Max, MicroStation, Mimics, AutoCAD, Raindrop GeoMagic, Bentley Triforma, RapidForm, Blender, RasMol, CATIA, COSMOS, Rhinoceros®, SketchUp, Inventor Solid Edge, LightWave 3D et VectorWorks ou en utilisant des services en ligne dédiés fournis par certaines plateformes d'impression 3D telles que Thingiverse, Shapeways, Sculpteo, etc. Tous ces logiciels exportent des modèles 3D sous forme de fichiers dans des formats standards pour les imprimantes 3D, les formats les plus courants étant : STL, WRL (VRML), PLY, 3DS et ZPR. Il faut noter que les fichiers STL sont de plus en plus répandus et pourraient devenir la norme utilisée. Le fichier exporté est un maillage composé d'une série de triangles orientés dans l'espace, qui déterminent un volume 3D. En d'autres termes, à ce stade, la création doit être

prête à passer dans le monde réel, et pas seulement sur un ordinateur. Le fichier STL est lu par un logiciel d'impression 3D spécialisé fourni avec l'imprimante (il existe des versions « ouvertes » ou « open-source »). L'utilisateur peut alors modifier le fichier qu'il souhaite imprimer, par exemple, orienter l'élément dans la chambre de construction ou piloter l'imprimante 3D pour imprimer plusieurs versions de l'élément. Le logiciel d'impression 3D découpe le fichier du modèle 3D en centaines de sections transversales numériques. Une fois l'impression lancée, les sections du futur objet sont envoyées une par une à l'imprimante 3D, qui commence immédiatement la construction selon les 3 axes (x,y et z). La machine imprime chaque couche de manière séquentielle, l'une au-dessus de l'autre, construisant un objet réel à l'intérieur de la chambre de construction de la machine. Une fois que l'imprimante 3D a terminé la dernière couche, un court cycle de séchage commence. L'objet réel peut alors être retiré, et éventuellement subir un traitement de finissage si nécessaire ^{130,131}.

1.5.2 Différents types d'impression 3D

Il existe plusieurs technologies d'impression 3D, qui diffèrent par la manière dont les couches sont déposées pour créer des pièces et par les matériaux qui peuvent être utilisés. Certaines méthodes font fondre ou ramollir le matériau pour produire les couches, tandis que d'autres durcissent les matériaux liquides à l'aide de diverses technologies sophistiquées. Cependant, elles partagent toutes le même processus de fabrication. En général, le processus d'impression 3D comprend plusieurs étapes : la conception des modèles 3D, le découpage du modèle et finalement la fabrication de l'objet réel 3D ^{131,132}.

Selon l'American Society for Testing and Materials (ASTM) F2792, il existe sept groupes d'impression 3D: jet de liant (binder jetting), dépôt par énergie directive (directed energy deposition) , extrusion du matériau (material extrusion) , jet de matériau (material jetting), fusion du lit de poudre (powder bed fusion), laminage de feuille (sheet lamination) et la photopolymérisation (vat photopolymerization) ^{126,128} :

- 1- Binder Jetting:** il s'agit d'un procédé de prototypage rapide dans lequel un agent liant liquide est déposé d'une manière sélective pour joindre les particules de poudre. La technologie du jet de liant utilise un liant chimique sur la poudre étalée pour former la couche et permet l'impression 3D d'une grande variété de matériaux comme les

métaux, les polymères, les hybrides et les céramiques. En permettant également d'imprimer des matériaux de grande taille ¹³³, cette technologie est simple, rapide et bon marché car les particules s'adhèrent ensemble ¹²⁶.

- 2- **Material extrusion:** permet de créer des objets en déposant de la matière à travers une buse chauffée pour construire une couche qui durcit instantanément pour que la couche suivante se colle par-dessus et ce processus est répété jusqu'à ce qu'un objet 3D soit formé. Ce procédé permet d'imprimer des multi-matériaux de plusieurs couleurs en un faible prix et peut également être appelé «Direct Ink Writning» (DIW) ¹³⁴. Fused Deposition Modeling (FDM) est le premier processus d'extrusion du matériau polymère thermoplastique développé durant les années 1990 ¹³⁵. Cette technologie est simple, rapide et à faible coût
- 3- **Direct Energy Deposition:** l'énergie thermique focalisée est utilisée pour fusionner les matériaux avec les pièces construites lorsqu'ils sont déposées sur un substrat. Une bonne tenue de la forme et un haut degré de contrôle de la structure sont obtenus. C'est un procédé similaire à l'extrusion du matériau mais la buse n'est pas fixe, elle bouge selon plusieurs directions. Ce procédé est utilisé avec les céramiques, les polymères et typiquement avec les métaux et les matériaux hybrides sous forme de poudre ou fil de fer. Laser deposition et laser engineering net shaping (LENS) font partie de cette technologie ¹²⁵ : Laser deposition est émergente dans les secteurs de l'outillage, du transport, de l'aérospatial, du pétrole et du gaz, car elle peut offrir des capacités diverses dans un seul système. Elle permet de produire ou réparer des pièces mesurées millimètre par millimètre. Parallèlement, le laser LENS peut exploiter l'énergie thermique pour la fusion pendant le moulage et les pièces sont réalisées successivement.
- 4- **Material Jetting:** Selon les normes ASTM, il s'agit d'un procédé d'impression 3D dans lequel des gouttes du matériau de construction sont déposées d'une manière sélective. Une tête d'impression distribue des gouttelettes d'un matériau photosensible qui se solidifie et construit une pièce couche par couche sous l'effet de la lumière ultraviolette (UV). Une surface très lisse et une grande précision dimensionnelle sont

obtenues avec cette technologie. Des matériaux tels que les polymères, les céramiques, les composites, les matériaux biologiques et hybrides peuvent être imprimés ^{125,133}.

- 5- Powder bed fusion:** comprend Electron Beam Melting (EBM), Selective Laser Sintering (SLS) et Selective Heat Sintering (SHS). Cette méthode utilise soit un faisceau d'électrons, soit un laser pour faire fondre ou fusionner la poudre. Les exemples de matériaux utilisés dans ce procédé sont les métaux, les céramiques, les polymères, les composites et les matériaux hybrides. Le SLS est le principal exemple de technologie d'impression 3D à base de poudre. Carl Deckard a développé la technologie SLS en 1987, une impression 3D rapide avec une grande précision et un finissage de surface variable ¹³⁶ qui permet la création des objets métalliques, céramiques et plastiques. SLS utilise un laser à haute puissance pour fritter des poudres de polymère afin de générer un produit 3D. La technologie SHS, quant à elle, est une autre partie de la technologie d'impression 3D Powder Bed Fusion qui utilise une tête d'impression thermique dans le processus pour fondre la poudre thermoplastique et créer un objet imprimé en 3D. Enfin, EBM utilise un faisceau d'électrons pour chauffer le matériau ¹²⁶.
- 6- Sheet Lamination:** les feuilles du matériau sont liées ensemble pour produire une partie d'un objet 3D. Laminated Object Manufacturing (LOM) et Ultrasound Additive Manufacturing (UAM) font partie de cette technologie peu coûteuse, facile à manipuler et le matériel excédentaire peut être recyclé. LOM fonctionne en ajoutant des couches de papier, de plastique ou de métal recouvertes d'adhésif non toxique. UAM utilise le procédé de laminage de feuilles où de fines feuilles de métal sont assemblées jusqu'à ce que l'objet 3D soit construit ¹²⁶.
- 7- Light (or Vat) Photopolymerization:** cette technologie est basée sur la photopolymérisation en utilisant le laser ou la lumière ¹³³. L'exemple des technologies d'impression 3D les plus utilisées et basées sur la photopolymérisation sont la stéréolithographie (SLA), Digital Light Processing (DLP) ¹²⁶ et l'affichage à cristaux liquides de l'anglais Liquid Cristal Display (LCD) ¹³⁷. La SLA dépend de la présence du photoinitiateur, des conditions d'exposition à l'irradiation ainsi que la présence des colorants, des pigments, ou d'autres absorbeurs d'UVs ¹³⁵.

DLP est identique à SLA à l'exception de la source lumineuse : un projecteur nommé aussi dispositif numérique à micromiroir (DMD) ¹³⁷ est utilisé pour DLP afin de polymériser une couche entière à la fois contrairement au laser SLA, qui doit dessiner la couche entière pour la polymériser. Le temps d'exposition à la source de lumière est un paramètre important dans la photopolymérisation. Les matériaux utilisés au départ sont liquides et durcissent lorsque le liquide est exposé à la lumière ultraviolette. La photopolymérisation est adaptée à la fabrication d'un produit haut de gamme avec de bons détails et une haute qualité de surface ^{126,128,133}. Les imprimantes 3D basées sur l'affichage à cristaux liquides utilisent des lumières LED (UV-LED) pour polymériser la résine de la même manière que les imprimantes 3D DLP mais, au lieu de projecteurs et de miroirs, elles utilisent des LED à travers un écran LCD d'où le nom UV-LCD. Cet écran agit comme un masque bloquant la lumière dans les zones qui ne doivent pas être solidifiées. En imprimant une couche entière en une seule fois, les technologies DLP et LCD partagent l'avantage d'un temps de construction plus rapide que la SLA ¹³⁷.

Récemment, une technologie basée sur la photopolymérisation DLP a été développée permettant de réduire le temps d'impression de 25 à 100 fois et nommée Continuous Liquid Interface Production (CLIP) ¹³⁵. Le résultat final est une impression 3D super rapide - plus rapide que n'importe quelle autre imprimante SLA - tout en maintenant une résolution inférieure à 100 micromètres ¹³⁸. La plus haute résolution AM (d'environ 100 nm) est obtenue en utilisant Two Photon Polymerisation (TPP) ¹³⁹. Brièvement, cette technique est basée sur l'absorption simultanée de deux photons qui induit des transformations photochimiques ou physiques dans une résine transparente. L'absorption est localisée dans des régions à forte intensité lumineuse c'est-à-dire que la réaction ne peut se produire qu'à proximité du point focal du faisceau laser ¹⁴⁰. La technologie Self-propagating photopolymer waveguide (SPPW) permet une impression 100 à 1000 fois plus rapidement que la SLA : les monomères sont sélectionnés pour favoriser un changement de l'indice de réfraction lors de la polymérisation, ce qui provoque une réflexion interne de la lumière UV, la piégeant dans le polymère déjà formé ce qui réduit le besoin d'additifs qui contrôlent la diffusion et l'absorption des UVs ¹⁴¹.

Dans l'impression 3D SLA/DLP des polymères précéramiques, le rendement céramique est maintenu élevé par l'une des trois méthodes suivantes ¹⁴² :

- 1- Modification chimique du polymère précéramique commercial à haut rendement céramique par greffage des groupements photosensibles.
- 2- Constitution d'une structure polymère précéramique à partir de la réaction photoinduite de deux précurseurs distincts.
- 3- Mélange du polymère précéramique photosensible avec un polymère à haut rendement céramique.

Dans le cadre de notre travail, les deux imprimantes 3D utilisées sont de type UV-LCD basée sur la photopolymérisation et FDM basée sur le ramollissement et l'extrusion. Ces deux imprimantes fonctionnent sur les mêmes principes de création d'objets par l'ajout de couches de matériaux, également appelée fabrication additive. Comme pour beaucoup de technologies concurrentes, il est difficile de comparer et de déterminer quel type est "meilleur". Les deux technologies d'impression ont des points forts et des points faibles : une imprimante UV-LCD peut fabriquer des produits avec une résolution beaucoup plus élevée qu'une imprimante FDM mais elle le fait au détriment de la vitesse. En outre, le processus d'utilisation d'une imprimante UV-LCD est plus compliqué que celui d'une imprimante FDM car la préparation de la résine photosensible est difficile et le temps de nettoyage est long.

1.5.3 Différents domaines d'applications de l'impression 3D

Vu la rapidité de l'impression 3D comme une technologie de mise en forme avec la possibilité d'élaboration d'une façon reproductible des formes complexes, elle est utilisée dans plusieurs secteurs à savoir :

- *Industrie aérospatiale* : la technologie d'impression 3D offre l'avantage de fabriquer des pièces légères, des géométries améliorées et complexes, ce qui peut réduire les besoins en énergie ¹⁴³. En plus, l'impression 3D a été largement appliquée pour produire les pièces de rechange de certains composants aérospatiaux tels que les moteurs. Dans l'industrie aérospatiale, les alliages à base de nickel sont préférés en raison de leurs propriétés de résistance à la traction, à l'oxydation et à la corrosion ¹⁴⁴.
- *Industrie automobile* : l'impression 3D est devenue un phénomène qui a apporté de nouveaux éclats, permettant la production des structures plus légères et plus complexes en un court temps ¹⁴⁵.

- *Industrie alimentaire et médicale* : L'impression 3D est une technologie à haut rendement énergétique pour la production alimentaire, avec une bonne qualité et à faible coût ¹⁴⁶. L'impression 3D d'aliments peut être saine et bénéfique pour l'être humain car elle crée un nouveau processus de personnalisation des aliments et peut s'adapter aux préférences et aux besoins individuels. En plus, l'impression 3D attire beaucoup l'attention dans le domaine pharmaceutique, cancérigène, dentaire et tissulaire ^{147,148}.
- *Industrie électrique et électronique* : Diverses technologies d'impression 3D ont déjà été largement utilisées pour les dispositifs électroniques structurels comme les matériaux électroniques actifs et les électrodes ¹⁴⁹.

Dans ce qui suit, seront présentées les méthodes récentes de mise en forme des céramiques oxydes (SiOC) et non-oxydes (SiC, SiCN et SiBCN) en utilisant la fabrication additive comme technologie de mise en forme.

1.5.4 Mise en forme des céramiques

En comparaison avec les métaux et les polymères, les céramiques sont difficiles à usiner, en particulier sous formes complexes. Elles sont généralement consolidées à partir de poudres par frittage ou déposées en couches minces créant ainsi des fissures dans la céramique finale après le traitement thermique. Les techniques de fabrication additive développées pour les matériaux céramiques sont des processus couche par couche comme le durcissement sélectif d'une résine photosensible qui contient des particules céramiques, l'ajout d'un agent liant liquide sur les particules céramiques et la fusion de la poudre par un laser ¹⁵⁰. Toutes ces techniques sont limitées par des taux de fabrication lents et dans de nombreux cas, un processus d'élimination du liant qui prend du temps. De nombreux chercheurs se sont consacrés à l'impression 3D des suspensions des poudres céramiques pour élaborer des céramiques complexes à titre d'exemple Digital Light Processing (DLP) et stéréolithographie (SLA) ¹⁵⁰⁻¹⁵². Les suspensions des poudres céramiques sont composées de la poudre céramique mélangée avec une résine photosensible qui durcissent sous rayonnements UVs comme les acrylamides et les acrylates ¹⁵³⁻¹⁵⁵. Cette résine sera décomposée durant le traitement

thermique créant des pores, des déformations, des craquelures et un rétrécissement élevé dans la céramique finale ^{21,150,156}.

Donnons quelques exemples des suspensions céramiques imprimées dans ce qui suit :

L'impression 3D directe de la céramique SiC de couleur foncée n'a pas été rapportée auparavant par photopolymérisation puisque la couleur de la particule a un impact évident sur le comportement de transfert de la lumière et sur sa capacité de durcissement. En effet, plus la couleur est foncée, plus la largeur d'absorbance de la particule céramique est élevée, moins l'énergie lumineuse agira sur les réseaux de polymères et plus le comportement de durcissement sera mauvais ¹⁵⁷.

Pour la première fois, une poudre céramique SiC a été mélangée avec le monomère 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA) pour la polymérisation initiée par un photo-initiateur à radicaux libres le diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine oxide (TPO) ou avec le monomère triéthylèneglycol divinyléther (DVE-3) pour la polymérisation initiée par un photo-initiateur cationique le (4-méthylphényl) (4-(2-méthylpropyl)phényl) iodonium hexafluorophosphate) (250). Un dispersant KOS110 a été ajouté et une suspension de céramique a été obtenue. D'une manière générale, le photoinitiateur dans la céramique passe de l'état fondamental à un état excité après avoir absorbé l'énergie de la lumière UV, produisant des radicaux libres actifs ou des cations qui peuvent initier la polymérisation des monomères ce qui entraîne finalement la solidification de la pâte céramique. La quantité d'énergie doit être suffisante pour réticuler les réseaux de résine et piéger les particules de céramique solidifiées dans ce réseau ¹⁵⁷. Il a été constaté que :

- la taille des particules céramiques est proportionnelle à l'épaisseur de réticulation car lorsque la taille des particules céramiques diminue, l'absorbance d'UV augmente et l'épaisseur de réticulation diminue ¹⁵⁷.
- le pourcentage des particules céramiques contenues dans la suspension photosensible a un effet sur le degré de polymérisation qui diminue lorsque le pourcentage augmente ¹⁵⁷.
- le type du photoinitiateur a un effet sur le durcissement : sous air, l'efficacité du photoinitiateur à radicaux libres est affectée par l'oxygène, ce qui est appelé "inhibition

par l'oxygène". L'état fondamental d'une substance générale est un état singulet, tandis que l'état stable de l'O₂ est un état triplet avec deux électrons non appariés ayant la même direction de spin. Par conséquent, il entre en compétition avec la polymérisation des radicaux libres et les consomme. Les photo-initiateurs cationiques peuvent initier à la fois une polymérisation cationique et radicalaire. L'épaisseur maximale de la couche de durcissement dans le cas du photo-initiateur cationique est plus grande que celle dans le cas du photo-initiateur radicalaire ce qui est attribué à l'inhibition de l'oxygène qui a eu lieu dans le cas de la polymérisation radicalaire ¹⁵⁷.

Étant donné que la céramique SiC est caractérisée par : une faible densité, une grande rigidité, une faible dilatation thermique et une excellente stabilité dimensionnelle alors ce matériau joue un rôle important dans le domaine des miroirs optiques. Pour la première fois, un miroir optique léger en céramique SiC a été réalisé par Ding *et al.* ¹⁵⁸ en couplant la SLA au pré-frittage, l'infiltration et la pyrolyse des polymères comme suit :

- Importation du modèle 3D STL du miroir optique léger dans l'imprimante 3D SLA.
- Impression 3D du « scaffold » en utilisant une suspension homogène, photosensible et bien dispersée formée de : SiC micrométrique, SiC nanométrique, des additifs de frittage Al₂O₃-Y₂O₃, une résine monomère HDDA : TMPTA (Triméthylolpropane triacrylate), un photoinitiateur TPO et des dispersants KOS110 : KOS17000.
- Traitement thermique à 800°C sous azote pour décomposer les polymères et créer la porosité.
- Pré-frittage à 1800°C sous argon pour la densification des particules céramiques.
- Infiltration du « scaffold » pyrolysé à 1800°C dans la solution formée de polycarbosilane (PCS) : divinylbenzène (DVB).
- Pyrolyse à 1200°C sous azote après l'infiltration pour améliorer la densité de la céramique SiC finale.

En frittant à 1800°C, les particules de céramique SiC se sont rapprochées pour former des joints de grains dont la migration provoque la densification de la céramique. Une densité élevée est nécessaire pour l'application optique. Après huit cycles d'infiltration du scaffold dans le PCS-DVB, la densité relative est devenue suffisante (93,5%) pour l'application optique avec de bonnes propriétés mécaniques ¹⁵⁸. La caractéristique de légèreté a également été

mesurée et calculée dans cette étude. Le miroir léger en céramique SiC peut réduire le poids d'environ 40,9% par rapport au miroir céramique ordinaire. Par conséquent, il a été démontré que la céramique SiC sans une déformation évidente, des cassures et des fissures peut être obtenue en couplant la SLA au procédé d'infiltration et de pyrolyse et peut également être performante dans le domaine optique ¹⁵⁸.

Zhuang et *al.* ¹⁵⁹ ont introduit l'oxyde de graphène (GO) dans la céramique SiC pour diminuer le retrait, augmenter le rendement céramique et améliorer la résistance à la rupture de la céramique finale. Le polycarbosilane (PCS) et l'oxyde de graphène (GO) sont greffés par l'agent de couplage vinyltriéthoxysilane (VTES) *via* le catalyseur Karstedt. La poudre PVG est ainsi obtenue puis transformée en SiC(rGO) après la pyrolyse à 1200°C nommée SiC(rGO)_p. La base de cette technologie consiste à introduire des poudres de SiC(rGO)_p (servant de charges) dans des précurseurs de polycarbosilane-vinyltriéthoxysilane-graphène (PCS-VTES-GO, PVG) (servant d'adhésifs) après le broyage du mélange. Le processus de re-pyrolyse de SiC(rGO)_p/PVG broyés et pressés contribue à un haut rendement céramique (94,4%) et un faible retrait linéaire (5%).

Durant ces dernières années, l'impression 3D des céramiques dérivées de polymères a attiré une grande attention. En la comparant à l'impression 3D des suspensions de poudres céramiques, elle présente les avantages suivants ¹⁴²:

- Les pièces céramiques résultantes ne présentent aucune porosité évidente tandis que celles obtenues par impression 3D de suspensions de poudre céramique présentaient des porosités proches de 65 % ^{150,160,161}.
- Les précurseurs céramiques sont homogènes et relativement transparents, alors que les suspensions de poudres céramiques sont hétérogènes ce qui affecte les propriétés optiques et rhéologiques de la poudre ²⁶.
- La modification à l'échelle locale et moléculaire des précurseurs céramiques influence la microstructure, la composition et les propriétés de la céramique finale ¹⁶⁰.
- Une énergie plus faible est nécessaire dans le cas des précurseurs céramiques où la pyrolyse s'effectue à de faibles températures (1000°C-1300°C) alors que la température de frittage des poudres céramiques dépassent une température de 1550°C ²⁵.

Il est à noter aussi que certaines poudres céramiques présentent un indice de réfraction élevé d'où une absorption et une réfraction élevées de la lumière ce qui réduit la pénétration de la lumière dans les suspensions céramiques et désactive le processus d'impression basé sur les rayonnements UVs ¹⁶².

Deux technologies d'impression 3D basées sur la photopolymérisation peuvent aussi être utilisées ¹⁶³:

- la stéréolithographie conventionnelle (SLA) : un inhibiteur de polymérisation et un absorbeur d'UVs suffisants sont ajoutés à la formulation de la résine afin de confiner la polymérisation au point d'exposition du laser. Cette technologie est lente puisque chaque couche doit être exposée séparément.
- Self-Propagating Photopolymer Waveguide (SPPW), une technologie plus rapide car l'autofocalisation est provoquée par une modification d'indice de réfraction entre le photomonomère liquide et le polymère solide au cours de la réaction de polymérisation.

Dans les deux cas, la densité de réticulation du polymère précéramique dépend du temps d'exposition aux rayonnements ultraviolets. La composition et la structure du polymère précéramique affecte la composition, la microstructure et le rendement de la céramique 3D finale. Une densité de réticulation élevée est nécessaire pour éviter la fragmentation des espèces de faible poids moléculaire durant la pyrolyse pour la conversion du polymère précéramique en céramique ¹⁴¹.

Le taux de carbone dans la céramique finale est contrôlé par l'ajout des groupements phényles sur la chaîne latérale du polymère précéramique ou l'utilisation d'un agent de réticulation à base de carbone comme le divinyl benzène. Le précurseur moléculaire peut être modifié à l'échelle locale par l'ajout des éléments chimiques ¹⁴¹ :

- B et Zr pour augmenter la résistance à haute température ¹⁶⁴.
- Co, Fe et Ni pour améliorer les propriétés magnétiques ¹⁶⁵.
- Pt pour apporter des propriétés catalytiques ¹⁶⁵.

Dans ce qui suit seront représentées les techniques de mise en forme des céramiques non-oxydes (SiC, SiCN, SiBCN) et des céramiques oxydes (SiOC) en se concentrant sur l'impression 3D par FDM et UV-LCD qui seront utilisées dans notre travail.

1.5.4.1 Céramique SiC

Les céramiques SiC sont caractérisées par des propriétés mécaniques élevées, une résistance à l'oxydation, une résistance chimique, un point de fusion élevé ¹⁻³, une résistance à l'usure et une dureté élevée ⁴. Ces céramiques attirent une attention dans plusieurs domaines : militaire, civil, chimique, nucléaire et aérospatial ⁴. Elles peuvent être élaborées par le pressage à sec ¹⁶⁶, pressage isostatique à froid ¹⁶⁶, pressage isostatique à chaud ¹⁶⁷ combiné à un frittage sans pression ¹⁶⁶, frittage en phase liquide ¹⁶⁸, moussage ¹⁶⁹ ou à une technique d'infiltration ¹⁷⁰.

Des techniques de mise en forme colloïdale comme le tape casting ¹⁷¹ et gel casting ¹⁷² permettent l'élaboration des formes complexes de SiC mais présentent un coût élevé, un temps long et une faible précision. Pour pallier à ces inconvénients, l'impression 3D des céramiques SiC a été mise en œuvre en utilisant plusieurs technologies : impression 3D indirecte ¹⁷³⁻¹⁷⁵, binder jetting ¹⁷⁶, selective laser melting ^{177,178}, selective laser sintering ¹⁷⁹⁻¹⁸¹, fused deposition modeling ¹⁸², robocasting ¹⁸³, extrusion free forming ¹⁸⁴, laminated object manufacturing ¹⁸⁵, direct ink writing ¹⁸⁶.

La stéréolithographie (SLA) demeure la technique d'impression la plus utilisée ayant une haute précision et une bonne qualité d'impression en un temps court et à faible prix ^{157,187}. Des structures 3D complexes en Al₂O₃ ont été imprimées par SLA puis imprégnées par le méthyl-trichloro-silane, précurseur de SiC ¹⁸⁸.

Parmi plusieurs précurseurs de SiC contenant les éléments Si et C dans leur structure chimique, le polycabosilane PCS de formule [SiHCH₃CH₂]_n a attiré une grande attention. Ce précurseur moléculaire, sans des groupements photosensibles, peut être mis en forme par les techniques conventionnelles : le filage à chaud, le moulage, le moussage et l'imprégnation puis pyrolysé pour obtenir une fibre SiC, une couche SiC, une mousse SiC et un composite à matrice céramique SiC renforcée par des fibres ¹⁸⁹⁻¹⁹¹.

Comparées aux céramiques traditionnelles, les céramiques dérivées de polymères (céramiques techniques) présentent des avantages tels qu'une composition et une structure moléculaire pouvant être ajustées en plus de l'absence des additifs de frittage¹⁹². C'est pourquoi le couplage de l'impression 3D comme technique de mise en forme à la voie des céramiques dérivées de polymères est d'une grande importance.

Des céramiques SiC_w/SiC ont été élaborées par Xiong et *al.*^{193,194} en se basant sur la technologie d'impression 3D- DIW : le polycarbosilane (PCS) utilisé comme précurseur a été mélangé avec β -SiC utilisé comme renfort. Après le broyage, l'impression 3D et la pyrolyse à 1200°C, des céramiques SiC renforcées sont obtenues.

Pour des réactions de réticulation sous rayonnements UVs, le polycarbosilane liquide hyperbranché (LHBPCS) caractérisé par une faible viscosité, une faible teneur en oxygène et conduisant à une céramique stoechiométrique SiC a été mis en valeur. Des groupements éthynyls, vinyls ou allyls peuvent être introduits dans la chaîne du polycarbosilane hyperbranché favorisant des réactions de réticulation et augmentant le rendement céramique^{89,195}.

Chen et *al.*¹⁹⁶ ont rapporté l'impression 3D par SLA du SiC couplée à la voie PDC comme suit : tout d'abord, le LHBPCS chloré a été préparé par chlorination des groupements Si-H par Cl₂. Après l'ajout du 2-hydroxyéthyl acrylate, le groupement Si-Cl disparaît et on a formation du LHBPCS contenant l'acrylate (photosensible susceptible d'être imprimé par SLA). Ces résultats sont confirmés par FT-IR et ¹H RMN. Après synthèse du LHBPCS/acrylate ayant une viscosité de 0,98 Pa s à 25 °C, l'impression 3D par SLA s'opère par l'ajout de 0,5% du photoabsorbeur benzoïne, 0,3% du piègeur des radicaux libres (inhibiteur) benzoquinone et 1% du photoinitiateur 819. Le photo-initiateur passe de l'état fondamental à l'état excité après avoir absorbé l'énergie de la lumière UV, produisant des radicaux libres actifs qui peuvent initier la polymérisation des monomères de la résine, aboutissant finalement à la solidification du matériau¹⁵⁷. Le photoabsorbeur permet de modifier la sensibilité de la résine préparée et donc de limiter la profondeur de pénétration de la lumière émise et le benzoquinone permet d'éviter toute photopolymérisation indésirable¹⁹⁷. Pendant le processus d'impression, la réaction de réticulation du groupe acrylate photosensible a été déclenchée et le LHBPCS liquide s'est transformé en un solide dense qui, pyrolysé à 1000°C sous argon, donne une

céramique 3D-SiC. L'analyse thermogravimétrique a montré que LHBPCS contenant l'acrylate possède un rendement céramique élevé de 74,4%. Après la mise en forme par stéréolithographie, des structures polymériques 3D sans défauts évidents ont pu être obtenus. De la même manière, après pyrolyse sous argon à 1000°C ils se transforment en céramiques 3D-SiC avec un retrait linéaire et isotropique de 25% associé à la conversion du polymère en céramique ¹⁹⁶.

Hazan *et al.* ²⁶ ont élaboré des céramiques SiC en couplant la voie PDC à l'impression 3D-SLA : un polymère précéramique allyl(méthyl)hydrido polycarbosilane AMHPCS commercialisé sous l'acronyme SMP877 est mélangé avec un monomère 1,4 butanediol diacrylate (BDDA) avec des rapports SMP-877/BDDA de 1:1 : et 1:2.

2% de TPO et 0,25% de l'inhibiteur Genorad 16 sont ajoutés au mélange. Après impression 3D, le scaffold est obtenu puis pyrolysé à 1300°C sous argon pour l'élaboration des céramiques SiC héritant la même forme imprimée. Les groupements allyles sont réticulés par la co-photopolymérisation avec les groupements acrylates et une homo-photopolymérisation significative a lieu entre les groupements acrylates. Le groupement Si-H de l'AHPCS ne participe pas aux réactions de photopolymérisation mais il est important pour maintenir la stœchiométrie dans la céramique finale. La composition et la morphologie dépendent de la concentration des unités photosensibles. Tout en maintenant la morphologie 3D après la pyrolyse, le retrait dépend du rapport entre le polymère précéramique et le monomère : le retrait diminue de 50% à 35% en passant d'un rapport SMP-877/BDDA de 1:2 à 1:1 ²⁶.

1.5.4.2 Céramique SiBCN

Un rendement céramique faible (37%) et un rétrécissement linéaire élevé (>35%) ont été obtenus par Hazan *et al.* ²⁶ comme mentionné dans le paragraphe précédent. Pour améliorer le retrait volumique et le rendement céramique, l'impression 3D de la céramique SiBCN a fait l'objet d'étude de Li *et al.* ¹⁶². La céramique SiBCN présente une excellente stabilité thermique, une résistance à l'oxydation et une stabilité à la cristallisation au-delà de 1700°C ^{76,198–201}.

Le polyborosilazane (PBSN) est mélangé avec un monomère acrylate : les groupements Si-N et B-N présents dans le PBSN réticulent durant le traitement thermique augmentant ainsi le rendement céramique final. Les groupements vinyls sont aussi photosensibles et peuvent

participer à la photopolymérisation avec le monomère acrylate. La structure 3D a été bien conservée après la pyrolyse sans déformation visible en raison du retrait homogène maximal du matériau qui atteint 32% à 1500°C ¹⁶² (< 35% pour SiC ²⁶) et un rendement céramique d'environ 58% ¹⁶² (> 37% pour SiC ²⁶).

Une étude supplémentaire a prouvé que l'ajout des additifs tels que les nanotubes de carbone ou le graphène permet de réduire le retrait après le traitement thermique en augmentant le rendement céramique ²⁰². De même les propriétés mécaniques sont améliorées ^{160,203–205}. Les whiskers de Si₃N₄ et SiC sont utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques de la matrice céramique ^{206,207}. Le PBSN est mélangé avec l'agent photosensible TMPTA et Si₃N₄ avec un rapport UV-PBSN : Si₃N₄ = 3:5. Après la pyrolyse, le rétrécissement du matériau composite SiBCN/Si₃N₄ est 20% inférieur que celui de SiBCN ¹⁶² suggérant que l'introduction de whiskers Si₃N₄ pourrait réduire de manière significative le retrait linéaire des pièces imprimées pendant le frittage, et maintenir la stabilité des pièces. En plus, le rendement céramique augmente de 58% à 72,2% après l'ajout de Si₃N₄ ²⁰².

1.5.4.3 Céramique SiCN

Les céramiques SiCN possèdent à la fois d'excellentes propriétés thermodynamiques, physico-chimiques et diélectriques stables. Ces matériaux peuvent acquérir des propriétés conductrices en modifiant la composition du polymère précéramique et la température de pyrolyse ²⁰⁸. Les céramiques SiCN peuvent être utilisées dans plusieurs domaines tels que les domaines aérospatial et énergétique ^{5,6}.

Vu la difficulté d'imprimer des céramiques comme nous avons vu précédemment, l'impression 3D des polymères attire de plus en plus un grand intérêt ^{150,152}. Une préforme polymère peut être utilisée pour la fabrication d'une céramique finale. Le scaffold en polymère imprimé 3D peut être ensuite rempli, infiltré ou revêtu du polymère précéramique en solution puis, après séchage, converti en céramique 3D mise en forme par un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. La préforme polymère sacrificielle est éliminée par décomposition thermique. En couplant l'impression 3D à la technique de réplique, le coût du procédé est réduit ²⁴.

Des structures cellulaires périodiques tridimensionnelles (cubique et tétraaïdécaédrique) ont été imprimées par SLA en utilisant une résine acrylique commerciale. La préforme 3D est immergée pendant 2h dans une solution polymérique formée du polysilazane réticulé chimiquement par un catalyseur complexé, le platinum-divinyltétraméthylsiloxane. Un séchage sous air à température ambiante pour 24h suivi d'une pyrolyse à 1000°C contribue à la formation de la céramique SiCN 3D ayant la même morphologie que la préforme polymère²⁴. Un rétrécissement linéaire d'environ 30% s'est produit après la pyrolyse conforme à celui dans la littérature^{209,210} avec une porosité de 93%. La structure périodique tridimensionnelle est bien conservée après la pyrolyse indiquant que le polymère précéramique s'infiltre dans la préforme 3D et contribue à la conversion du polysilazane en céramique SiCN. Des craquelures sont présentes dans la céramique finale en raison de la décomposition de la résine acrylate et la céramisation au cours du traitement thermique²⁴.

Pour la première fois, l'impression 3D du polysilazane (PSZ) potentiellement transformé en Si₃N₄ ayant des propriétés mécaniques supérieures, de bonnes propriétés diélectriques et une résistance à la corrosion a été mise en œuvre par Wang et al.¹¹³. Le PSZ est mélangé avec une résine acrylate commerciale et le photoinitiateur TPO. En effet, le PSZ est composé des groupements réactifs Si-vinyl et Si-H qui réticulent au cours du traitement thermique. La résine est formée des groupements acrylates photosensibles qui réticulent durant le processus d'impression 3D sous rayonnements UVs avec les groupements vinyls du polymère précéramique PSZ. Après impression 3D et pyrolyse à 1200°C, les céramiques Si₃N₄ dérivées de SiCN sont obtenues avec une préservation de la structure 3D sans une déformation et sans la présence des craquelures. Un rétrécissement (en volume) homogène d'environ 25% est observé¹¹³. Donc nous pouvons conclure que le rétrécissement est réduit en mélangeant la résine commerciale avec le polymère précéramique par rapport à l'impression 3D couplée à la technique de réplique²⁴ (où le retrait était de 30%).

L'utilisation de la résine commerciale durant l'impression 3D entraîne une perte massique considérable de plus de 40 % et un retrait linéaire élevé de l'ordre de 25%- 30 % lors de la conversion en céramique par un traitement thermique approprié à 1000°C. Elles ont donc été limitées à la fabrication de structures cellulaires conceptuelles d'une taille de quelques millimètres. Par conséquent, il est donc essentiel de développer des précurseurs précéramiques à faible perte de masse pendant la pyrolyse, qui pourraient atténuer les

problèmes associés au rétrécissement important du volume. De plus, les polymères précéramiques sous forme liquide sont polyvalents et plus faciles à manipuler que les poudres céramiques solides contenant des additifs multicomposants ²¹¹. Le polyvinylsilazane a été modifié par l'agent photosensible le 2-isocyanatoéthyl méthacrylate (IEM) ²¹¹. À une solution polymérique contenant le PVZ et l'IEM sont ajoutés un absorbeur UV l'acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique, les photoinitiateurs: 2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone et le diphenyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)- phosphine oxyde ainsi que les nanoparticules de SiO₂. Après impression 3D par DLP et pyrolyse à 1000°C sous azote, les céramiques SiCN sont obtenues avec un rétrécissement linéaire de 20% ²¹¹ inférieur au rétrécissement dans le cas du mélange avec la résine commerciale ¹¹³.

L'épaisseur de réticulation et la précision d'impression sous rayonnements UVs peuvent être contrôlées par l'ajout des nanotubes de carbone (CNTs) ^{212,213}. Pour la première fois, Xiao et al. ²⁰⁸ ont rapporté l'impression 3D par DLP du polysilazane modifié par les nanotubes de carbone. Un mélange du polysilazane avec le polycarbosilane hyperbranché (ayant des groupements vinyls) est rendu photosensible par l'ajout du monomère pentaérythritol triacrylate (PETA), l'hexanediol diacrylate (HDDA) pour diminuer la viscosité, le photoinitiateur 819 et les nanotubes de carbone CNTs. Après impression 3D par DLP et pyrolyse à 1000°C, des céramiques SiCN en forme différentes (nid d'abeille, maille etc...) sont obtenues ayant un rétrécissement homogène de 20% qui est inférieur à celui dans le cas de l'élaboration des céramiques : SiC ²⁶ (35%-50%) , SiBCN ¹⁶² (32%) et égal à celui de Si₃N₄/SiBCN ²⁰² (20%).

Durant le traitement thermique, des craquelures apparaissent dans la céramique, elles sont dues à la perte des groupes labiles, la décomposition des espèces de faible poids moléculaires et à la conversion des polymères précéramiques en céramiques correspondantes ^{24,202}. Pour minimiser la présence des défauts, des additifs peuvent être ajoutés comme dans le cas de l'impression 3D des composites SiBCN/Si₃N₄ ²⁰². En plus, l'ajout des additifs ou « fillers » diminue la perte massique et la porosité augmentant ainsi le rendement céramique et les propriétés mécaniques des céramiques finales ²¹⁴. Les céramiques SiCN /SiO₂/SiC ont été élaborées en se basant sur le procédé expérimental précédent ²⁰⁸ mais en ajoutant au lieu des CNTs, des nanoparticules de SiO₂ (20 nm de diamètre) et des nanofibres de SiC (100 nm-500 nm de diamètre) avec le TPO comme photoinitiateur ²¹⁵. Après impression 3D des scaffolds

par DLP et pyrolyse à 1300°C, des céramiques SiCN/SiO₂/SiC ont été formées. Les groupements N–H, Si–H et Si–vinyl participent à la photopolymérisation avec les groupements acrylates des monomères. La structure périodique du réseau ne s'est pas effondrée et est restée intacte, ne présentant aucune déformation de surface évidente. Cependant, des fissures ont été observées à l'intérieur des échantillons massifs, similaires à celles observées dans le cas de la céramique SiCN imprimé avec des nanotubes de carbone ²⁰⁸ bien que moins de fissures ont été observées lorsque l'épaisseur totale était inférieure à 2 mm ²¹⁵. La stabilité thermique et les propriétés mécaniques augmentent en ajoutant des additifs. De plus, la perte massique, la porosité et le rétrécissement diminuent suite à l'ajout des additifs. Par exemple, le rétrécissement baisse de 27% à 24% en augmentant le % de SiO₂ de 5% à 20% ²¹⁵.

1.5.4.4 Céramique SiOC

Les céramiques SiOC peuvent être utilisées comme supports de catalyseur pour les réactions à haute température ^{7,8}, capteurs de pression ⁹ ou anodes pour les batteries lithium ^{10,11}. Elles sont caractérisées par : résistance au fluage et à l'oxydation, stabilité chimique et thermique ainsi que des propriétés mécaniques importantes ^{12,13}. Elles sont aussi beaucoup utilisées dans le domaine médical comme céramiques biocompatibles pouvant potentiellement substituer les déficits osseux ²¹⁶ ou être utilisées comme plateforme pour le relargage de médicaments ²¹⁷. Les céramiques SiOC peuvent être préparées par différentes méthodes : extrusion, sol-gel, coulage à froid et moussage direct. Des propriétés mécaniques élevées des céramiques SiOC sont obtenues en adoptant l'extrusion ²¹⁸. Pour des applications de séparation du gaz et la filtration, des céramiques SiOC ont été développées par Zhang et *al.* ²¹⁹ via le coulage à froid. La technique de moussage a été utilisée par Takahashi et *al.* ²²⁰ pour le développement des céramiques SiOC ayant une résistance à l'oxydation. Liu et *al.* ²²¹ ont utilisé la méthode sol-gel pour l'élaboration des céramiques SiOC. Ces méthodes traditionnelles présentent plusieurs inconvénients :

- Exigences élevées en matières premières et des traitements complexes comme un long processus de broyage à billes.
- Difficulté de produire des céramiques avec des formes complexes en raison de la nécessité des moules.
- Présence des craquelures dans les céramiques.

Zanchetta et *al.*²⁵ ont rapporté pour la première fois l'impression 3D par DLP du polymère précéramique, précurseur de SiOC rendu photosensible : méthyl-silsesquioxane (Silres MK) modifié avec 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (TMSPM). Silres MK est tout d'abord dissout dans un mélange équimolaire de THF et TPM. TMSPM et HCl sont ensuite ajoutés : une réaction d'hydrolyse et de condensation des groupements acrylates aura lieu. Après évaporation du THF, les photoinitiateurs 2-benzyl-2-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-1-butanone (IRGACURE 369) et 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one (IRGACURE 651) ont été ajoutés pour initier la photopolymérisation sous rayonnements UVs des groupements acrylates du TMSPM. Après impression 3D par SLA et pyrolyse à 1000°C, les céramiques SiOC sont obtenues avec un rétrécissement linéaire et isotropique de 25%. La structure 3D est bien conservée sans déformation évidente.

Une résine siloxane a été formulée puis imprimée selon les travaux pionniers d'Eckel et *al.*¹⁴¹ basés sur la SLA en mélangeant du (mercaptopropyl) méthylsiloxane avec du vinylméthoxyloxane et en ajoutant un photoamorceur de radicaux libres UVs, un inhibiteur de radicaux libres et un absorbeur d'UVs. La pyrolyse sous argon à 1000°C mène à la formation de la céramique SiOC avec un rétrécissement linéaire de 30% et sans des craquelures visibles.

Schmidt et *al.*¹⁴² ont étudié un mélange de deux précurseurs polymériques où le rendement céramique, le rétrécissement, la composition chimique et la résolution des céramiques après la pyrolyse dépendent du rapport entre les polymères précéramiques. Pour la première fois, il a été démontrée une nouvelle façon de produire des structures céramiques à l'aide de la DLP en générant un mélange entre deux polymères précéramiques (mélange stable, homogène et sans précipitation). Le polymère primaire contient les groupes acryliques nécessaires pour former un réseau polymérisé sous l'effet de la lumière, tandis que le polymère précéramique secondaire, bien qu'il soit non photosensible, possède un rendement céramique élevé. Silres 601 et Silres H44 sont les deux polymères à haut rendement céramique qui sont mélangés avec le polymère siloxane photosensible TEGO RC 711, le photoinitiateur Irgacure 819 et le photoabsorbeur E133. Durant l'impression de ce mélange, TEGO RC 711 photosensible génère sous rayonnements UVs un réseau polymérique en favorisant la réticulation et en piégeant Silres 601 et H44 dans ce réseau. Après pyrolyse à

1000°C, des céramiques SiOC sont obtenues avec un rétrécissement homogène et isotrope et des couches discrètes. Le retrait moyen diminue avec l'augmentation de la quantité de polymères précéramiques (Silres 601 ou H44) présents dans le mélange en raison de leur rendement céramique élevé. Le rétrécissement dépend des architectures des polymères précéramiques ainsi que le degré de réticulation thermique se produisant durant la pyrolyse.

D'une autre manière, Schmidt et *al.* ¹¹⁴ ont ajouté au RC 711 des particules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (micro et nano) dispersées dans le phénoxyéthanol (POE), un agent dispersant l'acide phosphorique polyester, un photoinitiateur Lithoz GmbH et un photoabsorbeur « azo dye ». Après l'impression 3D-DLP et la pyrolyse sous air à 1300°C, des mullites ont été obtenues pour la première fois à partir du polysiloxane. De plus, il n'y a aucun signe de délamination entre les couches imprimées, que ce soit avant ou après la pyrolyse. Un retrait linéaire homogène et isotrope de 36% n'a entraîné aucune déformation observable avec une rétention complète de la forme pendant la formation de la phase mullite ¹¹⁴.

L'ajout des particules céramiques aux polymères précéramiques permet de réduire le rétrécissement, la présence des craquelures et d'améliorer la résistance à la corrosion, la résistance au fluage et les propriétés mécaniques dans la céramique finale ²²²⁻²²⁴.

Pour cela, un composite SiOC-SiC a été imprimé par SLA comme suit ¹⁶⁰ : le vinylméthoxysilane (VMS) est mélangé avec le poly(éthylèneglycol)-diacrylate (PEGDA), le piègeur de radicaux libres Irganox 1330TM (1,3,5- Triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzène) et le photoinitiateur Irgacure 819 (bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine oxide). Les particules de SiC stables thermiquement ²²⁵ sont ensuite ajoutées et n'ont aucune interaction avec le mélange précéramique. Sous rayonnements UVs, les groupements vinyls du VMS réticulent avec les groupements acrylates du PEGDA. En plus, la présence des particules de SiC inhibe la réticulation des groupements vinyls. Lors de l'impression de la résine de base, quelques zones de surpolymérisation, en particulier sur les bords de l'impression sont observées alors que des structures plus définies avec peu de zones de surpolymérisation sont obtenues suite à l'ajout des particules de SiC. En plus, le rétrécissement diminue de 43,1% à 37,2% et le rendement céramique augmente de 36,9% à 38,4% après l'ajout de ces particules. À noter qu'en stéréolithographie, il doit y avoir une petite couche du matériau non polymérisé

au niveau du bord extérieur de chaque couche de façon à ce que la couche suivante puisse facilement s'adhérer ¹⁶⁰.

Dans le même concept d'améliorer les propriétés mécaniques ²⁹, des additifs SiC peuvent être ajoutés à la solution du polymère précéramique formée du γ -(méthacryloxypropyl) triméthoxy silane (MATMS), du photoinitiateur 819, du réticulant chimique DCP et de l'additif BYK-410 pour empêcher la sédimentation des SiC. Après avoir ajouté le BYK-410, le mélange peut rester stable pendant plusieurs semaines ce qui rend le processus d'impression beaucoup plus pratique. Sous rayonnements UVs (fixé à $0,15 \text{ J/cm}^2$), les groupements acrylates réticulent à 40% et suite à l'ajout de SiC ils réticulent à 25%. Les résultats du FT-IR montrent que les groupements acrylates réticulent complètement après le traitement thermique. Le rendement céramique augmente de 39,8% à 45,2% après l'addition de SiC. Après l'impression 3D du mélange MATMS-DCP-BYK40-819 par DLP et la pyrolyse à 1000°C , les clichés MEB ont montré que les scaffolds 3D ont des surfaces lisses et des caractéristiques claires, ce qui prouve la haute résolution et la précision d'impression des résines photosensibles polymériques. En plus, les céramiques ne présentent pas des craquelures et les fillers SiC sont bien répartis dans la matrice SiOC. Les propriétés mécaniques deviennent plus performantes après l'ajout des additifs SiC et le rétrécissement linéaire diminue de 32,8% à 31,8% ²⁹.

Des céramiques oxydes SiOC dopées avec des métaux ont été élaborées en couplant la méthode sol-gel à l'impression 3D-DLP ²²⁶. Une solution formée de la Silres MK et du (3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate) dissout dans un mélange de THF et TPM a été hydrolysé sous conditions acides. Puis à cette solution a été ajoutée une autre solution formée d'un mélange métallique zirconium-n-propoxide et titanium isopropoxide mélangé avec l'agent complexant, l'acide méthacrylique. Le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) a été ajouté ensuite pour améliorer le durcissement. Après évaporation du THF, le photoinitiateur 819 fournissant les radicaux nécessaires pour la polymérisation radicalaire sous UVs a été additionné à la solution. Après impression 3D et pyrolyse à 1200°C , les céramiques SiOC dopées avec des métaux i.e. Zr et Ti sont obtenues avec un rétrécissement linéaire de 35,4%. En conclusion, les atomes métalliques dopants se retrouvent rassemblés sous forme de nanocristaux améliorant ainsi les propriétés mécaniques des céramiques SiOC.

Par ailleurs, l'utilisation d'un sel inorganique pour doper le polymère précéramique a été développé par Ma et son équipe ²²⁷ en surmontant la difficulté de solubiliser le sel dans le polymère précéramique qui doit être hydrophile et photosensible. Le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) a été choisi comme précurseur puisqu'il contient les groupements hydroxyles formant des liaisons d'hydrogène ^{228–230}. Pour rendre le PMHS photosensible, il a été modifié par γ -méthacryloxypropyl triméthoxy (KH570) contenant un seul groupement acrylate. Cette réaction est catalysée par le dibutyltin dilaurate (DBTL). Pour augmenter la photosensibilité, le di-(triméthylolpropane) tétraacrylate (di-TMPTA) contenant quatre groupements acrylates a été utilisé. Le TPO et Sudan III agissant comme photoinitiateur et photoabsorbeur respectivement ont été ajoutés à la solution précédente. Le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés comme sels métalliques inorganiques miscibles avec le PMHS-KH570 et dissous dans l'eau. En effet, les groupements hydroxyles (Si-OH) du PMHS réagissent avec le groupement méthoxyle (Si-OCH₃) du KH570 formant ainsi le méthanol (CH₃OH) sous l'action du catalyseur. Au cours de la réaction de condensation, le méthanol formé déborderait du mélange, favorisant ainsi la liaison entre le PMHS et le KH570, conduisant finalement à la formation du polymère précéramique photoréticulé modifié par le KH570. Après impression 3D-DLP des mélanges PMHS-KH570-TMPTA avec les différents sels inorganiques suivie d'une pyrolyse à 1000°C, les céramiques SiOC sont obtenues avec un rétrécissement variant entre 43% et 48% (en fonction du sel inorganique). Ce rétrécissement est plus élevé que celui observé dans les travaux de Fu et *al.* ²²⁶ (35%). Ce résultat est expliqué par le faible poids moléculaire du PMHS avec la présence des groupements hydroxyles et méthyles comparé à Silres MK ^{226,227}. Il est à noter qu'il n'y avait pas de différence évidente dans l'apparence et la distribution des cristallites métalliques formés entre les céramiques SiOC dopées avec le sel métallique inorganique comme source de métal ²²⁷ et les autres céramiques SiOC dopées avec le métal-polymère ²²⁶.

La présence du solvant génère une volatilité supplémentaire au cours de la pyrolyse introduisant ainsi des fissurations à la céramique finale et diminuant la densification. Pour pallier à la présence du solvant Xu et *al.* ²³¹ ont utilisé une résine silicique avec des groupements acrylates (AgiSynTM 250) à viscosité rendant toutefois l'impression difficile. Un agent de réticulation TMPTA a été utilisé pour diminuer le temps nécessaire à la réticulation

et augmenter le taux de conversion. Pour diminuer la viscosité élevée de la résine, γ -(méthacryloxypropyl) triméthoxy silane (KH-570) a été ajouté. Pour générer les radicaux nécessaires à la réticulation sous UVs et pour réduire la transparence de la solution de précurseur organique en évitant le durcissement inutile, le photoinitiateur 819 et le dye Sudan III ont été mélangés respectivement à la solution précédente. La variation de la teneur en AgiSynTM 250 et en TMPTA a un effet sur la morphologie de la céramique finale après impression 3D-DLP et pyrolyse à 1000°C sous atmosphère contrôlée. Des céramiques avec un rétrécissement volumique de 86,79% sont obtenues. Plusieurs paramètres doivent ainsi être pris en considération :

- En augmentant la teneur en AgiSynTM 250, la viscosité de la solution augmente.
- En fixant la teneur de la résine, la viscosité diminue avec la teneur du TMPTA (AgiSynTM extrêmement plus visqueuse que TMPTA). 30% de l'agent réticulant permet d'obtenir une surface lisse sans aucun défaut. La viscosité est inversement proportionnelle à la teneur du KH-570. Ce paramètre est d'une grande importance et a un effet sur la morphologie de l'objet imprimé ²³¹.

Des céramiques 3D-SiOC bien structurées sans défauts ou craquelures avec une bonne résistance mécanique ont été élaborées par Li et *al.* ²³² couplant la DLP à la voie PDC. Plusieurs précurseurs de SiOC à base de polysiloxane ont été testés : Silres MK, Silres IC836 et Silres 604 dont chacun est dissout dans un mélange équimolaire de THF et TPM. Le polyuréthane hexaacrylate (RJ423) améliorant la vitesse de polymérisation, TMPTA et HDDA présentant une grande réactivité à la photopolymérisation ont été ajoutés aux solutions polymériques. Après évaporation du THF et ajout du photoinitiateur radicalaire 819, le mélange a été imprimé par DLP. Des céramiques SiOC mises en forme sont obtenues après pyrolyse à 1000°C et un rétrécissement linéaire d'environ 37% en choisissant la Silres 604 avec de bonnes propriétés rhéologiques est observé.

Pour éviter la déformation due à la décomposition des sous-produits gazeux durant la céramisation, He et *al.* ²³³ ont introduit un siloxane liquide non photosensible au siloxane photosensible époxy-acrylique pour générer des canaux de taille micrométrique pendant la pyrolyse facilitant ainsi le dégagement des gaz. Pour rendre la résine photosensible, le liquide commercial époxy-silicique (EPS) a été modifié par l'acide acrylique. Des canaux sont créés par

l'ajout de l'huile hydroxy-silicique (HPMS) à la résine photosensible EPS-acrylique. Après impression 3D-DLP par ajout du TPO comme photoinitiateur et Sudan III comme absorbeur puis pyrolyse à 1000°C, des céramiques SiOC sont obtenues. L'ajout de HPMS à la résine photosensible permet la formation des treillis à structures fines, très différentes de la microstructure des treillis issus de la pyrolyse sans l'ajout de HPMS. Ceci suggère que l'ajout de HPMS pouvait assurer la libération douce des sous-produits gazeux ²³³.

La résine siloxane liquide photosensible utilisée dans l'impression 3D contient beaucoup de groupements photosensibles qui seront décomposés lors de la pyrolyse ce qui conduit à une perte massique élevée entre 40% et 90%. En plus, la décomposition des sous-produits gazeux contribue à un rétrécissement élevé. Ces résultats ont été observés comme nous avons vu précédemment par Schmidt et *al.* ¹⁴², Zanchetta et *al.* ²⁵, He et *al.* ²³³ et Brigo et *al.* ²³⁴ qui ont élaboré des céramiques SiOC par la technologie « two-photon laser writing ».

Incorporer des particules céramiques en concentration élevée permet de réduire le rétrécissement après la pyrolyse ^{235,236}. Pour cela, un composite formé d'une matrice époxy-acrylique siloxane à faible teneur en siloxane et d'un renfort formé d'une teneur élevée en poudre SiO₂ a été imprimé par DLP ²³⁷. La résine époxy-siloxane est rendue photosensible par l'acide acrylique pour former le polysiloxane PSO. Cette modification se fait *via* le triéthylamine et le p-méthoxyphénol jouant le rôle du catalyseur et d'inhibiteur de la polymérisation respectivement. La poudre SiO₂ est ajoutée à la matrice comme renfort. Pour ajuster la viscosité, un dispersant LD-1938 est ajouté à la suspension céramique photosensible. Augmenter le pourcentage massique du dispersant permet de réduire la viscosité et la sédimentation. Le TPO a été utilisé comme photoinitiateur. Après impression 3D-DLP du mélange céramique, un double processus de pyrolyse est nécessaire : une pyrolyse sous argon à 1000°C des scaffolds 3D-PSO/SiO₂ pour former des produits intermédiaires qui seront frittés à 1400°C sous air pour densifier la céramique 3D-SiOC/SiO₂. La présence de SiO₂ permet de réduire d'une manière significative le rétrécissement ²³⁷.

La même résine a été aussi imprimée en se basant sur la technologie « Continuous Liquid Interface production (CLIP) » ²³⁸ plus rapide que la DLP.

Récemment, Yang et *al.* ²³⁹ ont développé une méthode basée sur l'impression 3D-SLA du polymère précéramique couplée avec la méthode de renforcement de la surface par l'eau

distillée pour améliorer la précision géométrique de la pièce. Durant ce processus, les pièces polymériques à base de vinylméthoxysiloxane imprimées sont immergées dans l'eau distillée avant le post-traitement sous UVs. Ceci permet d'éviter la réaction des pièces imprimées avec l'oxygène de l'air, d'améliorer la réticulation sous UVs et de réduire le rétrécissement après la pyrolyse. Une polymérisation radicalaire a eu lieu entre le vinylméthoxysiloxane et le (mercaptopropyl) méthylsiloxane *via* le photoinitiateur TPO. Afin d'augmenter la teneur en siloxane dans la résine, Silres H44 a été ajouté puis le mélange a été imprimé par SLA. Les surfaces des pièces imprimées deviennent lisses après le renforcement par l'eau distillée en raison du rétrécissement qui devient uniforme. Donc cette méthode permet de produire des structures solides et poreuses avec une grande précision géométrique et des caractéristiques de surface lisses ²³⁹.

La photopolymérisation *via* les groupements acrylates et méthacrylates présentent un rétrécissement volumique élevé et une inhibition de la réaction de réticulation par l'oxygène. Une autre voie de polymérisation impliquant l'addition de radicaux libres thiol-ène et considérée comme une "réaction click" a fait l'objet d'étude de Wang et *al.* ¹⁹⁷ où les groupements S-H subissent des réactions d'addition avec les doubles liaisons des polymères précéramiques. Plusieurs classes de céramiques ont été imprimées par SLA en utilisant le polysiloxane liquide méthylvinylhydrogène (SPR-212) comme précurseur de SiOC, allylhydridopolycarbosilane (SMP10) comme précurseur de SiC et le méthylvinylhydrogène polycarbosilazane (durazane 1800) comme précurseur de SiCN. À chacun de ces polymères précéramiques ont été ajoutés : phénylbis (2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine oxyde (BAPOs) comme photoinitiateur (PI), Sudan Orange G comme photoabsorbeur, hydroquinone comme piègeur de radicaux libres et 1,6-hexanedithiol donnant les groupements thiols photosensibles qui vont réagir avec les groupements C=C des polymères précéramiques ¹⁹⁷ :

- le photoinitiateur BAPOs génère les radicaux libres nécessaires pour initier la réaction dite "click".
- le photoabsorbeur Sudan Orange G présente une absorbance optique appropriée dans le spectre du travail pertinent du photo-initiateur. Il permet de modifier la sensibilité de la résine préparée et donc de limiter la profondeur de pénétration de la lumière émise.

- le piègeur de radicaux libres hydroquinone permet d'éviter toute photopolymérisation indésirable.

Après impression 3D par DLP et pyrolyse à 1100°C, des céramiques avec un rétrécissement volumique isotrope de 30% sont obtenues. La préservation de la géométrie 3D montre que la réaction de clic thiol-ène est une voie efficace et facilement accessible en impression 3D pour la fabrication des pièces céramiques avec une excellente résolution et des surfaces lisses à partir de pièces préformées ¹⁹⁷.

Kulkarni et *al.* ²⁴⁰ quant à eux ont utilisé le même principe que Jana et *al.* ²⁴ en couplant la technique de réplique à l'impression 3D. D'une manière générale, le « scaffold » 3D en acide polylactique par exemple est imprimé par FDM puis imprégné par le polymère précéramique qui sera converti en céramique correspondante suite à la pyrolyse.

Plusieurs filaments commerciaux ont été utilisés : acide polylactique (PLA), polycarbonate (PC), alliages de nylon, polypropylène (PP), polyéthylène téréphtalate glycol (PETG), polyéthylène téréphtalate (PET), co-polyesters, PLA flexible et filaments de polyuréthane thermoplastiques. Le polysiloxane a été choisi comme précurseur de SiOC et catalysé par le complexe platine divinyltétraméthylsiloxane pour le réticuler *via* la réaction d'hydrosilylation. Les « scaffolds » 3D ont été plongés dans la solution polymérique pour 30 mins puis séchés sous air pendant 24h. La pyrolyse à 1200°C contribue à l'élaboration des céramiques SiOC. Le retrait varie entre 37% et 68% après le traitement thermique des scaffolds imprégnés et ceci est fonction du type du filament thermoplastique utilisé avec une bonne conservation de la structure dans le cas des filaments PLA et Rubberlay ²⁴⁰. Des céramiques SiCN ont été aussi imprimées indirectement par FDM ²⁴¹ pour la régénération tissulaire.

1.6 Objectif de la thèse

L'impression 3D est une technologie innovante de mise en forme qui peut être appliquée aux céramiques techniques et qui permet la création des géométries complexes inaccessibles autrement et qui sont recherchées dans divers secteurs de haute technologie, comme l'électronique, le spatial et le médical. Coupler l'impression 3D à la chimie des précurseurs permet le contrôle précis de la composition du précurseur à l'échelle moléculaire et donc la micro-/nanostructure des matériaux envisagés tout en élaborant des formes complexes de

céramiques avec des retraits limités. Ainsi l'objectif de ce travail de thèse est de développer de nouveaux matériaux céramiques 3D oxydes et non-oxydes technologiques en proposant de coupler deux technologies d'impression 3D à la voie PDC:

- Impression 3D indirecte basée sur le couplage entre la FDM (Fused Deposition Modeling) et la technique de réplique *via* l'imprégnation du PLA 3D par les solutions polymériques précéramiques.
- Impression 3D directe basée sur la photopolymérisation par UV-LCD *via* l'intégration de fonctions photo-polymérisables à des polymères précéramiques.

Plusieurs systèmes oxydes et non-oxydes seront imprimés par ces deux technologies afin de prouver la faisabilité de modifier les polymères précéramiques, de les mettre en forme sous des géométries complexes et de les convertir en céramiques correspondantes. Les scaffolds céramiques obtenus pourront être utilisés dans plusieurs domaines d'applications. Les critères de choix des céramiques en termes de propriétés seront une bonne tenue mécanique, une stabilité chimique et des propriétés/fonctionnalités plus spécifiques selon la nuance choisie (porosité, état de surface, propriétés électriques, conductivité thermique, ...). Les résultats obtenus devraient conduire à des avancées significatives sur la fabrication additive d'objets céramiques à partir de précurseurs. Un large panel de céramiques techniques sera alors accessible par impression 3D qui pourraient intéresser le milieu industriel.

Chapitre 2: Matériels et méthodes

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les matériels, les méthodes de synthèse ainsi que les techniques de caractérisations utilisés dans cette thèse. Tout d'abord, les réactifs utilisés pour la préparation des polymères précéramiques ainsi que leur modification par ajout des additifs sont présentés. Ensuite seront exposés les réactifs nécessaires pour la mise en forme des polymères précéramiques par les deux technologies d'impression 3D adoptées : FDM et UV-LCD. Les appareillages et dispositifs utilisés dans l'élaboration des céramiques 3D à partir de précurseurs sont mis en avant dans la deuxième partie de ce chapitre. Les polymères précéramiques PVZ et AHPCS précurseurs respectifs de SiCN et SiC sont commerciaux. Cependant, le précurseur de SiBC n'est pas commercial et est synthétisé au laboratoire. Le protocole de synthèse de B-AHPCS précurseur de SiBC ainsi que les réactions mises en jeu sont décrits dans une troisième partie. Enfin, nous décrirons les différentes techniques de caractérisations structurales et physico-chimiques. Le détail des appareils utilisés et les procédures de préparation préalable de l'échantillon, spécifique à chaque technique de caractérisation, sont en outre exposés.

2.2 Synthèse de polymères précéramiques

2.2.1 Matériaux utilisés dans la voie des polymères précéramiques

Des céramiques tridimensionnelles ont été élaborées en utilisant deux technologies distinctes d'impression 3D pour la mise en forme à savoir FDM et UV-LCD. Dans la technologie basée sur l'utilisation des polymères précéramiques, une synthèse des précurseurs sera nécessaire. Plusieurs réactifs ont été utilisés permettant la formation des céramiques non-oxydes de type SiC, SiCN, SiBC et des céramiques oxydes de type SiOC.

Le précurseur de la céramique SiC et SiBC utilisé dans le cadre de cette thèse est l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS), un liquide jaunâtre visqueux présentant une masse volumique de $0,998 \text{ g.cm}^{-3}$ et une viscosité de 0,04 à 0,1 mPa.s à 25 °C. Il est commercialisé sous l'acronyme SMP-10 StarPCSTM de chez Starfire Systems, USA. La formule chimique peut s'écrire $(\text{SiH}_2\text{CH}_2)_{0,9}(\text{Si}(\text{allyl})\text{HCH}_2)_{0,1}$ et est représentée dans la figure 2-1 ⁴⁰.

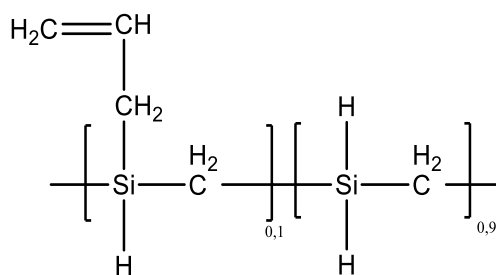


Figure 2- 1: Structure chimique d'AHPCS

Le précurseur de la céramique SiCN utilisé est le polyvinylsilazane (PVZ) ^{112,242}, un liquide transparent visqueux commercialisé sous l'acronyme Durazane 1800 (Merck) avec une masse volumique de 1 g.cm⁻³. La formule chimique du PVZ est donné dans la figure 2-2 ¹¹².

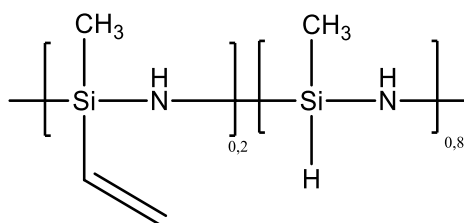


Figure 2- 2: Structure chimique du PVZ

La synthèse du précurseur de SiBC ⁴⁰ nécessite l'ajout d'un agent d'hydroboration à l'AHPCS. Dans le cadre de notre travail, nous avons eu recours au diméthylsulfure de borane (BDMS, 2M dans le toluène) commercialisé de chez Sigma Aldrich. Ce dernier contient des liaisons B-H qui vont réagir avec les groupements allyliques présents dans l'AHPCS. La réaction d'hydroboration ayant lieu sera détaillée dans le protocole de synthèse. La figure 2-3 représente la structure chimique du BDMS.

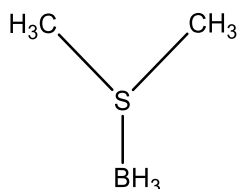


Figure 2- 3: Structure chimique de BDMS

Ces polymères précéramiques ont été utilisés au cours de l'impression 3D par FDM afin de former des céramiques non-oxydes de type SiC, SiCN et SiBC. Les précurseurs des céramiques SiC et SiCN ont été aussi utilisés dans l'impression 3D UV-LCD.

D'autre part, des céramiques oxydes de type SiOC ont été imprimées par UV-LCD en utilisant deux types de polymères précéramiques : polyméthylhydrosiloxane (PMHS) et le méthylsilsesquioxane (Silres MK). Le PMHS présente des liaisons Si-CH₃ comme montré dans la figure 2-4. Ce polymère de chez Sigma Aldrich sera mélangé avec une résine commerciale ou un agent acrylate pour le rendre photosensible afin de pouvoir l'imprimer par UV-LCD.

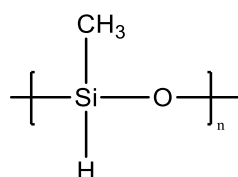


Figure 2- 4: Structure chimique du PMHS

Silres MK, ayant une structure complexe présentée dans la figure 2-5, est rendue photosensible par l'ajout des agents acrylates ou mélangée avec une résine commerciale pour être imprimée par UV-LCD ²⁵.

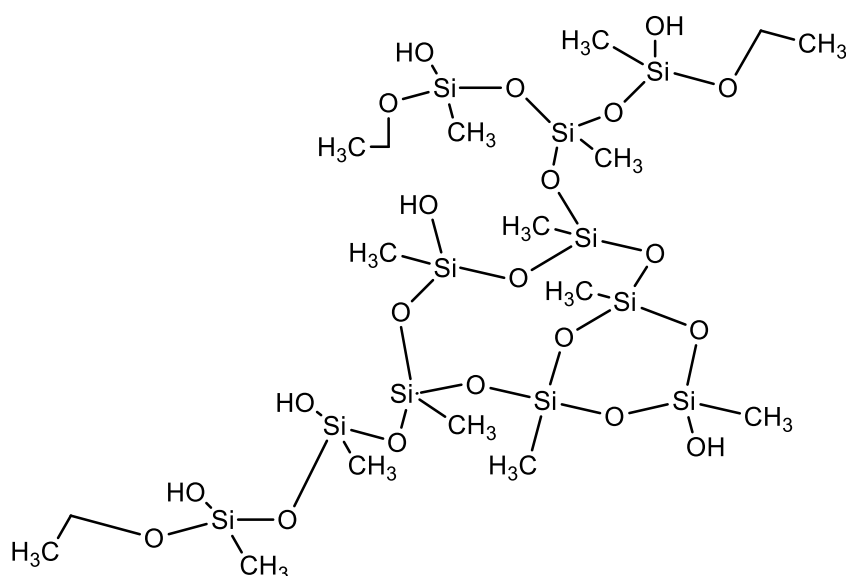


Figure 2- 5: Structure chimique de Silres MK

2.2.2 Matériaux utilisés dans l'impression 3D-FDM

Dans la première partie de ce travail, nous avons utilisé la FDM comme technologie d'impression 3D indirecte. L'élaboration des céramiques a été effectuée en utilisant la voie des polymères précéramiques. La première étape est l'impression 3D d'une préforme acide polylactique noté PLA en forme de nids d'abeille, PLA étant un agent thermoplastique qui est chauffé et extrudé par la buse de la FDM. Cet agent sera par la suite décomposé totalement durant le traitement thermique sous atmosphère inerte après son imprégnation par les solutions précéramiques selon deux méthodes : i) remplissage et ii) revêtement par immersion « dip-coating ». Ce terme anglais sera utilisé par la suite dans le manuscrit.

Les polymères précéramiques commerciaux : AHPCS et PVZ sont réticulés chimiquement par le dicumyl peroxide ($C_{18}H_{22}O_2$, Sigma Aldrich). Le polymère précéramique AHPCS est aussi modifié par le bore *via* l'ajout du BDMS avec des tests de réticulation *via* le dicumyl peroxide.

Le détail de l'élaboration des céramiques 3D en passant de la synthèse des solutions polymériques, à la mise en forme par FDM puis finalement à la pyrolyse pour la céramisation sera détaillé dans le chapitre 3.

2.2.3 Matériaux utilisés dans l'impression 3D UV-LCD

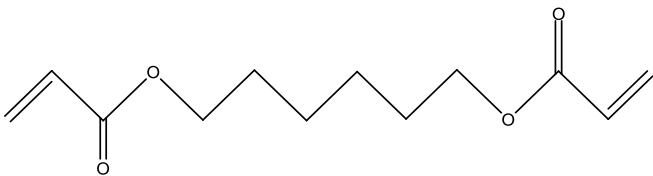
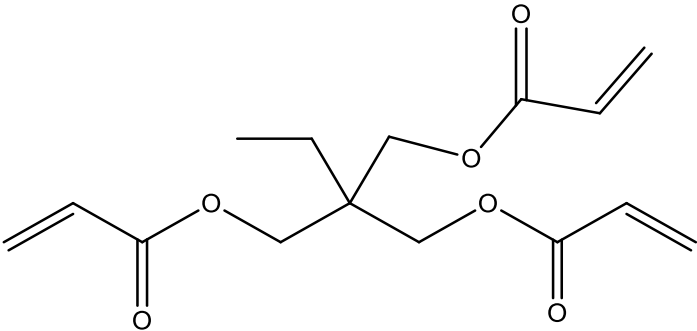
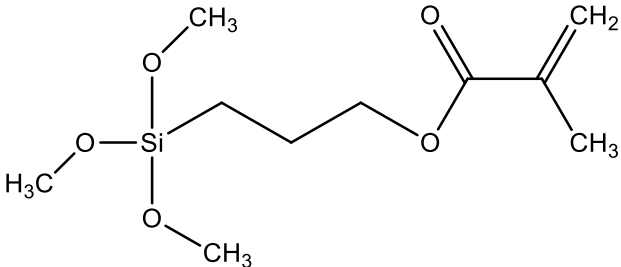
Outre que l'AHPCS et le PVZ qui ont été utilisés dans la première partie d'impression 3D, les précurseurs des céramiques oxydes SiOC ont fait l'objet dans cette étude : Silres MK et polyméthylhydrosiloxane. L'impression 3D par UV-LCD est basée sur la photopolymérisation sous rayonnements UVs. Pour cette raison, deux voies de préparation des solutions polymériques ont été utilisées :

- Le mélange des polymères précéramiques commerciaux avec des résines commerciales photosensibles comme la résine esun3D contenant des unités photosensibles telles que les acrylates.
- L'intégration de fonctions photosensibles au sein des polymères précéramiques tels que le 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA, Sigma Aldrich), le 3-(Triméthylsilyl)propyl méthacrylate (TMSPM, Sigma Aldrich), triméthylpropane triacrylate (TMPTA, Sigma Aldrich). Un photo-initiateur est nécessaire pour amorcer la photopolymérisation sous

rayonnements UVs. Dans le cadre de notre travail, le diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine oxide (TPO, Sigma Aldrich) a été utilisé comme photoinitiateur. L'acide chlorhydrique (HCl 36%, Alfa Aesar) a été ajouté pour l'hydrolyse et la condensation du mélange de Silres MK avec le TMSPM. Les solvants utilisés pour dissoudre Silres MK sont : le dowanol appelé également le TPM (tripropylène glycol méthyl éther) et le tétrahydrofurane (THF).

Les structures chimiques des différents réactifs utilisés au cours de l'impression 3D UV-LCD sont résumées dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1: Les structures chimiques des produits utilisés au cours de l'impression 3D UV-LCD

1,6 hexanediol diacrylate (HDDA)	
Triméthylolpropane triacrylate (TMPTA)	
3-(Triméthylsilyl)propyl méthacrylate (TMSPM)	

2.3 Appareillages et dispositifs

2.3.1 Synthèse des précurseurs et préparation des solutions polymériques

2.3.1.1 Rampe argon/vide

Les polymères précéramiques utilisés dans la synthèse du précurseur de SiBC et la préparation des solutions polymériques sont sensibles à l'air et à l'humidité et doivent être manipulés sous argon (Ar). Pour éviter toute oxydation possible, comme le montre la figure 2-6, la synthèse du précurseur de SiBC ainsi que la réticulation chimique des polymères précéramiques commerciaux sont réalisées sur une rampe mixte vide/Argon où l'Ar a été purifié en le passant à travers des colonnes successives de pentoxyde de phosphore et de Sicapent™ (Sigma Aldrich). Les verreries ont été séchées pendant une nuit dans une étuve à 80°C après lavage.



Figure 2- 6: Rampe mixte vide-argon installée sur une sorbonne équipée d'une hotte aspirante

2.3.1.2 Boîte à gants

La boîte à gants (MBRAUN MB-Labstar) est utilisée pour manipuler les polymères très sensibles à l'air et à l'humidité et éviter leur oxydation. Elle permet de garder le taux d'oxygène moléculaire et le taux d'humidité toujours inférieurs à 0,1 ppm. Deux SAS à vide permettent de rentrer les matériaux sous Argon (figure 2-7).



Figure 2- 7: Boîte à gants MBraun MB-Labstar

2.3.1.3 Dip-coater

Un dip-coater (Ossila) (figure 2-8) est utilisé pour effectuer le revêtement du PLA. Le nombre de cycles du dip-coating du PLA par les solutions de polymères précéramiques ainsi que le temps d'immersion, le temps de séchage, la vitesse d'immersion et la vitesse de retrait ont été optimisés.



Figure 2- 8 : Dip-coater Ossila

2.3.1.4 Fours de pyrolyse

Deux types de fours ont été utilisés dans ce travail de thèse : i) four tubulaire horizontal ThermoConcept de type ROK 70/500/11 pourvu d'un tube en silice fonctionnant à 1000°C pour la pyrolyse des polymères précéramiques et de composites à base de PLA (Figure 2-9a) et ii) four à moufle en graphite de type GERO modèle HTK8 avec un thermocouple PtRh-Pt pour des traitements à hautes températures des céramiques (1100°C–1800°C) (Figure 2-9b).

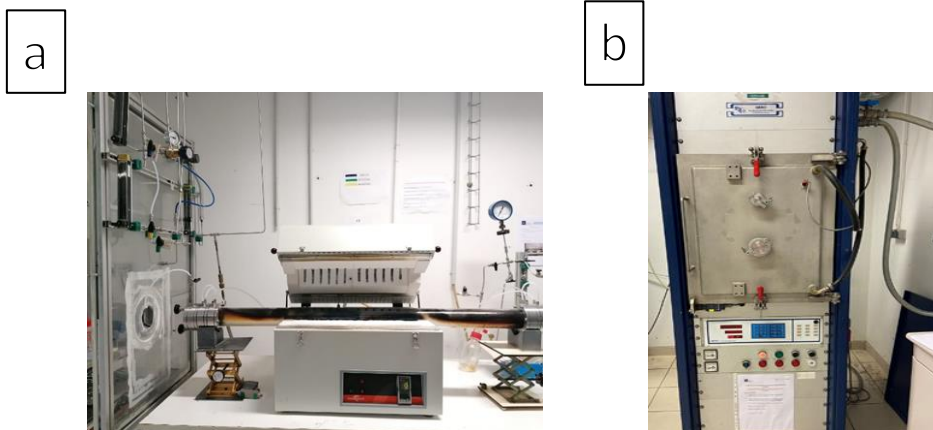


Figure 2- 9 : a) Four tubulaire ThermoConcept, b) four à moufle GERO

Les traitements ont été faits sous argon ou azote selon le type du polymère précéramique utilisé (pureté 99,9995 %). Les échantillons ont été préalablement introduits dans une nacelle en alumine dans la boîte à gants puis transférés *via* un tube en verre fermé dans le four pour éviter l'oxydation des polymères précéramiques.

2.3.1.5 Presse uniaxiale

Une presse uniaxiale de type ATLAS auto T8 model de Specac permet la préparation des pastilles pour les analyses de spectroscopie infrarouge. 2% en masse du polymère précéramique a été mélangé en boîte à gants avec de la poudre KBr préalablement déshydratée. Le mélange a été compacté sous forme de pastille dense sous une charge appliquée de 8 tonnes (Figure 2-10).



Figure 2- 10: Presse uniaxiale

2.3.2 Imprimantes 3D

2.3.2.1 Fused Deposition Modeling (FDM)

La technologie d'impression 3D « Fused Deposition Modeling » (FDM) est basée sur le ramollissement d'un filament thermoplastique à travers une buse. D'une manière générale, cette technologie de mise en forme est basée sur l'extrusion du matériau thermoplastique qui est introduit dans la tête d'impression chauffée. Le matériau est déposé sur la pièce en croissance, et la tête d'impression est déplacée pour créer la forme imprimée. La tête se déplace généralement couche par couche, en se déplaçant dans deux dimensions pour déposer un plan horizontal avant de se déplacer légèrement vers le haut pour créer une nouvelle couche²⁴³. Seul le filament thermoplastique est utilisé dans cette technique et le PLA est l'un des matériaux les plus connus en FDM et est utilisé dans notre travail comme une préforme. Dans ce cas, le plateau est chauffé à 60°C et la buse d'impression à 215°C pour pouvoir extruder le filament et lui donner la forme imprimée en 3D sur le plateau. L'imprimante 3D-FDM est fabriquée chez Joseph Prusa (Prusa mk2s). Pour la conception du motif, le logiciel « Design Spark Mechanical 5.0 » est utilisé. Les séquences de découpage en déterminant tous les paramètres d'impression comme la densité de remplissage, le motif de remplissage, le périmètre (défini en nombre de tours), le nombre de couches solides, la vitesse

d'impression de la première couche et la vitesse de remplissage sont contrôlés par un second logiciel appelé "Prusa Slicer".

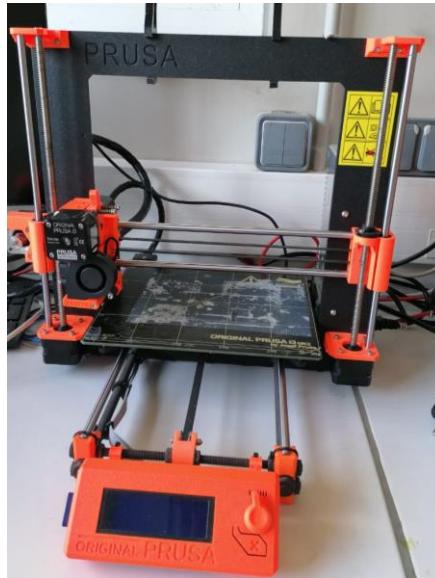


Figure 2- 11: Imprimante FDM

2.3.2.2 Imprimante UV-LCD Zortrax

Il s'agit de la réticulation d'une résine photosensible par photoréticulation sous rayonnements Ultra-Violets. La résine contenue dans le bac est alors solidifiée à une profondeur définie, ce qui la fait adhérer à une plateforme de support. Après la photoréticulation de la première couche, la plateforme s'éloigne légèrement de la surface pour exposer une nouvelle couche de résine liquide. Un motif est alors polymérisé dans cette deuxième couche. Les groupes fonctionnels n'ayant pas réagi sur la structure solidifiée de la première couche se polymérisent avec la résine illuminée de la deuxième couche. Ces étapes (le déplacement de la plateforme et le durcissement d'un motif individuel dans une couche de résine) sont répétées pour construire un objet solide et tridimensionnel ²². Après impression du motif désiré, un lavage à l'isopropanol est nécessaire pour éliminer l'excès de résine non réagie puis un post-traitement dans une chambre UV est effectué pour renforcer la réticulation de la résine n'ayant pas pu durcir au cours de l'impression. En conclusion, seule une résine photosensible est utilisable pour pouvoir imprimer. En se basant sur le même principe de photopolymérisation, les imprimantes 3D UV-LCD utilisent des lumières LED pour polymériser la résine photosensible au lieu des projecteurs et des miroirs (imprimante 3D-DLP). Au cours de l'impression 3D, la

vitesse est maintenue constante lorsque la surface d'impression augmente dans les deux cas. La seule différence est la résolution qui diminue dans le cas de DLP et qui reste constante dans la technologie UV-LCD lorsque la surface d'impression augmente. D'où le choix d'utiliser la technologie UV-LCD dans le cadre de notre travail. Pour dessiner le motif, le logiciel « Design Spark Mechanical 5.0 » est utilisé. Les paramètres d'impression (le temps d'exposition de la première couche aux rayonnements UVs, le temps d'exposition des autres couches, l'épaisseur d'une couche et le nombre de couches solides de bas) sont déterminés dans un second logiciel appelé "Z-Suite".



Figure 2- 12: Imprimante UV-LCD

2.4 Protocoles de synthèse du précurseur de SiBC

L'allylhydridopolycarbosilane est utilisé comme précurseur du SiC et dans la synthèse du précurseur de la céramique SiBC. Étant sensible à l'air, la synthèse des polymères précéramiques est réalisée sur une rampe mixte vide/argon protégée par un piège d'azote liquide. Un ballon tricol contenant un barreau aimanté est relié à une ampoule d'addition connectée à un bulleur. Les verreries doivent être lavées et séchées à l'étuve à 80°C pendant une nuit. Ensuite, le montage doit être mis sous vide pour un minimum de 30 mins puis rempli d'argon. Le diméthylsulfure de borane est utilisé comme agent d'hydroboration au cours de la synthèse du précurseur de SiBC. La réaction de l'AHPCS avec le BDMS en fixant le rapport Si/B=30, est effectuée dans le toluène à 0°C.

Ce rapport a été choisi afin d'avoir une réaction qualifiée de "totale". Étant donné que le BDMS contient trois groupements B-H, donc il y aura un groupement réactif (0,1 moles de groupements allyles de l'AHPCS) qui réagit avec une liaison B-H parmi les trois. En considérant n moles de l'AHPCS, le nombre de moles de BDMS ajoutés à l'AHPCS est égale à 0,1 (correspondant à $n/3$). La synthèse comprend plusieurs étapes ⁴⁰ :

- En prenant en considération la masse molaire du motif monomère de l'AHPCS qui est égale à 48,1 g/mol, 12 mL d'AHPCS (11,98 g, 249 mmol) sont ajoutés sous flux d'argon dans le ballon tricol.

- Puis 70 mL de toluène sont additionnés sous agitation afin d'assurer une bonne homogénéité avec l'AHPCS.

- Ensuite 4,1 mL (8,3 mmol) de BDMS sont ajoutés sous flux d'argon dans l'ampoule d'addition avec 30 mL de toluène. La réaction entre l'AHPCS et le BDMS est exothermique donc le tricol est baigné dans de la glace pour avoir une température proche de 0°C.

- Puis le mélange de BDMS et le toluène sont ajoutés goutte à goutte à la solution qui se trouve dans le ballon tricol. Le dégagement de H_2 dû à la réaction d'hydroboration est détecté par le bulleur ouvert après une purge d'argon. Une fois l'addition du diméthylsulfure de borane est terminée, le bulleur est fermé et le bain de glace est retiré pour que la solution retourne à température ambiante tout en maintenant le ballon sous argon statique et sous agitation pour 72 h.

- Pour éliminer le toluène utilisé au cours de cette synthèse, un séchage a été réalisé où le ballon monocol est relié à un pont et un Schlenk long. Les verreries sont mises sous vide pour une durée minimale de 30 mins. Après une purge d'argon, le ballon monocol est enlevé tout en maintenant l'argon et le pont est connecté au ballon tricol contenant le mélange réactionnel après avoir enlevé l'ampoule d'addition sous argon dynamique. Le Schlenk long est mis dans un bain d'azote liquide et le ballon tricol est progressivement chauffé dans un bain d'huile jusqu'à 100°C et des cycles de vide sont réalisés pour enlever tous les excédents de solvant.

- Dès que le polymère précéramique devient solide, le montage est maintenu sous vide dynamique pendant une nuit. Une récupération dans la boîte à gants est nécessaire pour éviter l'oxydation du polymère précéramique très sensible à l'air. Une poudre jaune,

précurseur de la céramique SiBC est obtenu ^{40,244} et sera notée B-AHPCS. Le rendement de la réaction est de 92%.

La réaction d'hydroboration non régiosélective entre les groupements B-H du BDMS et les groupements allyls de l'AHPCS est résumée par la figure 2-13.

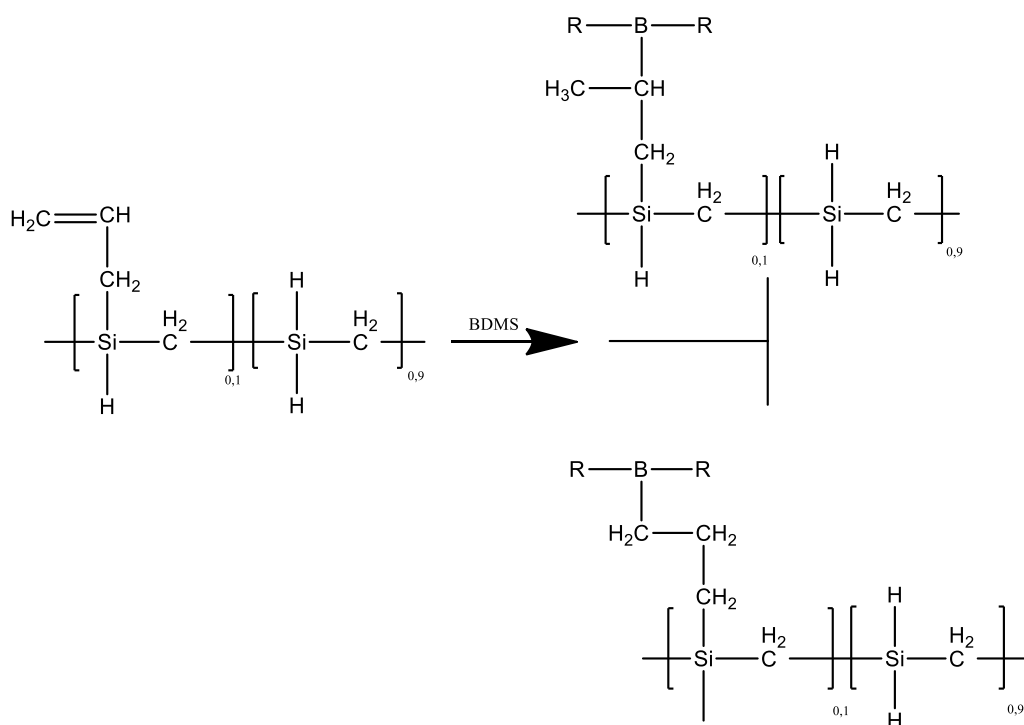


Figure 2- 13: Réaction d'hydroboration des groupements allyls de l'AHPCS

2.5 Techniques de caractérisation

2.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La structure chimique des polymères précéramiques a été caractérisée par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) avec un spectromètre Nicolet iS50 Thermo en utilisant des pastilles de KBr (2 % en poids de polymère mélangé avec de la poudre de KBr préalablement séchée suivie d'un compactage en une pastille). Le mélange et le broyage avec KBr se font dans la boîte à gants mBraun.

2.5.2 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques effectuées lors de ce travail ont été obtenues à l'aide d'un instrument STD Q600 (TA Instruments, Inc.) en adoptant un flux d'azote (100 mL/min) et une rampe de température de 5°C/min allant de 25°C à 1000°C. La quantité initiale de produit disposé dans un creuset en alumine est de l'ordre de 5-6 mg et les échantillons doivent être préparés dans la boîte à gants pour éviter leur oxydation.

2.5.3 Microscopie électronique à balayage

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées sur un microscope Hitachi S4800, avec une tension d'accélération de 2kV. Les échantillons sont métallisés par une couche de platine (Pt) et ont été reconstruits sous forme 3D.

2.5.4 Microanalyse par Energie Dispersive des rayons X

La morphologie et la microstructure des céramiques obtenues après pyrolyse sont investiguées par microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX) (Décteur : Oxford Instruments X-Max N SDD ; Microscopy : Zeiss EVO HD15). Les échantillons métallisés par le platine (Pt) ont été reconstruits sous forme 3D.

2.5.5 Microscopie 3D

Pour apporter des informations supplémentaires en termes de morphologie des structures 3D et leur mesure de rugosité, les céramiques 3D générées ont été analysées par microscopie 3D (Keyence) tout en modifiant l'agrandissement et la résolution.

2.5.6 Diffraction des rayons X

Les expériences DRX aux grands angles sont effectuées à température ambiante en utilisant un diffractomètre PANalytical Xpert-PRO avec un système de diffraction opérant à 20 mA et 40 kV de 10 à 90° avec un pas de 0,0167 et utilisant une source de cuivre K α 1 ($\lambda=0,154$ nm). Les phases cristallines ont été déterminées en comparant les pics obtenus avec ceux dans des fichiers standards des poudres publiées par le centre international de données de diffraction (ICDD).

2.5.7 Spectroscopie RAMAN

Les mesures Raman sur les céramiques 3D ont été effectuées *via* le microscope Raman inVia de Renishaw équipé d'un objectif (Leica, $\times 50$) avec une excitation laser verte de 532 nm. La puissance du laser a été maintenue en dessous de 1,5 mW pour protéger l'échantillon des dommages causés par le laser. De plus, pour assurer la qualité du signal Raman, nous avons pris la moyenne de 3 balayages par spectre et nous avons lissé et corrigé la ligne de base de tous les spectres en utilisant le logiciel WiRE de Renishaw (version 5.2) pour toutes les mesures. L'attribution du décalage Raman est basée sur des références bibliographiques croisées.

2.5.8 RMN du solide

Le précurseur de la céramique SiBC a été caractérisé par RMN du solide du ^{11}B . Le spectre MAS ^{11}B a été enregistré sur un spectromètre Bruker Avance 700 ($B_0=716,4\text{ T}$, $\nu_0(^{11}\text{B})=224,6\text{ MHz}$) en utilisant une sonde Bruker de 3,2 mm et une fréquence de rotation de 20 kHz. Le spectre ^{11}B a été acquis à l'aide d'une séquence d'impulsions spin-echo $\theta-\tau-2\theta$ avec $\theta=90^\circ$, pour surmonter les problèmes liés au signal de la sonde. Le délai τ (50 μs) était synchronisé avec la fréquence de rotation. Les valeurs de décalage chimique étaient référencées au TMS pour le ^{11}B . Les spectres RMN ont été simulés avec le programme DMFIT.

2.5.9 Mesures de la porosité

La mesure de la porosité a été effectuée par poussée d'Archimède telle que décrite par la littérature ²⁴⁵. En bref, la porosité notée ε est définie par le rapport du volume poreux total $V_{p,t}$ au volume total apparemment occupé par le solide $V_{p,t} + V_s$.

$V_{p,t}$ correspond à la porosité ouverte, la porosité fermée et à la porosité intergranulaire. V_s est le volume occupé par la matière si elle est dense.

Nous avons choisi l'éthanol comme solvant dans le calcul de la porosité par poussée d'Archimède car les céramiques non-oxydes sont hydrophobes d'où la difficulté de peser le solide dans l'eau.

En considérant le matériau comme étant un cylindre dont la hauteur (H) est l'épaisseur du « scaffold » 3D, la densité apparente peut être donc calculée à travers l'équation 1 :

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \times R^2 \times H} \quad \text{Eq. 1}$$

avec m la masse du solide dans l'air, V le volume du solide, R le rayon du scaffold 3D et H son épaisseur.

Une fois la céramique est plongée dans l'éthanol, le solide subit une force ascendante qui correspond à la poussée d'Archimède selon les équations :

$$V_{solide \text{ sans pores}} = \frac{m_{liquide \text{ déplacé}}}{\rho_{éthanol}} \quad \text{Eq.2}$$

$$m_{liquide \text{ déplacé}} = m_{solide \text{ dans l'air}} - m_{solide \text{ dans l'éthanol}} \quad \text{Eq.3}$$

$$\rho_{vrai} = \frac{m_{solide \text{ dans l'air}}}{V_{solide \text{ sans pores}}} \quad \text{Eq.4}$$

$$\varepsilon = \frac{V_{p,t}}{V_{p,t} + V_s} = \frac{(1/\rho_{app} - 1/\rho_{vrai})}{1/\rho_{app}} = \frac{(\rho_{vrai} - \rho_{app})}{\rho_{vrai}} \quad \text{Eq.5}$$

2.5.10 Mesures de la rugosité

Dans la première partie de notre travail reliée à l'impression 3D par FDM, la topographie des surfaces des céramiques a été mesurée par un rugosimètre chromatique confocal (STIL SA) équipé d'un capteur CHR1000 sur deux emplacements différents de 2*2 mm pour chaque « scaffold » avec 5 pas latéraux. Le post-traitement des données a été effectué avec MontainsMap7 (DigitalSurf). Plusieurs paramètres ont été déterminés permettant de définir la rugosité de surface de nos céramiques, à savoir :

- Sq l'écart type quadratique : représente la valeur de la moyenne quadratique des valeurs d'ordonnées dans la zone de définition, il s'agit de l'écart-type des hauteurs.
- Ssk représente le facteur d'asymétrie du profil. En d'autres termes, il s'agit du degré d'aspérités de surface (inégalités de surface).

- $S_{sk} \neq 0$: la distribution de la hauteur est asymétrique au-dessus du plan moyen.
- $S_{sk}=0$: la distribution de la hauteur est symétrique autour du plan moyen.
- S_{ku} le facteur d'aplatissement du profil ou l'aspect pointu du profil de rugosité.
 - $S_{ku} < 3$: la distribution de la hauteur est asymétrique au-dessus du plan moyen.
 - $S_{ku}=3$: la distribution de la hauteur est normale (les parties pointues et les parties indentées coexistent).
 - $S_{ku} > 3$: la distribution de la hauteur est en pointes.
- S_a l'écart type arithmétique : donne la différence de la hauteur de chaque point par rapport au plan moyen de la surface.
- S_v la profondeur maximale.
- S_p la hauteur maximale.
- S_z hauteur du profil = $S_v + S_p$.

Dans la deuxième partie de notre travail reliée à l'impression 3D par SLA, la rugosité des céramiques obtenues est mesurée par le microscope Keyence.

2.5.11 Calcul de la perte massique et du rétrécissement volumique

Après impression des « scaffolds » et pyrolyse, les céramiques 3D obtenues présentent un rétrécissement volumique et un rendement céramique dont les formules sont les suivantes :

$$\text{Rendement céramique (\%)} = \frac{(m_{\text{céramique}})}{m_{\text{polymère}}} \times 100$$

$$\text{Rétrécissement (\%)} = \frac{(dimension_{\text{polymère}} - dimension_{\text{céramique}})}{dimension_{\text{polymère}}} \times 100$$

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les réactifs et les appareillages permettant l'élaboration des céramiques 3D en passant de la synthèse des polymères précéramiques, à la mise en

forme par les deux technologies d'impression 3D (FDM et UV-LCD) et enfin à la pyrolyse pour la conversion en céramiques. Les polymères précéramiques étudiés étaient soit commerciaux i.e. PVZ, AHPCS, Silres MK, PMHS soit synthétiques B-AHPCS ; AHPCS et PVZ modifié par les acrylates photosensibles. Les polymères précéramiques non-oxydes sont manipulés en boîte à gants et sur une rampe mixte vide-argon pour éviter leur oxydation. Les traitements thermiques sont effectués dans des fours fonctionnant sous atmosphère inerte. La synthèse du polymère B-AHPCS issu de l'hydroboration de AHPCS a été détaillée et sera étudiée dans le chapitre 3. De même nous avons détaillé la formulation et/ou synthèse de nouveaux polymères précéramiques photosensibles qui sont étudiés dans le chapitre 4. Enfin, les techniques de caractérisations utilisées dans cette thèse ont également été présentées : ATG, FT-IR, RMN solide pour les polymères précéramiques et MEB, EDX, microscopie 3D numérique, DRX, Raman, mesure de la porosité et de la rugosité pour les céramiques 3D.

Chapitre 3: Élaboration de céramiques non-oxydes 3D dérivées de polymères par impression 3D indirecte

3.1 Introduction

Dans la première partie de mes travaux de thèse, nous avons adopté la technologie d'impression 3D "Fused Deposition Modeling" notée FDM pour la mise en forme des polymères précéramiques afin de générer des céramiques non-oxydes 3D. Comme nous avons vu précédemment, l'impression par FDM nécessite la présence d'un polymère thermoplastique^{243,246}. Les polymères précéramiques à base de silicium ne sont souvent pas thermoplastiques. Ayant un rendement céramique relativement élevé et une température de transition vitreuse souvent très élevée (50-80°C), ils sont très difficilement imprimables par FDM. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons couplé l'impression par FDM à la technique de réplique. Nous avons donc d'abord imprimé un moule ou préforme (qui peut être désigné comme « scaffold ») en utilisant un filament thermoplastique adapté à la FDM. Ensuite nous avons imprégné le moule par les solutions de polymères précéramiques. Finalement, nous avons appliqué un traitement thermique sous atmosphère contrôlée qui permet de décomposer la préforme et de convertir les polymères précéramiques en céramiques correspondantes.

Les céramiques non-oxydes sont élaborées ainsi par impression 3D indirecte (couplage de l'impression 3D à la technique de réplique) comme nous allons le décrire dans ce qui suit. La première étape est la préparation des solutions précéramiques à base de polymères commerciaux -PVZ et AHPCS- qui ont été réticulés chimiquement par un pourcentage optimisé de dicumyl peroxide (DCP). En plus, une tentative de fabriquer des céramiques SiBC a été conduite et ceci à partir de AHPCS modifié avec le bore que nous avons synthétisé. L'incorporation du bore dans l'AHPCS permet de réduire la perte de masse et le retrait volumique pendant la conversion du polymère précéramique en céramique SiBC *via* l'augmentation du degré de réticulation de l'AHPCS. En effet, en utilisant le BDMS comme agent d'hydroboration nous en incorporons le bore dans la chaîne principale de APHCS - produit noté B-AHPCS - qui délivrera après traitement thermique la céramique SiBC. La deuxième étape est l'impression 3D du motif désiré en utilisant l'acide polylactique (PLA) comme filament thermoplastique au cours de l'impression et qui sera considéré comme agent sacrificiel étant donné qu'il se décomposera durant le traitement thermique. Dans ce chapitre, nous avons imprimé des cylindres de PLA en forme de nids d'abeille afin de fabriquer une

géométrie relativement complexe qui nous sera utile pour étudier la faisabilité d'impression par cette approche et de corrélérer les paramètres d'impression à la résolution et le rendu de l'objet. La troisième étape consiste à imprégner le moule ou préforme en PLA par les solutions polymériques à base de Si préparées selon deux approches : i) le remplissage des cavités du nid d'abeille et ii) le dip-coating du moule entier. Une pyrolyse ultérieure du composite PLA-polymère précéramique sous atmosphère inerte va contribuer à la décomposition totale du PLA et à la conversion des polymères à base de Si en céramiques correspondantes.

3.2 Céramiques SiCN et SiC

3.2.1 Impression 3D et optimisation de la température de réticulation thermique

Avant de passer vers des motifs complexes, nous avons essayé la forme cylindrique simple dont le modèle CAD est représenté par la figure 3-1. Un cylindre ayant une dimension de 10x10x10 mm avec un creux de 5 mm de diamètre et 9 mm d'épaisseur a été imprimé en fixant les paramètres suivants : une densité de remplissage de 100%, un motif rectiligne de remplissage, un nombre de couches solides du haut égal à zéro, un nombre de couches solides du bas égal à cinq, une vitesse d'impression de la première couche de 20 mm/s et une vitesse de remplissage de 60 mm/s.

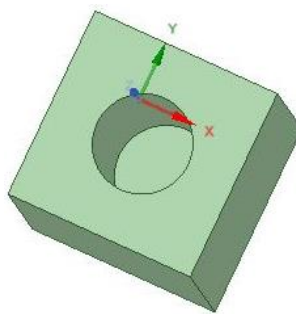


Figure 3- 1: Modèle CAD du cylindre creux

Afin de déterminer la température de réticulation thermique du polymère, le cylindre a été rempli par le polymère précéramique AHPCS et traité thermiquement sous différentes températures (100, 150 et 250 °C) avec une vitesse de montée en température de 5°C/min et une vitesse de descente de 10°C/min.

Une température de 250°C contribue à la réticulation thermique de l’AHPCS et le ramollissement du PLA, tandis que la température de 100°C n’est pas suffisante pour réticuler le polymère précéramique. Une température intermédiaire de 130°C, était suffisante pour effectuer la réticulation thermique d’AHPCS. Les mêmes expériences ont été effectuées en remplissant le cylindre par du PVZ. Donc nous avons conclu qu’au cours du traitement thermique pour la céramisation, il faut faire un pallier en température à 130°C et 250°C.

Par la suite, nous avons essayé une forme plus complexe confirmant la faisabilité d’impression des motifs à architectures poreuses par FDM. À titre d’exemple un nid d’abeille en PLA gris (avec additif) ayant un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 7 mm a été imprimé en utilisant les paramètres suivants : une densité de remplissage de 25%, un motif “nid d’abeille” de remplissage, un nombre de couches solides du haut égal à zéro, un nombre de couches solides du bas égal à cinq, un périmètre de 3 (exprimé en nombre de tours), une vitesse d’impression de la première couche de 20 mm/s et une vitesse de remplissage de 60 mm/s. Ce motif est désigné par “nid d’abeille à couche basse pleine” (Figure 3-2). De tels matériaux à structure de pores développée et une grande surface spécifique peuvent être utilisés comme supports stables de catalyseurs faciles à régénérer. Généralement, l’épaisseur du revêtement sur le moule polymérique dépend de la nature de ce dernier, de son état de surface ainsi que de la composition chimique du polymère précéramique que nous déposons. Le PLA est considéré parmi les filaments thermoplastiques contribuant à un revêtement épais du polymère précéramique ²⁴⁰.

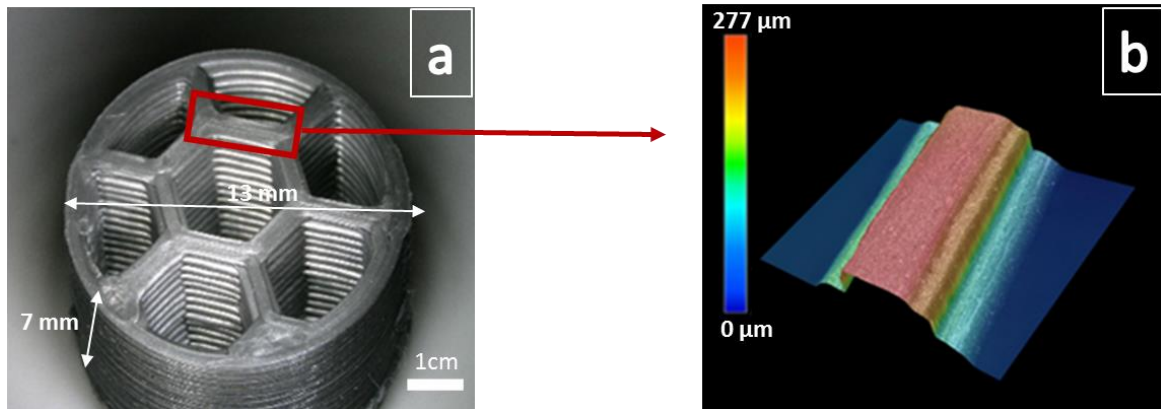


Figure 3- 2: Images 3D par microscope numérique optique Keyence de a) forme en nid d'abeille du PLA, b) coupe transversale du mur entre deux pores du nid d'abeille à couche basse pleine

3.2.2 Remplissage de la préforme PLA par les polymères précéramiques et pyrolyse

3.2.2.1 Élaboration des céramiques par la méthode de remplissage

Le premier moule PLA imprimé était en forme de nid d'abeille avec un fond plein ou une couche basse pleine. Un premier test était donc de remplir les pores du moule par les polymères précéramiques PVZ et AHPCS. Un traitement thermique à 1000°C sous atmosphère inerte est nécessaire pour la conversion de PVZ et AHPCS en SiCN et SiC respectivement tout en adoptant le programme thermique suivant (Figure 3-3) :

- Une montée en température de 25°C à 130°C avec une rampe de 2°C/min et un palier de 2h à 130°C. À cette température, les polymères précéramiques commencent à réticuler thermiquement.
- Après, une montée en température de 2°C/min jusqu'à 250°C avec un palier d'1h favorise la décomposition lente du PLA qui commence aux alentours de 250°C.
- Pour décomposer totalement le PLA et éviter l'explosion de la structure précéramique, une montée en température de 250°C à 320°C avec une rampe de 1°C/min et un palier de 5h à 320°C ont été effectués. À cette température, le PLA est complètement détruit comme le montre la courbe ATG de la figure 3-4.

- La transformation du polymère en céramique se fait à 1000°C sous atmosphère inerte avec une rampe de montée de 320°C à 1000°C de 2°C/min et un pallier de 2h à cette température.
- L'étape finale est le refroidissement pour revenir à la température ambiante avec une rampe de descente de 2°C/min.

Ce programme thermique est lent pour éviter toute décomposition rapide du PLA pouvant entraîner des déformations évidentes dans la céramique finale.

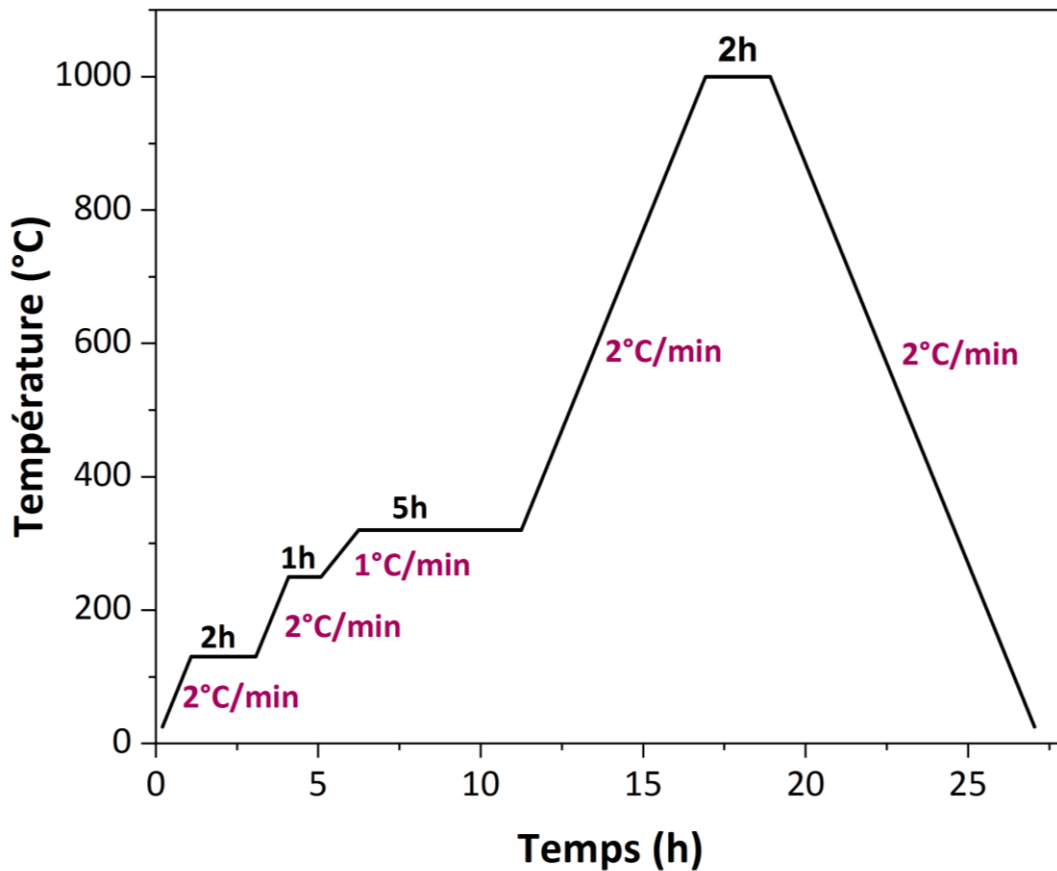


Figure 3- 3: Programme de chauffage thermique pour la conversion en céramiques SiCN et SiC

Cependant pour assurer une préservation de la forme après pyrolyse, une réticulation est nécessaire, par activation thermique en chauffant et chimique en ajoutant le dicumyl peroxide, pour rigidifier le réseau du polymère. En conséquence, sans l'utilisation d'un catalyseur, les « scaffolds » polymériques perdent leur structure au cours du traitement

thermique et commencent à fondre avant le durcissement du polymère précéramique. Ceci est confirmé aussi par Kulkarni *et al.* ²⁴⁰ et Jana *et al.* ²⁴ qui utilisent le Platine divinyltétraméthylsiloxane (Pt 2% dans le xylène) comme catalyseur dans l'élaboration des céramiques de type SiOC et SiCN respectivement en couplant la FDM et la SLA à la technique de réplique. Dans ce travail nous voulions nous affranchir de l'utilisation du catalyseur à base de platine donc nous avons utilisé le dicumyl peroxide (DCP) comme réticulant du PVZ et AHPCS. Il a été démontré que DCP permet une bonne réticulation des polymères précéramiques ^{247,248}. Pour cela, un pourcentage massique pouvant aller de 1% à 5% de DCP a été dissout directement dans les polymères précéramiques liquides commerciaux.

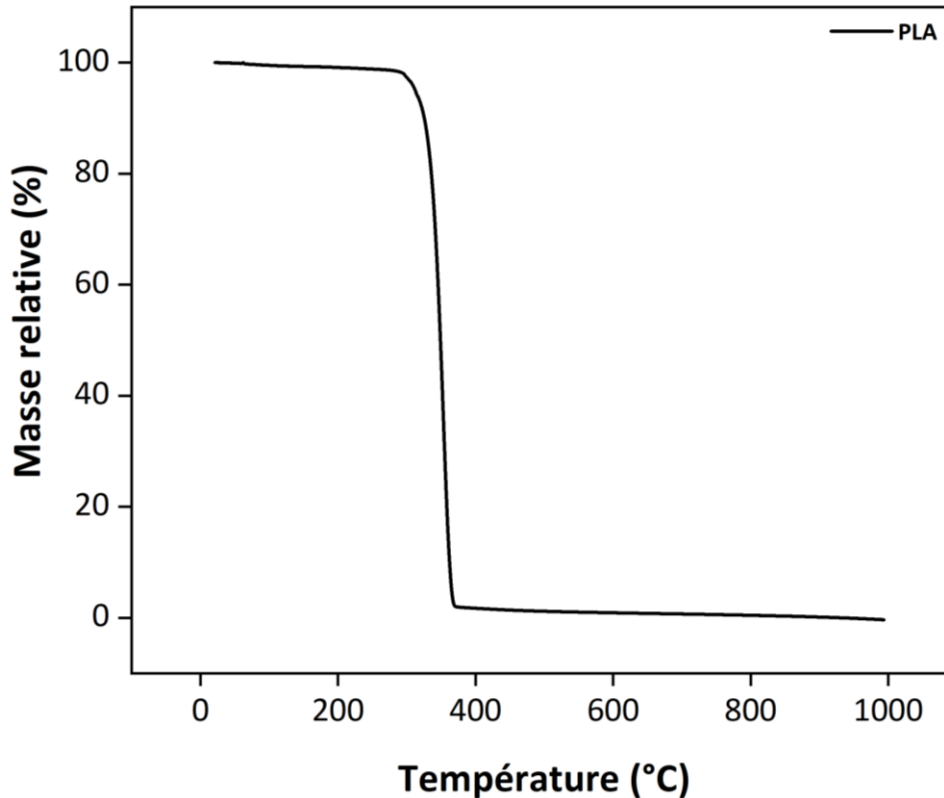


Figure 3- 4: Courbe ATG du filament PLA sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Après le traitement thermique, les céramiques non-oxydes de type SiCN et SiC ont été obtenues. Dans les deux cas, la réplique négative du nid d'abeille « héritée » du PLA initial a été obtenue. Étant donné que la densité du polymère précéramique est élevée, la solution coule jusqu'au fond du « scaffold » et il ne reste au final que les parois adsorbées sur les murs du PLA sans remplir tout le volume des murs. Afin de bien maintenir la forme 3D après

le traitement thermique, le pourcentage de DCP a été optimisé à une valeur de 3% en masse après les tests effectués avec des pourcentages allant de 1% à 5%. (Exemple cas de la céramique SiC obtenue avec un pourcentage de 3% DCP - Figure 3-5). Dans ce cas, les polymères précéramiques réticulés chimiquement avec **3%** de **DCP** seront notés **DCP-PVZ** et **DCP-AHPCS** puis transformés respectivement en céramiques SiCN et SiC.

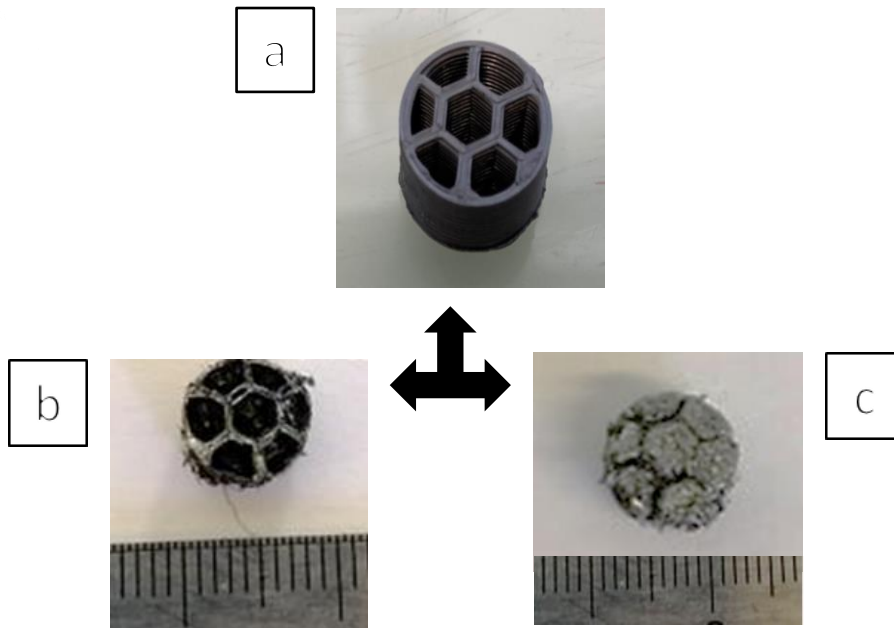


Figure 3- 5: a) « scaffold » en PLA avec additif, b) céramique SiC réplique négative du « scaffold » PLA en nid d'abeille en surface, cellules à moitié remplies et c) bas du nid d'abeille

3.2.2.2 Caractérisation des céramiques préparées selon la technique de remplissage

3.2.2.2.a Microscopie électronique à balayage

Un nid d'abeille à couche basse pleine ayant un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 7 mm a été imprimé par FDM avec un réseau cylindrique 3D de départ présentant des entretoises sous forme de nid d'abeille comme le montre la figure 3-6 avec une taille de cellule d'environ 3,90 mm.

Ces scaffolds ont été remplis par les solutions de **DCP-PVZ** et **DCP-AHPCS** puis pyrolysés sous atmosphère inerte à 1000°C afin d'obtenir des céramiques de type SiCN et SiC respectivement.

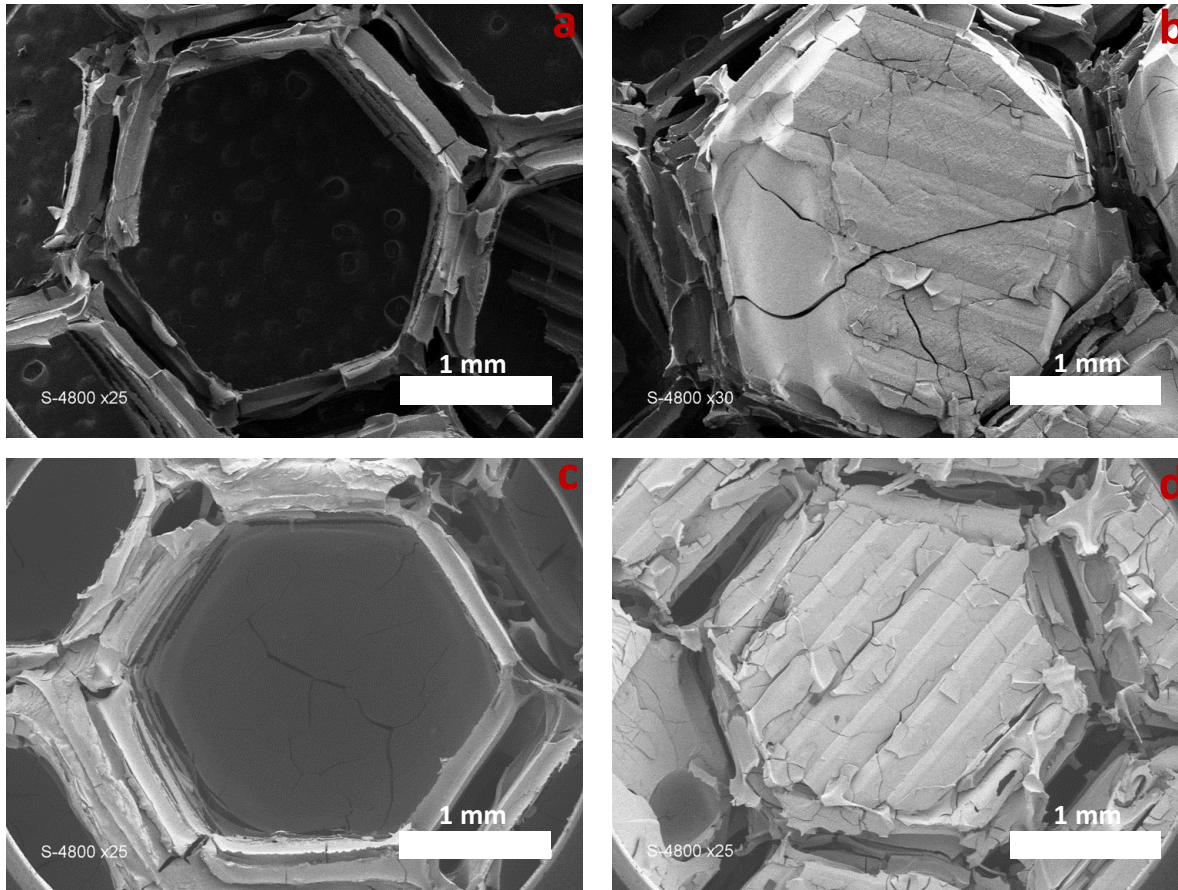


Figure 3- 6: Clichés MEB des céramiques 3D : a) SiCN du côté haut, b) SiCN du côté bas, c) SiC du côté haut et d) SiC du côté bas

Les clichés MEB montrent des détails de la surface du réseau céramique des deux côtés, où l'impression couche par couche utilisant la technologie FDM peut être facilement appréciée car nous avons eu une conservation de la forme du nid d'abeille après le traitement thermique à 1000°C. En comparant avec les dimensions du « scaffold » en PLA, une réduction du diamètre du motif imprimé 3D de 13 mm jusqu'à 8 mm et 8,5 mm respectivement dans le cas de SiCN et SiC a été détectée. De même, la taille de chaque cellule a été réduite à 2,83 mm et 2,87 mm pour les céramiques SiCN et SiC respectivement. La surface obtenue du côté

bas est rugueuse, certaines craquelures résultant du processus de pyrolyse sont également visibles.

3.2.2.2.b Énergie dispersive des rayons X (EDX)

Les analyses EDX confirment bien la présence du silicium, du carbone et de l'oxygène dans le cas de la céramique SiCN et SiC. Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 4 pointées de composition par EDX et résumées dans le tableau 3-1. La figure 3-7 montre la cartographie avec la distribution des éléments chimiques présents sur la surface des céramiques 3D. Nous avons attribué une couleur à chaque élément et nous avons fait une image de sa répartition sur la surface. L'intensité de l'éclairement d'une couleur indique la quantité relative de l'élément.

Tableau 3-1: Pourcentages massiques des éléments présents dans les céramiques finales

Pourcentage massique des céramiques	Si (%)	C (%)	N (%)	O (%)
SiCN	31	37	1	31
SiC	23	52	*	25

Avec *: valeur non déterminée

Les analyses EDX confirment la conversion des polymères précéramiques PVZ et AHPCS en céramiques correspondantes SiCN et SiC et la décomposition totale du PLA. L'excès d'oxygène correspond à l'oxydation du polymère précéramique lors du remplissage des motifs par les solutions polymériques. (Les tests préliminaires de remplissage ont été effectués hors boîte à gants).

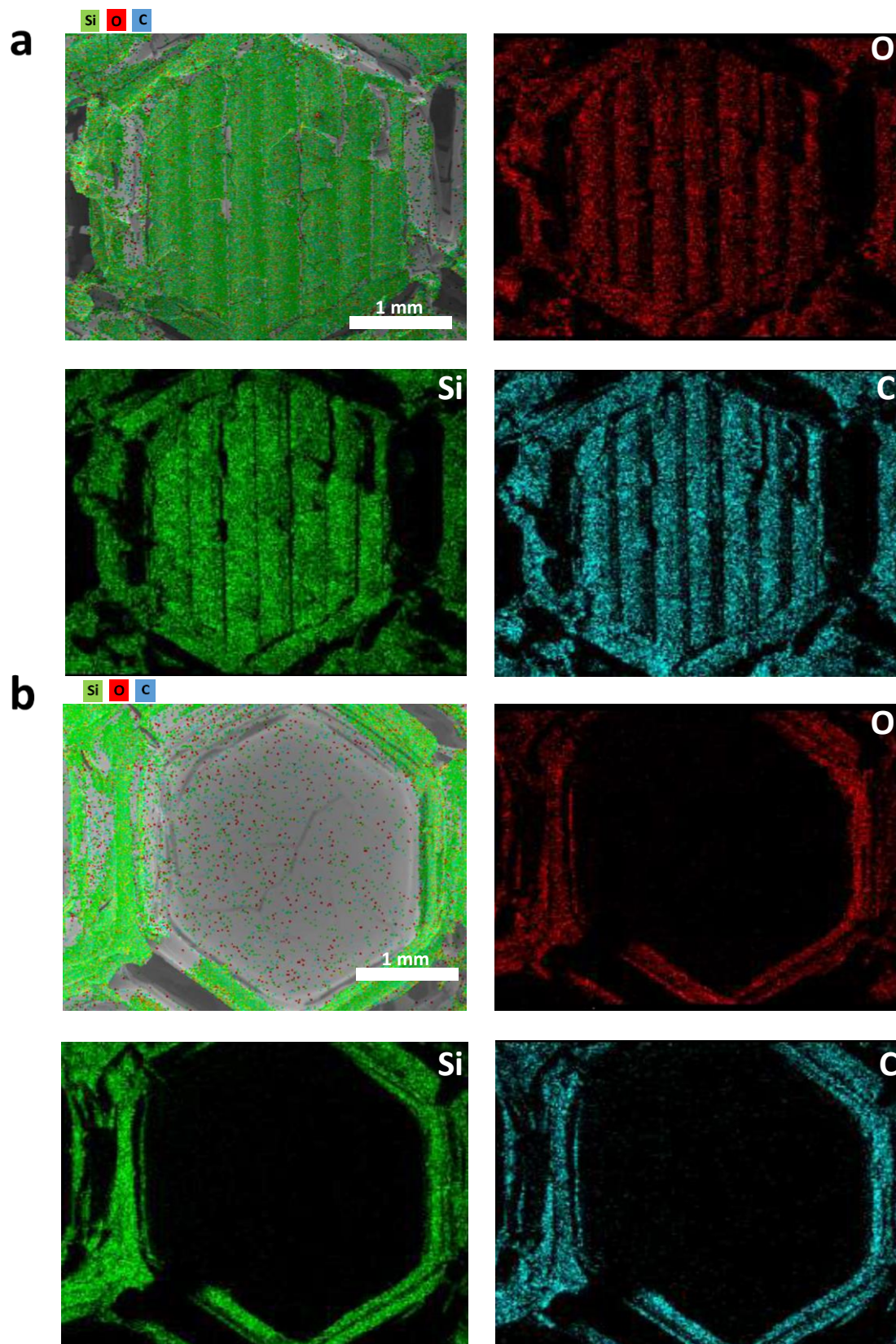


Figure 3- 7 : Cartographie des éléments présents dans la a) céramique SiCN et b) céramique SiC

3.2.3 Dip-coating de la préforme en PLA et pyrolyse

3.2.3.1 Élaboration des céramiques par dip-coating

Le revêtement par immersion de l'anglais « dip-coating » est une technique souvent utilisée dans la technologie d'imprégnation en raison de sa simplicité et de son excellente reproductibilité. Le nombre de couches revêtues par la suite le cycle d'immersion est un critère important à considérer. Ainsi une optimisation du nombre de cycle d'immersion du PLA par les solutions polymériques, du temps d'immersion, de la vitesse d'immersion, de la vitesse de retrait et du temps de séchage est nécessaire pour maintenir la forme 3D après la pyrolyse. Dans cette partie nous avons opté pour un motif PLA ayant la forme d'un nid d'abeille ouvert des deux côtés (forme plus adaptée au « dip-coating ») de diamètre 13 mm et d'épaisseur 7 mm avec un nombre de couches solides du haut et du bas égal à zéro et un périmètre égal à 1 dont le modèle CAD est représenté dans la figure 3-8. Les vitesses d'impression de la première couche (20mm/s) et de remplissage (60 mm/s), le motif de remplissage en nid d'abeille ainsi que la densité de remplissage 25% ont été maintenus comme dans le cas du nid d'abeille ayant une couche basse pleine.

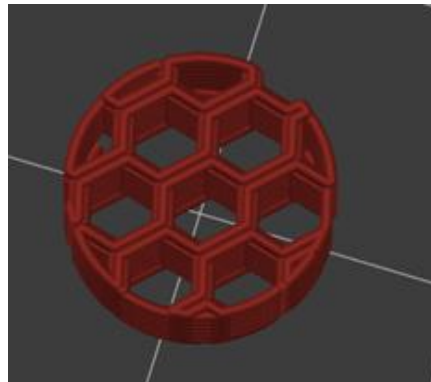
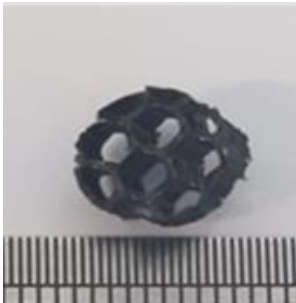
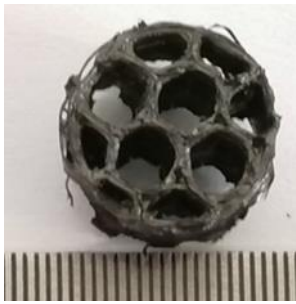


Figure 3- 8 : Modèle CAD du PLA sous forme de nid d'abeille ouvert

Après impression du nouveau motif noté "nid d'abeille ouvert", un revêtement par « dip-coating » réalisé en boîte à gants avec **DCP-PVZ** et **DCP-AHPCS** et une pyrolyse suivant le même traitement thermique (Figure 3-3) permet l'élaboration des céramiques **SiCN** et **SiC** respectivement. Le tableau 3-2 résume la variation du nombre de cycles du dip-coating, le temps d'immersion et le temps de séchage ainsi que l'observation des céramiques obtenues après le traitement thermique. Les vitesses initiales et finales du dip-coating sont fixés à 20

mm/s et 10 mm/s respectivement. Le nombre de couches solides du bas et du haut est égal à zéro.

Tableau 3-2 : Paramètres du dip-coating des « scaffolds » PLA par les solutions polymériques

Paramètres du dip-coating	Céramique obtenue après pyrolyse	Observations
5 cycles : 20s immersion et 40 mins séchage AHPCS		Céramique SiC avec une bonne tenue après pyrolyse
6 cycles : 20s trempe et 40 mins séchage AHPCS		Céramique SiC avec une bonne tenue après pyrolyse
6 cycles : 20s immersion et 30 mins séchage AHPCS		Céramique SiC avec une bonne tenue après pyrolyse même en diminuant le temps de séchage à 30 mins
6 cycles : 20s immersion et 30 mins séchage PVZ		Céramique SiCN avec une bonne tenue après pyrolyse

D'après le tableau 3-2, six cycles de dip-coating avec un temps d'immersion du moule PLA dans les solutions polymériques de 20s et un temps de séchage de 30 mins pour chaque cycle sont suffisants pour conserver la forme 3D après la pyrolyse à 1000°C.

Les filaments de PLA jusqu'à maintenant utilisés sont de couleur grise et contiennent donc des additifs organiques ou inorganiques et des colorants. Pour minimiser le résidu ou la réactivité éventuelle entre les additifs du PLA gris avec les polymères précéramiques, nous avons proposé d'employer du PLA transparent sans additifs. Du PLA transparent sans additif a été donc imprimé sous forme de nid d'abeille ouvert ayant un diamètre de 10 mm, une épaisseur de 6 mm, une densité de remplissage de 25%, un motif nid d'abeille de remplissage, un périmètre de 1, un nombre de couches solides du haut et des couches solides du bas égal à zéro, une vitesse d'impression de la première couche de 20 mm/s et une vitesse de remplissage de 60 mm/s. Un dip-coating du PLA par **DCP-PVZ** et **DCP-AHPCS** tout en utilisant les paramètres fixés (vitesse initiale 20 mm/s, vitesse finale 10 mm/s, nombre de cycles égal à 6, temps de trempe 20s et temps de séchage 30 mins) et une pyrolyse adoptant le même traitement thermique sous atmosphère inerte permet l'élaboration des céramiques de type **SiCN** et **SiC** avec des pertes massiques de 87% et 83% respectivement. La figure 3-9 représente les céramiques obtenues en couplant la FDM à la technique de réplique avant et après traitement thermique.

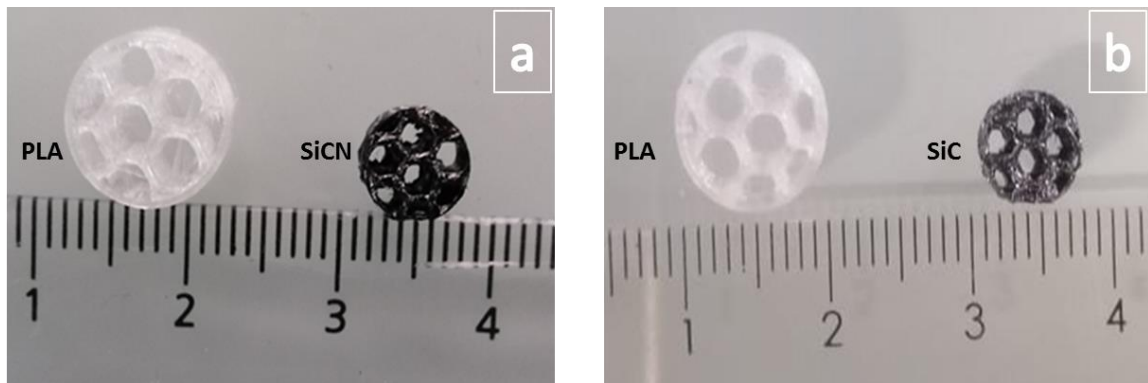


Figure 3- 9: a) céramique SiCN et b) céramique SiC obtenues par couplage de l'impression 3D FDM à la technique de réplique

Un rétrécissement du diamètre et de l'épaisseur du scaffold a été observé en comparant le PLA aux céramiques 3D qui en dérivent. Le tableau 3-3 résume le pourcentage du rétrécissement après le traitement thermique. Une diminution plus grande du diamètre et de

l'épaisseur de la céramique SiCN a été attribuée au rendement céramique du PVZ inférieur à celui de l'AHPCS comme le montre les courbes ATG de la figure 3-10.

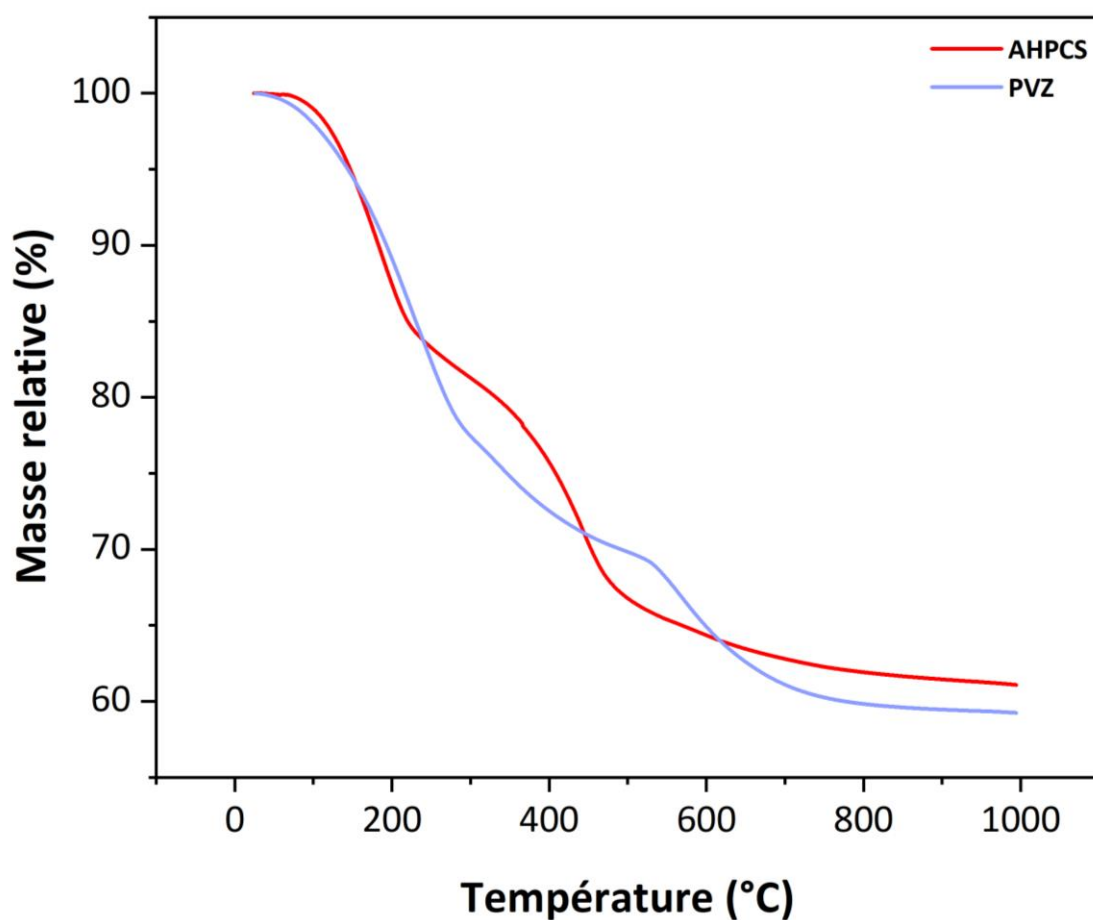


Figure 3- 10: ATG du PVZ et AHPCS sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Tableau 3-3: Le rétrécissement volumique après pyrolyse

Scaffold 3D	Diamètre du scaffold		Épaisseur du scaffold	
	Mesure (mm)	Rétrécissement (%)	Mesure (mm)	Rétrécissement (%)
PLA	10	-	6	-
SiCN	6,30	37	4,72	21
SiC	6,62	34	4,84	19

Pour la céramique SiCN, une diminution de 37% dans le diamètre total du motif en nid d'abeille et de 21% dans son épaisseur a été observée. Ce rétrécissement (en diamètre) est proche de celui observé dans le cas de la pyrolyse à 1000°C de la résine acrylique 3D imprimé par SLA et imprégnée par du PVZ qui est égal à environ 30% ²⁴. En plus, il est dans la gamme du rétrécissement (30%-35%) observé par la pyrolyse des polymères précéramiques, précurseurs de SiCN ^{209,249}.

3.2.3.2 Caractérisation des polymères précéramiques précurseurs de SiCN et SiC

Les polymères précéramiques commerciaux PVZ et AHPCS ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR) pour déterminer la présence des liaisons et des groupements fonctionnels. La conversion respective du PVZ et AHPCS en céramiques SiCN et SiC a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous azote.

3.2.3.2.a Spectroscopie infrarouge

La figure 3-11 représente les spectres FT-IR des polymères commerciaux PVZ et AHPCS. Sur les spectres FT-IR du PVZ ^{112,242} et de l'AHPCS ^{40,244,250}, les vibrations des liaisons Si-H sont représentées par les bandes positionnées à 2134 cm⁻¹. Les liaisons C-H dans les groupements Si-CH₂ et Si-CH₃ de l'AHPCS et du PVZ respectivement sont représentées par les bandes à 1355 cm⁻¹ et 2913 cm⁻¹. La liaison Si-CH₃ apparaît vers 1250 cm⁻¹. Ce dernier groupement n'est pas présent dans la formule théorique d'AHPCS ⁴⁰ indiquant la complexité de la structure de ce polymère précéramique comme prouvé par les travaux de Proust ²⁵¹ bien qu'il est présent dans la formule théorique du PVZ. Les liaisons allyliques d'AHPCS sont représentées par les bandes positionnées à 1630 cm⁻¹. Et enfin, les bandes à 1630 cm⁻¹ et 2897 cm⁻¹ montrent la présence des liaisons vinyliques du PVZ.

Donc les deux structures des polymères PVZ et AHPCS décrites dans le chapitre 2 ont été vérifiées par les spectres FT-IR.

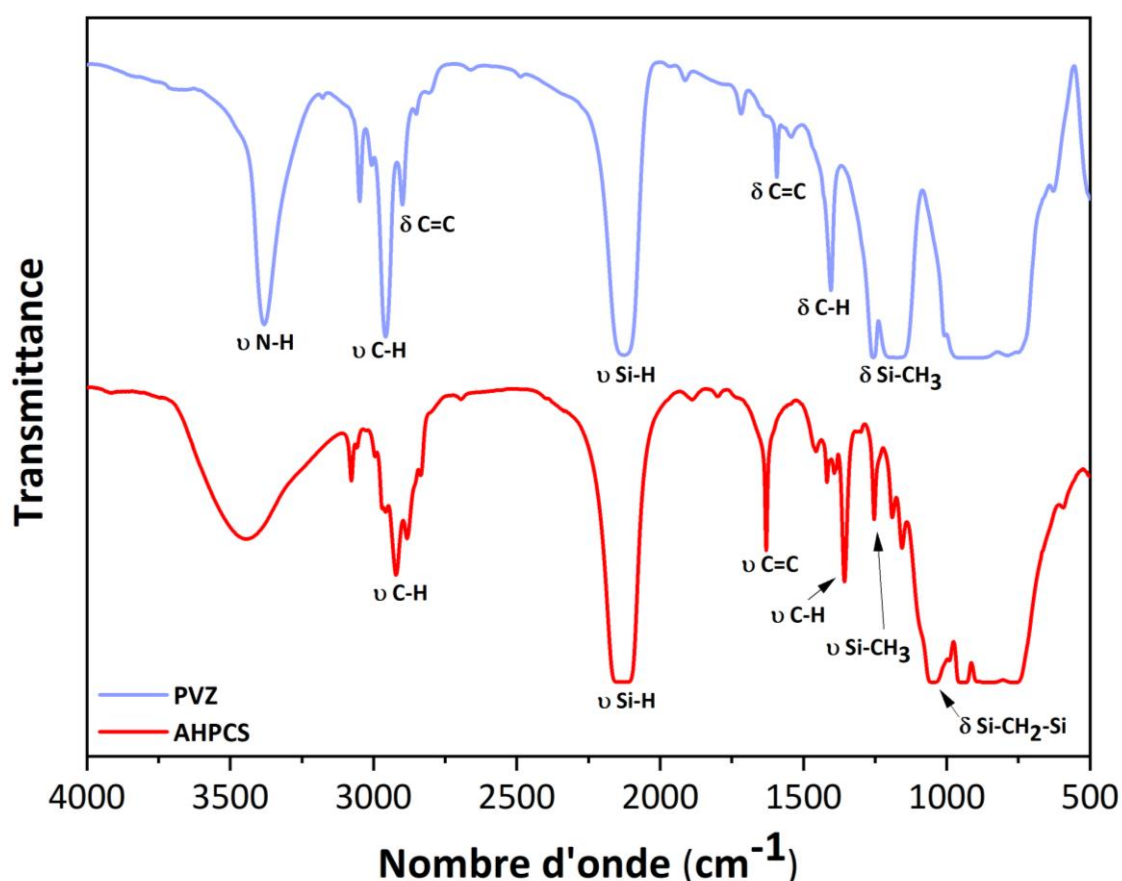


Figure 3- 11: Spectres FT-IR du PVZ et de l'AHPCS

3.2.3.2.b Analyse thermogravimétrique

La transformation du polymère en céramique a été réalisée par analyse thermogravimétrique sous azote avec une montée en température jusqu'à 1000°C. La figure 3-12 montre une décomposition totale du PLA autour de 320°C. L'ATG des deux polymères précéramiques du PVZ^{112,242} et de l'AHPCS^{40,252,253} montre trois pertes de masse : la première perte de masse au-dessous de 250°C correspond à la volatilisation d'espèces de faible poids moléculaire telles que l' H_2 et à des réactions de réticulation dues à la présence des groupes vinyls et allyls dans le PVZ et l'AHPCS respectivement (Figure 3-12). La réticulation thermique des polymères (à 130°C) a eu lieu avant la décomposition du PLA (320°C). La deuxième perte de masse entre 250°C et 500°C correspond à des réactions de transamination par les groupes NH dans le PVZ éliminant l'ammoniaque et à des réactions radicalaires libérant des espèces gazeuses telles que le méthane, l'éthylène et le propylène dans le cas du AHPCS. La troisième perte de masse

est attribuée à la transformation des polymères précéramiques en céramiques. Le rendement céramique du PVZ est de 59% alors que celui d’AHPCS est de 62% (Figure 3-12). L'ajout de 3% de dicumyl peroxide augmente le rendement céramique jusqu’à 68% pour **DCP-PVZ** et 70% pour **DCP-AHPCS**. Les courbes ATG du PLA imprégné par **DCP-PVZ** et **DCP-AHPCS** ont montré des pertes de masse de 86% et 82% respectivement (conformes aux pertes obtenues dans le paragraphe 3.2.3.1) avec une étape de décomposition importante autour de 320°C. Ces pertes massiques correspondent bien à la conversion des polymères. En comparant les courbes ATG du PLA pur et du PLA imprégné de solutions polymères, nous pouvons voir que le PLA ne se décompose pas avant 320°C. Par contre, pour le PLA imprégné, une perte de 5 à 10% de la masse est observée avant 300°C. Ce résultat indique que la présence de PVZ et d’AHPCS a modifié la décomposition principale de la structure du PLA.

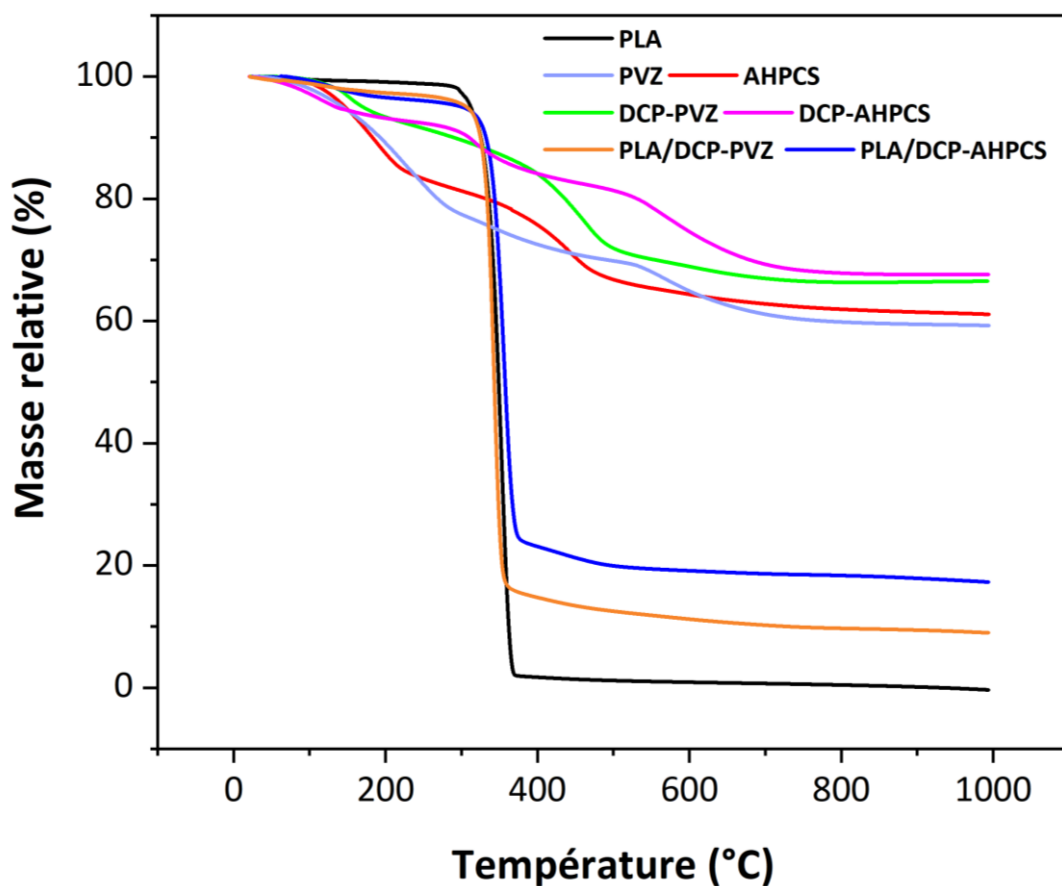


Figure 3- 12: Courbes ATG des polymères précéramiques commerciaux, réticulés par le DCP ainsi que le PLA imprégné par les polymères réticulés sous azote avec une vitesse de 5°C/min

3.2.3.3 Caractérisation des céramiques préparées selon la technique de dip-coating

Dans le cas du nid d'abeille ouvert, nous avons utilisé un dip-coater de type Ossila avec optimisation du nombre de cycles d'immersion des motifs PLA par **DCP-PVZ** et **DCP-AHPCS**, du temps d'immersion, du temps de séchage, de la vitesse initiale et de la vitesse finale. 6 cycles de dip-coating avec 20s de trempe et 30 mins de séchage pour chaque cycle s'est avéré suffisant pour maintenir la forme 3D après la pyrolyse à 1000°C.

Les céramiques 3D de type SiCN et SiC obtenues ayant la forme d'un nid d'abeille sont caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie 3D pour déterminer la morphologie et le rétrécissement volumique après le traitement thermique. La composition des céramiques a été étudiée par microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX). La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman permettent de déterminer l'évolution structurale en fonction de la température. La rugosité des céramiques a été analysée par profilométrie et l'évolution de la porosité avec la température a été calculée par poussée d'Archimède dans l'éthanol.

3.2.3.3.a Microscopie électronique à balayage MEB et microscopie optique

Les clichés MEB des céramiques 3D SiCN et SiC montrent une conservation de la structure cellulaire du « scaffold » en comparant la forme des céramiques obtenues à celle du PLA imprimé 3D initial. Il est difficile d'obtenir des structures de blocs solides par la voie PDCs en raison du problème de fissuration des matériaux pendant la pyrolyse²⁴⁰. Cependant couplant la technique de réplique à la FDM permet de minimiser la présence des craquelures. Les céramiques 3D ne présentent pas une déformation et la forme poreuse est bien maintenue avec l'absence des macro-fissurations.

Des micro-craquelures sont observés sur les murs reliant deux pores du « scaffold » notamment pour la céramique SiCN en raison du rendement céramique du PVZ inférieur à celui d'AHPCS comme le montre les courbes ATG de la figure 3-10. Une couche continue a été formée sur les parois du « scaffold » indiquant un bon revêtement par les polymères précéramiques et un nombre de cycle optimisé. Les clichés MEB de la figure 3-13 (b et d) montrent une structure dense des murs reliant les cellules du « scaffold » entre elles avec aucun signe de microporosité.

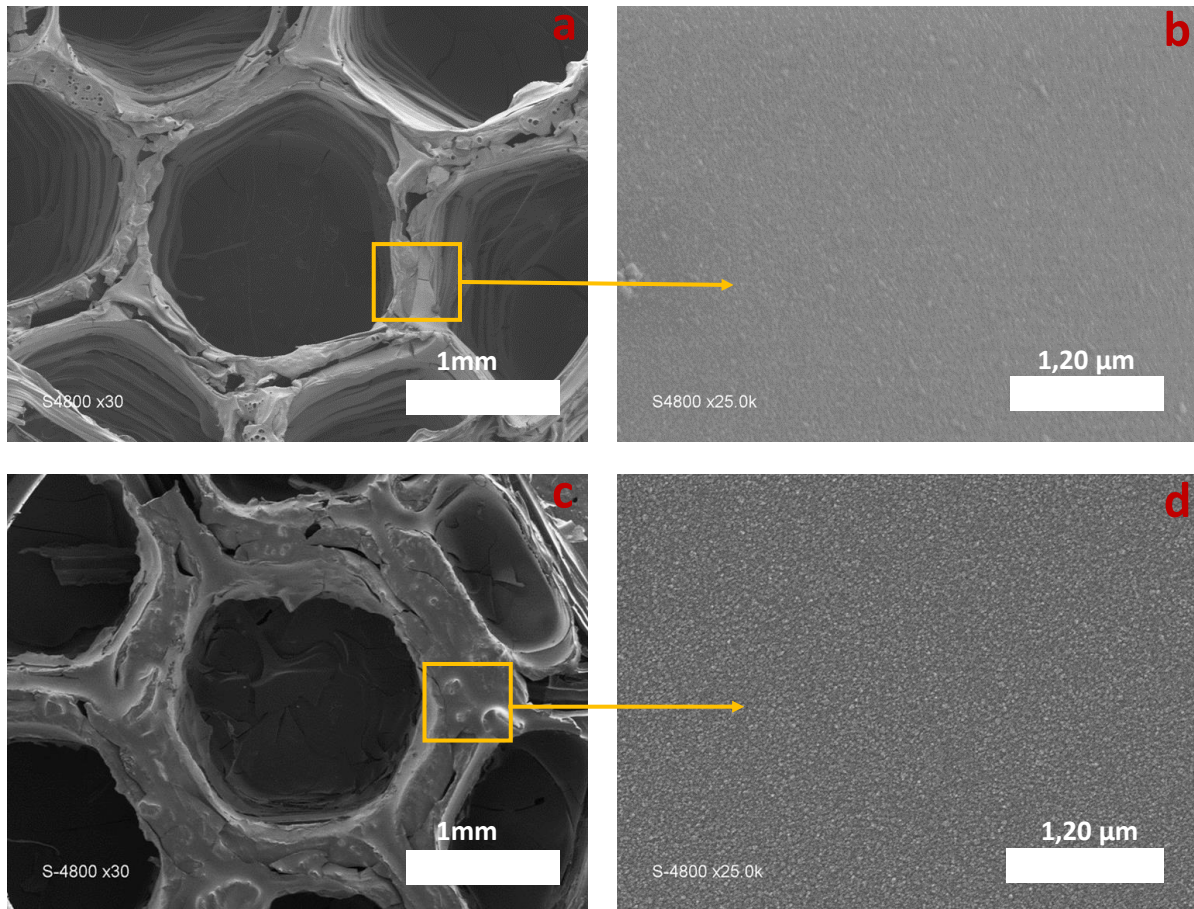


Figure 3- 13: Clichés MEB a) du pore du scaffold SiCN, b) de la section du mur entre deux pores de la céramique SiCN, c) du pore du scaffold SiC et d) de la section du mur entre deux pores de la céramique SiC

Afin de vérifier la conservation de la forme du nid d'abeille après la pyrolyse et d'apporter des informations supplémentaires sur la structure 3D des céramiques, nous avons effectué la microscopie numérique 3D (Figure 3-14). En comparant les dimensions du PLA imprimé 3D aux céramiques SiCN et SiC 3D (Tableau 3-4), une diminution du diamètre entier du scaffold, du diamètre du pore et de l'épaisseur du « scaffold » a été observée. Un rétrécissement volumique supérieur dans le cas de la céramique SiCN est dû à un rendement céramique inférieur de PVZ comparé à l'AHPCS.

Le tableau 3-4 résume les dimensions du PLA initial, des céramiques SiCN et SiC obtenues après le traitement thermique à 1000°C ainsi que le rétrécissement observé.

Tableau 3-4: Dimensions du « scaffold » PLA initial et des céramiques obtenues ainsi que les rétrécissements après pyrolyse

Scaffold 3D	Scaffold					
	Diamètre scaffold entier		Diamètre du pore		Épaisseur du mur	
	Mesure (mm)	Rétrécissement (%)	Mesure (mm)	Rétrécissement (%)	Mesure (mm)	Rétrécissement (%)
PLA	10	-	2,85	-	0,55	-
SiCN	6,30	37	1,76	38	0,26	53
SiC	6,62	34	1,79	37	0,30	45

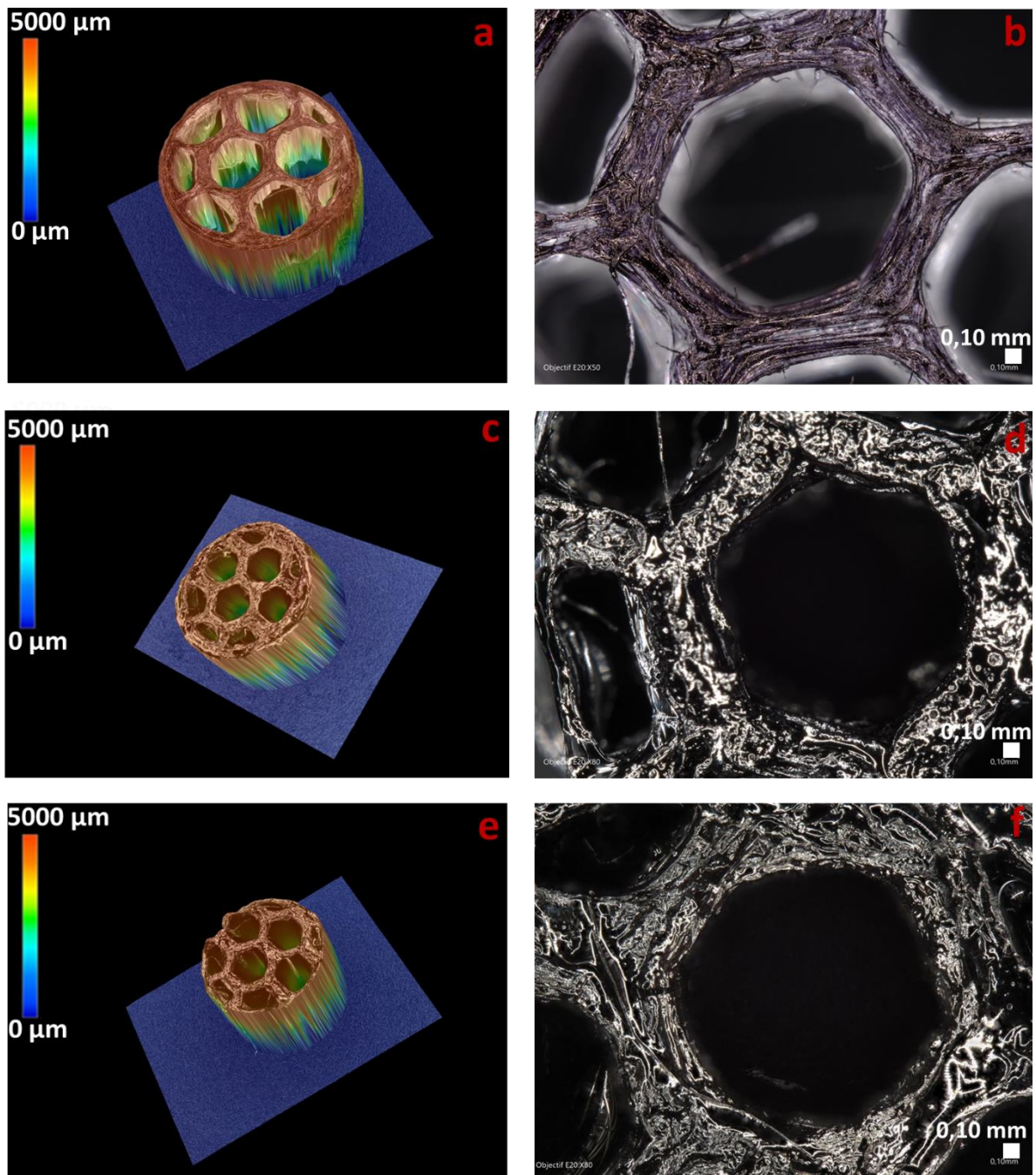


Figure 3- 14: Structures 3D périodiques a) du PLA, b) du pore du « scaffold » en PLA, c) de la céramique SiCN, d) du pore de SiCN, e) de la céramique SiC et f) du pore SiC

3.2.3.3.b Microanalyse par Energie Dispersive des rayons X

Une analyse EDX a été réalisée sur les céramiques 3D SiCN et SiC permettant de détecter la présence des éléments Si, C et N pour la céramique SiCN et des éléments Si et C pour la céramique SiC. L'oxygène O est présent dans les deux cas avec un pourcentage massique faible (<5%).

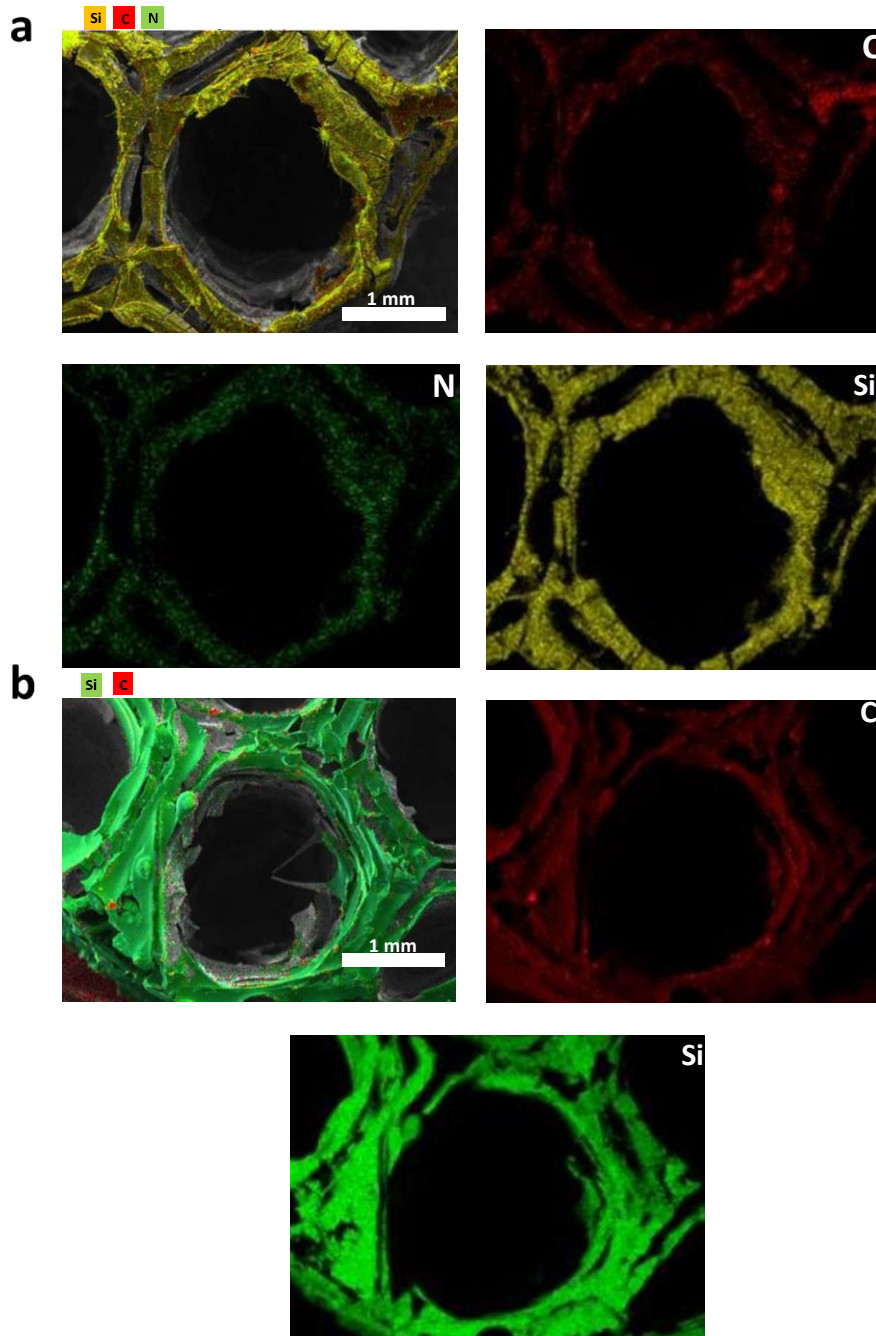


Figure 3- 15: Cartographie des éléments présents dans la a) céramique SiCN et b) céramique SiC

La cartographie réalisée sur un pore du « scaffold » céramique montre une distribution homogène des éléments sur les murs reliant deux cellules poreuses entre elles (Figure 3-15).

Tableau 3-5: Analyse élémentaire et pourcentages massiques des éléments présents dans les céramiques finales

Pourcentage massique des céramiques	Si(%)	C(%)	N(%)	O(%)
SiCN	36	38	23	3
SiC	50	47	-	3

3.2.3.3.c Diffraction des rayons X

L'évolution de la microstructure (cristallinité) des céramiques 3D SiCN et SiC a été confirmée par diffraction des rayons X (DRX) en augmentant la température de traitement thermique de 1000°C jusqu'à 1700°C. Les diffractogrammes de RX des deux céramiques chauffées à 1000°C montrent que les céramiques sont amorphes et ceci a été vérifié par l'absence des pics bien cristallins (Figure 3-16).

Le diffractogramme de la céramique SiCN montre une légère cristallisation qui commence à apparaître à partir de 1400°C attribuée à des pics cristallins correspondants aux phases α -Si₃N₄ hexagonale (**JCPDS 01-071-6479**), β -Si₃N₄ hexagonale (**JCPDS 01-082-0704**), α -SiC hexagonale et β -SiC cubique (Figure 3-16 (a)).

Le diffractogramme de la céramique SiC montre la présence des pics cristallins très diffus à partir de 1600°C correspondant à la diffraction des plans de la phase β -SiC cubique (**JCPDS 00-002-1050**) et à la phase α -SiC hexagonale (**JCPDS 00-022-1317**) (Figure 3-16 (b)).

Ces résultats sont conformes aux résultats obtenus dans la littérature lors de la conversion du polycarbosilane en céramique SiC^{254–256} et la conversion du polysilazane en O-SiCN¹¹². Nous avons obtenu les phases indiquées ci-dessus mais avec un décalage dû au stress mécanique des molécules au cours de la mise en forme des céramiques.

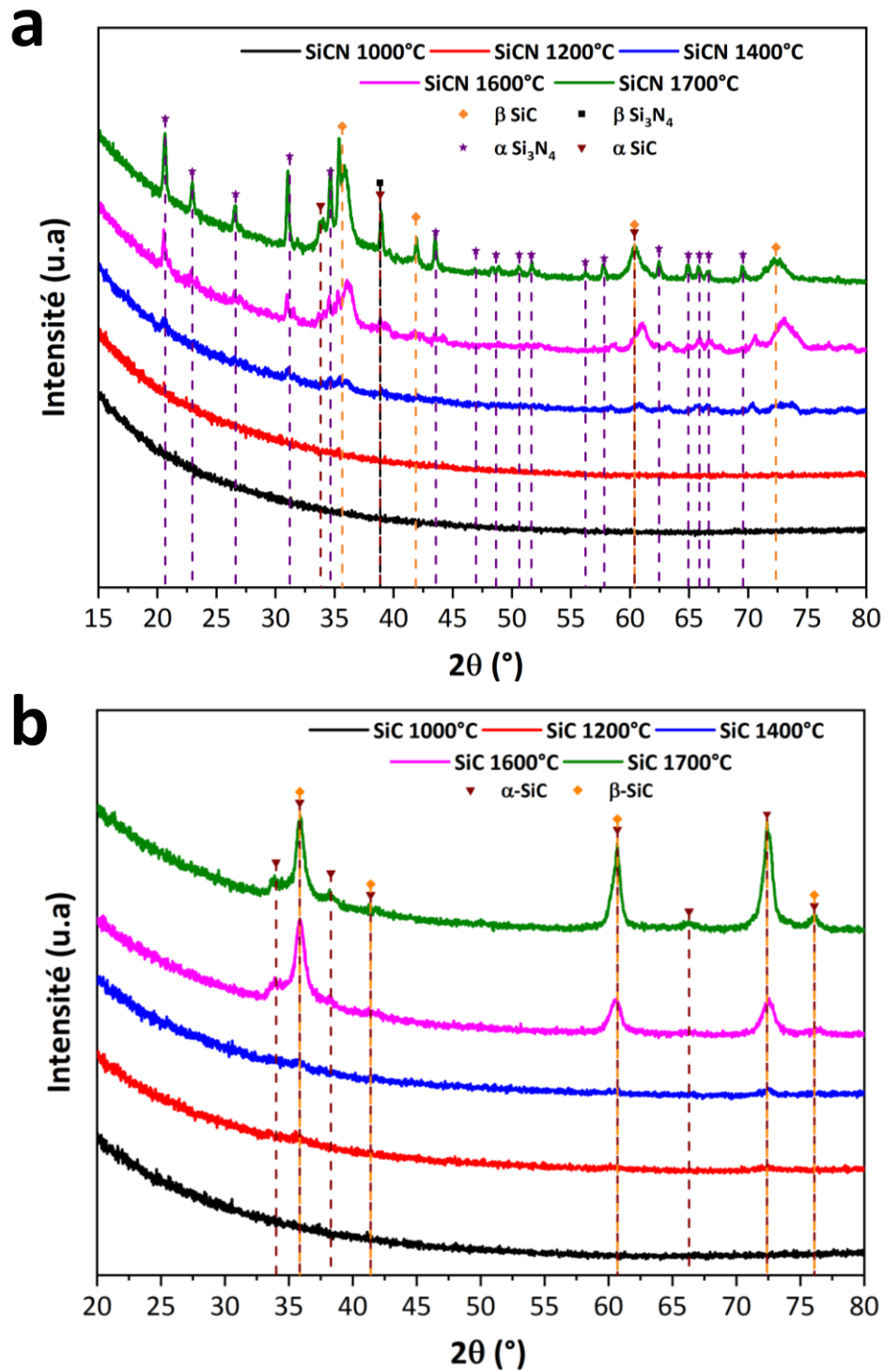


Figure 3- 16: Diffractogrammes de RX de a) la céramique SiCN et b) la céramique SiC à différentes températures de pyrolyse

3.2.3.3.d Spectroscopie RAMAN

Afin d'étudier la composition structurale du carbone contenu dans les céramiques SiCN et SiC et de compléter l'étude de l'évolution de la structure des céramiques en fonction de la température, la spectroscopie Raman a été effectuée sur les « scaffolds » céramiques 3D. Quatre bandes D_1 , D_3 , D_4 et G ont été détectées après la déconvolution des pics (figure 3-17). La bande G correspond aux réseaux de carbone sp_2 sans défaut avec un mode de vibration symétrique E_{2g} . La bande D_1 , avec un mode de vibration symétrique A_{1g} , est associée à la présence de joints de grains et à des défauts dans les domaines du graphite. La bande D_3 est attribuée au carbone amorphe tandis que la présence de la bande D_4 a été provisoirement liée à l'existence de structures de type polyène ou d'impuretés ioniques. Le rapport d'intensité des pics D et G (I_d/I_g) est proportionnel à la longueur de corrélation dans le plan. Ce rapport augmente avec la décroissance de la taille des unités de graphène parfait et la présence de défauts et de lacunes, car le désordre augmente et le mode D devient plus actif^{257–259}.

La tableau 3-6 représente la position de la bande G, la largeur à mi-hauteur FWHM (cm^{-1}) de la bande G ainsi que le rapport d'intensité des bandes D_1 et G noté I_d/I_g (cm^{-1}) des scaffolds polymériques 3D pyrolysés à différentes températures allant de 1000°C à 1700°C.

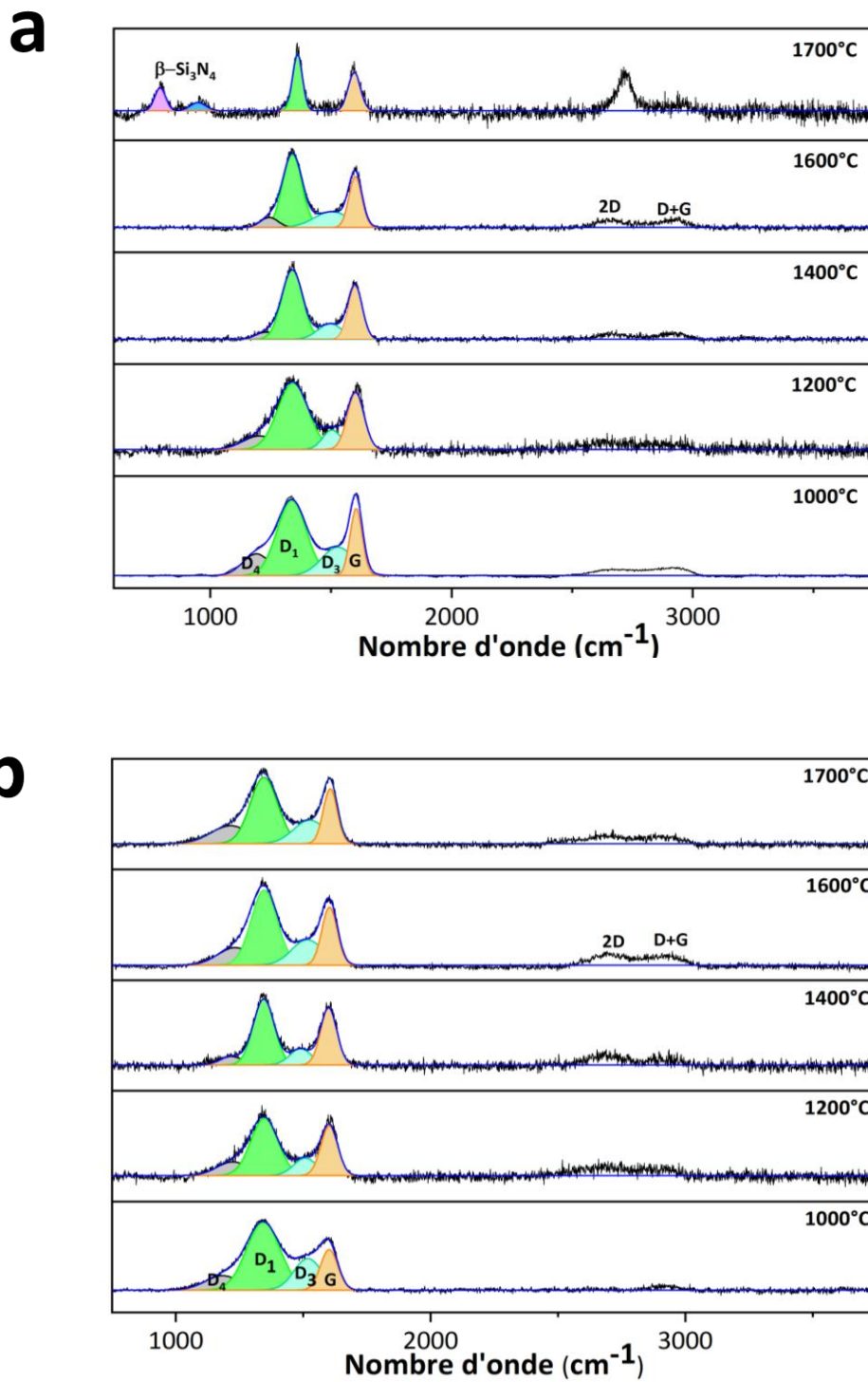


Figure 3- 17: Spectroscopie RAMAN des a) céramique 3D-SiCN et b) céramique 3D-SiC traitées à des températures allant de 1000 à 1700°C

D'après les valeurs regroupées dans le tableau 3-6, nous avons tiré plusieurs conclusions :

- Pour la céramique SiCN, la position de la bande G ainsi que FWHM diminue de 1604 cm^{-1} à 1596 cm^{-1} et de 90 cm^{-1} à 60 cm^{-1} indiquant que la phase du carbone libre passe du carbone amorphe au graphite cristallin ¹¹². I_d/I_g est utilisé pour calculer la taille des nanoclusters du carbone libre ; l'augmentation de ce rapport de 1,12 à 1,48 en passant de 1000°C à 1700°C indique le développement du graphite nanopolycristallin comme a été montré par Chen *et al.* ²⁶⁰ en passant de 1100°C à 1300°C . L'intensité du pic 2D augmente avec la température indiquant une bonne cristallinité avec une disparition totale de la bande D_4 et presque totale de la bande D_3 suggérant une diminution des défauts dans la structure en pyrolysant à haute température. À une température de 1700°C , l'apparition des deux pics vers 800 cm^{-1} et 945 cm^{-1} correspond à la phase β - Si_3N_4 ²⁶¹.
- Pour la céramique SiC, le changement de la position de la bande G n'est pas significatif en allant de 1000°C à 1700°C . Par contre, FWHM diminue de 80 cm^{-1} à 64 cm^{-1} indiquant qu'au sein des phases de carbone libre, un processus de mise en ordre s'est produit ; les pics deviennent plus étroits contribuant à une augmentation de la cristallinité avec la température. Le rapport I_d/I_g est relié à la longueur de corrélation dans le plan pour le carbone cristallin et le carbone amorphe. Le rapport d'intensité augmente tout d'abord en allant de 1200°C à 1600°C puis diminue à nouveau en augmentant la température de 1600°C à 1700°C ²⁵⁵. Par conséquent, la température de 1600°C est une température critique où la microstructure évolue du carbone amorphe au graphite. Ces résultats sont conformes à la littérature ²⁵⁵. En plus, l'intensité du pic 2D augmente avec la température indiquant une bonne cristallinité à partir de 1600°C . Ces résultats sont conformes avec la DRX où les phases α -SiC et β -SiC sont plus intenses.

Tableau 3-6 : La position, FWHM et Id/Ig des deux céramiques SiCN et SiC

	Céramique SiCN			Céramique SiC		
	Position (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Id/Ig	Position (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Id/Ig
1000°C	1604	90	1,12	1601	80	1,67
1200°C	1602	82	1,16	1602	78	1,19
1400°C	1600	79	1,30	1602	75	1,16
1600°C	1601	64	1,43	1603	71	1,28
1700°C	1596	60	1,48	1605	64	1,21

3.2.3.3.e Effet de la température sur la porosité des céramiques 3D

La porosité des céramiques 3D obtenue après des traitements thermiques à des températures allant de 1000°C à 1700°C a été calculée par la poussée d'Archimède dans l'éthanol selon les équations données dans le paragraphe 2.5.9 du chapitre 2 (Figure 3-18). Chaque valeur de la porosité est une moyenne de trois valeurs de porosité calculée pour chaque scaffold à la température T(°C). Lorsque la température augmente de 1000°C jusqu'à 1700°C, la densification augmente et la porosité diminue. Ce résultat est similaire à celui obtenu dans la littérature où la porosité de la céramique SiC diminue en allant de 1750°C à 1900°C ^{262,263}.

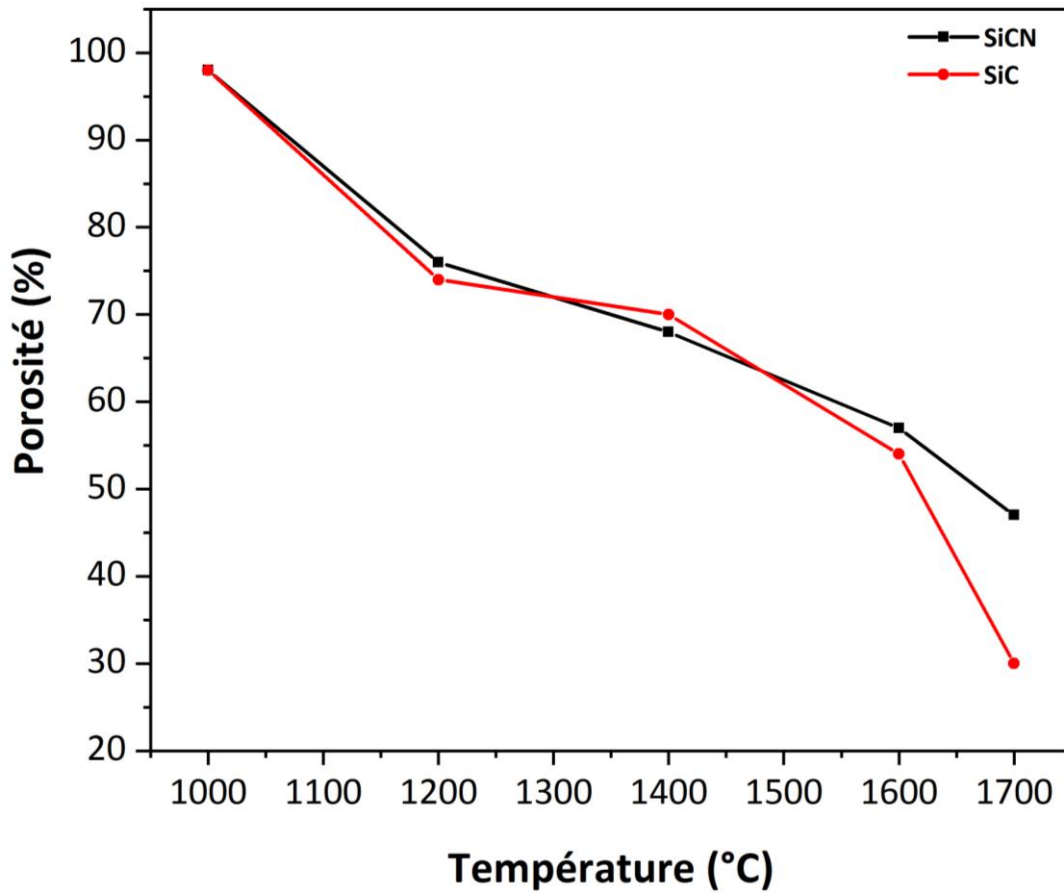


Figure 3- 18: Évolution de la porosité en fonction de la température

3.2.3.3.f Étude de la rugosité des céramiques 3D

Plusieurs formes peuvent être imprimées en couplant la technologie d'impression 3D-FDM à la technique de réplique. Un carré mesurant 15 mm x 15 mm et 6 mm d'épaisseur a été imprimé par FDM en utilisant une densité de remplissage de 25% qui est la forme la plus adaptée au rugosimètre (STIL SA) utilisé dans ce travail pour caractériser l'état de surface des objets 3D. Le dip-coating utilisant 6 cycles (20s de trempe et 30 mins de séchage) du PLA par **DCP-PVZ** et **DCP-AHPCS** contribue à l'élaboration des céramiques SiCN et SiC respectivement comme le montre la microscopie 3D de la figure 3-19. Une étude de la rugosité de surface a été investiguée sur ces céramiques 3D.

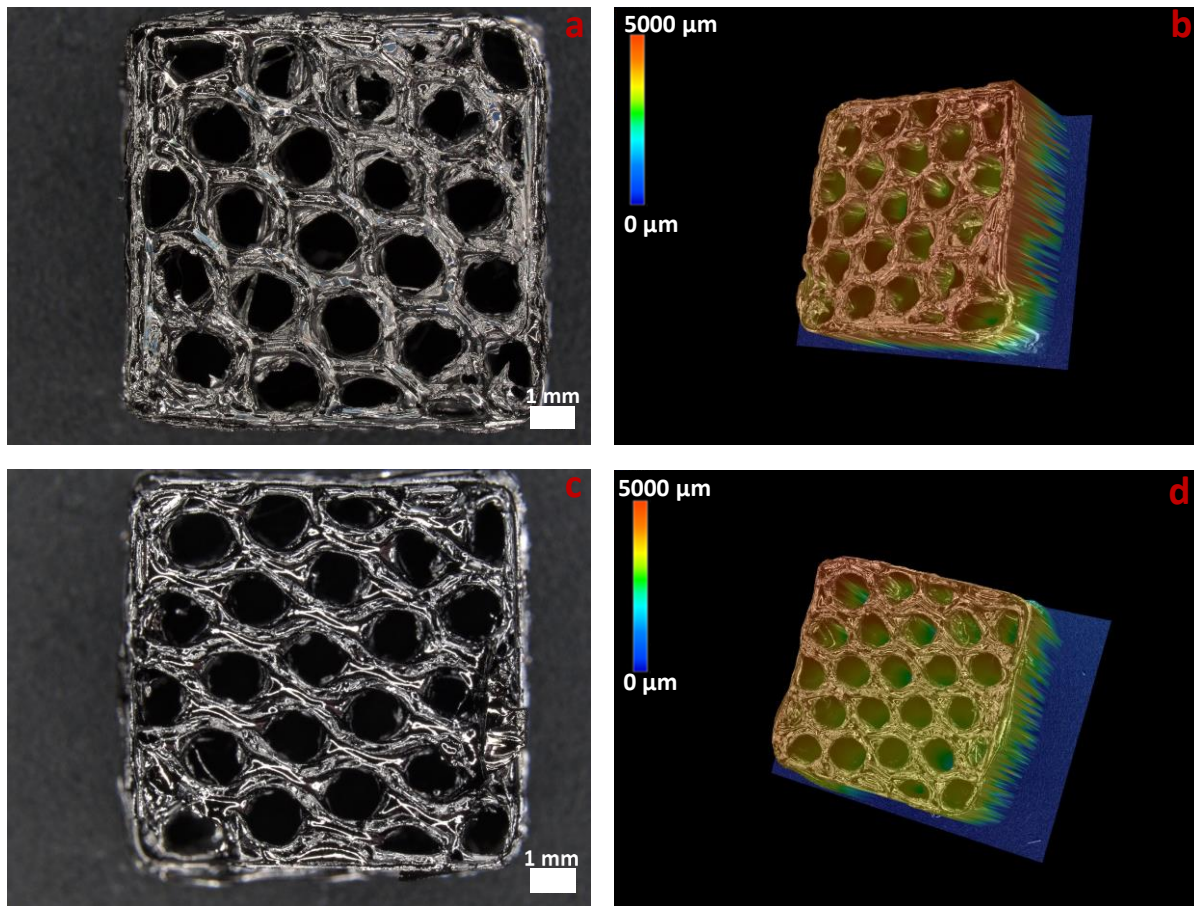


Figure 3- 19: Microscopie 3D de la céramique SiCN (a, b) et de la céramique SiC (c, d)

Plusieurs paramètres ont été étudiés sur un mur reliant deux cellules pour pouvoir déterminer la rugosité des céramiques 3D : S_q est l'écart type quadratique, S_{sk} représente le facteur d'asymétrie du profil, S_{ku} le facteur d'aplatissement du profil, S_a l'écart type arithmétique, S_v la profondeur maximale, S_p la hauteur maximale, S_z la hauteur du profil.

Les paramètres sont consignés dans le tableau 3-7 pour les céramiques SiCN et SiC et chaque valeur est la moyenne de quatre mesures différentes.

Tableau 3-7: Paramètres de rugosité des céramiques 3D

Paramètres de rugosité des céramiques	SiCN	SiC
Sq	109,05	81,6
Ssk	-0,82	-0,25
Sku	3,16	3,46
Sp	198,75	187,5
Sv	340,5	218,25
Sz	539,5	406
Sa	82,52	60,42

Les deux céramiques 3D présentent des pores profonds traduits par la valeur négative de Ssk avec une distribution étroite du profil ($Sku > 0$). La céramique SiCN est plus rugueuse que la céramique SiC ; cette rugosité est représentée par les valeurs de Sq, Sa, Sv et Sz qui sont plus élevées dans le cas du scaffold SiCN.

La figure 3-20 représente le profil de rugosité d'un mur des deux céramiques SiCN et SiC. La variation de la couleur du clair au sombre montre le passage de la surface à la profondeur.

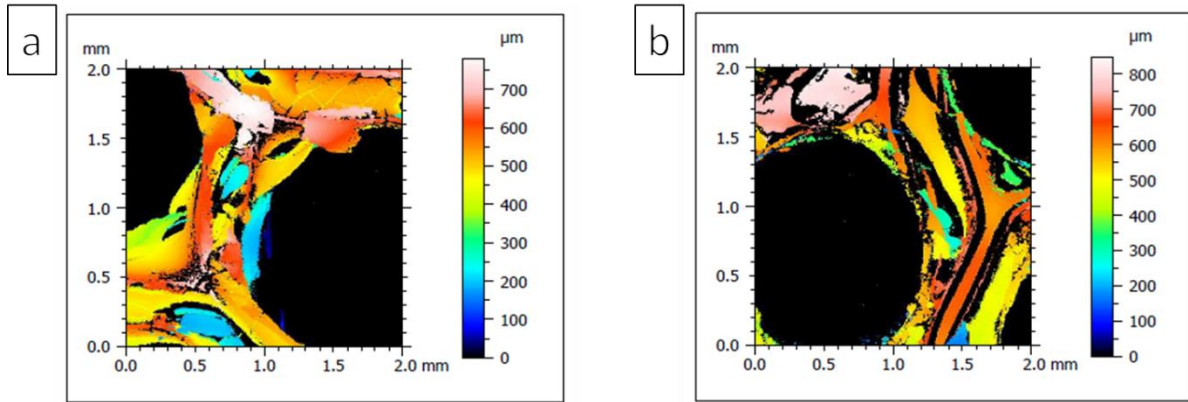


Figure 3- 20: Profil de rugosité de a) céramique SiCN et b) céramique SiC

3.3 Céramique de type SiBC

Afin de diminuer le rétrécissement volumique après le traitement thermique des scaffolds 3D imprégnés par les polymères précéramiques commerciaux, la modification de la chaîne principale de l'AHPCS par le bore en ajoutant le BDMS comme agent d'hydroboration s'est avérée importante. Dans l'élaboration des céramiques 3D-SiBC, la première étape sera l'impression 3D du motif nid d'abeille ouvert en PLA ensuite son revêtement par dip-coating par les solutions du polymère précéramique précurseur de SiBC et la pyrolyse à 1000°C pour la céramisation.

3.3.1 Impression 3D des motifs en PLA pour le dip-coating

Le même nid d'abeille ouvert en PLA transparent a été imprimé avec un diamètre de 10 mm, une épaisseur de 6 mm, une densité de remplissage de 25%, un motif nid d'abeille de remplissage, un nombre de couches solides du haut égal à zéro, un nombre de couches solides du bas égal à zéro, une vitesse d'impression de la première couche de 20 mm/s et une vitesse de remplissage de 60 mm/s.

3.3.2 Élaboration des céramiques 3D SiBC

Le scaffold en PLA ayant la forme de nid d'abeille ouvert a été imprégné par les solutions de polymères précurseurs de la céramique SiBC. Un rapport Si/B a été fixé afin d'avoir une réaction totale et la synthèse procède comme décrite dans le chapitre 2. Le précurseur de SiBC obtenu a été dissous dans le toluène à sa limite de solubilité dans ce solvant (5g du pré-SiBC dans 5 mL toluène) avant de procéder au dip-coating du scaffold 3D en PLA. Plusieurs tests ont été effectués pour réduire au maximum la présence des craquelures dans la céramique finale. L'ajout de 3% de dicumyl peroxide à la solution de B-AHPCS/toluène n'était pas bénéfique car les polymères précéramiques ont déjà été réticulés par le BDMS lors de la synthèse du précurseur de SiBC. Les quatre tests se sont effectués selon les protocoles suivants :

- 6 cycles ayant 20s de trempe et 30 mins de séchage.
- 8 cycles selon 20s de trempe et 30 mins de séchage.
- 8 cycles de 40s de trempe et 30 mins de séchage.
- 10 cycles ayant 20s de trempe et 30 mins de séchage.

Les céramiques 3D obtenues sont pleines de craquelures et n'ont pas une forme tenue. À noter que le traitement thermique est toujours similaire aux cas précédents. C'est pourquoi, dans ce qui suit, le dip-coating aura lieu sans l'utilisation du dicumyl peroxide. Une diminution du temps de séchage jusqu'à 15 mins s'est avérée suffisant pour le séchage du scaffold imprégné en raison de la présence du solvant. Un temps de trempe de 20s et un temps de séchage de 15 mins ont été fixés lors des tests effectués sans le peroxide tout en changeant le nombre de cycles. Des tests de 6, 9, 10 et 12 cycles de dip-coating ont été effectués. La pyrolyse à 1000°C révèle la meilleure tenue de la forme de la céramique finale pour 6 cycles 20s trempe et 15 mins séchage.

La figure 3-21 représente une comparaison des céramiques SiC et SiBC pour déterminer l'effet de l'ajout du bore sur la morphologie des céramiques 3D. Entre les céramiques SiC et SiBC, nous avons tout d'abord fixé le nombre de cycle à 6 et le temps de trempe à 20s. Une différence dans le temps de séchage entre ces deux céramiques est due à la présence du

toluène dans le cas du B-AHPCS favorisant un séchage plus rapide du scaffold imprégné. Après, nous avons augmenté le nombre de cycles du B-AHPCS de 6 à 9 afin de voir son effet sur la céramique 3D obtenue.



Figure 3- 21: a) PLA, b) SiC 6 cycles 20s trempe 30 mins séchage, c) SiBC 6 cycles 20s trempe 15 mins séchage et d) SiBC 9 cycles 20s trempe 15 mins séchage

Suite au dip-coating des scaffolds PLA 3D en adoptant 6 cycles par **DCP-AHPCS** et **B-AHPCS**, les céramiques SiC et SiBC sont respectivement obtenues. La forme est bien maintenue dans les deux cas mais le rétrécissement du diamètre et de l'épaisseur du scaffold entier est inférieur dans le cas de SiBC comme le montre le tableau 3-8. Ceci est dû à l'augmentation du rendement céramique de 20% après l'incorporation du bore dans l'AHPCS permettant de réduire le rétrécissement volumique après la céramisation. Pour le dip-coating avec B-AHPCS, une augmentation du nombre de cycles de 6 jusqu'à 9 contribue à la diminution du diamètre de chaque cellule du scaffold alors que le diamètre externe et l'épaisseur du scaffold sont restés quasiment intacts.

En conclusion, l'incorporation du bore dans l'AHPCS permet d'augmenter le rendement céramique et de réduire le rétrécissement volumique après la pyrolyse à 1000°C mais n'a pas un effet bénéfique sur la morphologie de la céramique 3D.

Tableau 3-8: Diamètre et épaisseur des scaffolds 3D

Scaffold 3D	Diamètre scaffold entier		Épaisseur du scaffold	
	Mesure (mm)	Rétrécissement (%)	Mesure (mm)	Rétrécissement (%)
PLA	10	-	6	-
SiC 6 cycles	6,62	34	4,72	21
SiBC 6 cycles	7,18	28	4,8	20

3.3.3 Caractérisation du précurseur B-AHPCS et de la céramique SiBC

3.3.3.1 Caractérisation du précurseur de la céramique SiBC

3.3.3.1.a Analyse thermogravimétrique

Suite à l'incorporation du bore à l'AHPCS en faisant réagir les groupements allyls de l'AHPCS avec les liaisons B-H du BDMS, le B-AHPCS précurseur de SiBC a été obtenu. Pour AHPCS pur, une perte de masse de 38% a été observée par l'analyse thermogravimétrique, ce qui signifie que le rendement céramique est de 62% (Figure 3-22). L'ajout du bore à l'échelle moléculaire sur l'AHPCS réduit considérablement la perte de masse finale. Un rendement céramique de 80% est déduit pour B-AHPCS ce qui montre que l'introduction du bore améliore le rendement céramique du polymère. Cette amélioration est due à des réactions de réticulation qui se passent pendant la polymérisation entre les unités B-H du borane et les groupements allyls de l'AHPCS, diminuant ainsi les dégagements gazeux et les pertes massiques pendant la pyrolyse⁴⁰. L'ajout du bore permet d'augmenter le rendement céramique du polymère précéramique AHPCS ce qui doit conduire à la diminution du rétrécissement volumique après le dip-coating des scaffolds PLA par les solutions du pré-SiBC et leur pyrolyse sous argon pour la conversion en céramique correspondante SiBC.

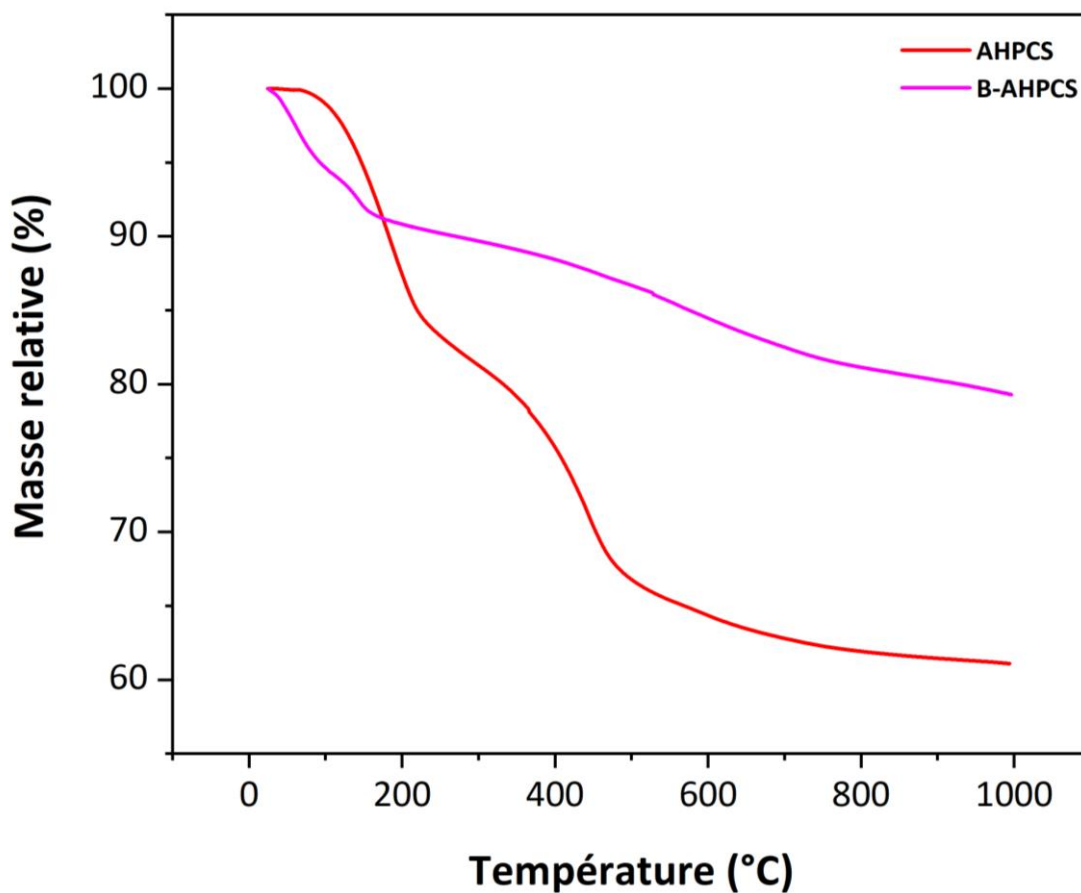


Figure 3- 22: Courbes ATG du AHPCS et du AHPCS modifié par le bore, B-AHPCS sous azote avec une vitesse de 5°C/min

3.3.3.1.b Spectroscopie infrarouge

La figure 3-23 présente les spectres FT-IR des AHPCS et B-AHPCS. Toutes les liaisons présentes dans la structure chimique de l’AHPCS sont communes à celle de B-AHPCS hormis les liaisons allyliques représentées par les bandes positionnées à 1630 cm^{-1} qui disparaissent suite à l’incorporation du bore indiquant la réaction d’hydroboration entre les liaisons B-H du BDMS et les liaisons allyliques de l’AHPCS ⁴⁰.

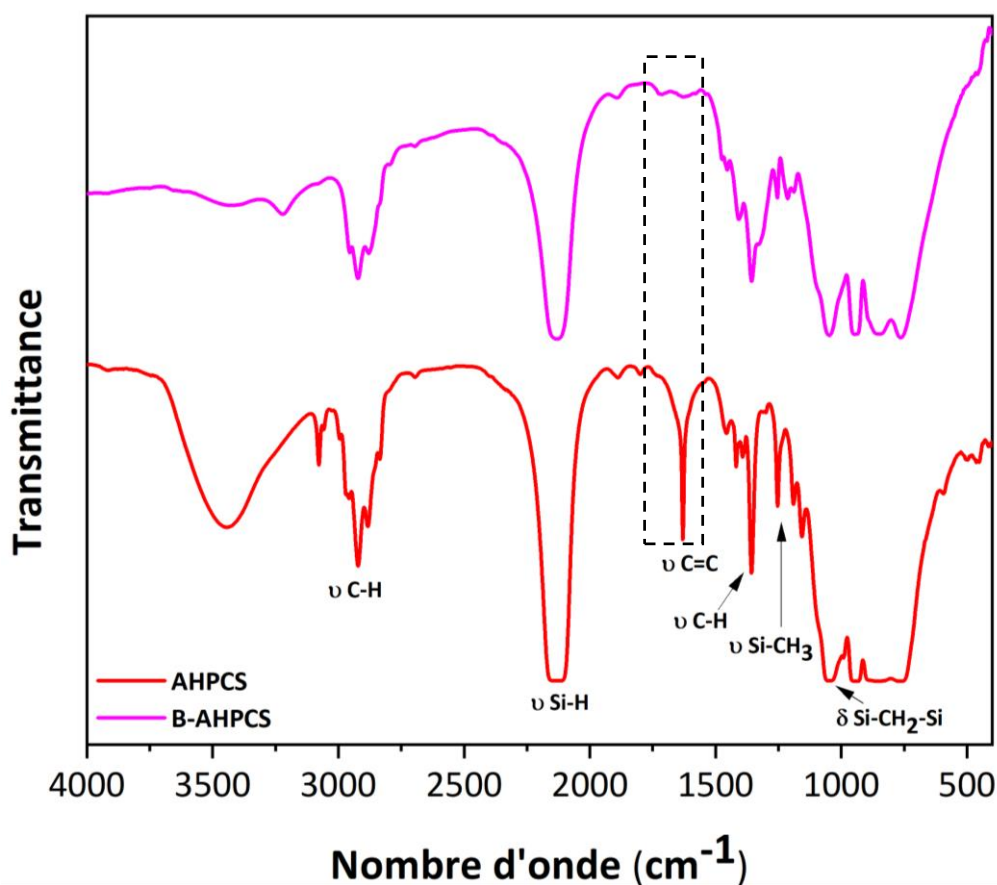


Figure 3- 23: Spectres FT-IR d'AHPCS et B-AHPCS

3.3.3.1.c RMN du solide

La RMN du solide autour de l'élément bore permet l'identification des liaisons B-C suite à la réaction entre les groupements allyliques d'AHPCS et les B-H du BDMS indiquant le bon déroulement de la réaction d'hydroboration⁴⁰. Cette technique étant plus sensible à l'échelle locale que FT-IR. La figure 3-24 présente les spectres RMN du bore (RMN ^{11}B) du B-AHPCS. Les trois groupements B-H dans le BDMS réagissent avec les groupements allyliques pour former des environnements BC_3 et BC_2H apparaissant à 75 ppm. Des pics relatifs à des groupements BO_3 et BO_4 sont observés montrant une oxydation du polymère malgré toutes les précautions prises en utilisant la boîte à gants et les rampes mixtes vide-argon, ceci est particulièrement lié à la présence de B-H très sensible à l'oxydation.

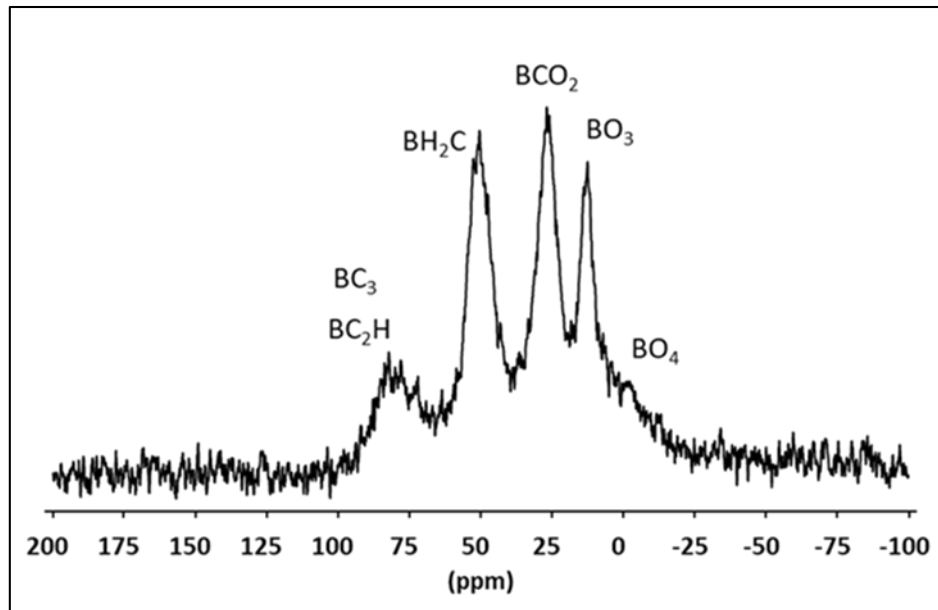


Figure 3- 24: RMN du solide du B-AHPCS

3.3.3.2 Caractérisation de la céramique SiBC

La céramique SiBC obtenue a été caractérisée par MEB, EDX et microscopie numérique 3D pour déterminer la morphologie et la composition.

3.3.3.2.a Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie 3D

Après le dip-coating par les solutions du précurseur SiBC et pyrolyse à 1000°C, la céramique représente une forme maintenue comparée au PLA initial mais avec beaucoup de craquelures (Figure 3-25). Ceci est expliqué par la difficulté de solubiliser le polymère précéramique dans le toluène avant le dip-coating influençant la morphologie après la pyrolyse.

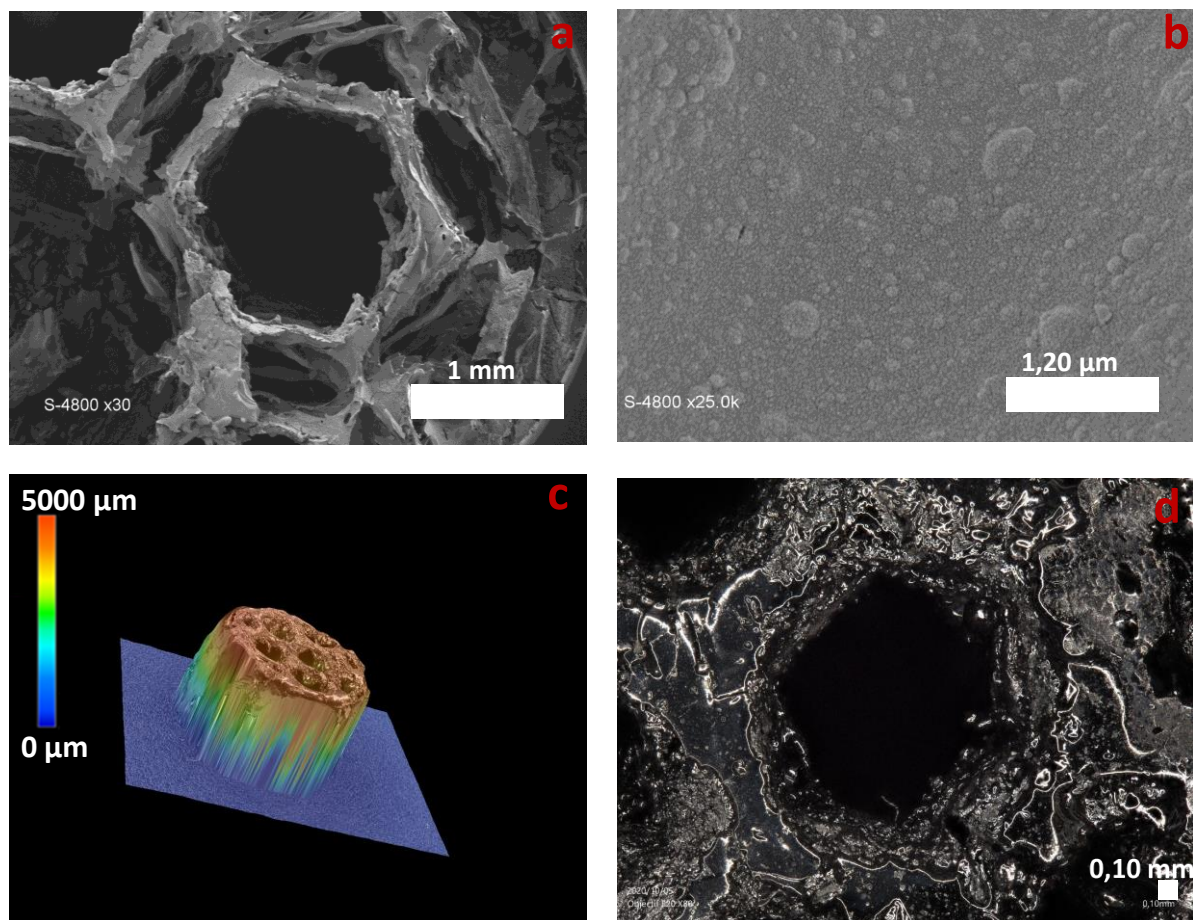


Figure 3- 25: a) b) Clichés MEB de la céramique SiBC, c) image 3D du scaffold 3D après pyrolyse et d) cellule du scaffold avec le mur reliant deux pores

3.3.3.2.b Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire montre la présence du C (42%), Si (28%) et O (30%) dans la céramique finale (Figure 3-26). L'oxygène provient de l'oxydation du polymère précéramique au cours de la synthèse. Le bore n'est pas détectable par EDX.

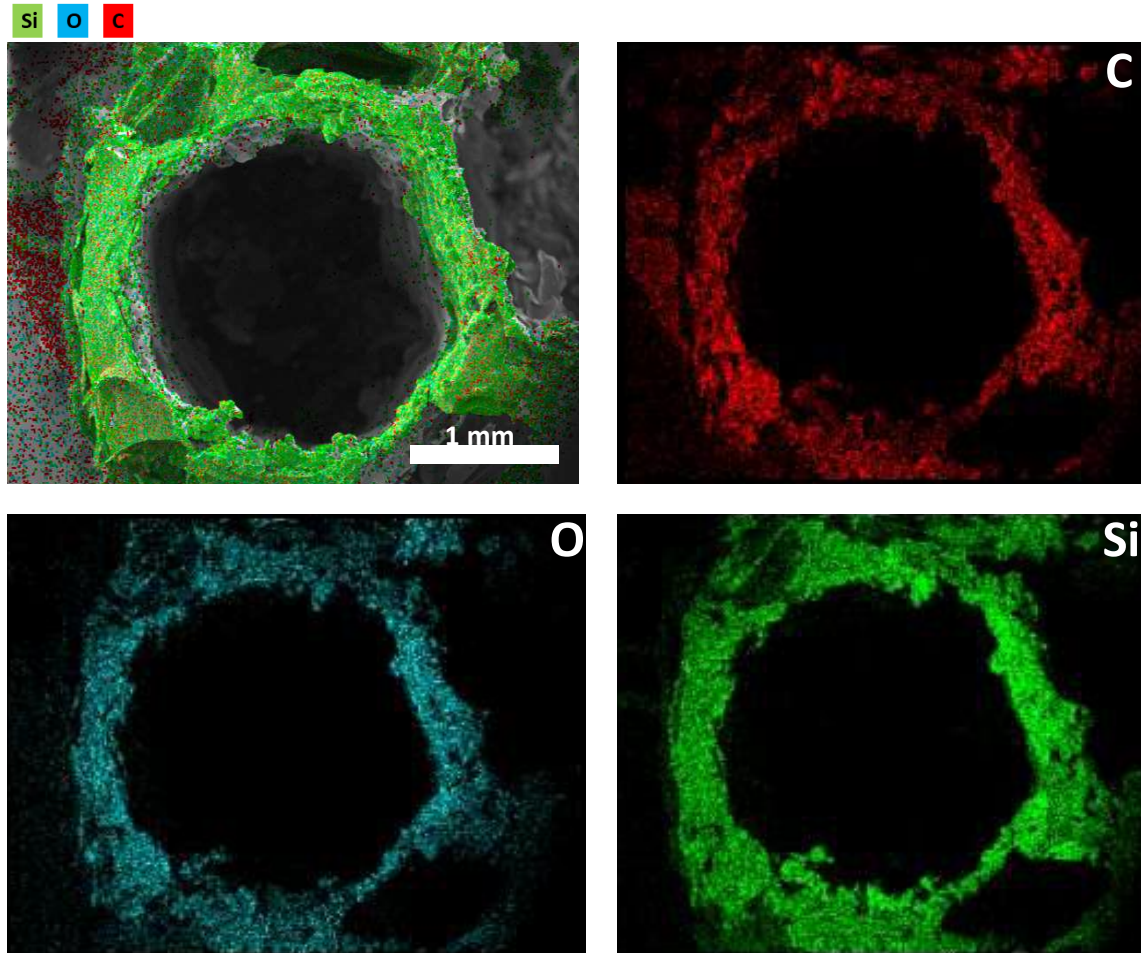


Figure 3- 26: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiBC finale

3.4 Étude du coût du procédé d'impression 3D des céramiques couplée à la technique de réplique

La principale préoccupation lorsqu'il s'agit de matériaux en nécessité pour plusieurs domaines d'applications, c'est le coût. Même si l'impression 3D permet de réduire les coûts de stockage, d'assemblage, de vente et de distribution par rapport aux procédés de fabrication conventionnels, les méthodes d'AM telles que le frittage laser et le jet thermique sont associées à des coûts d'investissement et d'exploitation élevés. Cette étude, à l'échelle du laboratoire, a montré que le modèle de fabrication utilisant l'impression 3D à faible coût basée sur le ramollissement du filament permet de réduire les coûts ²⁴¹. Utiliser la technique de réplique réduit d'avantage les coûts du procédé ²⁴. Les prix pour chaque céramique obtenue par coulage FDM-technique de réplique dans le cas des nids d'abeille ouverts sont : 8,75 euros pour SiCN, 9,75 euros pour SiC et 10 euros pour SiBC en tenant en compte les étapes allant de l'impression 3D du PLA (prix du PLA et consommation en électricité de l'imprimante) , coating par les solutions précéramiques (prix des précurseurs, solvants et réticulants et consommation en électricité du dip-coater) et pyrolyse sous atmosphère inerte (prix des gaz et consommation en électricité du four).

Tableau 3-9: Prix des constituants et des consommations durant la voie PDC couplée à FDM (en 2021)

Produits consommables	Prix (euros)
AHPCS	2,2 euros/g
PVZ	0,28 euros/g
BDMS	1,16 euros/g
Toluène	0,024 euros/g
DCP	0,715 euros/g
PLA	0,02 euros/g
Électricité pour l'imprimante FDM	0,25 euros kW/h
Électricité pour le dip-coater	0,25 euros kW/h
Électricité pour le four (9Kv/h)	0,25 euros kW/h
Argon 5,0 B50 (10,5 m ³)	26,46 euros/10,5 m ³
Azote 4,5 B50 (9,4 m ³)	11,28 euros/9,4 m ³

3.5 Conclusion

L'impression 3D est une technologie innovante pour la mise en forme des polymères, des métaux et récemment des céramiques. Le couplage de l'impression 3D FDM à la technique de réplique permet la mise en forme des polymères précéramiques à base de silicium en raison de leur propriétés thermochimiques, mécaniques etc.... Deux polymères précéramiques ont été utilisés pour l'élaboration des céramiques de type SiCN et SiC : le polyvinylsilazane et l'allylhydridopolycarbosilane respectivement. Le PLA a été utilisé comme le filament thermoplastique et plusieurs formes en PLA ont été imprimés en fixant les paramètres d'impression selon le motif désiré. Les solutions polymériques ont été préparées et caractérisées par ATG et FT-IR. Les courbes ATG indiquent un rendement légèrement plus

élevé pour AHPCS comparé à PVZ et une décomposition totale du PLA à 320°C. Les spectres FT-IR montrent la présence de toutes les liaisons présentes dans les structures initiales des polymères précéramiques. Après l'imprégnation du PLA par les polymères en adoptant les deux approches : remplissage et dip-coating, des céramiques SiCN et SiC ont été élaborées puis caractérisées par MEB, EDX, microscopie 3D, DRX, Raman, mesure de rugosité et de porosité en fonction de la température.

Les clichés MEB ainsi que les images 3D montrent une conservation de la forme initiale du PLA pour les deux céramiques SiCN et SiC avec plus de craquelures et un rétrécissement plus élevé dans le premier cas dû à une perte de masse plus élevée pour PVZ.

Les cartographies montrent la conservation des éléments présents dans les polymères précéramiques et donc la décomposition totale du PLA après le traitement thermique.

La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman indiquent une augmentation de la cristallinité avec la température. La porosité des deux céramiques diminue avec la température à cause d'une augmentation de la densification.

Les céramiques SiCN sont plus rugueuses que les céramiques SiC. Ceci peut expliquer la présence des craquelures pour la céramique SiCN.

L'incorporation du bore permet de diminuer le rétrécissement volumique après la pyrolyse mais n'affecte pas la présence de craquelures due à la difficulté de solubiliser le précurseur dans le solvant.

Les céramiques à structure poreuse, notamment les céramiques non-oxydes SiCN et SiC, présentent de bonnes propriétés mécaniques et une stabilité à hautes températures et en milieu corrosif. Ces céramiques peuvent être utilisées comme support de catalyseurs.

Comme perspective, il est intéressant de coupler l'ATG à la FT-IR (ATG-FTIR) ou à la spectroscopie de masse (ATG-MS) afin d'identifier chimiquement les pertes de masse des polymères précéramiques, les gaz dégagés ou les produits de dégradation lors du cycle thermique. Pour la céramique 3D, ces dernières doivent être caractérisées par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permettant de déterminer les éléments présents dans les céramiques finales d'une manière quantitative et qualitative. Il sera aussi intéressant

d'effectuer les tests mécaniques de compression sur les céramiques pour déterminer les modules d'Young.

Chapitre 4: Élaboration de céramiques 3D dérivées de polymères par photopolymérisation (UV-LCD)

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la photopolymérisation par UV-LCD comme technologie d'impression 3D et son adaptabilité aux polymères précéramiques. Ces derniers seront formulés ou synthétisés « à façon » pour pouvoir être imprimables directement par UV-LCD. Rappelons le principe de fonctionnement de cette technologie : la photopolymérisation est une approche « bottom-up » de fabrication additive basée sur la photoréticulation de résines ou polymères photodurcissables sous rayonnements UVs ($\lambda=405$ nm). Une résine photosensible est placée dans un bac dont le fond est constitué par un film transparent (type FEP : éthylène propylène fluoré). Le bac est lui-même posé sur un écran UV-LCD qui peut émettre des UVs polymérisant localement la résine ce qui permet de la réticuler. Cette première couche solidifiée sera fixée sur un plateau situé au-dessus du bac appelé la plateforme (Figure 4-1). En se levant légèrement et en répétant l'opération de polymérisation, plusieurs couches sont imprimées et superposées sur le plateau, ce qui permet de réaliser l'objet 3D final ayant la même forme dessinée sur le logiciel (modèle CAD) ²⁶⁴. Dans notre travail, nous nous intéressons à formuler et synthétiser des polymères précéramiques photosensibles à base de silicium (précurseurs de SiOC, SiC et SiCN) qui, après impression 3D et pyrolyse, donneront lieu à des céramiques 3D. Plusieurs paramètres techniques importants influencent l'aspect de la pièce céramique obtenue : le temps d'exposition de la première couche aux rayonnements UVs, le temps d'exposition des couches suivantes, l'épaisseur d'une couche et le nombre de couches de bas. Il est à noter aussi que la composition chimique et/ou la formulation du mélange précéramique photosensible affecte la forme imprimée avant et après traitement thermique (la teneur en agents photosensibles, le degré de réticulation, la présence d'additifs etc...).

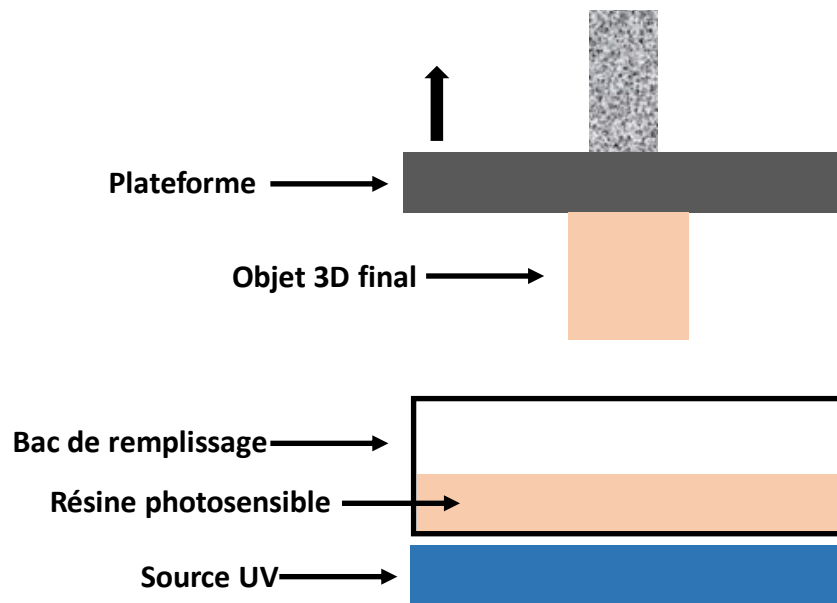


Figure 4- 1: Schéma d'une imprimante UV-LCD

L'objet imprimé est toujours lavé à l'isopropanol (immergé pendant 20 mins) pour enlever l'excès de résine qui n'a pas réagi sous UVs puis séché avant la pyrolyse.

Dans ce chapitre, nous avons eu recours à deux approches pour préparer un polymère précéramique photosensible :

- La première approche consiste à mélanger le polymère précéramique avec une résine commerciale photosensible.
- La deuxième approche est basée sur l'ajout des fonctions photosensibles au polymère précéramique pour pallier à l'utilisation d'une résine commerciale qui peut introduire des défauts ou impuretés dans la céramique finale. Cet ajout peut se faire selon deux manières différentes :
 - Simple formulation en mélangeant le polymère précéramique avec des agents photosensibles.
 - Modification de la structure du polymère précéramique en greffant des fonctions photosensibles sur la chaîne du polymère.

Les systèmes que nous avons considérés dans ce travail sont à base de silicium notamment les céramiques SiOC, SiC et SiCN qui possèdent des propriétés mécaniques, chimiques et thermiques très intéressantes pour des applications sous sollicitations, sous agressions chimiques, en température et conditions extrêmes.

Dans un premier temps nous allons présenter les céramiques 3D SiOC qui ont été préparées en imprimant deux types de polymères précéramiques : le méthyl-silsesquioxane (Silres MK) et le polyméthylhydrosiloxane (PMHS). Ces derniers étant mélangés, dans un ratio défini, à une résine commerciale photosensible de type esun3D. Une comparaison entre ces deux types de polymères et l'influence de leur rendement céramique sur la morphologie 3D de la céramique finale ont été étudiés.

Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur la modification du polymère précéramique Silres MK –ayant le rendement céramique le plus élevé- comme précurseur de SiOC pour le rendre photosensible. Nous nous baserons donc sur la deuxième approche décrite ci-dessus en formulant un mélange précéramique photosensible (mélange du Silres avec HDDA et TMPTA) et en intégrant les fonctions méthacrylates au sein du Silres MK (par réactions d'hydrolyse et de condensation entre les Si-OCH₃ du TMSPM et les Si-OH du Silres).

Une corrélation entre la composition chimique du mélange précéramique, son imprimabilité et les propriétés de la céramique 3D finale a été établie en se basant sur ces deux approches.

La troisième partie de ce chapitre concerne la fabrication et caractérisation de céramiques non-oxydes 3D i.e. SiC et SiCN à partir de AHPCS et PVZ. Ces derniers ont été mélangés uniquement avec HDDA selon la deuxième approche.

En conclusion, ce chapitre permet de comparer deux approches de synthèse de polymères précéramiques en partant des précurseurs jusqu'aux céramiques 3D finales et sera divisé en deux grandes parties : synthèse des céramiques 3D oxydes et des céramiques 3D non-oxydes. L'idée étant de proposer une approche de synthèse de polymères précéramiques et leur impression qui soit valable aussi bien pour les oxydes que les non-oxydes. Les structures chimiques des différents réactifs utilisés ont été mentionnées dans le deuxième chapitre.

4.2 Élaboration des céramiques oxydes SiOC 3D dérivées de polymères

Les céramiques oxydes SiOC possèdent de bonnes propriétés mécaniques, une résistance à l'oxydation, une résistance au fluage ainsi qu'une bonne stabilité chimique et thermique^{12,13,15}. De telles céramiques 3D peuvent être obtenues en couplant la chimie des précurseurs (voie des polymères précéramiques) à la fabrication additive notamment l'UV-LCD. La préparation du mélange photosensible a été effectuée selon les deux approches citées dans le paragraphe précédent et les impressions 3D ont lieu sur l'imprimante 3D UV-LCD de type Zortrax présentée dans le chapitre 2.

4.2.1 Approche 1 : Mélange polymère précéramique et résine commerciale esun3D

Dans cette approche, une comparaison des céramiques oxydes de type SiOC dérivées de deux polymères précéramiques différents, PMHS et Silres MK, a été effectuée.

4.2.1.1 Polymère précéramique polyméthylhydrosiloxane (PMHS)

4.2.1.1.a Forme d'un cylindre creux

Le premier polymère précéramique utilisé est le PMHS qui est mélangé avec une résine commerciale esun3D contenant des additifs (d'où la couleur jaune du mélange, figure 4-2 a). Plusieurs mélanges ont été préparés en variant la proportion entre le polymère précéramique et la résine esun3D. La géométrie "cylindre creux" (hauteur 3 cm, diamètre externe 1 cm et diamètre interne 9 mm) a été sélectionnée pour être compatible avec le module de tests membranaires. Après plusieurs tests, nous avons réussi à optimiser les paramètres suivants : temps d'exposition de la première couche 240s, temps d'exposition des autres couches 200s, nombre de couches solides du bas égal à 5 et une épaisseur de chaque couche de 0,1 mm.

D'après les différents tests effectués en variant le rapport massique résine esun3D- PMHS (90%-10% ; 75%-25% et 50%-50%), la proportion 50% résine esun3D-50% PMHS a donné le meilleur résultat avec préservation de la géométrie après pyrolyse sans craquelure ou

fissuration. Toutefois le cylindre s'est déformé comme le montre la figure 4-2 b. Un rétrécissement non linéaire a été observé le long du tube creux (50% en longueur du tube, 50% d'une extrémité du tube et 35% de l'autre extrémité) en pyrolysant quelque soit la direction du cylindre dans le four (position horizontale ou verticale). Une perte massique d'environ 80% accompagne le retrait volumique. Ceci est dû à la conversion du polymère précéramique en céramique (dégradation de la résine esun3D et dégagement des espèces gazeuses de faibles poids moléculaires).

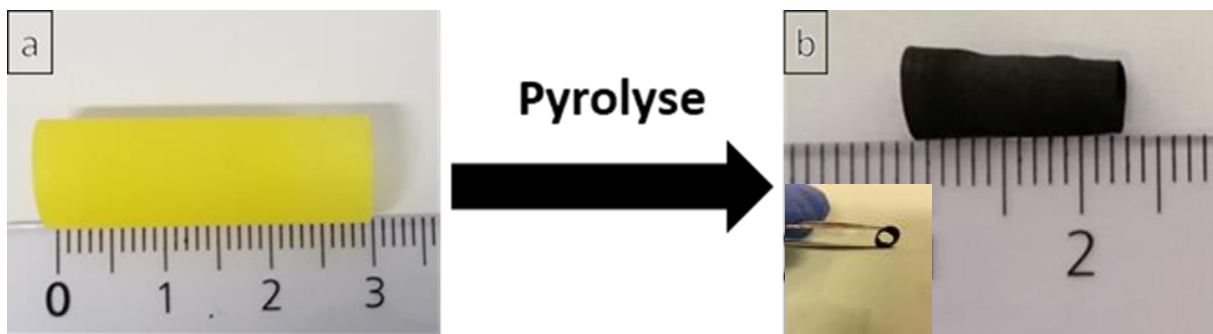


Figure 4- 2: a) Cylindre creux résine esun3D-PMHS et b) céramique SiOC

Le programme thermique adopté pour la céramisation est donné dans la figure 4-3.

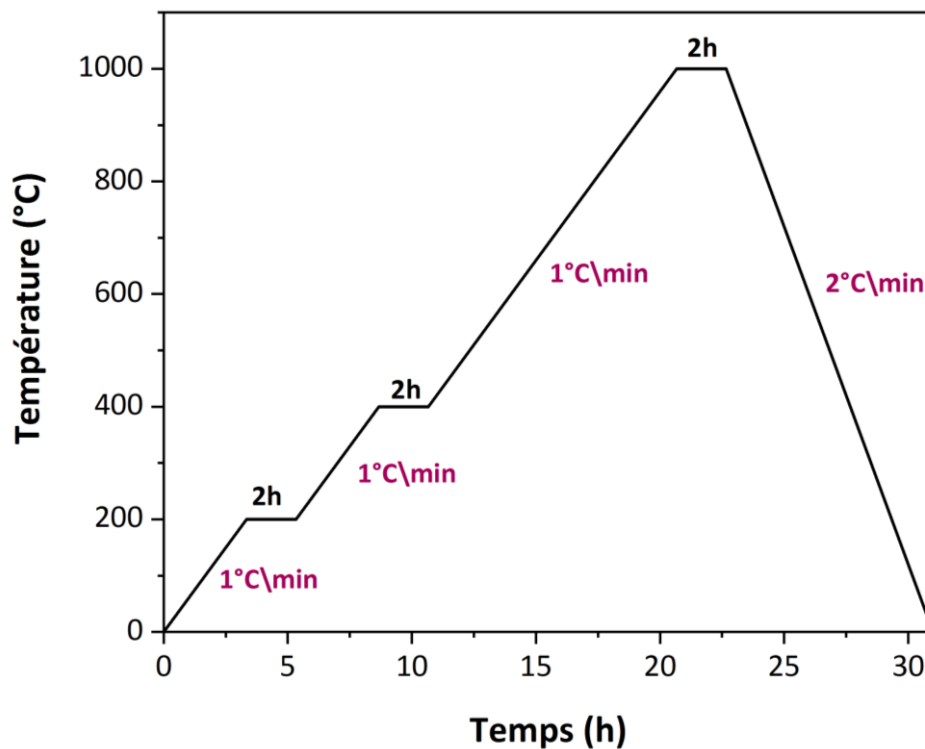


Figure 4- 3: Programme du chauffage thermique pour la transformation du polymère en céramique

- Une montée en température de 25°C à 200°C avec une rampe de 1°C/min et un pallier de 2h à 200°C. À cette température, la résine commerciale esun3D commence à se décomposer.
- Une montée en température de 1°C/min jusqu'à 400°C avec un pallier de 2h favorise la décomposition lente de la résine esun3D qui est quasiment complétée à cette température comme le montre la courbe ATG de la figure 4-4.
- La conversion du polymère précéramique en céramique se fait à 1000°C avec une rampe de montée de 2°C/min entre 400°C et 1000°C et un pallier de 2h.
- L'étape finale est le refroidissement pour revenir à la température ambiante avec une rampe de descente de 2°C/min.

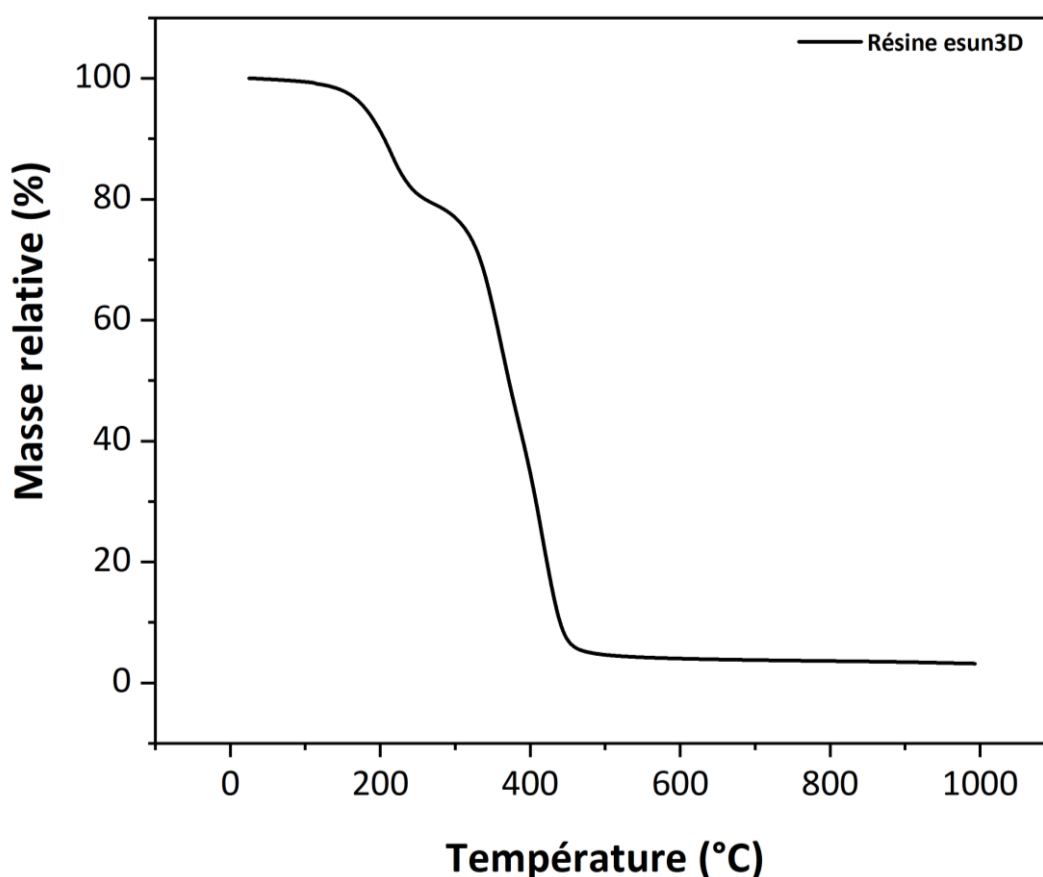


Figure 4- 4: Courbe ATG de la résine commerciale esun3D sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Le cylindre céramique SiOC obtenu a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie optique 3D et microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX).

Microscopie électronique à balayage et microscopie optique 3D

Les clichés MEB des céramiques SiOC montrent une bonne tenue de la forme 3D et la présence d'une légère porosité de l'ordre de quelques μm (Figure 4-5 a et b) provenant de la dégradation de la résine commerciale esun3D et le dégagement des espèces gazeuses (H_2 , CH_4) et d'autres espèces volatiles durant le traitement thermique. En effet, l'évolution de ces groupements gazeux engendre des pores à échelle micrométrique au sein de la céramique. Cependant ces derniers s'effondrent avec l'augmentation de la température de thermolyse (Figure 4-5 c et d). Ce processus est entraîné par la tendance spontanée vers une énergie de surface réduite^{265–267}. L'effondrement de la structure poreuse commence à des températures supérieures à 450°C et sont entièrement éliminés au-dessus de 600°C . Au-dessus de 800°C , le flux visqueux et la maturation des micropores conduit à une céramique légèrement macroporeuse comme nous pouvons le voir sur les photos MEB.

Les images 3D faites par le microscope numérique 3D Keyence montrent une homogénéité le long du cylindre creux (Figure 4-5 e) avec un peu d'aspérités de surface des deux extrémités du cylindre (Figure 4-5 f).

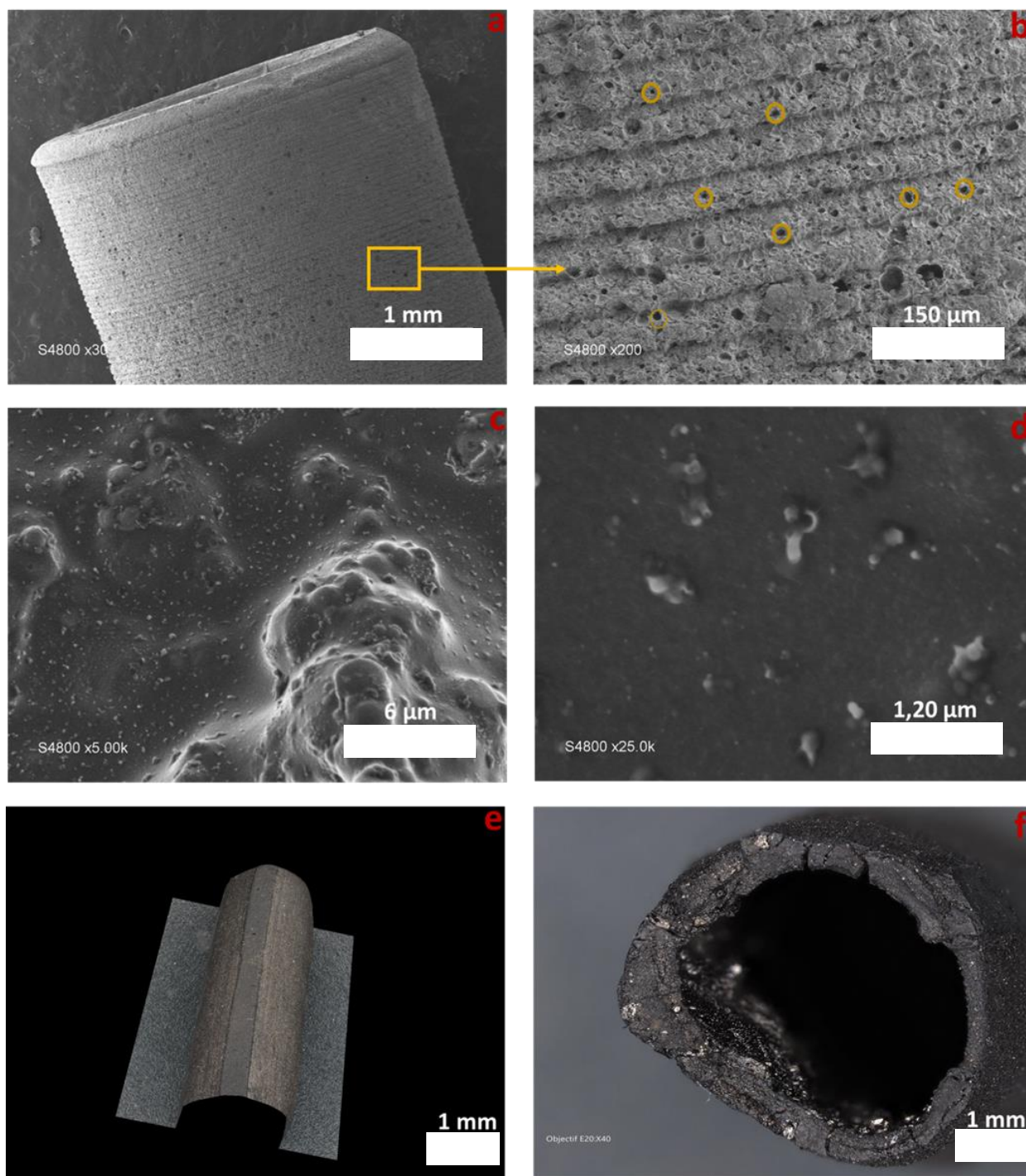


Figure 4- 5: a) Clichés MEB du cylindre creux, b) c) d) sections transversales de la paroi céramique à différentes échelles, e) image 3D le long du cylindre et f) image 3D de l'extrémité du cylindre

Microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX)

Les analyses EDX du cylindre confirment bien la présence du silicium (21%), du carbone (58%) et de l'oxygène (21%) de la céramique SiOC. Les valeurs des pourcentages massiques obtenues sont moyennées à partir de 3 mesures sur différents points de la surface. La figure 4-6 montre la cartographie avec la distribution des éléments chimiques présents sur la surface des céramiques 3D. Nous avons attribué une couleur à chaque élément et observé sa répartition sur la surface. Nous observons une répartition homogène des différents éléments dans la céramique ce qui signifie que le mélange polymère précéramique et résine esun3D était bien homogène et la décomposition de la résine pendant le traitement thermique n'a pas entraîné de défauts au sein de la céramique produite. L'intensité de l'éclairement d'une couleur indique la quantité relative de l'élément.

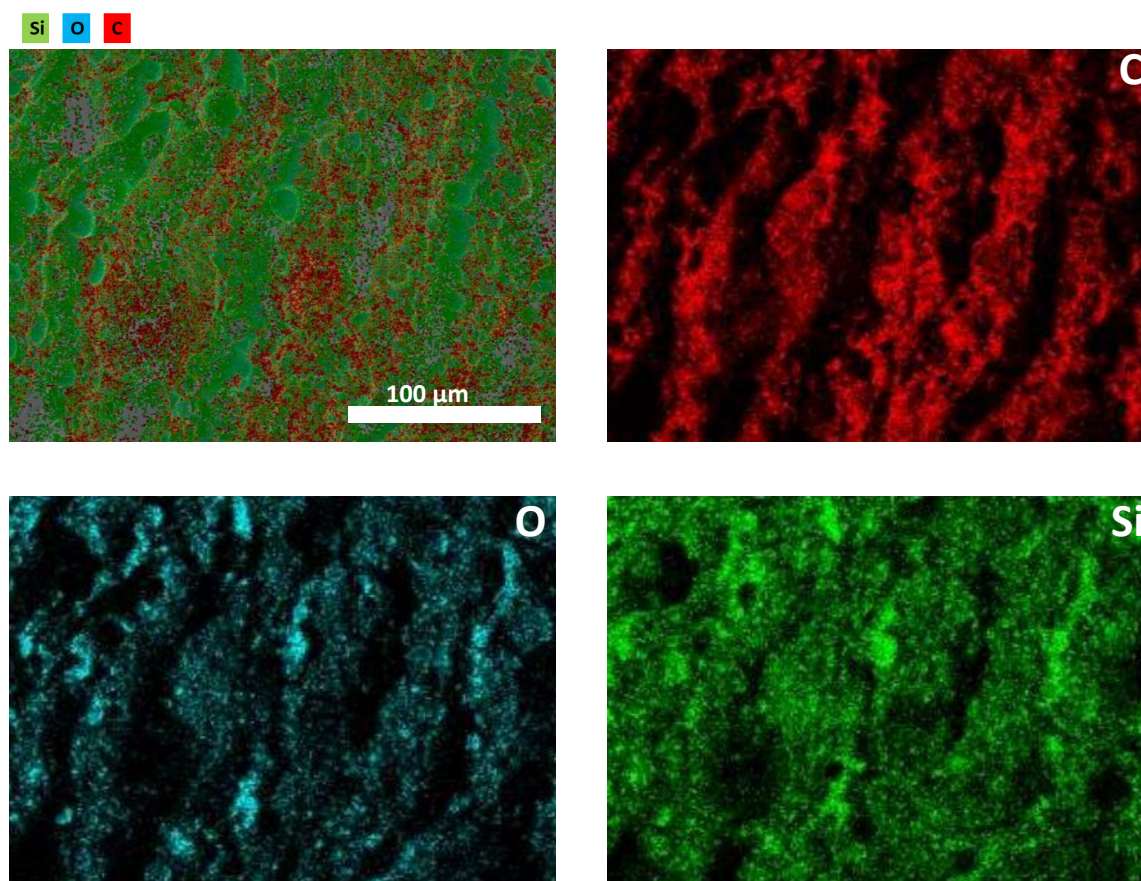


Figure 4- 6: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiOC ayant la forme d'un cylindre creux

4.2.1.1.b Forme d'une pastille

Un motif différent a été imprimé par UV-LCD : une pastille dense ayant un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 4 mm avec la proportion 50% résine esun3D (couleur transparente) - 50% PMHS. Les mêmes paramètres d'impression 3D ont été appliqués. La pyrolyse sous argon à 1000°C en se basant sur le même traitement thermique que dans le premier cas (Figure 4-3) contribue à la conversion du polymère précéramique en céramique tout en décomposant la résine commerciale. Un rétrécissement de 30% dans le diamètre et 25% dans l'épaisseur de la pastille (rétrécissement presque homogène) ainsi qu'une perte massique de 82% ont été observés après pyrolyse (Figure 4-7).

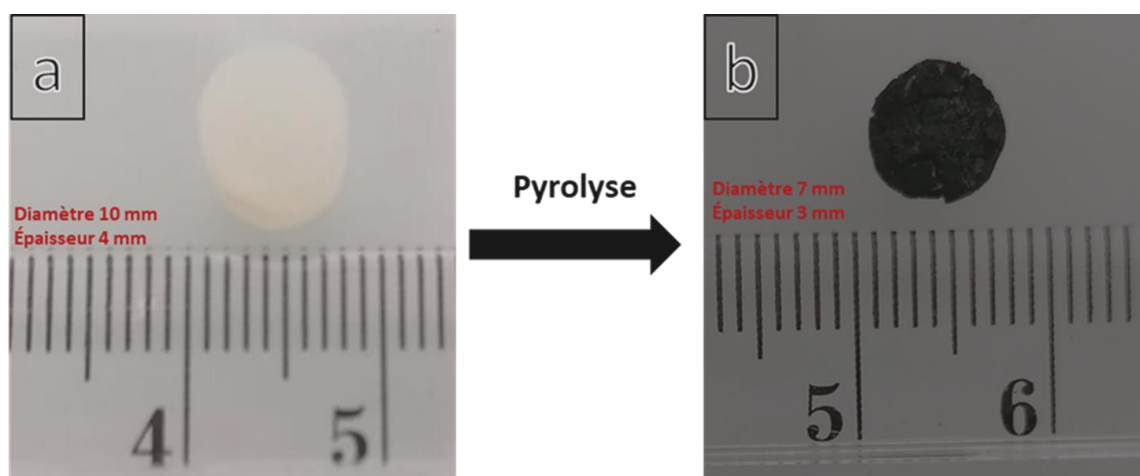


Figure 4- 7: a) Pastille précéramique résine esun3D-PMHS avant pyrolyse et b) pastille céramique SiOC après pyrolyse

Le polymère précéramique PMHS, la résine esun3D ainsi que leur mélange avant et après impression ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) pour étudier la conversion du polymère précéramique en céramique correspondante et l'effet des UVs sur réticulation et le rendement céramique du mélange imprimé. D'autre part, la spectroscopie infrarouge (FT-IR) a été utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels du polymère précéramique et l'apparition des bandes caractéristiques de la résine après le mélange du polymère avec la résine photosensible. Les spectres du mélange résine photosensible avec le polymère précéramique - i.e résine esun3D-PMHS avant et après impression ont été comparés afin de voir l'effet des UVs sur la structure chimique du mélange précéramique.

Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes ATG montrent une décomposition quasi totale de la résine commerciale esun3D à base d'acrylates aux alentours de 400°C.

Les courbes ATG du polymère précéramique PMHS montrent deux pertes de masse avec un rendement céramique total de 22% : la première perte massique à une température inférieure à 300°C est due à la décomposition des espèces de faible poids moléculaire (H_2 , CH_4) et la deuxième perte massique entre 300°C et 1000°C indique la céramisation (Figure 4-8).

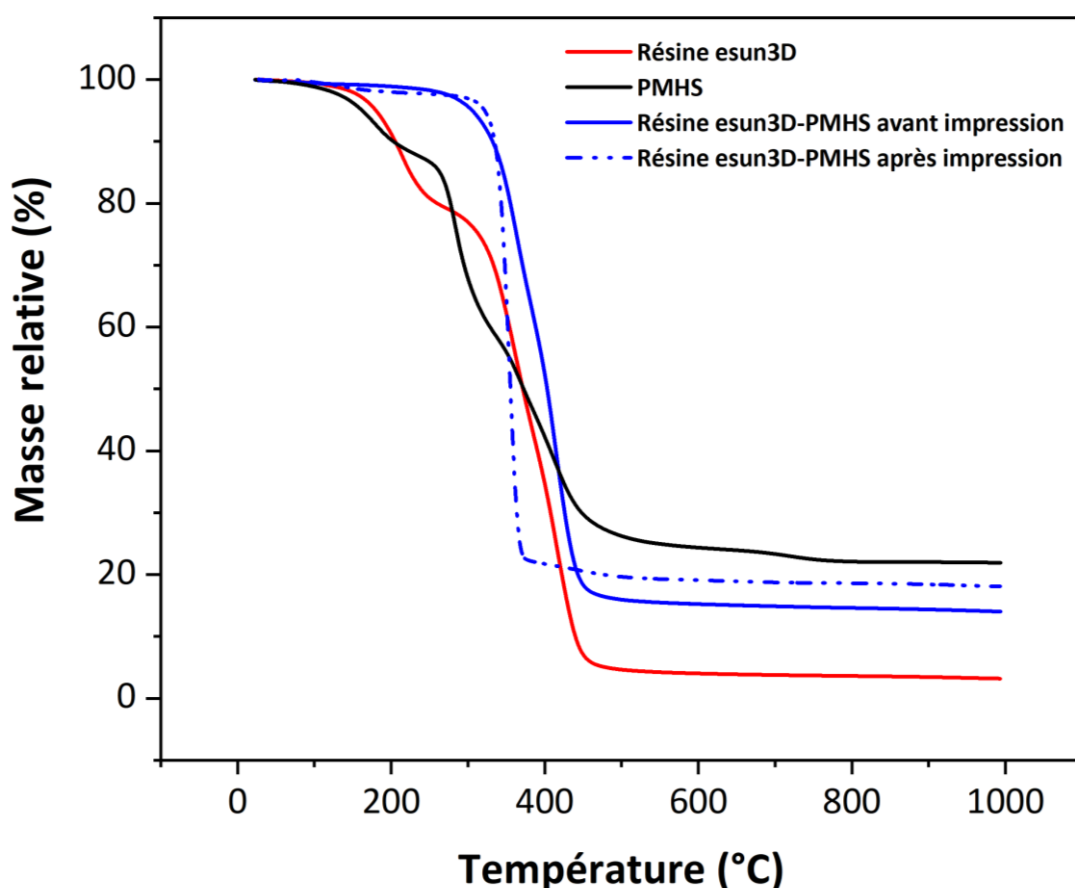


Figure 4- 8: Courbes ATG des constituants du mélange photosensible résine esun3D-PMHS (proportion 50%-50%) avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min

En mélangeant le polymère précéramique PMHS avec la résine commerciale esun3D, une perte massique de 87% a été observée qui est attribuée à la décomposition de la résine et la conversion du PMHS en SiOC. Suite à l'impression 3D de la pastille à des temps d'expositions

de 240s (couche du bas) et 200s (couche du haut), la perte massique diminue légèrement jusqu'à 82%. Ceci est expliqué par la réticulation ayant lieu sous rayonnements UVs qui augmente le rendement céramique et cette perte est conforme à celle obtenue par la pesée de la masse de la pastille 3D avant et après la pyrolyse.

Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Le spectre FT-IR du polymère précéramique (PMHS) ²⁶⁸ montre la présence des pics caractéristiques des liaisons CH₃ positionnées à 2962 cm⁻¹; Si-H à 2163 cm⁻¹, 832 cm⁻¹; C-H à 1412 cm⁻¹; Si-CH₃ à 1267 cm⁻¹; Si-O-Si à 1044 cm⁻¹ et Si-C à 755 cm⁻¹ (Figure 4-9).

La résine commerciale contenant des acrylates montre la présence des liaisons C=C à 1644 cm⁻¹ qui apparaissent dans le mélange résine esun3D et PMHS. Par contre, l'intensité de ce pic diminue (voire disparaît) après impression 3D prouvant ainsi la réticulation des groupements acrylates. En plus, la bande de la liaison C=O s'élargit après exposition aux rayonnements UVs et s'étend vers un nombre d'onde plus élevé (de 1725 cm⁻¹ à 1732 cm⁻¹) indiquant le passage de la bande C=O du mode insaturé au mode saturé. Ces résultats sont conformes à la littérature confirmant la réussite de la photoréticulation durant l'impression 3D formant un réseau durci et encapsulant le polymère précéramique ²⁶⁹.

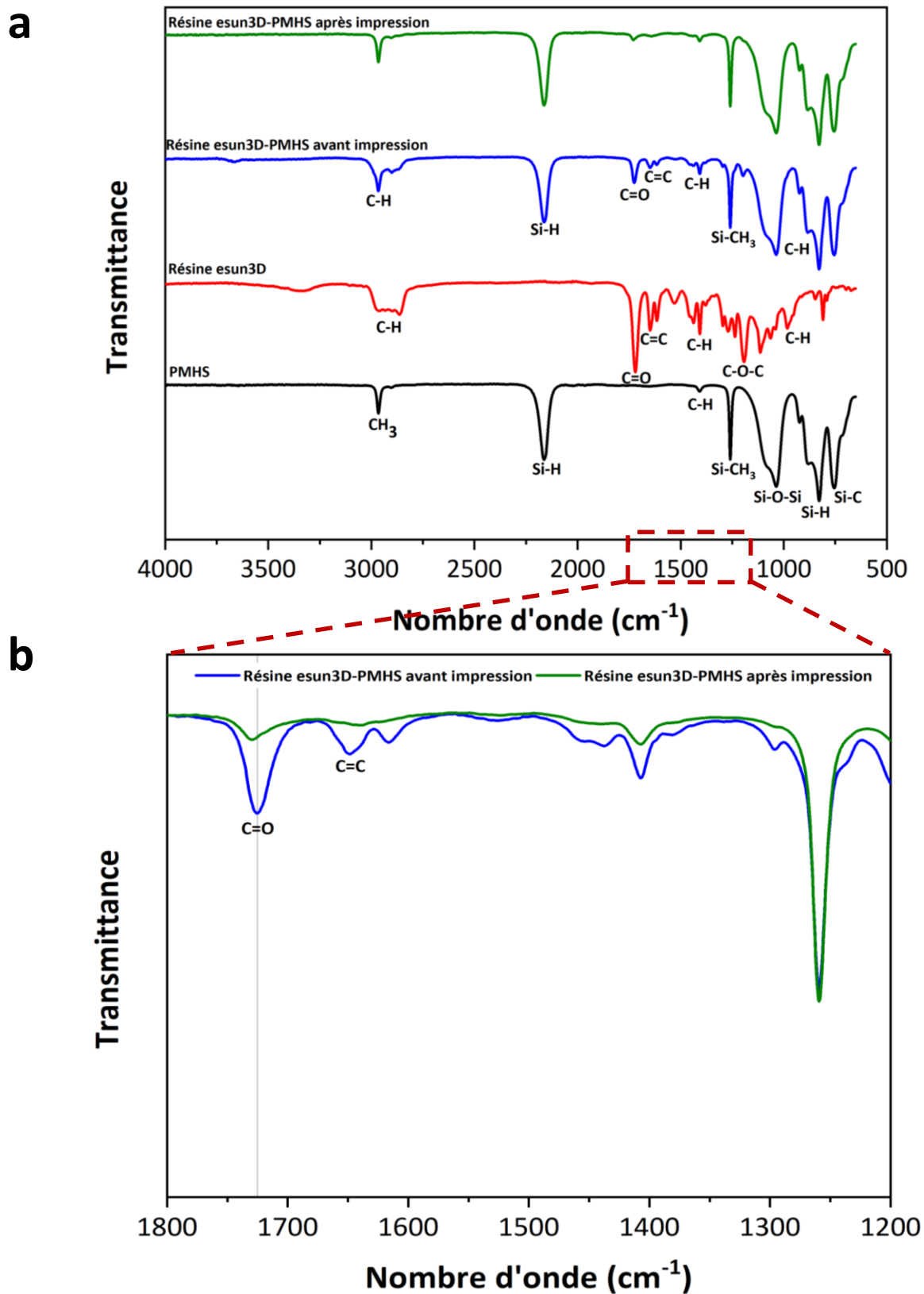


Figure 4- 9: Spectres FT-IR de : a) constituants du mélange photosensible résine esun3D-PMHS (proportion 50%-50%) avant impression et après impression et b) spectre centré entre 1200 et 1800 cm^{-1} afin de visualiser l'évolution des liaisons C=C et C=O avant et après impression

4.2.1.2 Polymère précéramique méthyl-silsesquioxane (Silres MK)

Le deuxième polymère précéramique qui a été utilisé est Silres MK à rendement céramique de 83% plus élevé que celui de PMHS. Le rendement céramique influencera le rétrécissement volumique et la rétention de la forme après pyrolyse (Figure 4-10). Tout d'abord, Silres MK a été dissout dans un mélange équimolaire de solvants organiques i) : THF pour favoriser la dissolution de Silres MK et ii) TPM (Dowanol) pour assurer une bonne viscosité du mélange polymérique pendant l'impression. Après plusieurs tests de solubilité, 5g du polymère précéramique sont complètement dissous dans 5g de solvants organiques (rapport massique Silres MK : solvants = 1 :1).

Pour préparer le mélange photosensible susceptible d'être imprimé par UV-LCD, le polymère précéramique (Silres MK) dissout a été mélangé avec une résine commerciale transparente (esun3D) selon la proportion massique 50% résine esun3D- 50% Silres MK. Quand la solution devient homogène, le THF est évaporé en chauffant à 40°C pendant 2h. Une pastille de diamètre 10 mm et d'épaisseur 4 mm a été imprimée en utilisant les mêmes paramètres que dans le cas du PMHS : temps d'exposition de la première couche 240s, temps d'exposition des autres couches 200s, nombre de couches solides de bas égal à 5 et l'épaisseur d'une couche égale à 0,1 mm.

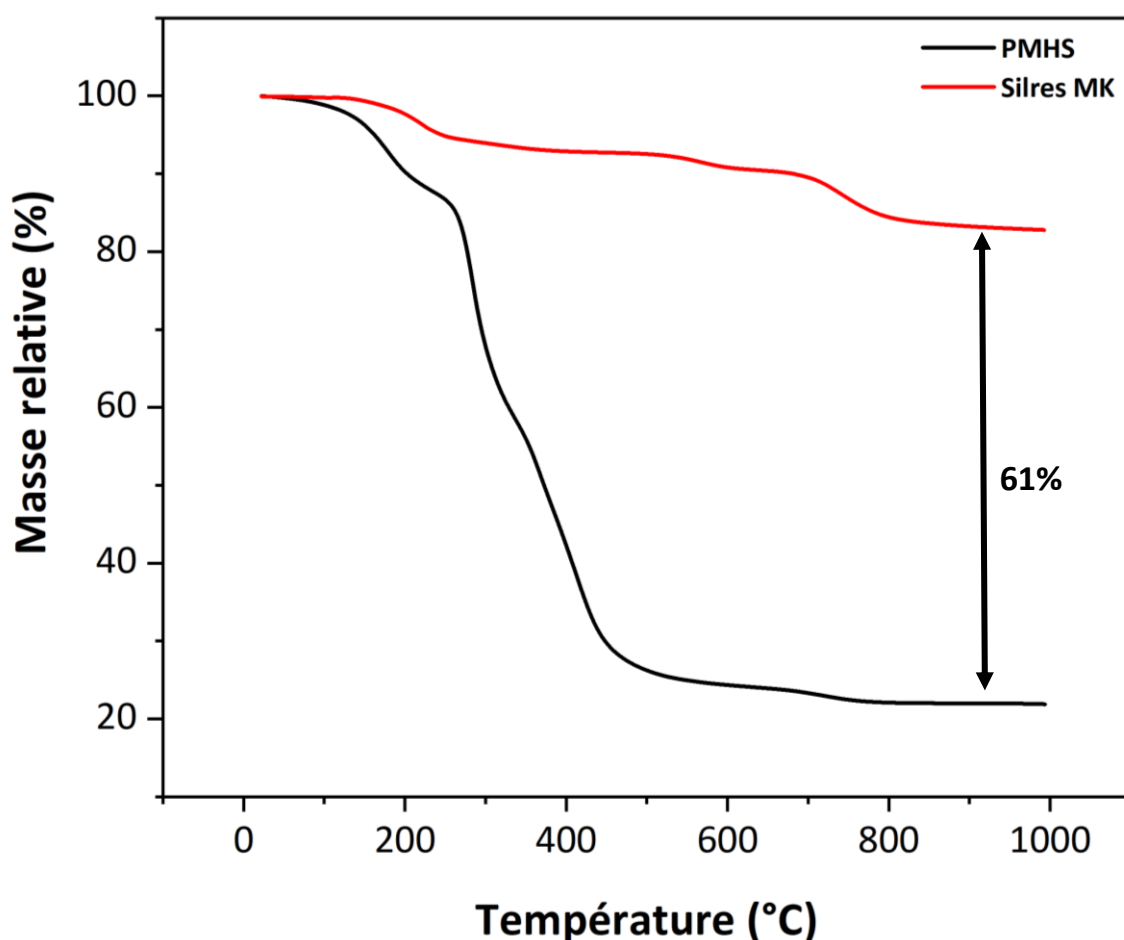


Figure 4- 10: Courbes ATG des polymères précéramiques : Silres MK et PMHS sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Après impression 3D et pyrolyse, suivant le même traitement thermique, la céramique SiOC obtenue présente un rétrécissement volumique de 27% en diamètre et 15% en épaisseur avec une perte massique de 73% due à la dégradation de la résine et la transformation du polymère en céramique (Figure 4-11). Le rétrécissement volumique et la perte massique sont inférieurs dans le cas du précurseur Silres MK par rapport au PMHS. Ceci est dû au rendement céramique plus élevé de Silres MK qui permet une meilleure conservation de l'objet 3D après pyrolyse.

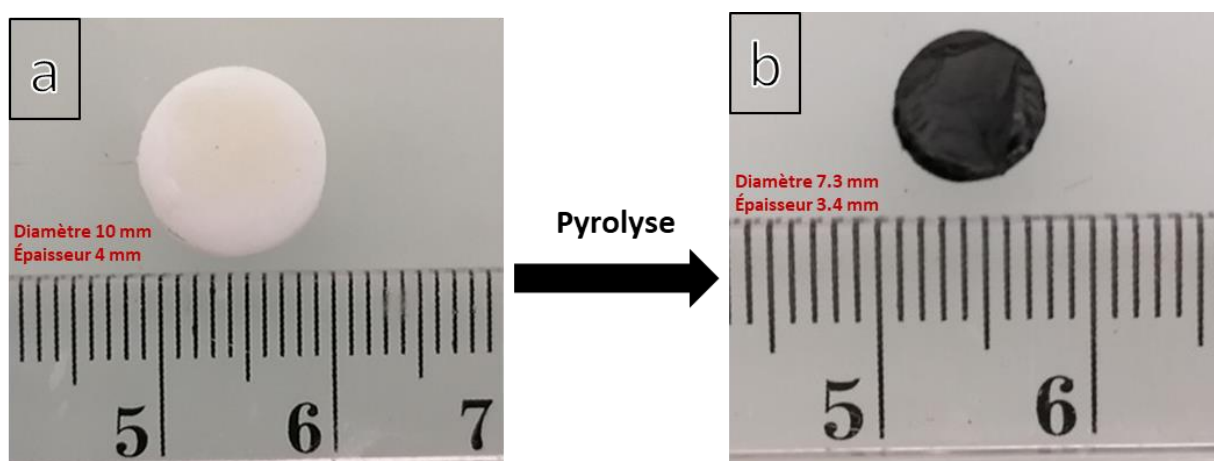


Figure 4- 11: a) Pastille résine esun3D-Silres MK avant pyrolyse et b) pastille céramique SiOC après pyrolyse

Les constituants du mélange photosensible (résine esun3D, Silres MK et solvants) ainsi que la pièce 3D ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) pour étudier la conversion du polymère précéramique en céramique correspondante et par spectroscopie infrarouge (FT-IR) pour déterminer les groupements fonctionnels et l'apparition des bandes caractéristiques de la résine après mélange.

4.2.1.2.a Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le polymère précéramique Silres MK ainsi que le mélange résine esun3D-Silres MK avant et après impression ont été caractérisés par ATG sous azote pour l'étude de la conversion du Silres MK en SiOC.

La figure 4-12 montre une décomposition quasi totale de la résine commerciale aux alentours de 400°C. L'ATG de Silres MK montre une première perte de masse à partir de 230°C due aux réactions de réticulations. À une température supérieure à 350°C, une deuxième perte de masse est due aux réactions de décomposition et la transformation du polymère en céramique. Une perte de masse totale de 17% (rendement céramique 83%) est observée pour ce polymère précéramique²⁷⁰. THF étant un solvant très volatil s'évapore rapidement avant 100°C. Le TPM (ou Dowanol) très visqueux se décompose entièrement aux alentours de 200°C.

Suite au mélange de Silres MK avec la résine commerciale esun3D, la courbe ATG montre trois pertes de masse : la première perte de masse aux alentours de 250°C correspond à l'évaporation des solvants organiques (THF+TPM) et au début de décomposition des groupements organiques contenus dans la résine esun3D et des réactions de réticulations de Silres MK. La deuxième perte de masse entre 250°C et 450°C est aussi due à la suite de réticulation de Silres MK, la décomposition quasi totale des groupements organiques de la résine et le début de la conversion du polymère en céramique. La troisième perte de masse au-delà de 450°C correspond à la perte d'hydrogène, hydroxy et du méthyl de Silres MK (transformation du réseau polymère organique-inorganique en un réseau inorganique, c'est-à-dire céramisation). Un rendement céramique de 29% a été observé pour le mélange. Suite à l'impression 3D, la pièce 3D présente une augmentation du rendement céramique de 3% due aux réactions de réticulation ayant lieu sous rayonnements UVs et la formation de longues chaînes moléculaires, diminuant ainsi la perte massique. Cette perte massique (68%) est proche de celle obtenue théoriquement par calcul (73%).

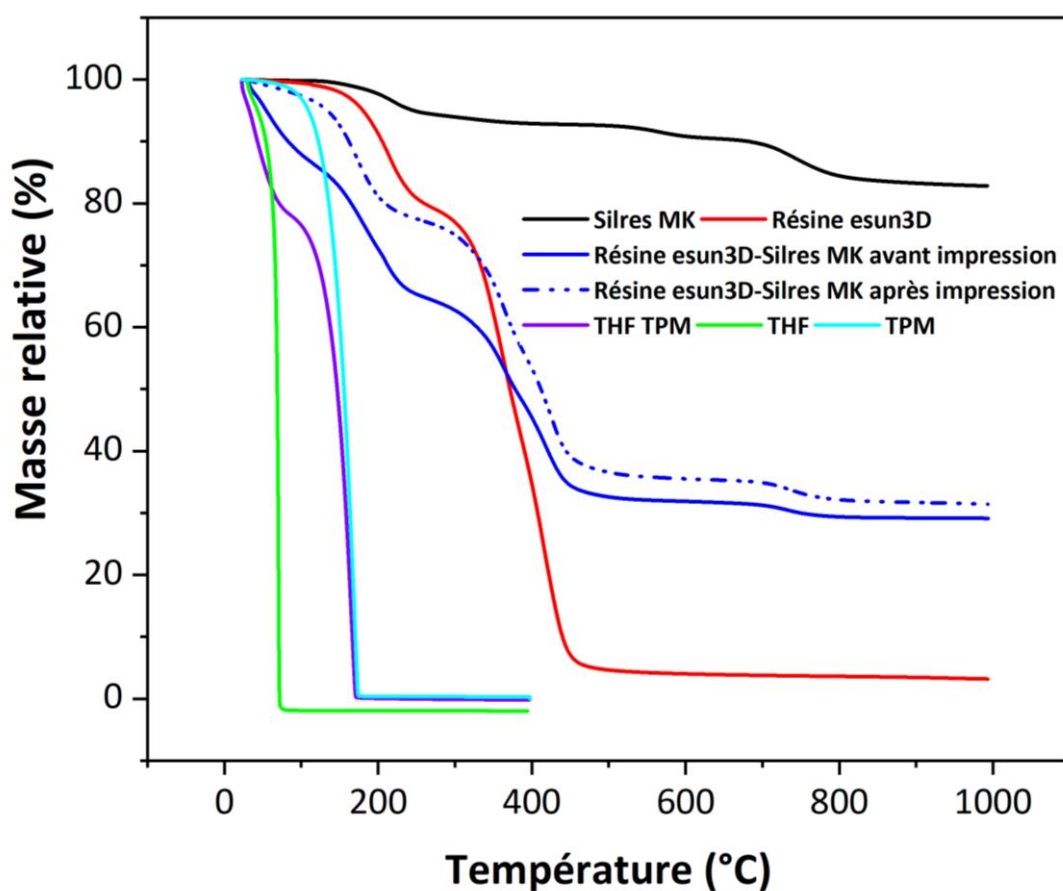


Figure 4- 12: Courbes ATG des constituants du mélange photosensible résine esun3D-Silres MK avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min

4.2.1.2.b Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Le spectre FT-IR du polymère précéramique Silres MK ^{25,232} montre la présence des pics caractéristiques des liaisons Si-CH₃ positionnées à 754 cm⁻¹ et 1272 cm⁻¹, Si-OH à 852 cm⁻¹, Si-O-Si à 1028 cm⁻¹ et Si-H à 2973 cm⁻¹ (Figure 4-13). La résine commerciale contenant des acrylates montre la présence des liaisons C=C à 1644 cm⁻¹ qui apparaissent dans le mélange résine et Silres MK. Par contre, l'intensité de ce pic diminue après impression 3D prouvant ainsi la réticulation des groupements acrylates (Figure 4-13). En plus, la bande de la liaison C=O s'élargit après exposition aux rayonnements UVs et s'étend vers un nombre d'onde plus élevé (de 1723 cm⁻¹ à 1728 cm⁻¹) indiquant le passage de la bande C=O du mode insaturé au mode saturé confirmant la photoréticulation ²⁶⁹.

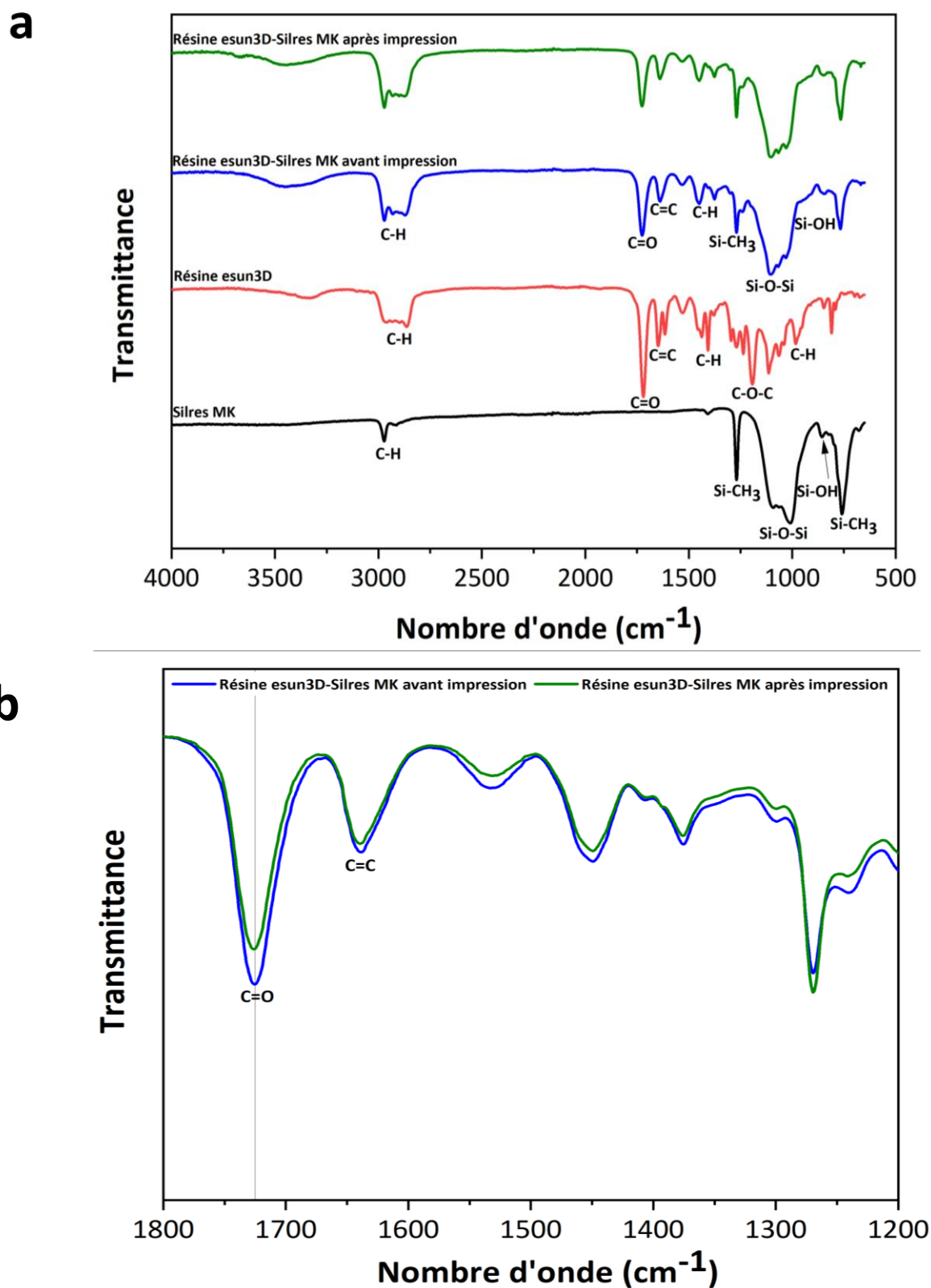


Figure 4- 13: Spectres FT-IR de : a) constituants du mélange photosensible résine esun3D-Silres MK avant et après impression et b) spectre centré entre 1200 et 1800 cm⁻¹ afin de visualiser l'évolution des liaisons C=C et C=O

4.2.1.3 Comparaison des céramiques SiOC sous forme d'une pastille dérivant des deux polymères précéramiques

La céramique sous forme d'une pastille dérivant des deux polymères précéramiques est caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie numérique 3D afin de déterminer la morphologie ainsi que le rétrécissement volumique après le traitement thermique. La composition de la céramique SiOC a été étudiée par microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX).

4.2.1.3.a Microscopie électronique à balayage et microscopie 3D

Contrairement au cylindre creux dérivé du PMHS (Figure 4-5 a et b), les clichés MEB de la pastille dérivée du PMHS montrent une structure dense (Figure 4-14 a et b). En effet, la surface en contact avec le plateau c'est-à-dire la première couche qui colle au plateau (et permettant aux autres couches de bien s'adhérer) dans le cas d'une pastille dense est supérieure à celle dans le cas d'un tube creux, ce qui augmente la probabilité d'imprimer une pièce 3D de composition non homogène ayant un effet sur la porosité et la morphologie de l'objet imprimé. En plus, le temps nécessaire pour imprimer une couche dense est supérieur à celui d'impression d'un anneau du cylindre creux ce qui peut causer la non homogénéité de la solution dans le premier cas. Quant aux images 3D, elles montrent une conservation de la forme géométrique avec la présence des craquelures de surface (Figure 4-14 c et d). Ceci est dû au dégagement de gaz et la décomposition de la résine qui est plus difficile dans le cas des structures denses que dans le cas du tube creux, favorisant ainsi la dislocation des plans atomiques. En plus, au cours de l'impression 3D le stress mécanique est plus grand en imprimant des pièces denses.

Comparé à la pastille dérivée du PMHS (Figure 4-14 a et b), les clichés MEB des céramiques en forme pastille dérivés de Silres MK montrent la présence de pores à l'échelle micrométrique expliquée par la dégradation de la résine et le dégagement des espèces gazeuses de faible poids moléculaire durant la conversion du polymère précéramique en céramique (Figure 4-14 e et f). L'absence de cette porosité dans le cas de la pastille PMHS (liquide) est due à la non-homogénéité de la solution au cours de l'impression 3D alors que dans le cas de Silres MK la

solution est bien homogène après dissolution de la poudre dans le mélange de solvants approprié.

Les images 3D montrent une conservation de la forme pastille issue de Silres MK avec moins de craquelures que dans le cas du PMHS en raison du rendement céramique plus élevé (Figure 4-14 g et h).

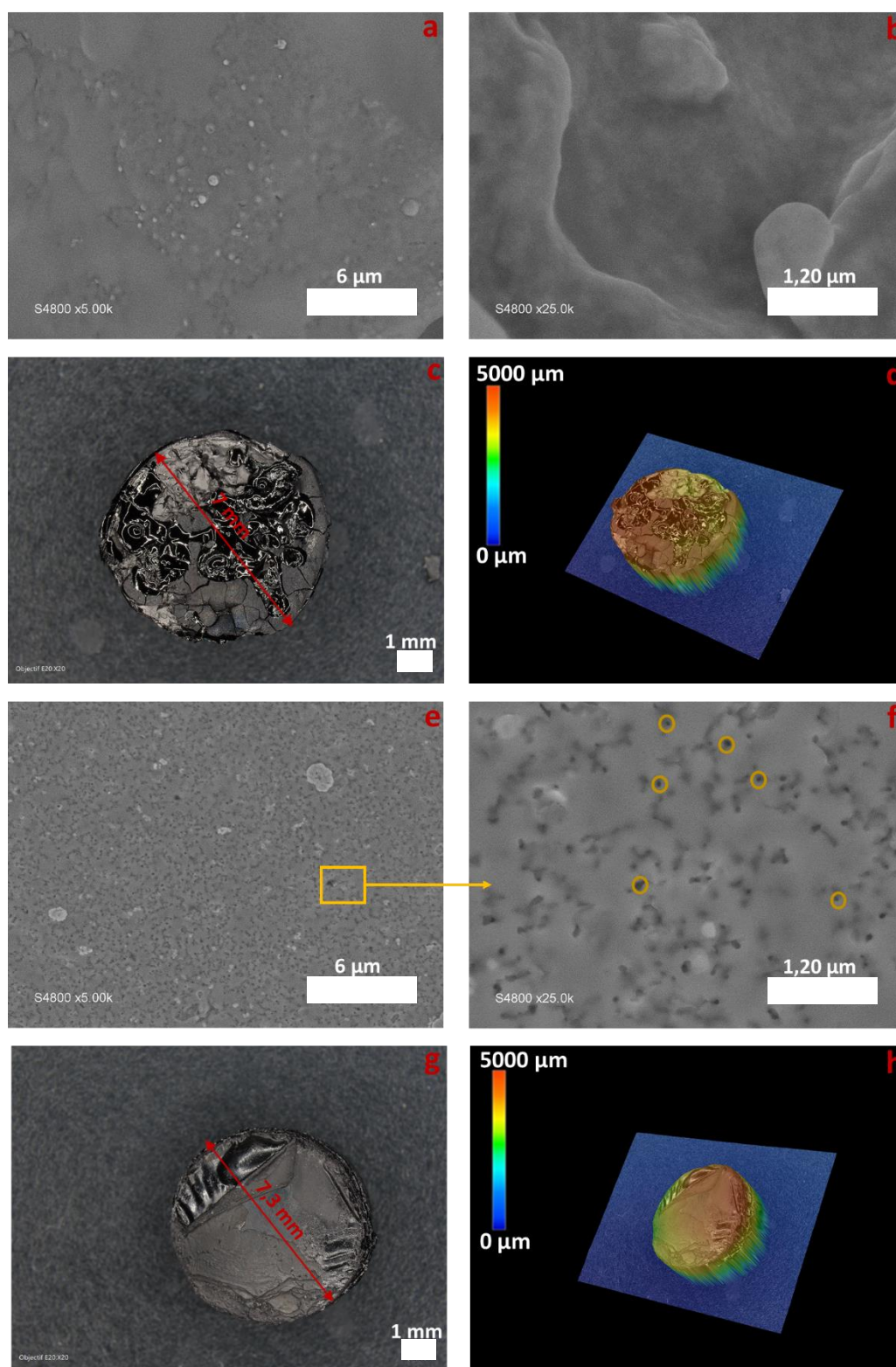


Figure 4- 14: a) b) Clichés MEB, c) d) images 3D de la céramique SiOC dérivée du PMHS et e) f) clichés MEB, g) h) images 3D de la céramique SiOC dérivée de Silres MK

4.2.1.3.b Microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX)

Les analyses EDX confirment bien la présence du silicium, du carbone et de l'oxygène dans les deux cas de la céramique SiOC en forme pastille. La figure 4-15 montre les cartographies avec la distribution des éléments chimiques présents sur la surface des céramiques 3D.

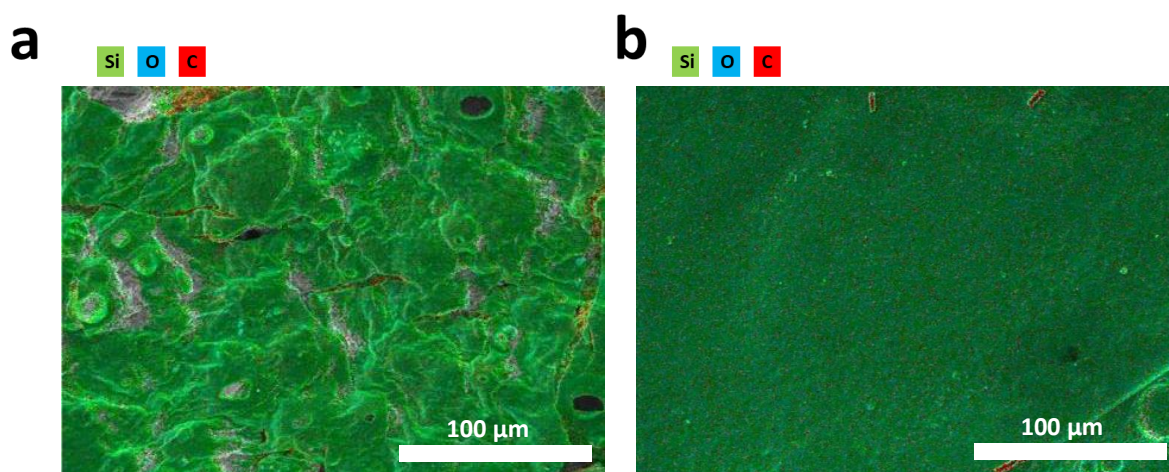


Figure 4- 15: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiOC en forme pastille dérivée de a) PMHS et b) Silres MK

Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 3 points différents (Tableau 4-1). L'analyse EDX confirme la présence de tous les éléments de la céramique SiOC dérivées de Silres MK et PMHS avec des pourcentages massiques relativement proches. Une distribution élémentaire plus homogène dans le cas de Silres MK est observée qui peut être expliquée par une meilleure homogénéité du mélange polymérique photosensible.

Tableau 4- 1: Pourcentages massiques des éléments présents dans la céramique SiOC en forme pastille

Céramique SiOC	Si (%)	O (%)	C (%)
PMHS	36	41	23
Silres MK	37	44	19

4.2.2 Approche 2 : modification du polymère précéramique par des agents photosensibles (mélange ou greffage)

Pour pallier à l'utilisation d'une résine commerciale photosensible et minimiser la présence des impuretés dans la céramique finale, une nouvelle approche consiste à intégrer des agents photosensibles de compositions précises dans la structure du polymère précéramique. Dans cette partie nous considérons uniquement le cas du Silres MK vu son rendement céramique plus élevé que celui du PMHS. L'intégration des agents photosensibles au sein du Silres MK se fait selon deux manières :

- Simple mélange des agents photosensibles i.e. triméthylpropane triacrylate TMPTA, 1,6 hexanediol diacrylate HDDA et mélange des deux : TMPTA+HDDA avec la Silres MK. Dans ce cas il y a un réseau polymérique à base d'acrylates réticulé sous rayonnements UVs encapsulant le polymère précéramique Silres MK
- Greffage des unités photosensibles sur le polymère précéramique *via* des réactions d'hydrolyse et de condensation entre 3 (triméthylsilyl) propyl méthacrylate TMSPM et Silres MK.

4.2.2.1 Protocole expérimental d'élaboration des céramiques SiOC en formulant des mélanges précéramiques à l'aide de plusieurs additifs photosensibles

4.2.2.1.a Mélange avec différents additifs photosensibles

Plusieurs agents photosensibles ont fait l'objet de notre étude : TMPTA seul, mélange du TMPTA avec HDDA et HDDA seul.

TMPTA-Silres MK

En se basant sur les travaux de Li et *al.*²³² utilisant trois agents photosensibles : 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA), triméthylpropane triacrylate (TMPTA) et le polyuréthane hexaacrylate aliphatique (RJ423) , nous avons choisi d'utiliser uniquement le TMPTA avec Silres MK pour minimiser l'emploi d'additifs. Nous avons utilisé un pourcentage massique d'agent photosensible (30%).

La préparation du mélange photosensible a été effectuée comme suit (Tableau 4-2) :

- Dissolution du polymère précéramique Silres MK dans un mélange équimolaire de solvants organiques THF :TPM=1 :1.
- Ajout de l'agent photosensible TMPTA au polymère précéramique dissout.
- Évaporation du THF par chauffage à 40°C pour 60 mins.
- Ajout du photoinitiateur TPO qui va subir un clivage homolytique et créer les radicaux amorçant ainsi la photopolymérisation radicalaire sous rayonnements UVs.

Tableau 4- 2: Pourcentages massiques des constituants du mélange photosensible utilisant TMPTA

Constituants	Pourcentages massiques (%)
Silres MK	33,5
THF+TPM	33,5
TMPTA	30
TPO	3

- En utilisant les paramètres d'impression suivants : un temps d'exposition de la première couche égal à 240s, un temps d'exposition des autres couches égal à 200s, un nombre de couches solides de bas égal à 5 et une épaisseur de 0,1 mm, une seule couche est fixée en bas. L'impression dans ce cas n'a pas réussi.
Deux solutions peuvent se présenter : la première est d'augmenter le temps d'exposition aux rayonnements UVs et la deuxième est d'augmenter la quantité de l'agent photosensible TMPTA.
- Pour éviter la présence d'une grande quantité d'agents triacrylates se décomposant et affectant la morphologie de la céramique 3D finale, nous avons procédé tout d'abord à l'augmentation du temps d'exposition de la première couche et des autres couches jusqu'à 280s et 240s respectivement. En effet, c'est le temps d'exposition de la première couche qui s'avère le plus important car il permet la solidification de la première couche sur la plateforme permettant aux autres couches de s'adhérer ultérieurement. En augmentant le temps d'exposition, une réticulation de la solution polymérique photosensible s'est effectuée.

- Une goutte du Genorad 16, un inhibiteur de réticulation, a été ajoutée avant de procéder à l'impression 3D d'une nouvelle solution préparée de la même façon. En gardant les temps d'expositions 280s pour la première couche et 240s pour les autres couches, la pastille après impression 3D a été fixée sur la plateforme avec un diamètre de 7,35 mm et une épaisseur de 3,28 mm malgré que le modèle CAD était une pastille de diamètre 10 mm et d'épaisseur 4 mm. Ceci peut être dû à la viscosité élevée des triacrylates rendant l'impression difficile. La pastille est lavée à l'isopropanol puis réticulée sous UVs pour 20 mins. Le même traitement thermique présenté dans la figure 4-3 a été effectué pour la conversion du polymère en céramique SiOC.

Un rétrécissement du diamètre de 32% et de l'épaisseur de 23% a été observé pour la céramique SiOC (Figure 4-16). Ce rétrécissement est inférieur à celui obtenu par les travaux de Li et *al.* ²³² qui est de 42%. Cette différence du retrait, par rapport à la littérature, est dû à la diminution des types d'agents photosensibles. Dans le cas d'un seul agent photosensible qui est le TMPTA, le retrait volumique est plus faible qu'avec un mélange de triacrylate, diacrylate et hexaacrylate.

Une perte massique de 59% accompagne le rétrécissement volumique pendant la pyrolyse. Cette dernière est inférieure à celle obtenue dans la littérature (70%) ²³². En effet, moins d'espèces organiques se décomposent en utilisant un seul agent photosensible d'où un rendement céramique plus grand (perte massique plus petite) en utilisant TMPTA seul.

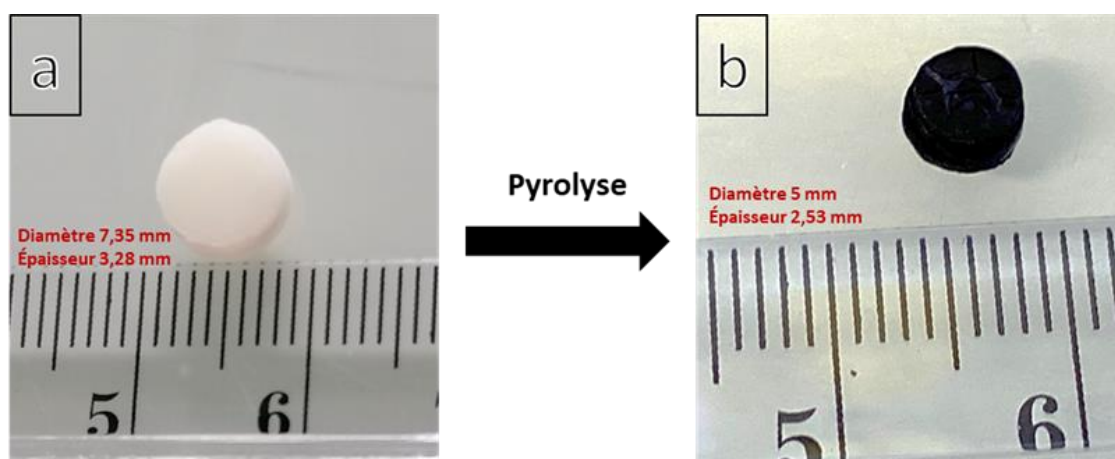


Figure 4- 16: a) Pastille TMPTA-Silres MK et b) céramique SiOC

Le TMPTA est visqueux rendant l'impression plus compliquée et causant des défauts dans la morphologie de la céramique SiOC finale. Une alternative est de diminuer la viscosité de la solution en mélangeant le TMPTA avec HDDA.

TMPTA HDDA-Silres MK

En adoptant la même démarche expérimentale que dans le cas du TMPTA seul et les temps d'expositions de 240s pour les couches solides du bas et 200s pour les autres couches, une pastille de diamètre 10 mm et d'épaisseur 4 mm a été imprimée avec succès sans présence de défauts. Par rapport au TMPTA seul, mixer TMPTA avec HDDA (Tableau 4-3) permet de diminuer la viscosité de la solution facilitant ainsi le processus d'impression 3D et améliorant la morphologie de la pièce imprimée 3D.

Tableau 4- 3: Pourcentages massiques des constituants du mélange photosensible utilisant TMPTA et HDDA

Constituants du mélange photosensible	Pourcentages massiques (%)
Silres MK	33,5
THF+TPM	33,5
HDDA	6
TMPTA	24
TPO	3

Le même traitement thermique (Figure 4-3) a été utilisé pour la dégradation des agents photosensibles et la conversion du polymère précéramique en céramique SiOC. Un rétrécissement de 35% en diamètre et 32,5% en épaisseur avec une perte massique de 61% ont été observé après pyrolyse (Figure 4-17). Le retrait volumique ainsi que la perte massique sont légèrement supérieurs en mélangeant deux agents photosensibles TMPTA+HDDA qu'en mélangeant un seul agent TMPTA. Cette différence n'est pas trop évidente puisqu'on a uniquement diminué la proportion massique de TMPTA de 6% en la diluant par le HDDA mais le retrait volumique et la perte massique sont toujours inférieurs à ceux obtenus par Li et *al.* ²³² utilisant trois agents photosensibles.

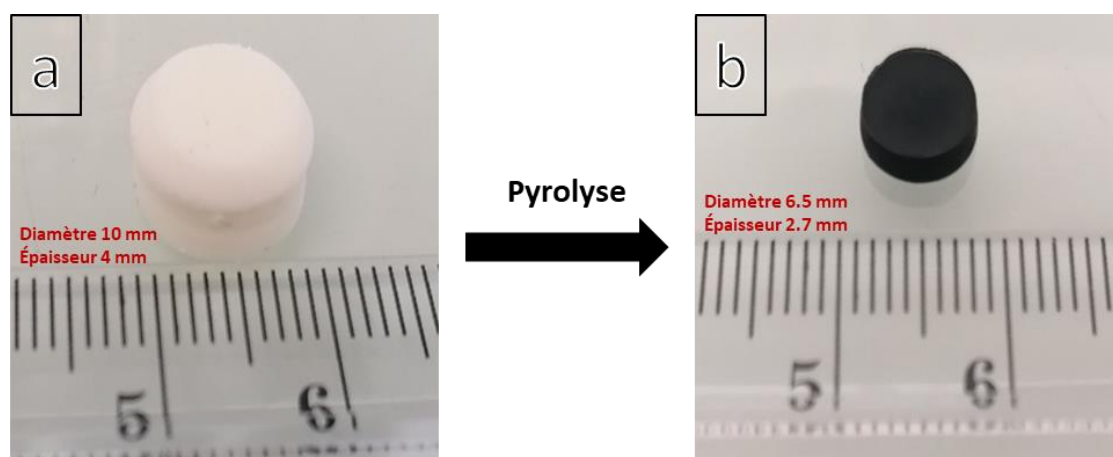


Figure 4- 17: a) Pastille TMPTA HDDA- Silres MK et b) céramique SiOC

HDDA-Silres MK

Pour diminuer davantage la viscosité, nous avons recours à remplacer les triacrylates (TMPTA) par les diacrylates (HDDA) (Tableau 4-4). Une pastille de 10 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur a été imprimée en utilisant les temps d'expositions suivants : 240s pour les couches de bas et 200s pour les autres couches.

Tableau 4- 4: Pourcentages massiques des constituants du mélange photosensible utilisant HDDA

Constituants	Pourcentages massiques (%)
Silres MK	33,5
THF+TPM	33,5
HDDA	30
TPO	3

En adoptant le même traitement thermique (Figure 4-3), la céramique SiOC de diamètre 7,35 mm et 3,28 mm d'épaisseur a été obtenue. Un retrait volumique de 26% en diamètre, 18% en épaisseur et une perte massique de 57% ont été obtenus (Figure 4-18). Comparé au TMPTA seul, la perte massique a légèrement diminué (de 59% à 57%).

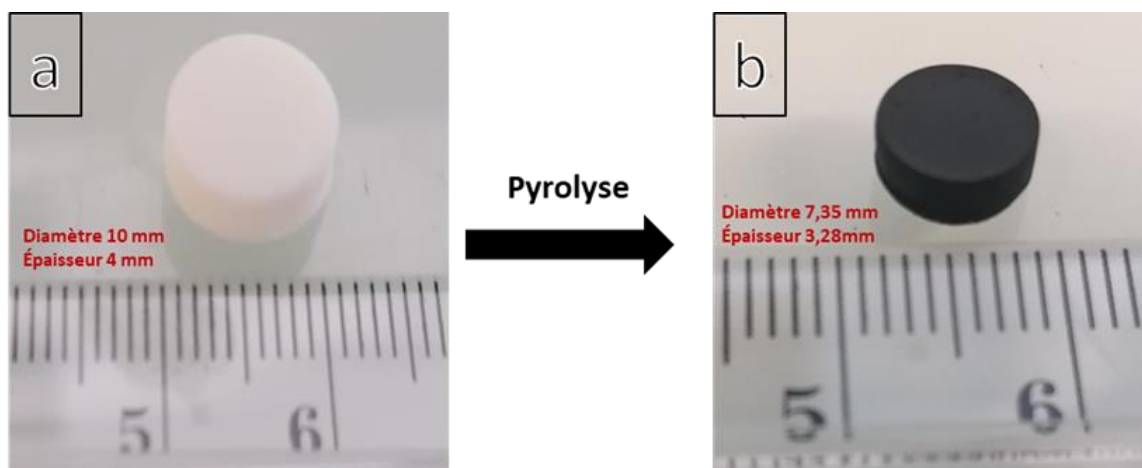


Figure 4- 18: a) Pastille HDDA-Silres MK et b) céramique SiOC

Les retraits massiques et volumiques plus faibles dans le cas de HDDA peuvent être expliqués par la décomposition plus rapide des diacrylates que les triacrylates. Ceci est confirmé par les courbes ATG du HDDA et du TMPTA superposées indiquant une plus grande stabilité pour TMPTA (Figure 4-19). Pour une même masse de HDDA et TMPTA (30% en masse du mélange photosensible), la courbe ATG montre que les triacrylates présentent 3% de perte massique plus que HDDA. Ceci est conforme à la diminution de la perte massique de 59% à 57% en passant des triacrylates aux diacrylates.

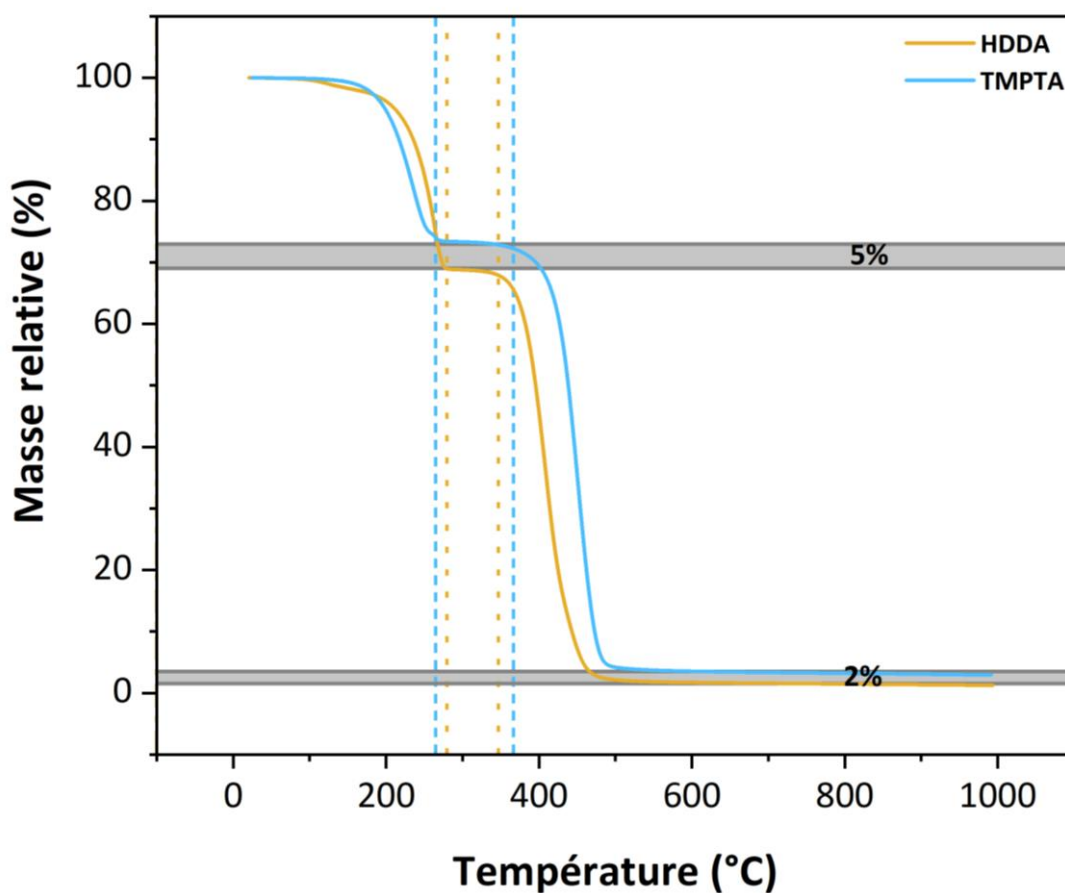


Figure 4- 19: Courbes ATG du TMPTA et HDDA sous azote avec une vitesse de 5°C/min

4.2.2.1.b Caractérisation des constituants du mélange photosensible

Les constituants du mélange photosensible ont été caractérisés par ATG pour l'étude de la conversion du polymère précéramique en céramique correspondante SiOC et par FT-IR afin d'étudier l'évolution des liaisons chimiques avant et après impression 3D.

Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le polymère précéramique Silres MK, les solvants (THF et TPM), les mélanges photosensibles avant et après impression ont été caractérisés par ATG sous azote jusqu'à 1000°C (Figure 4-20).

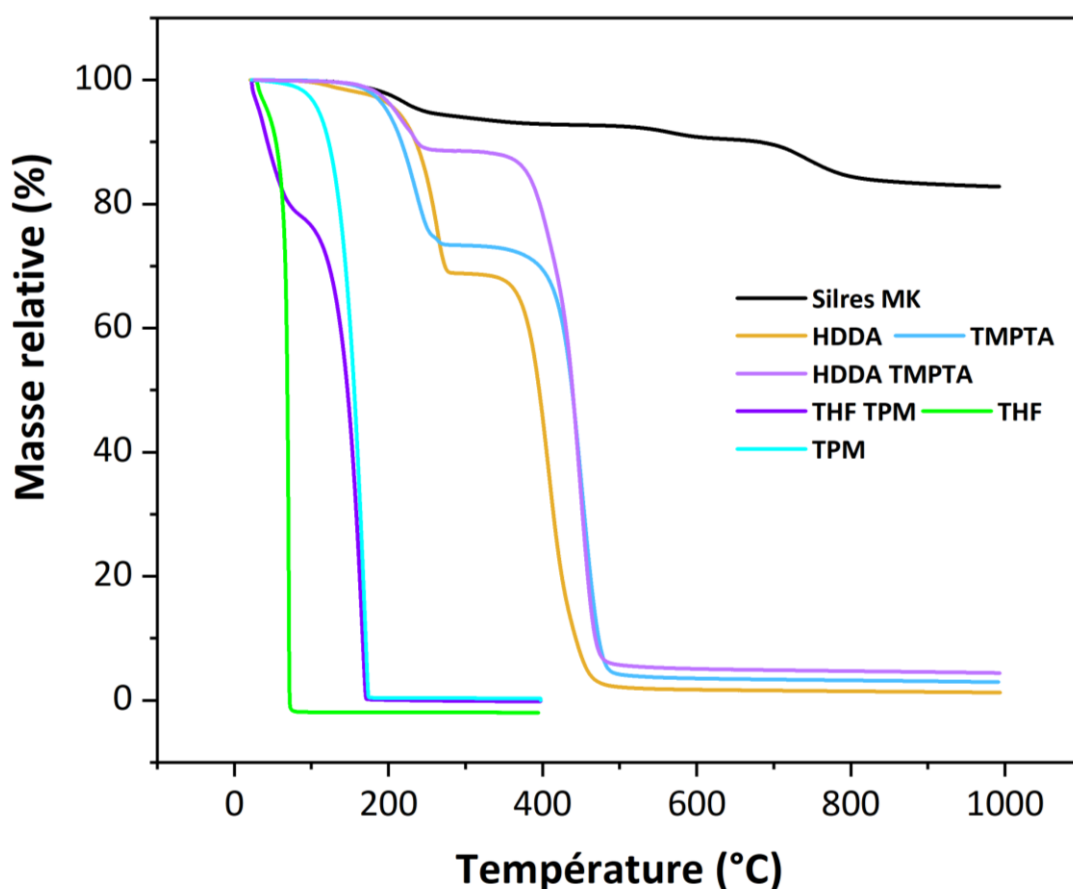


Figure 4- 20: Courbes ATG de la Silres MK, les solvants et les agents photosensibles sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Les agents photosensibles présentent une décomposition quasiment totale aux alentours de 400°C. Avec les trois types d'agents photosensibles : TMPTA seul, TMPTA mélangé avec HDDA et HDDA seul, le mélange photosensible présente trois pertes massiques : la première perte entre 25°C et 250°C est causée par l'évaporation du THF résiduel, la décomposition du TPM, des groupements acrylates de l'agent photosensible et aux réactions de réticulations de Silres MK. La deuxième perte massique entre 250°C et 450°C est due à la poursuite de la libération de sous-produits provenant de l'agent photosensible, la suite de la réticulation de Silres MK et le début de la conversion en céramique. Finalement, la troisième perte massique au-delà de 450°C résulte de l'élimination de l'hydrogène et du méthane de Silres MK et donc la transformation du réseau polymère organique-inorganique en un réseau inorganique, c'est-à-dire céramisation. Quant au mélange imprimé, une augmentation du rendement céramique a été observée due à la photoréticulation sous UVs au cours de l'impression 3D.

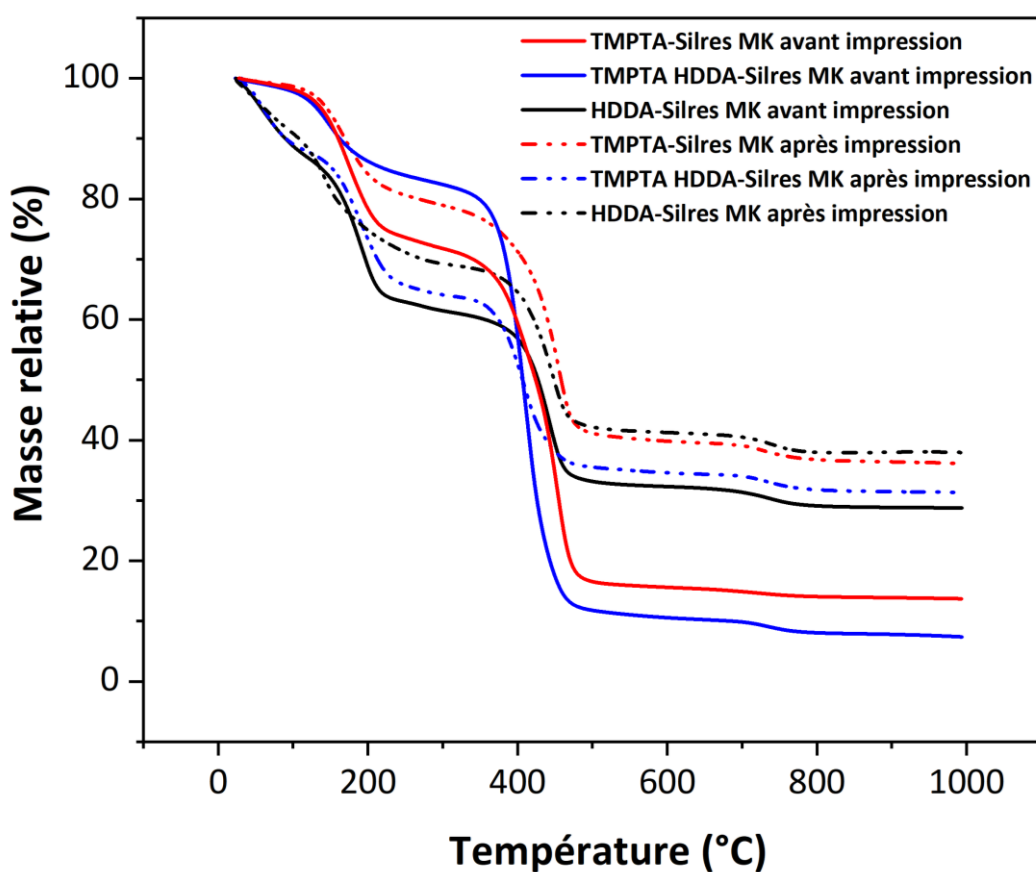


Figure 4- 21: Courbes ATG des mélanges photosensibles avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Des pertes massiques de 63% , 68% et 61% ont été observées dans le cas du TMPTA, TMPTA+HDDA et HDDA respectivement (Figure 4-21). Ces pertes sont proches de celles obtenues par le calcul du rendement céramique 59%, 61% et 57% respectivement.

Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Outre les pics caractéristiques de Silres MK, les liaisons les plus importantes des agents photosensibles : TMPTA ; TMPTA mélangé avec HDDA ; HDDA sont : C=O à 1722 cm^{-1} et C=C à 1626 cm^{-1} qui apparaissent dans le mélange de la résine MK avec les agents photosensibles. Donnons un exemple du spectre FT-IR en utilisant HDDA comme agent photosensible (Figure 4-22). La liaison C=C disparaît presque totalement après impression 3D indiquant la réticulation des groupements acrylates. Cette réticulation explique l'augmentation du

rendement céramique du mélange imprimé comparé au mélange photosensible avant impression. Les liaisons chimiques sont similaires pour les trois types d'agents photosensibles.

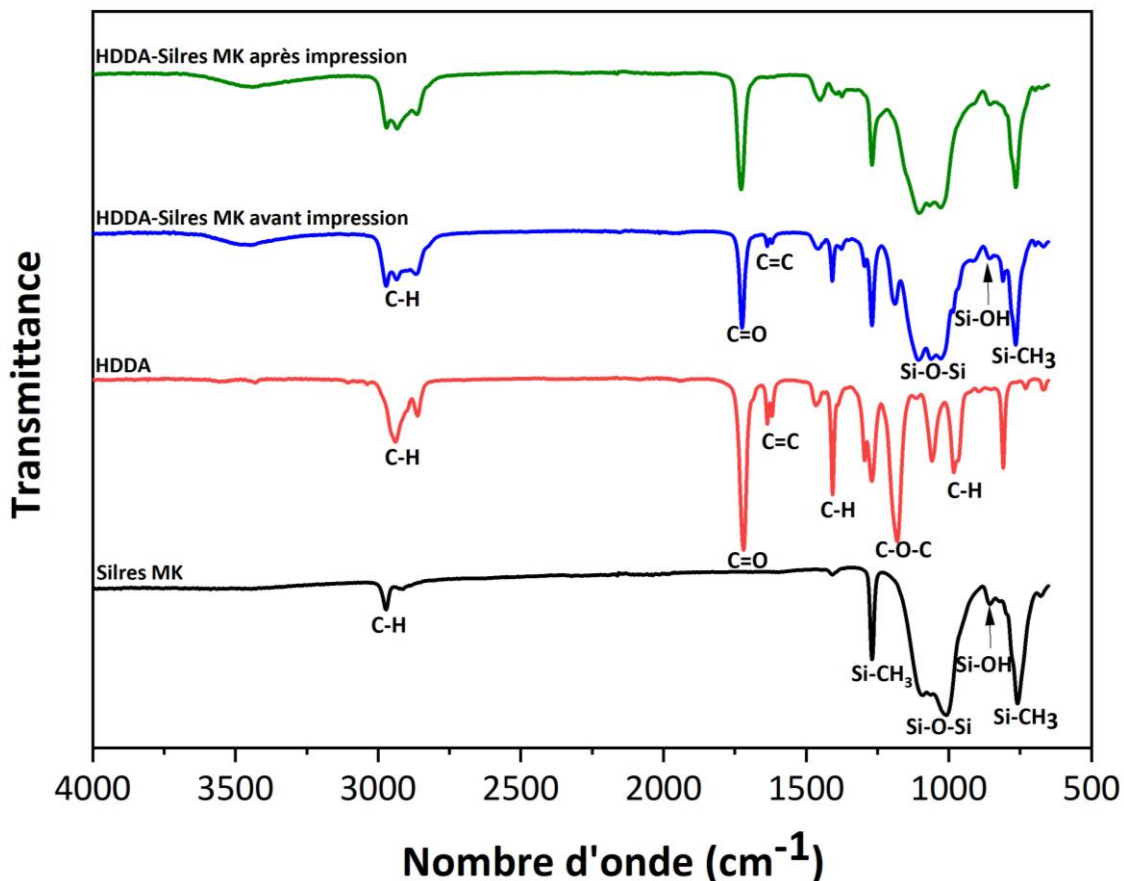


Figure 4- 22: Spectres FT-IR des constituants du mélange photosensible HDDA-Silres MK avant et après impression

Un suivi par FT-IR des mélanges précéramiques photosensibles à différents temps d'exposition a été effectué. Le but de cette étude est de corréler l'effet de dose des UVs sur l'évolution de la structure chimique du mélange précéramique (figure 4-23). Dans tous les cas, nous observons que l'intensité des groupements C=C diminue en augmentant le temps d'exposition de 50s à 200s indiquant la réticulation des groupements acrylates sous rayonnements UVs.

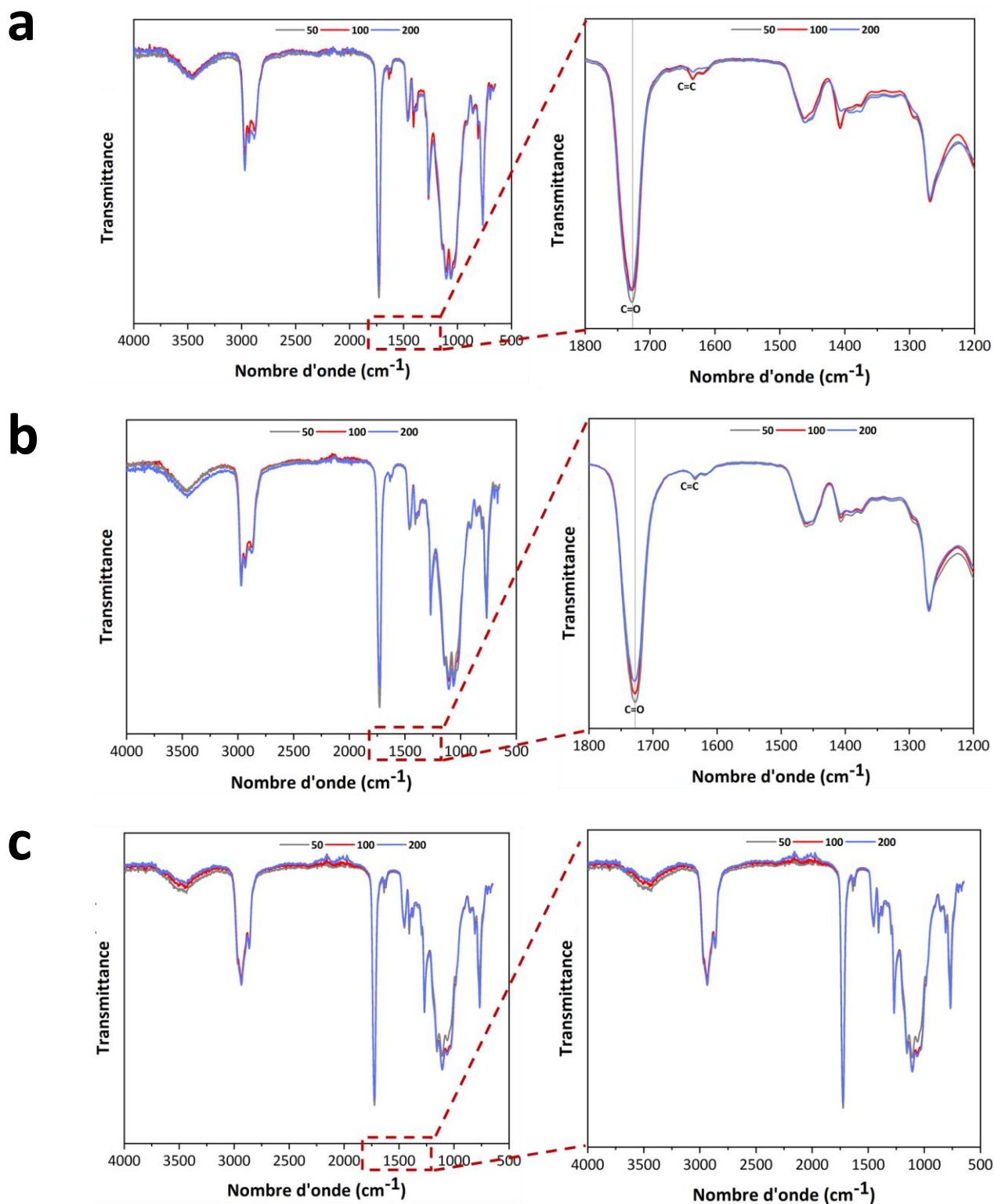


Figure 4- 23: Étude de dose et évolution des liaisons C=C et C=O du mélange photosensible : a) TMPTA-Silres MK, b) TMPTA HDDA-Silres MK et c) HDDA-Silres MK

De plus, la bande de la liaison C=O s'élargit après augmentation du temps d'exposition aux rayonnements UVs (exposition entre 50s à 200s) et s'étend vers un nombre d'onde plus élevé : de 1727 cm^{-1} à 1730 cm^{-1} dans le cas du TMPTA, de 1727 cm^{-1} à 1729 cm^{-1} dans le cas du mélange TMPTA avec HDDA et de 1722 cm^{-1} à 1726 cm^{-1} dans le cas de HDDA indiquant le passage de la bande C=O du mode insaturé au mode saturé confirmant ainsi la photoréticulation ²⁶⁹.

4.2.2.1.c Comparaison des céramiques 3D dérivées des divers agents photosensibles

Les céramiques SiOC imprimées sont caractérisées par MEB et microscopie numérique 3D pour apporter plus d'informations sur la structure tridimensionnelle obtenue. La composition élémentaire des céramiques a été investiguée par EDX.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB de la céramique dérivée du TMPTA montrent une structure plus ou moins dense avec la présence d'une certaine porosité provenant de la décomposition du TMPTA et du dégagement de H_2 et CH_4 au cours de la pyrolyse (Figure 4-24 a et b). Pour le mélange TMPTA avec HDDA, la structure devient plus poreuse due à la décomposition de deux types d'agents photosensibles (Figure 4-24 c et d). Pour HDDA seul, la structure est plus ou moins dense similaire au cas du TMPTA seul (Figure 4-24 e et f).

.

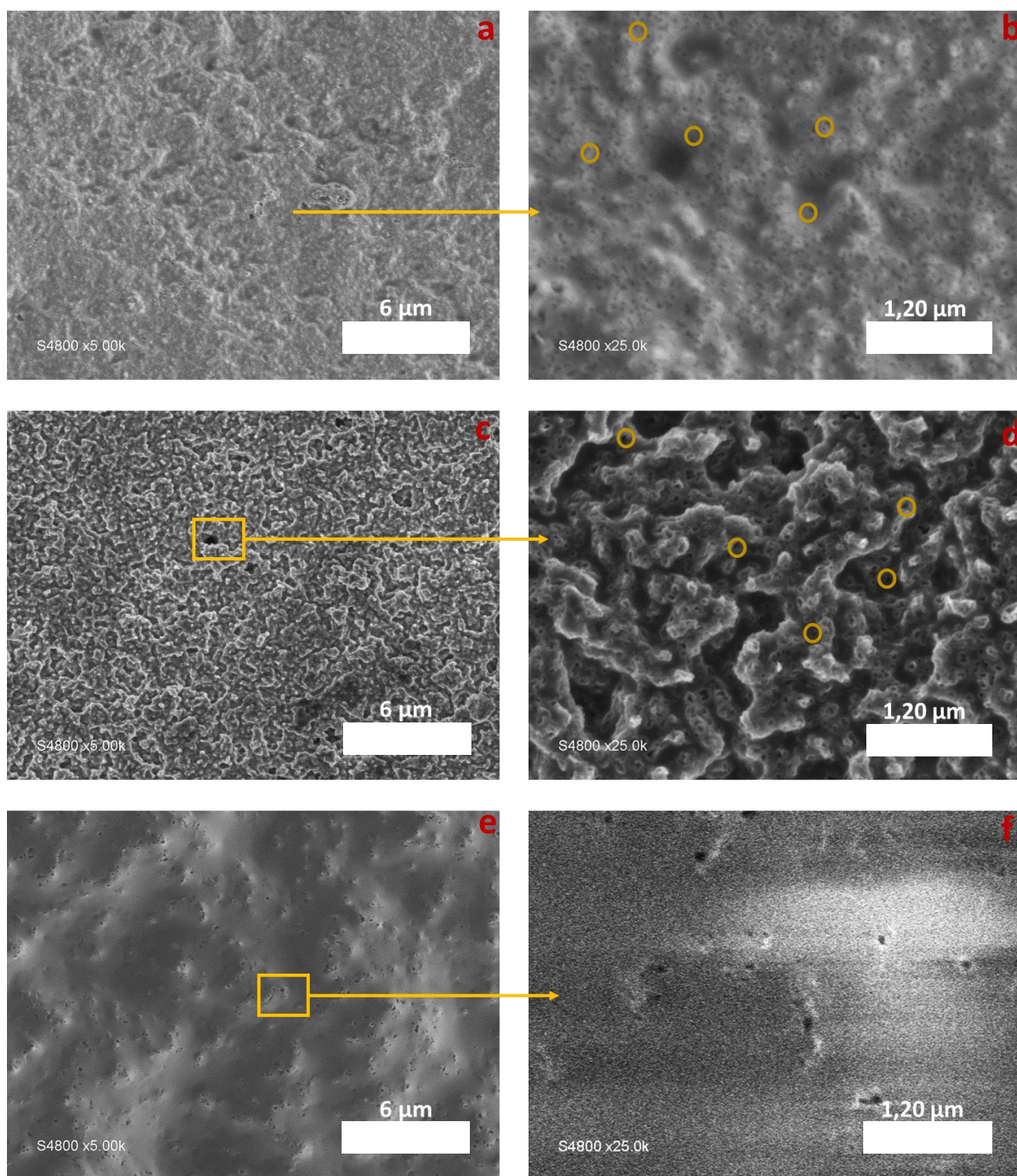


Figure 4- 24: Clichés MEB des céramiques SiOC dérivées de : a) b) TMPTA, c) d) TMPTA avec HDDA et e) f) HDDA

Microscopie optique 3D

Les images 3D montrent dans les trois cas une conservation de la forme pastille de la céramique imprimée après décomposition des agents photosensibles et conversion du polymère précéramique en céramique SiOC. Des craquelures sont présentes dans le cas du TMPTA seul qui peuvent être dues à la viscosité élevée de ce dernier rendant l'impression difficile (Figure 4-25 a et b). En mélangeant TMPTA avec HDDA, les craquelures disparaissent presque totalement à l'exception d'une légère fissuration au milieu (Figure 4-25c et d). En jouant sur la viscosité de la solution, nous avons pu améliorer la morphologie de la pièce imprimée et par la suite diminuer la présence des craquelures après la pyrolyse. En effet, utiliser plusieurs types d'agents photosensibles a un effet sur le retrait volumique et massique alors que la viscosité a un effet sur la morphologie en terme d'impression et la présence des craquelures dans la céramique finale. Quant à l'utilisation du HDDA seul, la fissuration disparaît (Figure 4-25e et f). Donc utiliser un seul agent photosensible à viscosité modérée permet l'impression d'une pièce ayant une bonne morphologie et permet d'éviter la décomposition excessive d'additifs engendrant des craquelures.

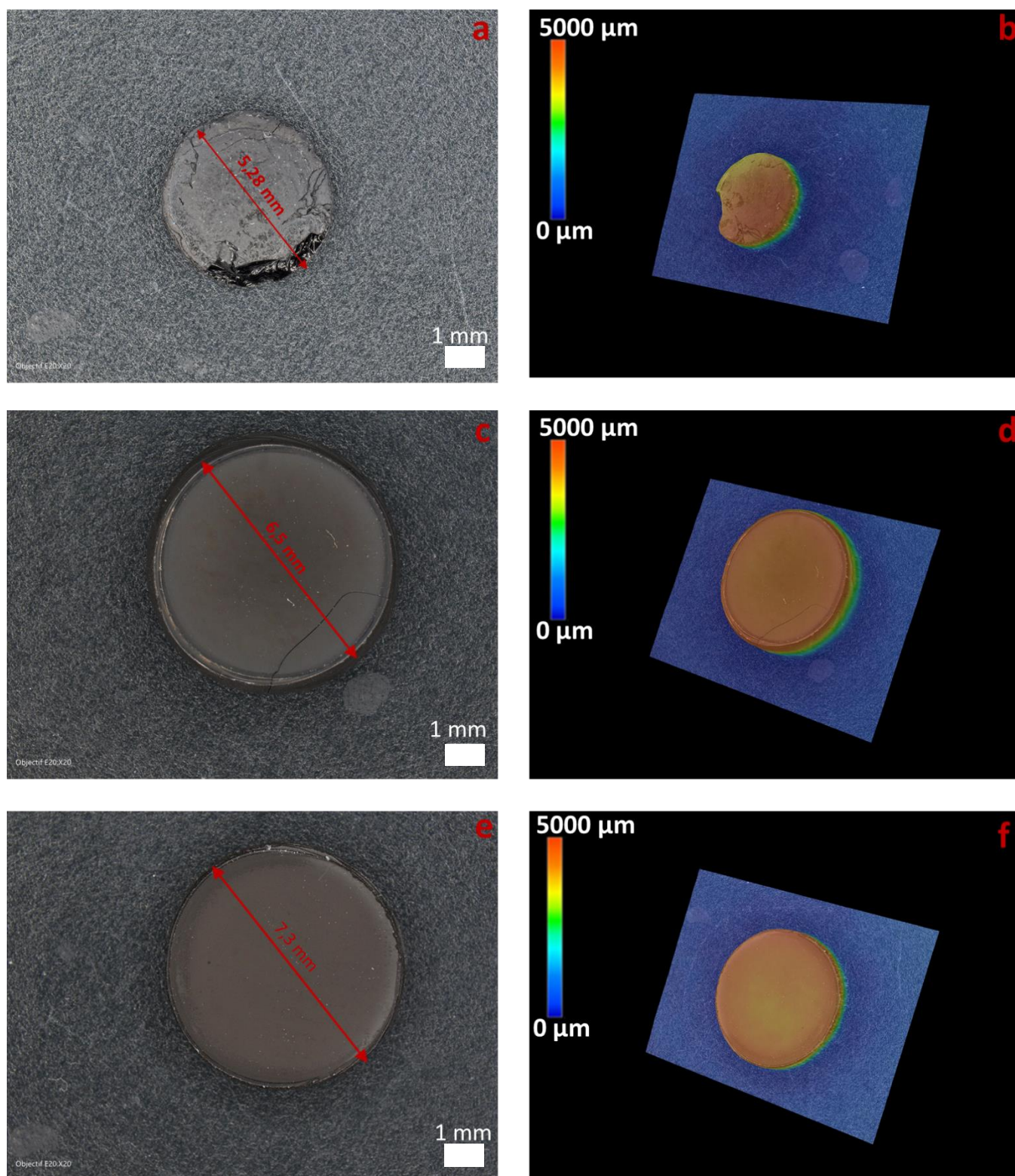


Figure 4- 25: Images 3D des céramiques SiOC imprimées à partir d'agents photosensibles : a) b) TMPTA, c) d) TMPTA avec HDDA et e) f) HDDA

Microanalyse par énergie dispersive des rayons X

Une distribution homogène des éléments Si, C et O dans la céramique SiOC dans les trois cas a été observée (Figure 4-26). La présence de ces éléments confirme la dégradation des agents photosensibles et la conversion en céramique correspondante. La céramique SiOC dérivée du TMPTA présente plus d'aspérités de surface que les céramiques dérivées du mélange TMPTA avec HDDA. Ceci est en relation avec la viscosité élevée du TMPTA rendant le processus d'impression plus difficile. Utiliser un seul agent photosensible à viscosité modérée améliore la morphologie de la pièce 3D (cas du HDDA).

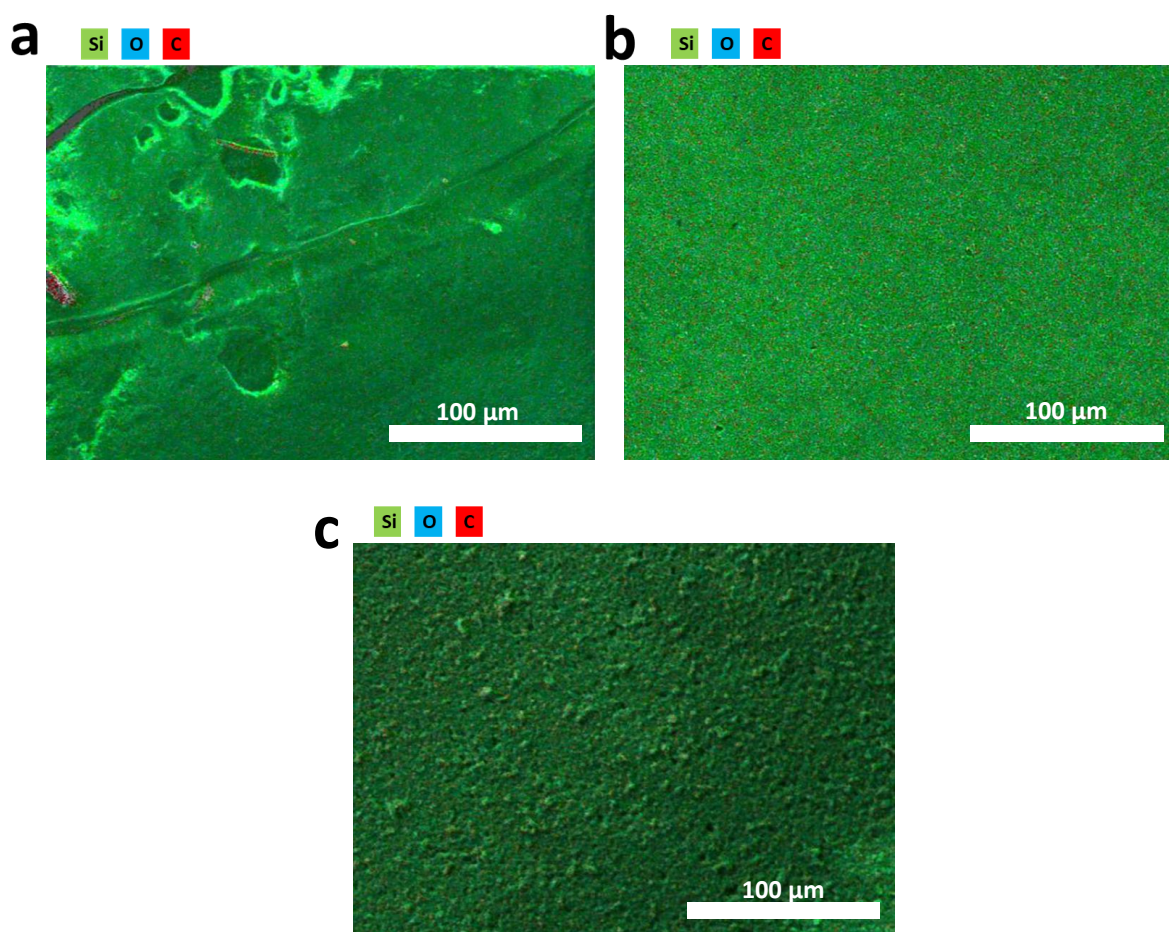


Figure 4- 26: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiOC en forme pastille dérivée de : a) TMPTA, b) TMPTA avec HDDA et c) HDDA

Les valeurs des pourcentages massiques moyennés sur trois points de la surface céramique sont résumées dans le tableau 4-5 ci-dessous.

Tableau 4- 5: Pourcentages massiques des éléments présents dans la céramique SiOC

Céramique SiOC	Si(%)	O(%)	C(%)
TMPTA	40	48	12
TMPTA+HDDA	38	39	23
HDDA	33	36	31

Comme conclusion, parmi les agents photosensibles étudiés dans la deuxième approche, HDDA est le meilleur en termes d'impression 3D (morphologie de la pièce imprimée) et de retrait massique et volumique de la céramique SiOC. Donc il est intéressant de le comparer avec la première approche qui consistait à mélanger le même polymère précéramique (Silres MK) avec la résine commerciale esun3D.

Dans la première approche, nous avons utilisé 50% de résine commerciale alors que dans la deuxième approche 30% d'agent photosensible HDDA ont permis l'impression des mêmes dimensions de la pièce 3D.

Aucune fissuration n'est observée dans le cas de HDDA. En plus, une porosité due à la décomposition du HDDA et la céramisation a été obtenue. L'absence des craquelures et la présence de porosité intrinsèque rendent ainsi cette céramique 3D un candidat prometteur pour des applications ultérieures comme la filtration.

4.2.2.2 Protocole expérimental d'élaboration des céramiques oxydes par greffage utilisant TMSPM

Dans la littérature, il est possible de trouver diverses formulations où l'agent photosensible sera greffé sur Silres MK pour réaliser une composition photosensible susceptible d'être imprimée par UV-LCD. Ainsi, Zanchetta et *al.*²⁵ ont réalisé un mélange comportant du Silres MK sur lequel du triméthoxysilyl propyl méthacrylate (TMSPM) a été greffé selon la réaction décrite dans la figure 4-27. Dans un premier temps, les fonctions Si-OCH₃ sont greffés par une réaction d'hydrolyse et de condensation en milieu acide (présence d'HCl) sur les fonctions Si-OH du Silres MK. Dans un deuxième temps, des rayons UVs (pendant l'impression 3D) vont

faire réagir les fonctions méthacrylates entre-elles, ce qui se traduit par la réticulation du matériau.

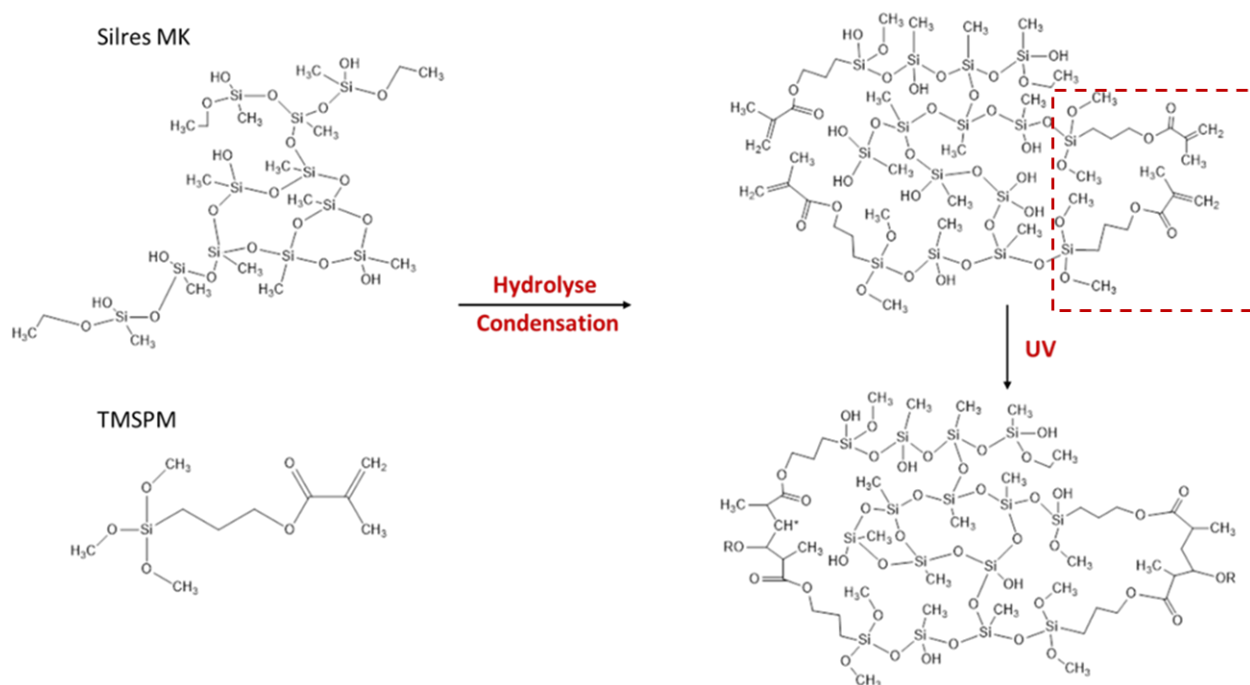


Figure 4- 27: Réaction de greffage entre TMPSM et Silres MK ²⁵

La préparation du mélange photosensible a été effectuée en se basant sur les proportions adoptées par Zanchetta et *al.* ²⁵ comme suit :

- Dissolution de 5g de Silres MK dans 5g du mélange équimolaire THF :TPM
- Ajout du TMPSM à la solution de Silres MK dissoute avec un rapport massique Silres MK : TMPSM = 4 :1
- Après 1 h d'agitation, le mélange TMPSM-Silres MK a été hydrolysé dans des conditions acides (1% molaire de HCl et 2,4% molaire d'eau par rapport au TMPSM) à température ambiante pendant 12h
- Évaporation du THF par chauffage à 40°C pour 60 mins
- Ajout de 3% TPO

Afin d'imprimer une pastille de 10 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur, les temps d'exposition ont été fixés à 240s pour les couches de bas et 200s pour les autres couches. Une

seule couche s'est collée au fond du bac. Donc deux solutions peuvent se présenter : soit augmenter le temps d'exposition aux rayonnements UVs, soit d'augmenter le ratio de TMSPM.

Une augmentation des temps d'expositions des couches de bas et des autres couches à 280s et 240s respectivement n'a pas permis l'impression d'une pastille complète sur la plateforme.

La solution est d'augmenter le rapport entre TMSPM et Silres MK jusqu'à 1:1. En effet, cette augmentation contribue à un taux de réticulation plus élevé. Comme le montre la figure 4-28, le spectre FT-IR du polymère précéramique Silres MK ^{25,232} montre la présence des pics caractéristiques des liaisons Si-CH₃ positionnées à 754 cm⁻¹ et 1272 cm⁻¹, Si-OH à 852 cm⁻¹, Si-O-Si à 1028 cm⁻¹ et Si-H à 2973 cm⁻¹. Suite au greffage sur la Silres MK, les groupements C=C et C=O provenant de cet agent photosensible apparaissent dans le mélange TMSPM-Silres MK. Une augmentation du pourcentage massique du TMSPM en allant du rapport TMSPM: Silres MK 1:4 à 1:1 permet l'augmentation de l'intensité des pics C=C et C=O sans un décalage du nombre d'onde des pics.

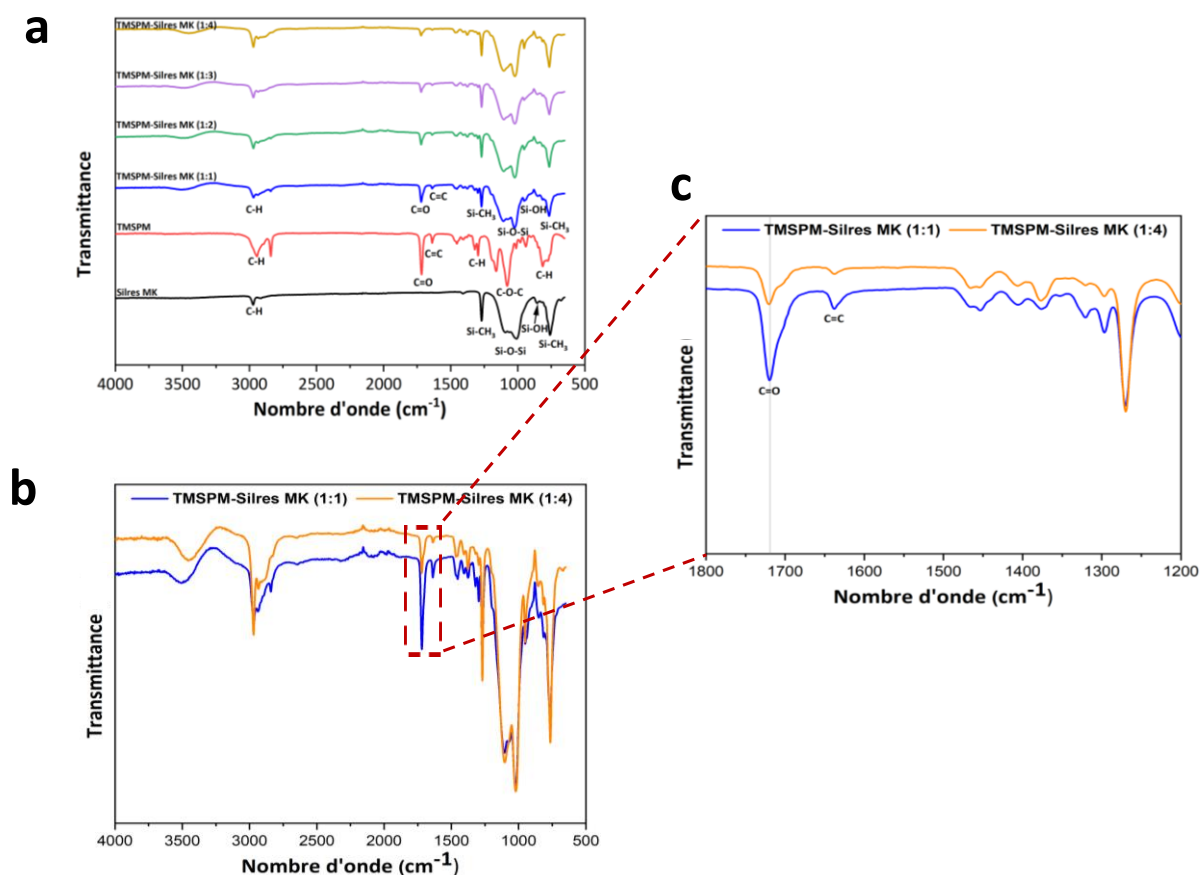


Figure 4- 28: a) Spectres FT-IR des différentes proportions en TMSPM mélangé avec Silres MK, b) évolution des liaisons C=C et C=O avec le taux du TMSPM et c) spectre centré sur les liaisons C=C et C=O

Une solution du mélange photosensible a été préparée en adoptant le protocole de Zanchetta et *al.*²⁵ mais avec un rapport Silres MK : TMSPM = 1 :1. Une pastille de 10 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur a été imprimée (240s et 200s) puis pyrolysée avec le même programme thermique (Figure 4-3) pour la conversion en céramique SiOC.

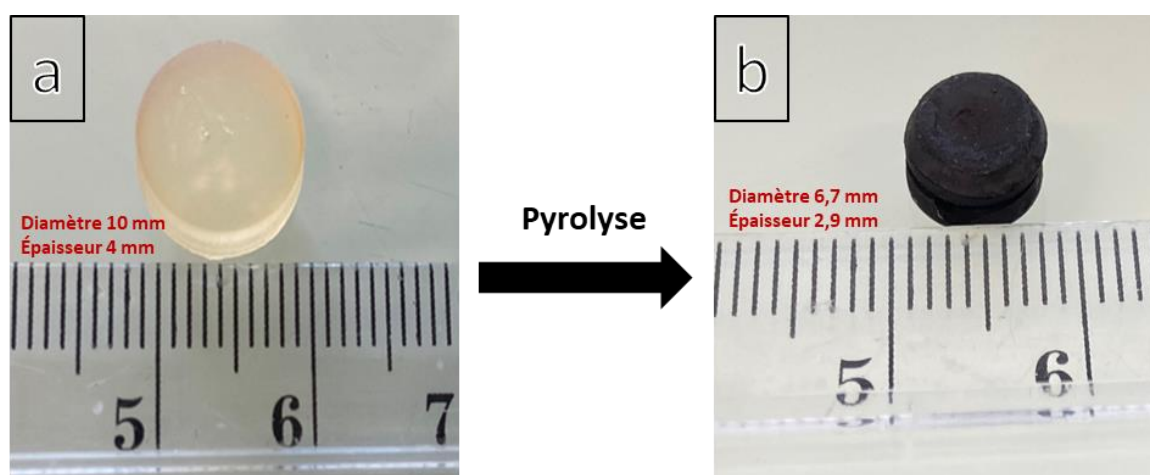


Figure 4- 29: a) Pastille TMSPM-Silres MK et b) céramique SiOC

Un rétrécissement de 33% et 28% respectivement en diamètre et en épaisseur a été observé après conversion du polymère précéramique en céramique SiOC. Au retrait volumique est associée une perte massique de 60% (Figure 4-29).

4.2.2.2.a Caractérisation des constituants du mélange photosensible MK- TMSPM

Les constituants du mélange TMSPM-Silres MK avant et après impression ont été caractérisés par ATG et FT-IR.

Analyse thermogravimétrique (ATG)

La conversion du polymère précéramique en céramique a été étudiée par ATG sous azote jusqu'à 1000°C (Figure 4-30).

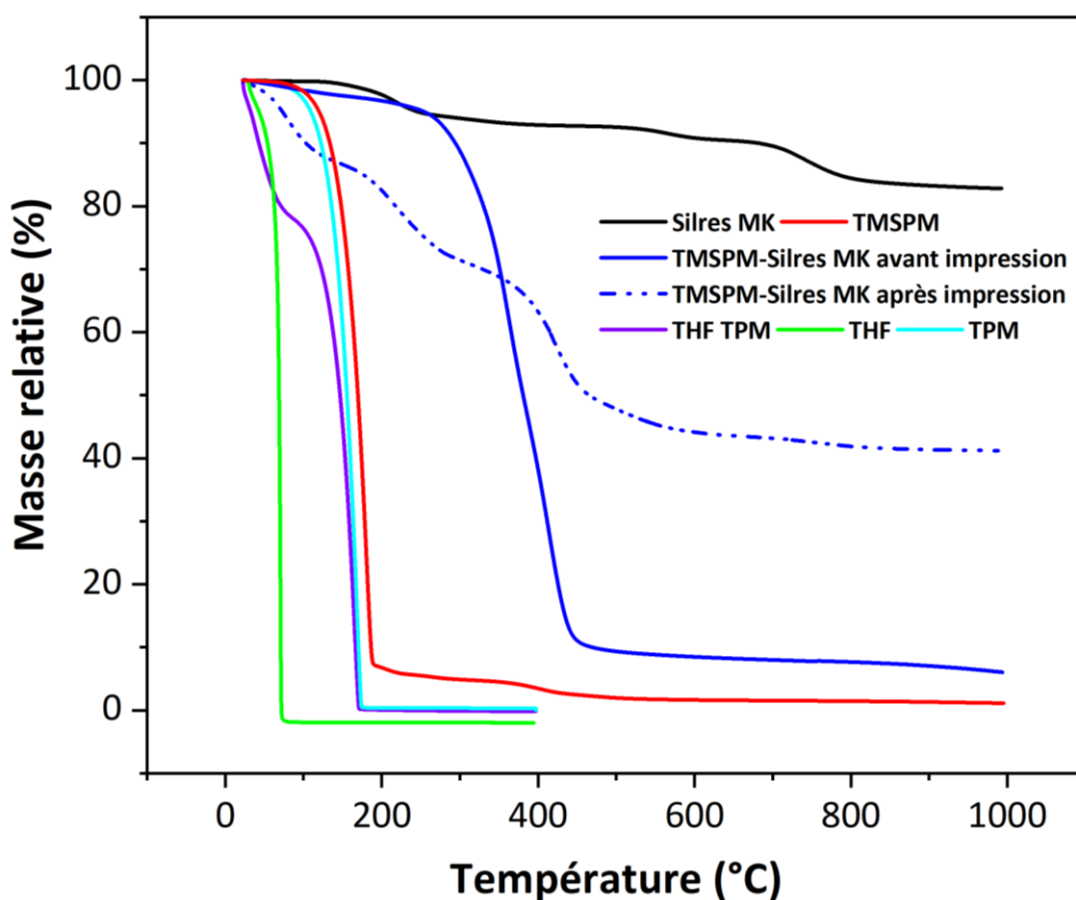


Figure 4- 30: Courbes ATG des différents constituants du mélange photosensible TMSPM-Silres MK avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Les pertes massiques des solvants organiques (THF pur et Dowanol pur) sont également incluses et présentent une décomposition totale avant 200°C. Le système photopolymérisé TMSPM-Silres MK présente quatre régions principales de perte de masse conduisant à une perte de masse globale de 59 % à 1000°C. La perte massique totale est supérieure à celle obtenue par Zanchetta et *al.*²⁵ qui a utilisé une plus faible quantité de TMSPM. La première perte massique jusqu'à 100°C correspond à l'évaporation du THF résiduel et de l'eau provenant de la polycondensation ; la deuxième perte massique entre 100°C et 230°C est due à l'évaporation du Dowanol résiduel ; la troisième perte de 230°C à 500 °C est due à la polycondensation du MK et de la libération consécutive des sous-produits de la polycondensation comme l'eau et à la dégradation du TMSPM. La dernière perte massique correspond à la céramisation (passage du réseau organique-inorganique à un réseau inorganique).

Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Outre les liaisons de Silres MK ^{25,232} les liaisons les plus importantes du TMSPM sont : C=O à 1722 cm^{-1} et C=C à 1626 cm^{-1} qui vont apparaître suite au mélange avec Silres MK. La liaison C=C disparaît presque totalement après impression 3D indiquant la réticulation des groupements acrylates sous UVs au cours de l'impression 3D (Figure 4-31).

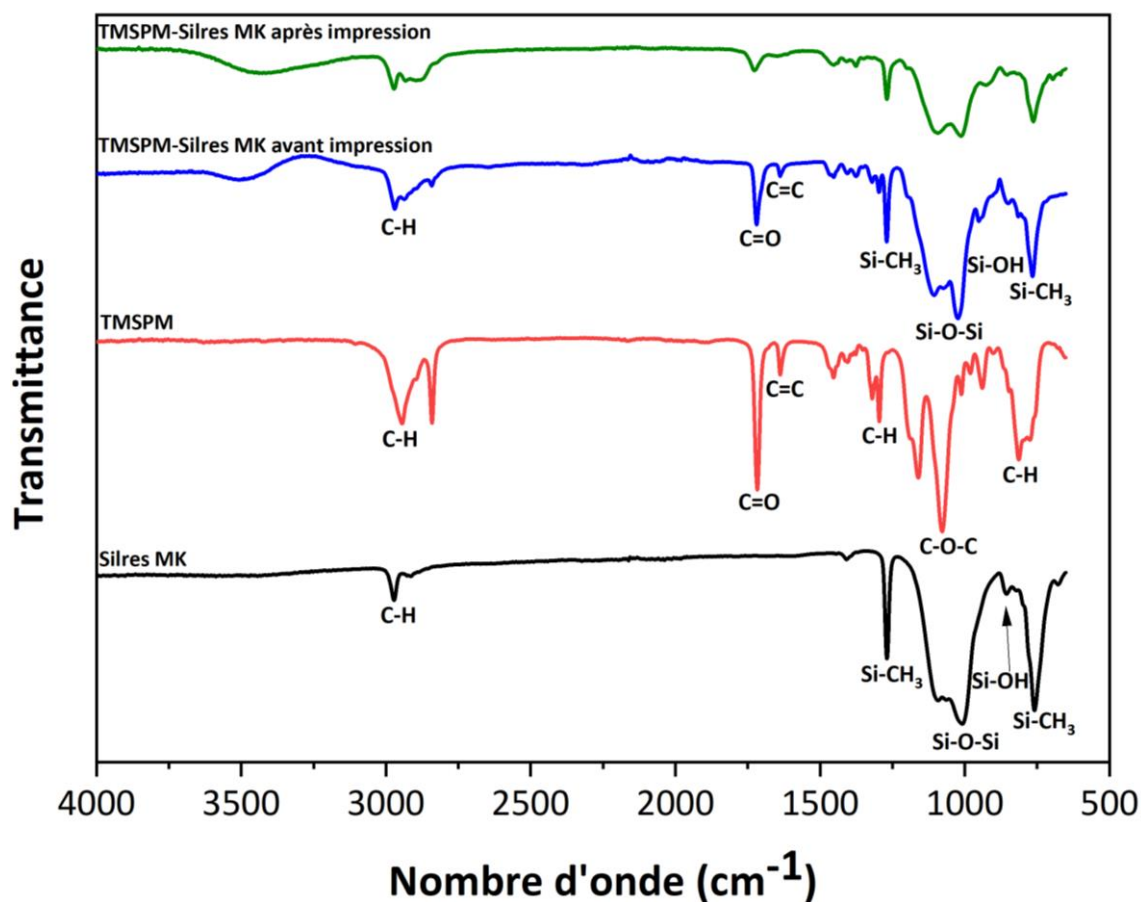


Figure 4- 31: Spectres FT-IR des constituants du mélange TMSPM-Silres MK avant et après impression

Une étude de dose a été effectuée en augmentant le temps d'exposition du mélange photosensible aux rayonnements UVs (Figure 4-32). L'intensité des groupements C=C diminue en augmentant le temps d'exposition indiquant la réticulation des groupements acrylates sous UVs.

La bande de la liaison C=O s'élargit après un temps d'exposition aux rayonnements UVs plus long et s'étend vers un nombre d'onde plus élevé (de 1719 cm^{-1} à 1723 cm^{-1}) d'où la photoréticulation ²⁶⁹.

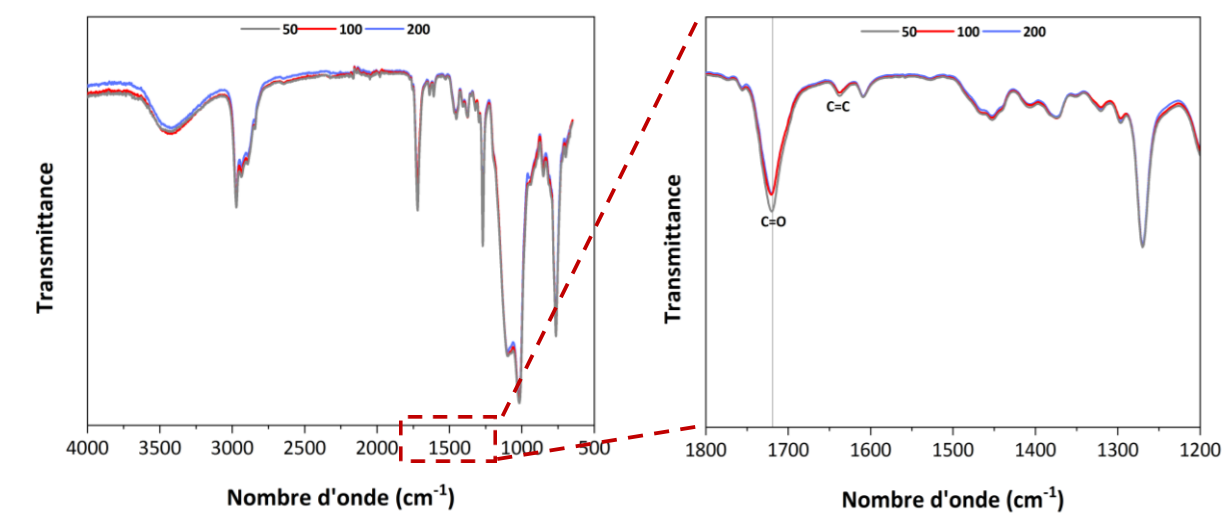


Figure 4- 32: Étude de dose du mélange TMSPM-Silres MK à différents temps d'exposition et évolution des liaisons C=C et C=O avec le temps d'exposition

4.2.2.2.b Caractérisation des céramiques 3D dérivée du TMSPM

Les céramiques SiOC élaborées sont caractérisées par MEB et microscopie numérique 3D pour apporter plus d'informations sur la structure tridimensionnelle obtenue. La composition élémentaire des céramiques a été investiguée par EDX.

Microscopie électronique à balayage et microscopie 3D

La microscopie électronique à balayage montre une structure plus ou moins dense de la céramique obtenue. De même que les cas précédents, quelques pores sont observés dans la figure 4-33 b dus au dégagement de H_2 , CH_4 et à la dégradation du TMSPM lors de pyrolyse à 1000°C.

Les images 3D montrent une conservation de la forme imprimée après pyrolyse avec la présence de fissurations et craquelures.

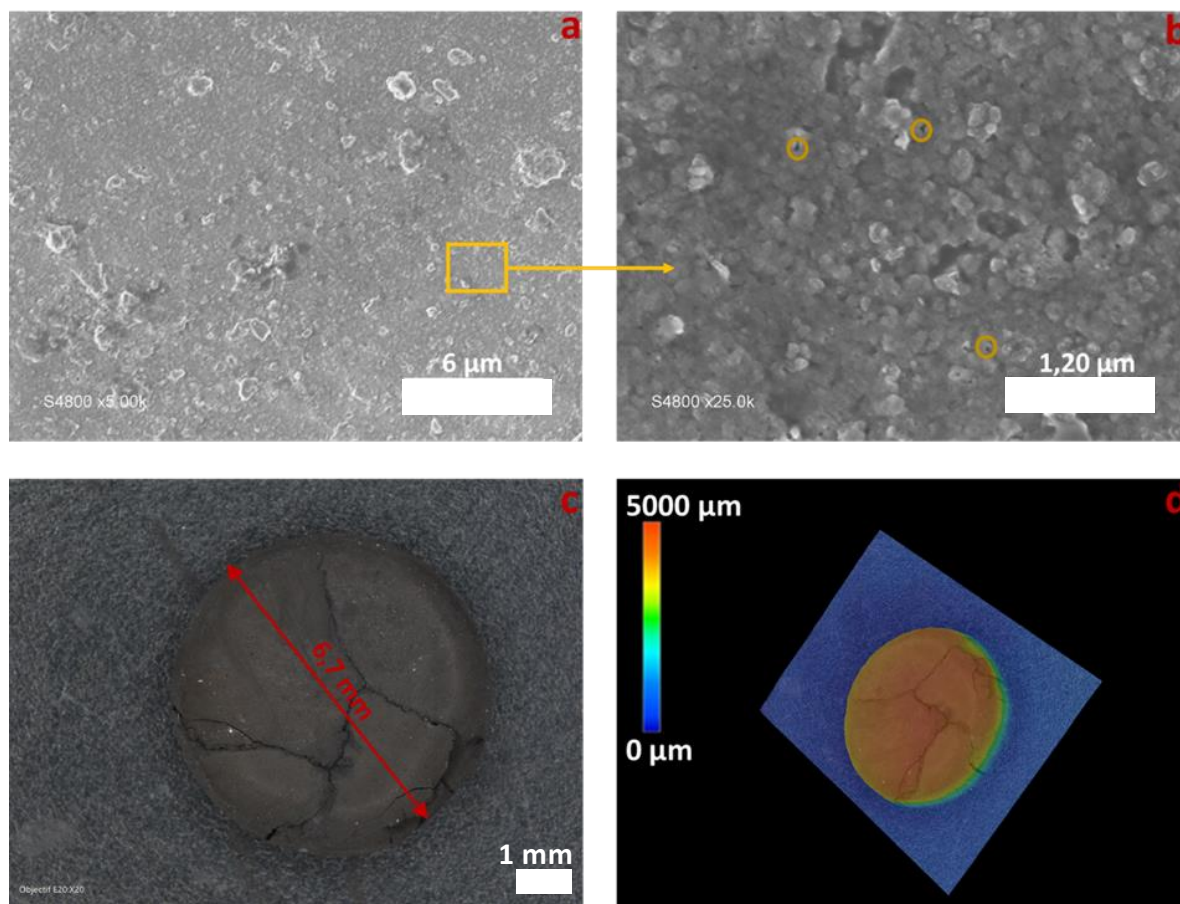


Figure 4- 33: a) b) Clichés MEB et c) d) images 3D des céramiques SiOC obtenues en utilisant TMSPM

Microanalyse par énergie dispersive des rayons X

Conformément à nos attentes, les analyses EDX (Figure 4-34) montrent bien la présence du silicium (44%), du carbone (12%) et de l'oxygène (44%) dans le cas de la céramique SiOC répartis d'une façon homogène. L'agent photosensible TMSPM s'est décomposé au cours de la pyrolyse.

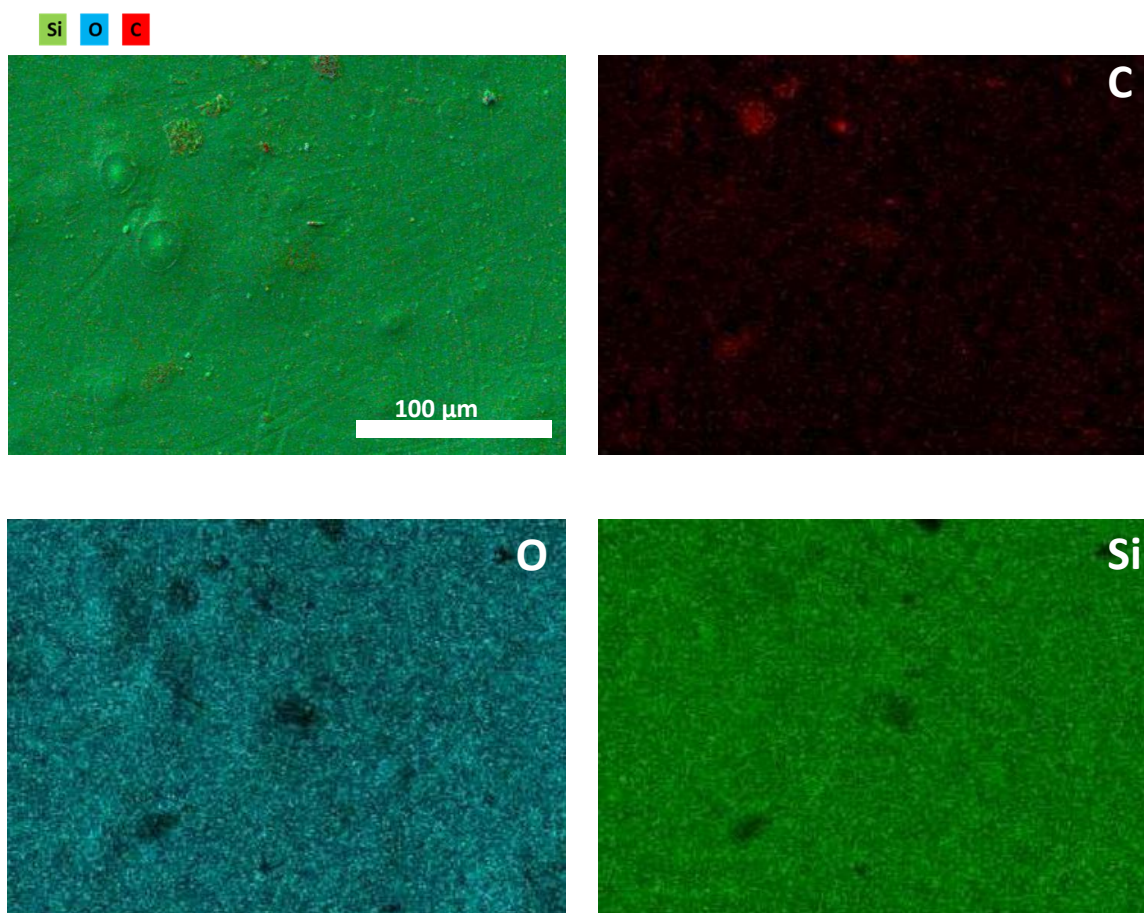


Figure 4- 34: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiOC en utilisant TMSPM

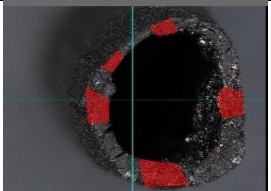
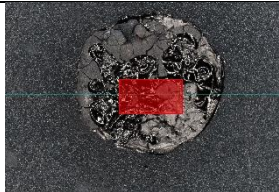
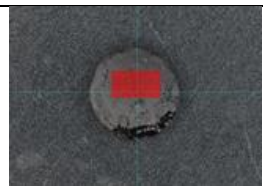
4.2.3 Rugosité et prix de la voie d'élaboration des céramiques oxydes

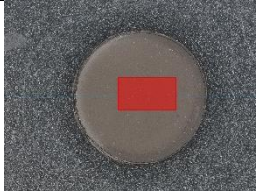
De nos jours, les imprimantes 3D sont devenues très performantes et capables de travailler avec une grande variété de matériaux, y compris les plastiques, les métaux et les céramiques. La fabrication additive peut être utilisée pour créer tout type de produit, sur des machines souvent à coût faible. L'idée est qu'en adoptant les technologies d'impression 3D, nous

conservons les anciennes conceptions reproductibles à la demande à moindre coût ²⁷¹. En comparant avec les méthodes conventionnelles de mise en forme, nécessitant des matières premières à coûts élevés et de longs post-traitements, l'impression 3D s'avère être une technologie innovante permettant d'élaborer des architectures complexes en un temps court. En partant des polymères précéramiques à composition et structure contrôlées, nous pouvons imprimer une large gamme de céramiques tridimensionnelles fonctionnelles, inaccessibles par les voies traditionnelles de fabrication. Jusqu'à maintenant nous avons démontré la preuve de concept d'imprimer des céramiques 3D SiOC en partant de différents précurseurs et en employant deux approches permettant d'intégrer des unités photosensibles dans le mélange polymère précéramique.

La **rugosité** est un paramètre important à étudier pour mettre en évidence l'état de surface de pièce céramique imprimée. Des mesures de rugosité par un rugosimètre chromatique confocal (STIL SA), ont été investiguées sur les céramiques 3D type SiOC obtenues *via* les deux approches utilisées : le mélange du polymère précéramique avec la résine commerciale esun3D et la modification du polymère précéramique par des agents photosensibles (mélange ou greffage). Le tableau 4-6 représente les mesures de rugosité effectuées sur les céramiques 3D.

Tableau 4- 6 : Mesure des rugosités des céramiques SiOC

	Composition du mélange photosensible précéramique	Rugosité de la céramique 3D (μm)
Approche résine commerciale	Résine esun3D-PMHS (1-1) sous forme de cylindre creux	 Sa= 9,43 ; 65,15 ; 60,66 Sz=117,97 ; 74,80 ; 401,13 ; 175,89 Sv=50,22 ; 175,69 ; 228,82
	Résine esun3D-PMHS (1-1) sous forme de pastille	 Sa= 149,29 Sz= 834,30 Sv= 415,37
	Résine esun3D-Silres MK (1-1) sous forme de pastille	 Sa= 126,10 Sz= 740,58 Sv= 417,07
Approche agents photosensibles	TMPTA-Silres MK (1-1)	 Sa=52,15 Sz=251,11 Sv=110,93

	TMPTA HDDA- Silres MK (1-1)	 Sa=24,56 Sz=147,57 Sv=90,71
	HDDA-Silres MK (1-1)	 Sa=16,65 Sz=117,97 Sv=53,87
	TMSPM- Silres MK (1-1)	 Sa= 39,94 Sz=203,04 Sv= 133,61

D'après ce tableau :

- Pour l'approche du mélange résine commerciale photosensible et polymère précéramique (approche 1) : les extrémités du cylindre creux présentent plusieurs valeurs de la rugosité confirmant la non-homogénéité des deux extrémités. La pastille résine esun3D-PMHS présente une rugosité supérieure à la pastille résine esun3D-Silres MK. Ceci peut être dû au rendement céramique plus faible du PMHS et à la non-homogénéité de la solution pendant l'impression laissant des craquelures et une rugosité de surface élevée.
- Pour l'approche utilisant un agent photosensible et non pas une résine commerciale (approche 2) : la rugosité est la plus grande en utilisant du TMPTA visqueux. Ceci est

expliqué par la difficulté d'impression et la non-homogénéité de surface après impression et pyrolyse. La rugosité est la plus faible en utilisant HDDA donnant lieu à une surface lisse sans craquelures après traitement thermique

Les **prix** de chaque constituant du mélange photosensible pour les deux approches avec le prix de la consommation en gaz et en électricité nécessaires pour aboutir aux céramiques finales sont résumés dans le tableau 4-7 ci-dessous.

Tableau 4- 7: Prix des constituants et des consommations durant la voie PDC couplée à UV-LCD (en 2021) dans le cas des céramiques oxydes

Produits consommables	Prix (euros)
Électricité pour l'imprimante Zortrax UV-LCD (75 W)	0,25 euros kW/h
PMHS	0,96 euros/g
Résine esun3D	0,055 euros/g
Silres MK	1 euros/g
TMPTA	0,935 euros/g
HDDA	0,585 euros/g
TMSPM	0,11 euros/g
TPO	6,91 euros/g
Dowanol (TPM)	0,08 euros/g
THF	0,78 euros/g
Électricité pour le four (9Kv/h)	0,25 euros par kW/h
Argon 5.0 B50 (10,5 m ³)	26,46 euros/ 10,5 m ³
Azote 4.5 B50 (9,4 m ³)	11,28 euros/9,4 m ³

Concernant le prix, les deux approches ont un coût comparable aux alentours de 18 euros/pièce céramique. Un meilleur rendement céramique, une meilleure morphologie et une rétention de la forme 3D sont observés pour la deuxième approche en utilisant moins d'agents photodurcissables que la première approche. L'approche 2 d'impression 3D directe d'un mélange précéramique photosensible est par la suite la plus avantageuse.

En conclusion, en comparant les deux approches : utiliser un agent photosensible de composition précise permet de gagner en rendement céramique et d'avoir une bonne morphologie tout en utilisant moins d'agents photosensibles.

4.3 Élaboration des céramiques non- oxydes 3D dérivées de polymères

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'impression de céramiques non-oxydes à base de silicium à partir de polymères précéramiques photosensibles. Il s'agit des matériaux prometteurs pour des applications à hautes températures dans les domaines aérospatial, militaire et énergétique. Des propriétés mécaniques élevées, une résistance à l'oxydation, une résistance chimique, un point de fusion élevé ² et une résistance à l'usure ⁴⁻⁶ peuvent être acquis en utilisant ce type de matériau.

4.3.1 Élaboration des céramiques non-oxydes de type SiC

Le précurseur de la céramique SiC utilisé est l'allyldihydropolycarbosilane (AHPCS). La solution photosensible a été préparée en se basant sur les travaux de Hazan et *al.* ²⁶. Une pastille de 5 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur a été imprimée (Figure 4-35) comme suit : AHPCS est mélangé avec HDDA avec une proportion massique 1:1. 3% en masse de TPO ont été ajoutés au mélange pour amorcer la photopolymérisation en créant des radicaux libres. Après plusieurs tests d'impression 3D, les paramètres optimisés sont les suivants : un temps d'exposition des couches de bas égal à 340s et des autres couches égales à 300s avec 5 couches solides de bas et une épaisseur pour chaque couche de 0,1 mm. Après impression 3D et pyrolyse sous argon en adoptant le même traitement thermique qu'auparavant (Figure 4-3), une céramique SiC a été obtenue avec un rétrécissement de 36% dans le diamètre et 43% en épaisseur ainsi qu'une perte massique de 44%. Le rétrécissement obtenu par Hazan et *al.* ²⁶ est de l'ordre de 35%.

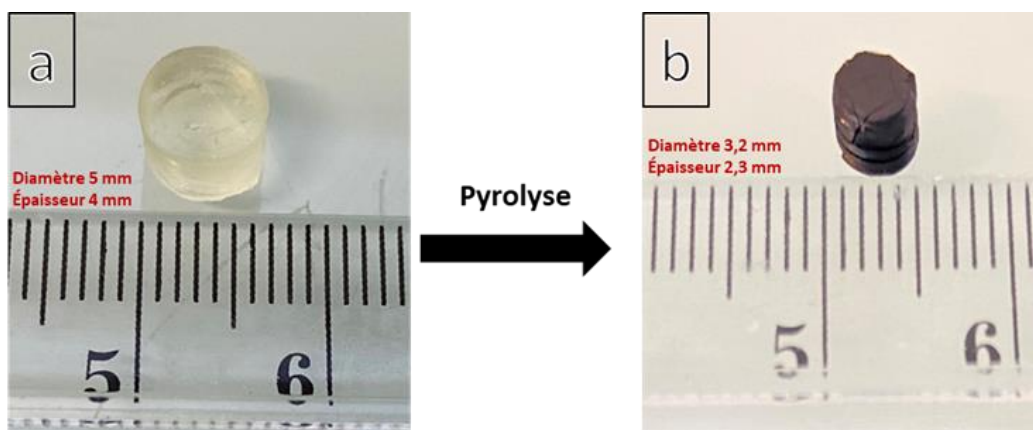


Figure 4- 35: a) Pastille HDDA-AHPCS et b) céramique SiC

Le rétrécissement volumique et la perte massique sont dus au dégagement des espèces gazeuses de faible poids moléculaire (H_2 , CH_4) et à la décomposition du HDDA au cours de la conversion du polymère précéramique en céramique.

En fait, les méthacrylates multifonctionnels peuvent être utilisés pratiquement avec tout autre polymère précéramique ayant une fonctionnalité vinyl ou allyl (ou alcyne) et produire des systèmes à durcissement rapide ²⁶.

Sous rayonnements UVs, des réactions de co-photopolymérisation des groupements acrylates de l'HDDA avec les groupements allyls de l'AHPCS et d'homopolymérisation des groupements acrylates ont lieu et représentées dans la figure 4-36.

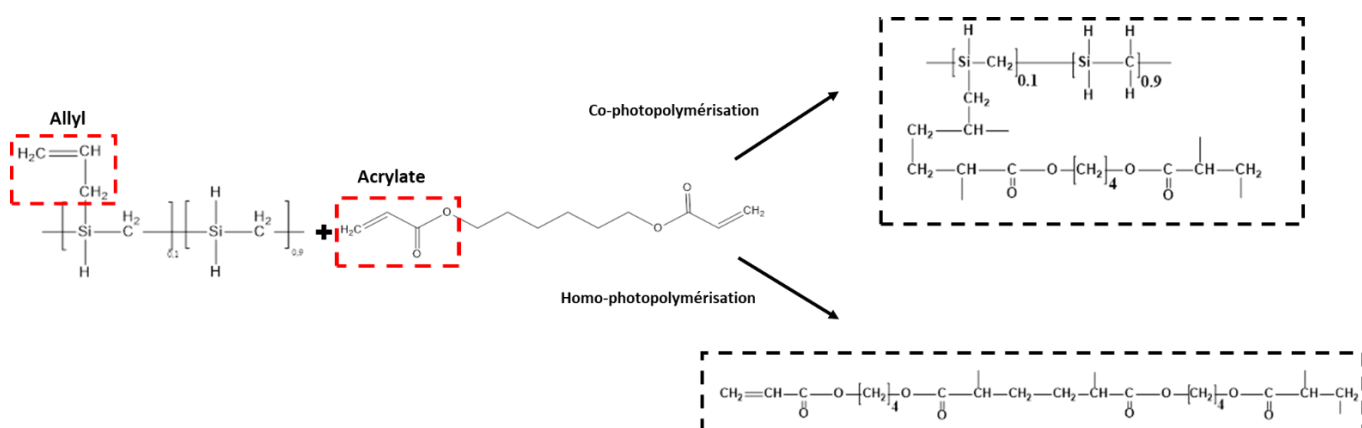


Figure 4- 36: Réaction entre AHPCS et HDDA ²⁶

Les constituants du mélange photosensible sont caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) pour l'étude de la conversion du polymère précéramique en céramique et par spectroscopie infrarouge (FT-IR) pour déterminer les groupements fonctionnels et l'apparition des bandes caractéristiques de l'agent photosensible après le mélange.

4.3.1.1 Caractérisation des constituants du mélange photosensible HDDA-Silres MK

4.3.1.1.a Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude de la conversion polymère-céramique a été réalisée par analyse thermogravimétrique sous azote avec une montée en température jusqu'à 1000°C (Figure 4-37).

L'ATG du polymère précéramique AHPCS montre trois pertes de masse ⁴⁰ : la première perte de masse au-dessus de 250°C correspond à la volatilisation d'espèces de faible poids moléculaire telles que l'H₂ et à des réactions de réticulation dues à la présence de groupes allyls dans l'AHPCS. La deuxième perte de masse entre 250°C et 500°C correspond à des réactions radicalaires libérant des espèces gazeuses telles que le méthane, l'éthylène et le propylène dans le cas du AHPCS. La troisième perte de masse est attribuée à la transformation des polymères précéramiques en céramiques. Le rendement céramique d'AHPCS est de 62%. L'ATG de l'agent photosensible HDDA présente deux pertes massiques : la première perte massique débute vers 200°C et la deuxième perte de masse vers 400°C. D'où le choix des deux rampes à ces deux températures dans le programme de chauffage thermique.

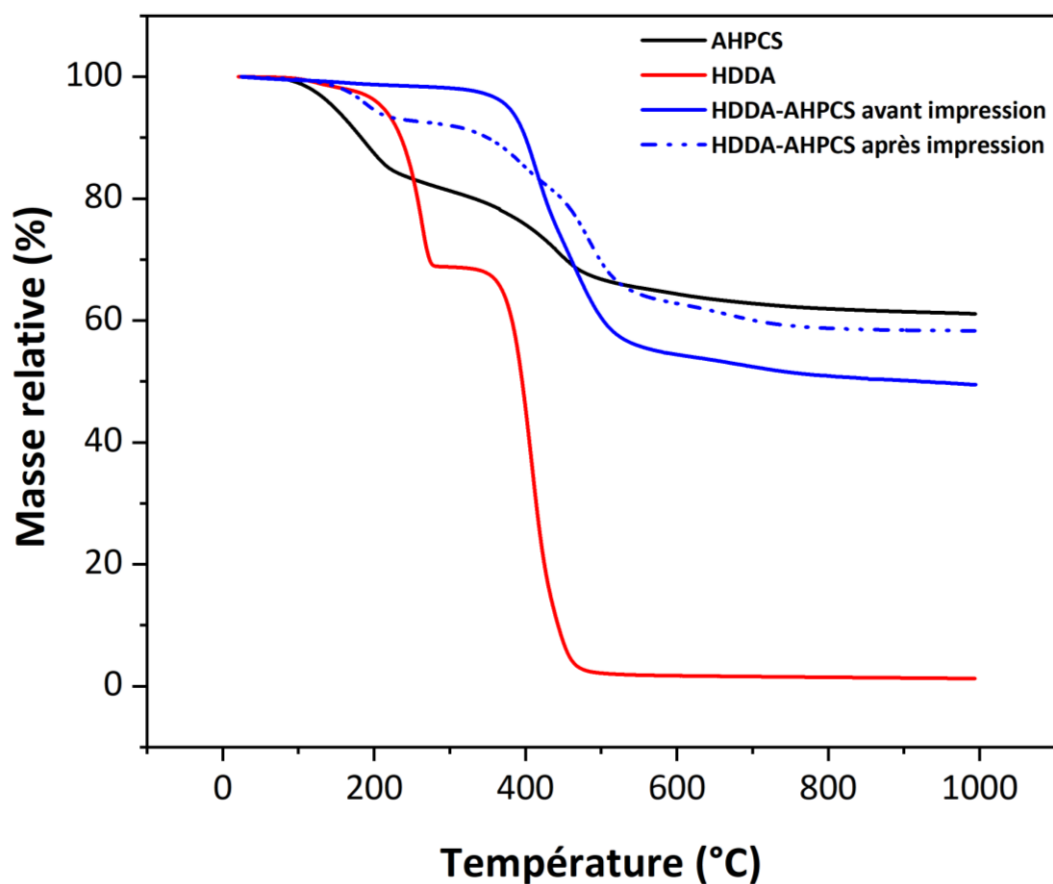


Figure 4- 37: Courbes ATG des constituants du mélange photosensible HDDA-AHPCS avant et après pyrolyse sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Le mélange photosensible présente une perte massique de 61%. Après impression de la pastille, la perte massique diminue jusqu'à 50% (proche de la théorie 44%). Ceci est dû à la réticulation des groupements acrylates du HDDA entre eux et avec les groupements allyls de l'AHPCS.

4.3.1.1.b Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Sur le spectre FT-IR de l'AHPCS ⁴⁰ (Figure 4-38), la vibration des liaisons Si-H est représentée par les bandes positionnées à 2134 cm^{-1} . Les liaisons C-H dans les groupements Si-CH₂ et Si-CH₃ de l'AHPCS sont représentées par les bandes à 1355 cm^{-1} et 2913 cm^{-1} . La liaison Si-CH₃ apparaît vers 1250 cm^{-1} . Les liaisons allyliques d'AHPCS sont représentées par les bandes positionnées à 1630 cm^{-1} et la bande Si-CH₂-Si apparaît vers 960 cm^{-1} . L'agent photosensible HDDA contenant des acrylates montre la présence des liaisons C=C à 1644 cm^{-1} et C=O à 1720 cm^{-1} qui apparaissent dans le mélange AHPCS-HDDA.

Après impression de la pastille, l'intensité des liaisons C=C diminue indiquant la réticulation sous rayonnements UVs des liaisons acrylates entre eux et avec les liaisons allyls de l'AHPCS.

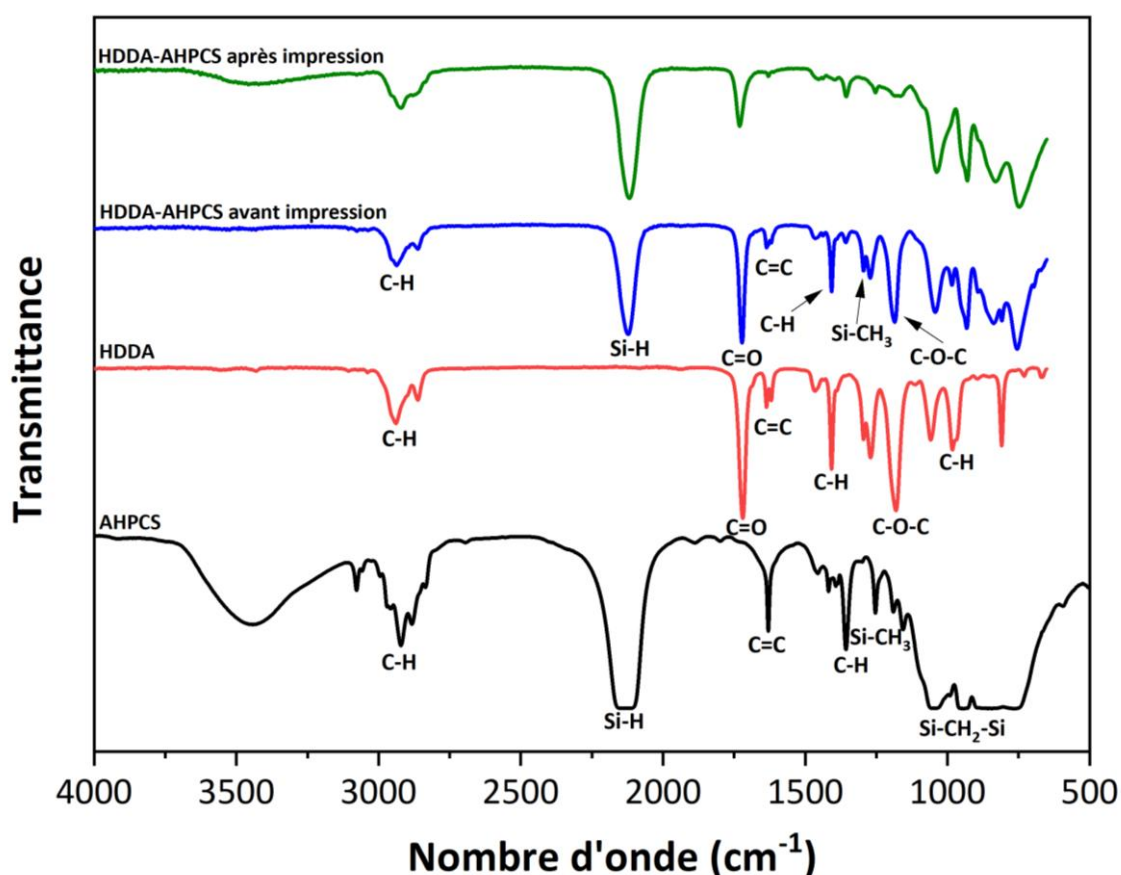


Figure 4- 38: Spectres FT-IR des constituants du mélange photosensible HDDA-AHPCS avant et après impression

L'étude de dose (Figure 4-39) en augmentant le temps d'exposition du mélange photosensible aux rayonnements UVs de 50s à 200s confirme la réticulation par la diminution des liaisons C=C et le décalage des liaisons C=O de 1725 cm⁻¹ à 1728 cm⁻¹.

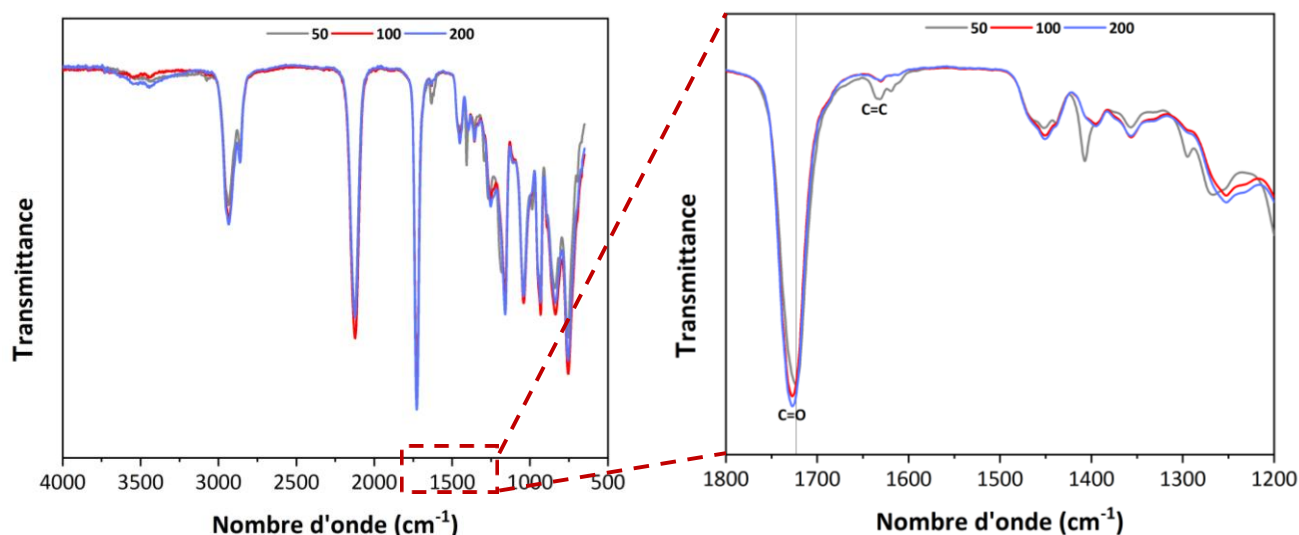


Figure 4- 39: Étude de dose du mélange HDDA- AHPCS

4.3.1.2 Caractérisation des céramiques SiC

Les céramiques SiC élaborées sont caractérisées par MEB et microscopie numérique 3D pour apporter plus d'informations sur la structure 3D obtenue. La composition élémentaire des céramiques a été investiguée par EDX.

4.3.1.2.a Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage montre une structure dense de la céramique à surface rugueuse et les images 3D montrent une conservation de la forme pastille après la pyrolyse avec la présence des craquelures (Figure 4-40).

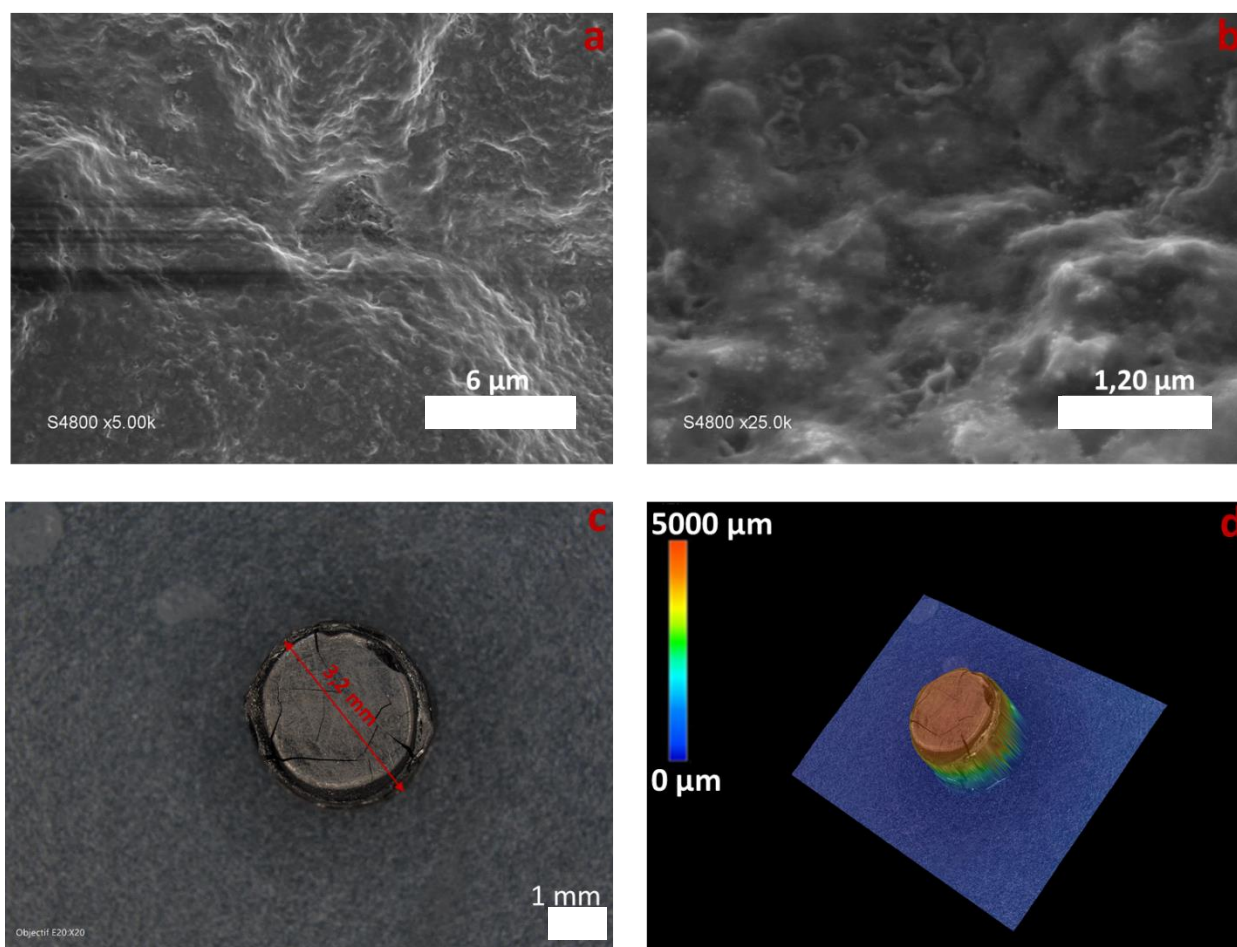


Figure 4- 40: a) b) Clichés MEB et c) d) images 3D de la céramique SiC

4.3.1.2.b Microanalyse par énergie dispersive des rayons X

Les analyses EDX confirment bien la présence du silicium (52%), du carbone (44%) et de l'oxygène (4%) dans le cas de la céramique SiC. Malgré toutes les précautions prises (utilisations de boîtes à gants et fours sous atmosphère inerte) l'oxygène est présent dans le matériau. Ceci est dû soit à un contact avec l'air pendant l'introduction de l'échantillon dans le four pour pyrolyse soit à cause d'une oxydation de surface après pyrolyse car l'échantillon céramique est stocké hors boîte à gants. La figure 4-41 montre la cartographie avec la distribution homogène des éléments chimiques présents sur la surface des céramiques 3D.

L'analyse EDX confirme la conversion du polymère précéramique AHPCS en céramique correspondante SiC et la décomposition presque totale du HDDA.

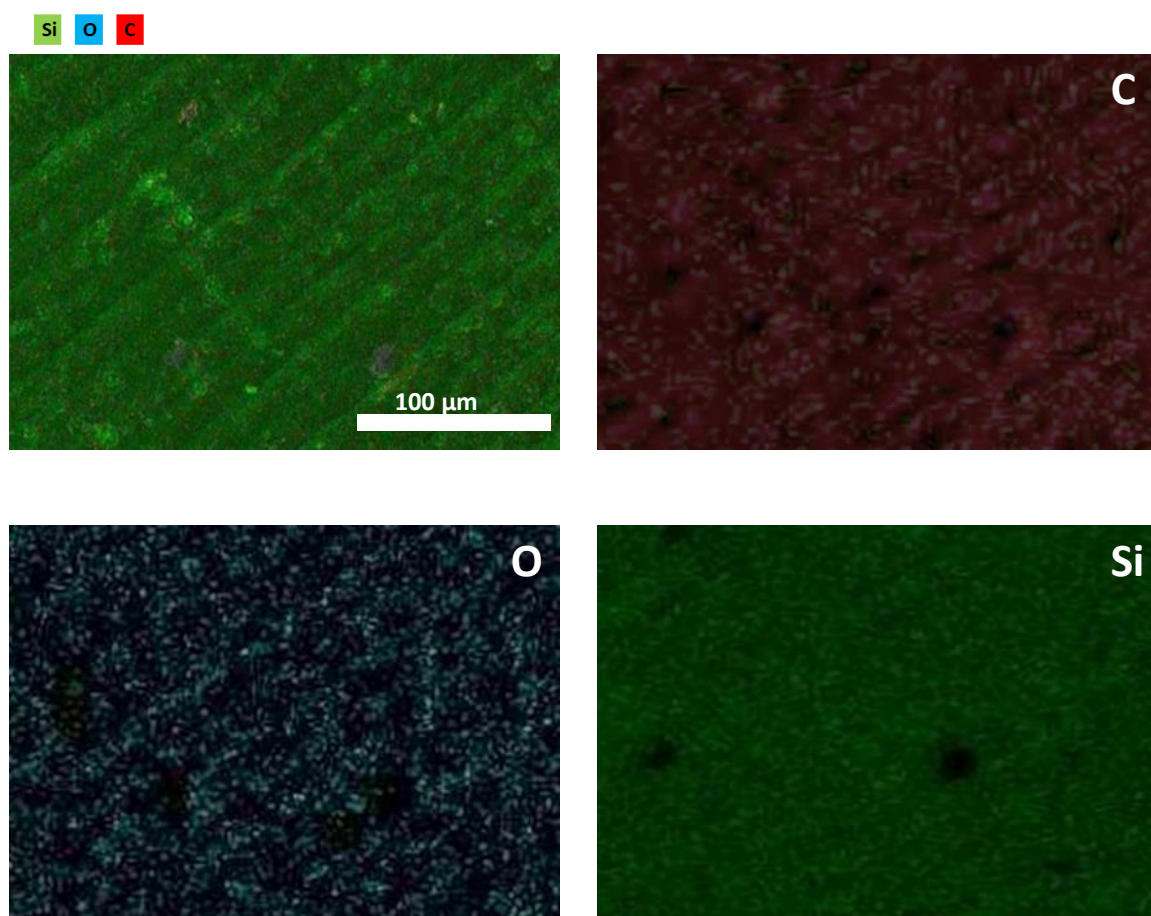


Figure 4- 41: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiC

4.3.2 Élaboration des céramiques non-oxydes 3D de type SiCN

Un mélange de polysilazane PVZ et HDDA avec une proportion massique PVZ : HDDA=1 :1 et 3% TPO a été préparé. En adoptant le même procédé que dans le cas de l'élaboration des céramiques SiC (paramètres d'impression 3D), une pastille de 5 mm diamètre et 4 mm d'épaisseur (Figure 4-42) a été imprimée puis pyrolysée en céramique SiCN en se basant sur le même programme thermique (Figure 4-3).

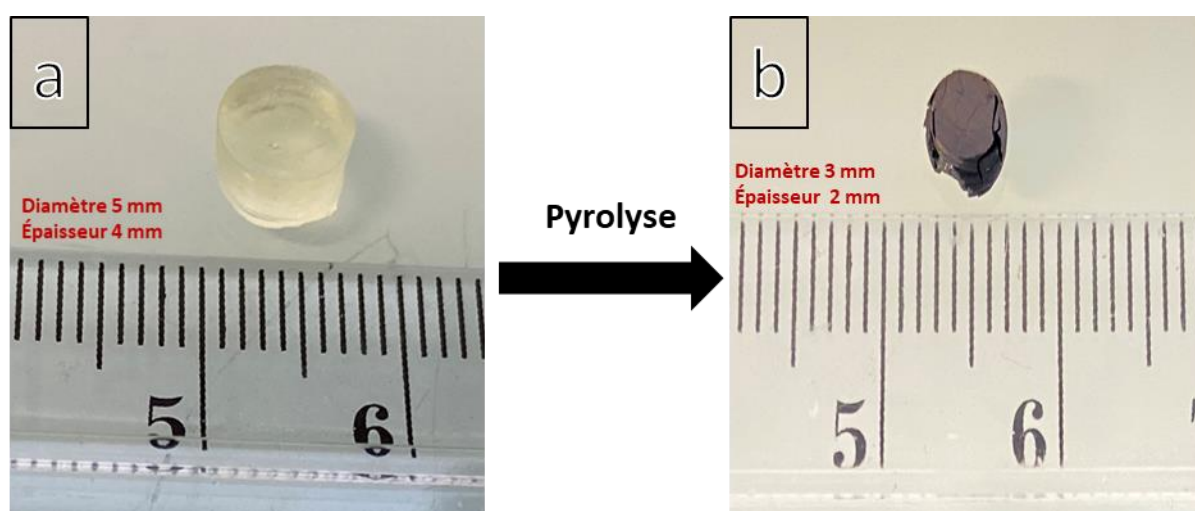


Figure 4- 42: a) Pastille HDDA-PVZ et b) céramique SiCN

Après le traitement thermique à 1000°C sous azote, la céramique SiCN a été obtenue avec un rétrécissement de 40% dans le diamètre et 50% dans l'épaisseur ainsi qu'une perte massique de 42%.

Les réactions ayant lieu sont similaires à celles obtenues dans le cas de l'AHPCS : co-photopolymérisation des groupements acrylates de l'HDDA avec les groupements vinyls du PVZ et homo-photopolymérisation des groupements acrylates entre eux.

4.3.2.1 Caractérisation des constituants du mélange photosensible HDDA-PVZ

Les constituants du mélange photosensible sont caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) pour l'étude de la conversion du polymère précéramique en céramique et par spectroscopie infrarouge (FT-IR) pour déterminer les groupements

fonctionnels et l'apparition des bandes caractéristiques de l'agent photosensible après le mélange.

4.3.2.1.a Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG du polymère précéramique PVZ^{112,242} montre trois pertes de masse : la première perte de masse au-dessus de 250°C correspond à la volatilisation d'espèces de faible poids moléculaire telles que l'H₂ et à des réactions de réticulation dues à la présence de groupes vinyliques dans le PVZ (Figure 4-43). La deuxième perte de masse entre 250°C et 500°C correspond à des réactions de transamination par les groupes NH dans le PVZ éliminant l'ammoniaque. La troisième perte de masse est attribuée à la transformation des polymères précéramiques en céramiques. Le rendement céramique du PVZ est de 59%.

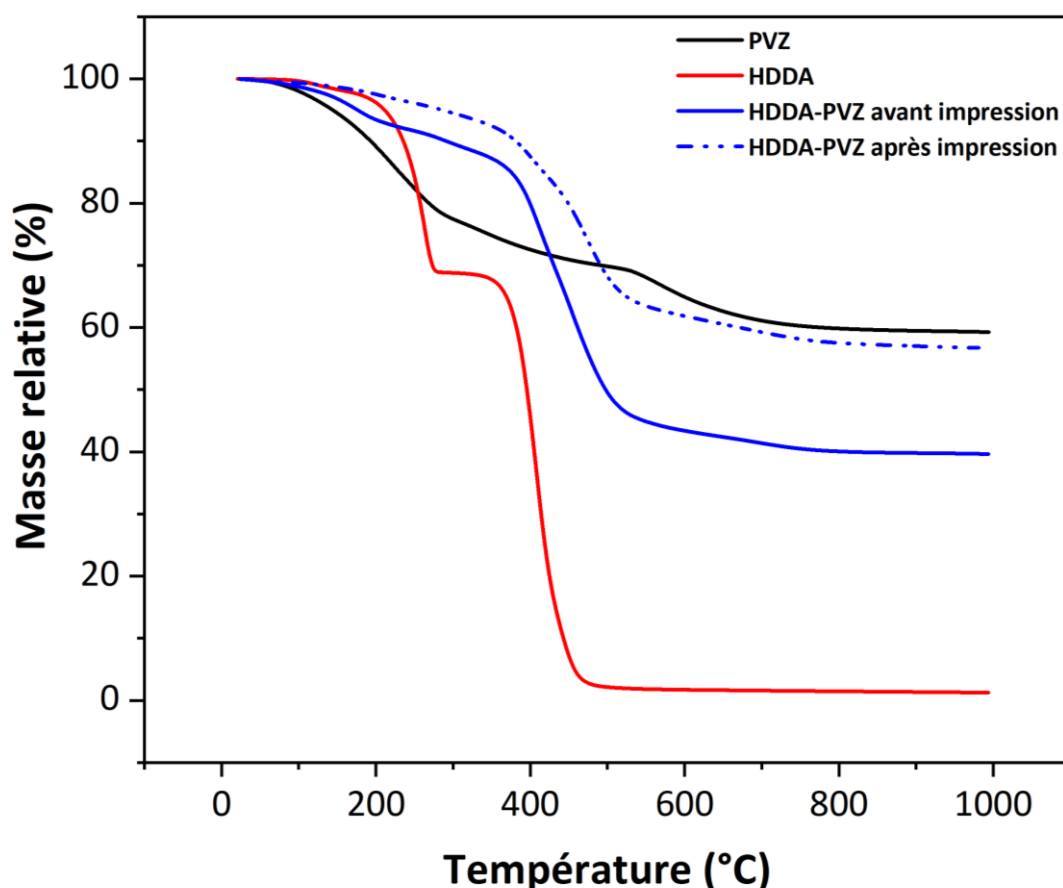


Figure 4- 43: Courbes ATG des constituants du mélange photosensible HDDA-PVZ avant et après impression sous azote avec une vitesse de 5°C/min

Pour le mélange photosensible, une perte massique de 68% est observée. Après impression, la perte massique baisse jusqu'à 42% ceci est dû aux réactions de réticulation sous rayonnements UVs pendant l'impression.

4.3.2.1.b Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Sur le spectre FT-IR du PVZ^{112,242}, la vibration des liaisons Si-H est représentée par les bandes positionnées à 2134 cm^{-1} . Les liaisons C-H dans les groupements Si-CH₂ et Si-CH₃ du PVZ respectivement sont représentées par les bandes à 1355 cm^{-1} et 2913 cm^{-1} . Les bandes à 1630 cm^{-1} et 2897 cm^{-1} montrent la présence des liaisons vinyliques du PVZ (Figure 4-44).

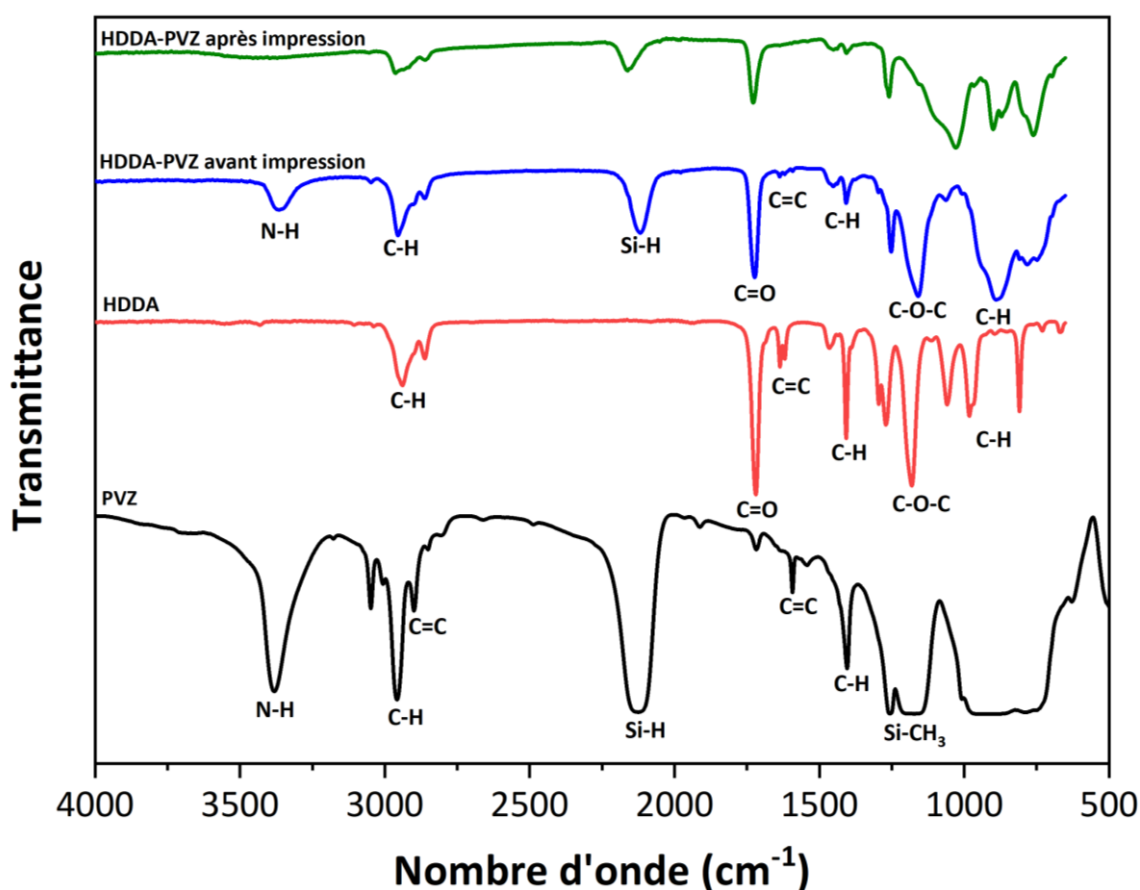


Figure 4- 44: Spectres FT-IR des constituants du mélange photosensible HDDA-PVZ avant et après impression

L'agent photosensible HDDA contenant des acrylates montre la présence des liaisons C=C à 1644 cm^{-1} et C=O à 1720 cm^{-1} qui apparaissent dans le mélange PVZ-HDDA.

Après impression, l'intensité des liaisons C=C diminue indiquant la réticulation sous rayonnements UVs des liaisons acrylates entre eux et avec les liaisons vinyls du PVZ. Ceci est prouvé aussi par l'étude de dose où l'intensité des liaisons C=C diminue et les liaisons C=O décalent vers un nombre d'onde plus grand en passant de 50s d'exposition jusqu'à 200s (Figure 4-45).

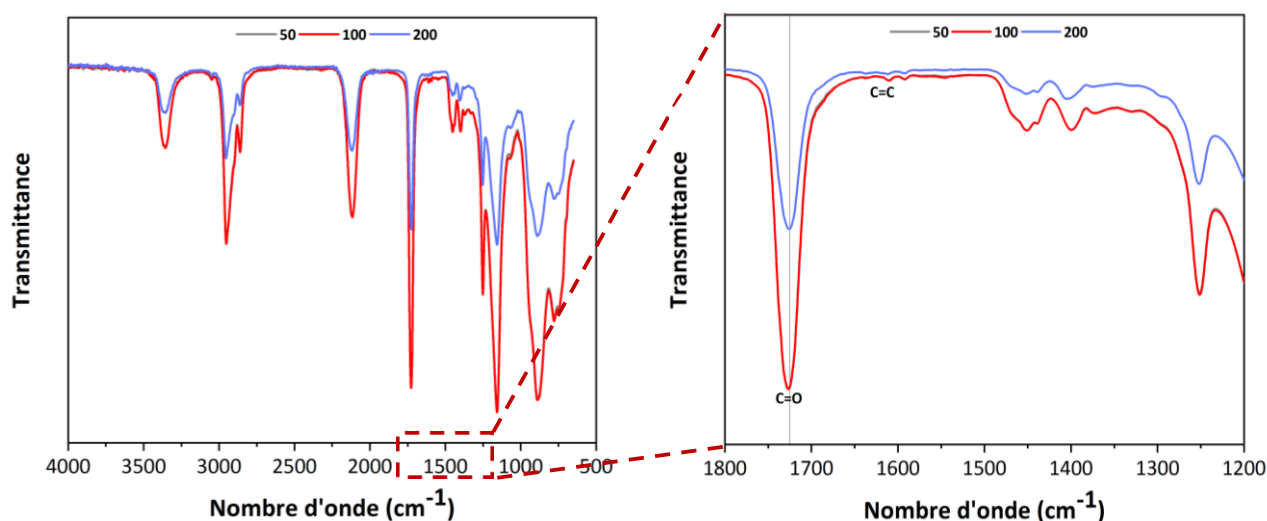


Figure 4- 45: Étude de dose du mélange HDDA-PVZ

4.3.2.2 Caractérisation des céramiques SiCN

Les céramiques SiCN élaborées sont caractérisées par MEB et microscopie numérique 3D pour apporter plus d'informations sur la structure 3D obtenue. La composition élémentaire des céramiques a été investiguée par EDX.

4.3.2.2.a Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie 3D

La microscopie électronique à balayage montre une structure dense de la céramique obtenue et les images 3D montrent une conservation de la forme pastille après la pyrolyse avec la présence des craquelures (Figure 4-46).

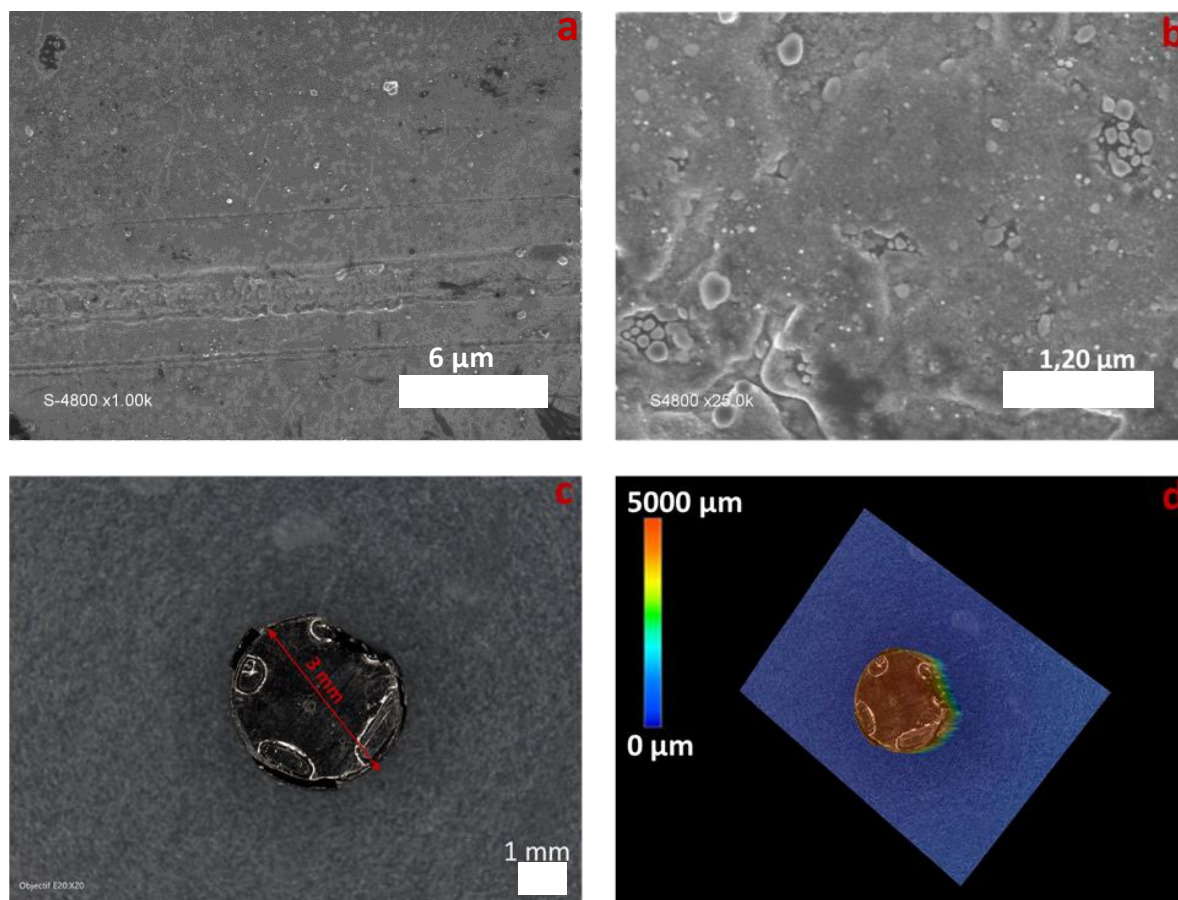


Figure 4- 46: a) b) Clichés MEB et c) d) images 3D de la céramique SiCN

4.3.2.2.b Microanalyse par énergie dispersive des rayons X

Les analyses EDX confirment bien la présence du silicium (32%), du carbone (53%), de l'oxygène (3%) et de l'azote (12%) dans le cas de la céramique SiCN (Figure 4-47).

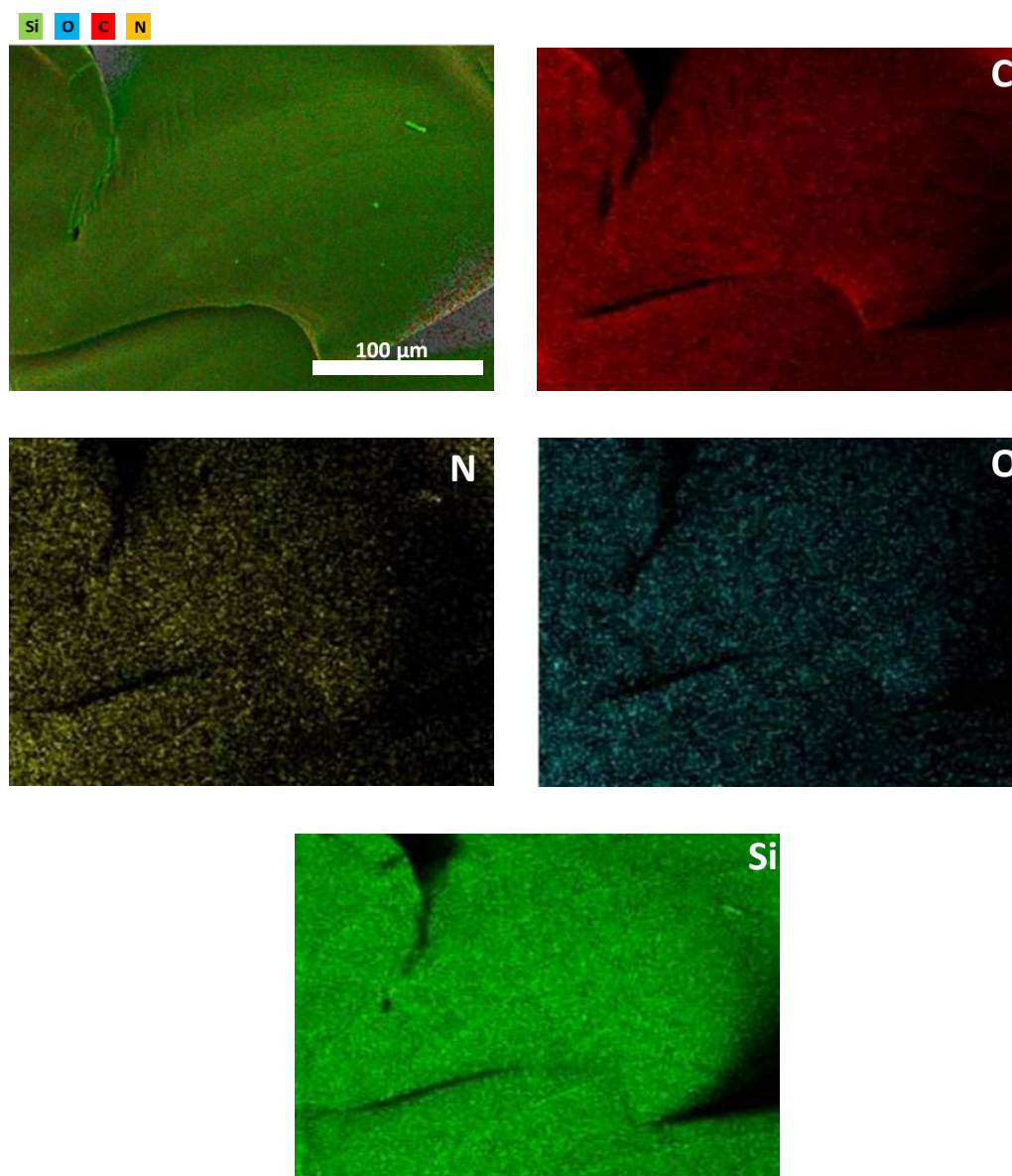
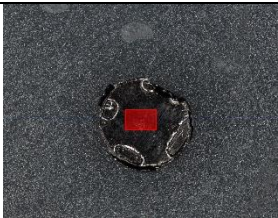


Figure 4- 47: Cartographie des éléments présents dans la céramique SiCN

4.3.3 Rugosité et prix de la voie d'élaboration des céramiques non oxydes

La **rugosité** est un paramètre important à mesurer sur les céramiques 3D obtenues par fabrication additive. La céramique SiC présente une valeur de Sz plus élevée que la céramique SiCN comme le montre le tableau 4-8. Ce résultat est conforme avec les clichés MEB et les images 3D qui montrent une surface avec plus d'aspérités de surface pour la céramique SiC.

Tableau 4- 8 : Mesure des rugosités des céramiques SiC et SiCN

Composition du mélange photosensible précéramique	Rugosité de la céramique 3D (μm)
HDDA-AHPCS (1-1)	 Sa= 29,52 Sz= 135,14 Sv= 61,80
HDDA-PVZ (1-1)	 Sa= 16,07 Sz= 69,86 Sv= 33,63

Les **prix** des polymères précéramiques non-oxydes, de l'agent photosensible HDDA et des consommations en électricité sont résumés dans le tableau 4-9.

Le procédé d'élaboration d'une céramique SiC est plus coûteux qu'une céramique SiCN vu que le polymère précéramique AHPCS, précurseur de SiC est plus cher que le PVZ, précurseur de SiCN.

Tableau 4- 9: Prix des constituants et des consommations durant la voie PDC couplée à UV-LCD (en 2021) dans le cas des céramiques non-oxydes

Produits consommables	Prix (euros)
Électricité pour l'imprimante Zortrax UV-LCD (75 W)	0,25 euros kW/h
HDDA	0,585 euros/g
TPO	6,91 euros/g
Électricité pour le four (9Kv/h)	0,25 euros kW/h
AHPCS	2,2 euros/g
PVZ	0,28 euros/g
Argon 5.0 B50 (10,5 m ³)	26,46 euros/10,5 m ³
Azote 4.5 B50 (9,4 m ³)	11,28 euros/9,4 m ³

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une approche versatile de fabrication additive de céramiques à partir de précurseurs qui peut être appliquée pour imprimer des céramiques oxydes et non-oxydes. Cette stratégie consiste à coupler la chimie des précurseurs (voie PDCs) à la photopolymérisation (UV-LCD). Deux approches ont été étudiées : i) mélange du polymère précéramique à base de Si avec une résine commerciale photosensible et ii) modification des polymères photosensibles par mélange ou greffage d'agents photosensibles afin de diminuer les impuretés. Ces céramiques peuvent par la suite servir pour plusieurs applications comme membranes de filtration, support de catalyseurs etc...La présence des fissurations dans les céramiques peut être minimisée par l'ajout des additifs comme dans le cas de l'impression 3D des composites SiBCN/Si₃N₄²⁰² où l'addition des fillers passifs Si₃N₄ diminue la perte massique et la porosité augmentant ainsi le rendement céramique et les propriétés mécaniques des céramiques finales²¹⁴.

Comme perspective, il est intéressant de coupler l'ATG à la FT-IR (ATG-FTIR) ou à la spectroscopie de masse (ATG-MS) afin d'identifier chimiquement les pertes de masse des solutions photocurables ainsi que des pièces imprimées 3D, les gaz dégagés ou les produits de dégradation lors du cycle thermique. Pour la céramique 3D, ces dernières doivent être

caractérisées par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permettant de déterminer les éléments présents dans les céramiques finales d'une manière quantitative et qualitative. Il sera aussi intéressant d'effectuer les tests mécaniques de compression sur les céramiques pour déterminer les modules d'Young.

Conclusions et perspectives

Cette thèse a fait l'objet d'une preuve de concept de l'élaboration des céramiques tridimensionnelles à base de silicium oxydes et non-oxydes en appliquant la fabrication additive à la chimie des précurseurs ou la voie PDCs.

Le premier chapitre concerne l'état de l'art autour des différentes technologies d'impression 3D et leur adaptabilité aux céramiques en particulier aux céramiques dérivées de précurseurs qui a fait aussi l'objet d'étude de ce chapitre.

Le chapitre 2 présente les différents matériaux et méthodes utilisées dans cette thèse. La synthèse et caractérisation des polymères précéramiques ainsi que des céramiques qui en dérivent ont été décrites. Les deux technologies d'impression 3D utilisées dans cette thèse i.e. FDM et UV-LCD ont été décrites aussi dans ce chapitre.

Des céramiques non-oxydes SiC et SiCN sont obtenues en couplant l'impression 3D-FDM à la technique de réplique pour pallier à la nécessité d'avoir un polymère thermoplastique nécessaire pour le ramollissement à travers la buse dans cette technologie. Cette étude est présentée dans le chapitre 3. Des nids d'abeille en PLA sont imprimés puis un dip-coating avec les solutions polymériques suivi d'une pyrolyse sous atmosphère inerte permet la décomposition du PLA et la conversion en céramique correspondante. La forme 3D est bien préservée sans la présence des macro craquelures apparentes. Coupler la technique de réplique à l'impression 3D permet de minimiser le coût du procédé d'élaboration en utilisant un polymère thermoplastique commercial pas cher et de minimiser la quantité de polymères nécessaires avant la conversion en céramique.

Le chapitre 4 est consacré à la synthèse de polymères précéramiques photosensibles et leur impression par UV-LCD basée sur la photopolymérisation. Des céramiques oxydes SiOC et non-oxydes SiC et SiCN 3D ont été imprimés directement à partir de mélanges précéramiques photosensibles préalablement préparés et caractérisés. Deux voies de préparation des solutions photosensibles sont effectuées : le mélange du polymère précéramique avec une résine commerciale et la modification *via* des agents photosensibles (simple mélange ou greffage). Une comparaison entre ces deux voies dans le cas des céramiques oxydes permet de conclure que l'ajout d'un agent photodurcissable de composition précise permet de pallier aux impuretés pouvant provenir de la résine commerciale. En plus, l'utilisation d'un agent

photosensible à viscosité modérée est bénéfique pour obtenir des céramiques sans micro craquelures/microfissurations.

Bien que toutes les démarches expérimentales n'ont pas abouti à une application précise, des tests préliminaires de dégradation du polluant (méthyle orange) ont été effectués avec les céramiques non-oxydes SiC et SiCN élaborés par FDM après dépôt par Atomic Layer Deposition (ALD) du Pd ou Pd-BN à 100 cycles. Le nombre de cycles reste à optimiser pour maximiser la quantité du métal en surface nécessaire pour cette application. Ce type de matériau peut servir aussi comme support de catalyseur pour des réactions de méthanation ou dans des pots catalytiques vu leur grande stabilité et porosité.

Par ailleurs, des tests de filtration membranaires du colorant Nickel(II) phthalocyanine (sel) ont été effectués sur les céramiques élaborés par UV-LCD en utilisant deux agents porogènes : le polyméthylméthacrylate (PMMA) qui se décompose à 400°C et les sphères de silice qui s'enlèvent par etching dans l'acide fluorhydrique HF laissant à leur place des pores. Une optimisation de la quantité de l'agent porogène est nécessaire pour générer une microporosité, voire une nanoporosité, dans la céramique finale. La problématique la plus importante rencontrée au cours de ces tests est la présence des craquelures ou même des microfissurations non adaptées à l'application membranaire même en utilisant un réticulant chimique (le dicumyl peroxide) et en adoptant un traitement thermique trop long (0,5°C/min de montée en température à 1000°C avec des paliers à 200°C et 400°C de 2h puis une descente jusqu'à la température ambiante de 0,5°C/min). Le matériau reste à perfectionner en termes de compositions comme par exemple par l'ajout des stabilisants, des fillers comme les nanotubes de carbone ou l'oxyde de graphène pour minimiser la présence des fissures afin d'obtenir une céramique parfaite par impression 3D nécessaire dans les conditions d'applications visées, telles que la filtration des bactéries ou microparticules dans l'eau et les effluents. Ces applications seront étudiées dans le cadre du projet MONOME financé par l'ANR JCJC qui porte sur l'élaboration de membranes non oxydes par impression 3D pour le traitement des eaux usées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. T.S.R.C.Murthy, L.Reeman, J.Zou, V.Venkatacham, B. B. Role of rare earth oxide particles on the oxidation behaviour of silicon carbide coated 2.5D carbon fibre preforms. *Open Ceram.* **2**, 100018 (2020).
2. M.Hermann, L.Adloff, B.Matthey, T. G. Oxidation behaviour of silicon carbide bonded diamond materials. *Open Ceram.* **2**, 100017 (2020).
3. P.Wang, F.Liu, H.Wang, H.Li, Y. G. A review of third generation SiC fibers and SiC f / SiC composites. *J. Mater. Sci. Technol.* **35**, 2750 (2019).
4. J.Hundley, Z.Eckel, E.Schuller, K.Cante, S.Biesboer, B.Yahata, T. S. Geometric characterization of additively manufactured polymer derived ceramics. *Addit. Manuf.* **18**, 102 (2017).
5. R.Mondschein, A.Kanitkar, C.Williams, S.Verbridge, T. L. Biomaterials Polymer structure-property requirements for stereolithographic 3D printing of soft tissue engineering scaffolds. *Biomaterials* **140**, 188 (2017).
6. T.A.Pham, D.P.Kim, T.W.Lim, S.H.Park, D.Y.Yang, K. S. L. Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures via Nano-Stereolithography of Inorganic Polymer Photoresists. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1241 (2006).
7. M.Adam, S.Kocanis, T.Fey, M.Wilhelm, G. G. Hierarchically ordered foams derived from polysiloxanes with catalytically active coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 1725 (2014).
8. E.Kockrick, R.Frind, M.Rose, U.Petash, W.Bohlmann, D.Geiger, M.Hermann, S. K. Platinum induced crosslinking of polycarbosilanes for the formation of highly porous CeO₂ / silicon oxycarbide catalysts. *J.Mater.Chem* **19**, 1553 (2009).
9. R.Riedel, L.Toma, E.Janssen, J.Nuffer, T.Melz, H. H. Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors. *J. Am. Ceram. Soc* **93**, 924 (2010).
10. M.Wilamowska, V.S.Pradeep, M.Graczyk-Zajac, R.Riedel, G. D. S. Tailoring of SiOC composition as a way to better performing anodes for Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **260**, 100 (2014).
11. H.Fukui, H.Ohusuka, T.Hino, K. K. Preparation of Microporous Si – O – C Composite Material and Its Lithium Storage Capability. *Chem. Lett.* **38**, 87 (2009).
12. K.Xia, C.Lu, Y. Y. Improving the oxidation resistance of carbon fibers using silicon oxycarbide coatings. *New Carbon Mater.* **30**, 243 (2015).
13. E.Ionescu, C.Balan, H.J.Kleebe, M.M.Muller, O.Guillon, D.Schliephake, M.Heilmaier, R. R. High-Temperature Creep Behavior of SiOC Glass-Ceramics: Influence of Network Carbon Versus Segregated Carbon. *J. Am. Ceram. Soc* **12**, 3942 (2014).
14. Gurlo, A., Ionescu, E., Riedel, R. & Clarke, D. R. The Thermal Conductivity of Polymer-Derived Amorphous Si – O – C Compounds and Nano-Composites. *J. Am. Ceram. Soc* **99**, 285 (2016).
15. R.M.Rocha, E.A.B.Moura, A.H.A.Bressiani, J. C. B. SiOC ceramic foams synthesized from electron beam irradiated methylsilicone resin. *J. Mater. Sci* **43**, 4474 (2018).

16. G.Fantozzi, J.Niepce, G. B. *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*. (2013).
17. L.Interrante, K.Moraes, Q.Liu, N.Lu, A.Puerta, L. S. Silicon-based ceramics from polymer precursors. *Pure Appl. Chem.* **74**, 2117 (2002).
18. F.Angelis, C.Liberate, M.Coluccio, G.Cojoc, E. F. Emerging fabrication techniques for 3D-nano-structuring in plasmonics and single molecule studies. *Nanoscale* **3**, 2689 (2011).
19. J.Taboas, R.Maddox, P.Krebsbach, S. H. Indirect solid free form fabrication of local and global porous , biomimetic and composite 3D polymer-ceramic scaffolds. **24**, 194 (2003).
20. B. H.Cumpston, S. P. Ananthavel, S.Barlow, D. L.Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. Sandy Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H.RoÈckel, M. Rumi, X. Wu, S. R. Marder, J. W. P. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature* **398**, 54 (2013).
21. Z.Chen, Z.Li, J.Li, C.Liu, C.Liu, Y.Li, P.Wang, Y.He, C.Lao, Y. F. 3D printing of ceramics: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 687 (2019).
22. T.Finnes. High Definition 3D Printing – Comparing SLA and FDM Printing Technologies. *J. Undergrad. Res.* **13**, 26 (2015).
23. P.Colombo, J.Schmidt, G.Franchin, A.Zocca, J. G. Additive manufacturing techniques for fabricating complex ceramic components from preceramic polymers. *Am.Ceram.Soc.* **96**, 23 (2017).
24. P.Jana, O.Santoliquido, A.Ortona, P.Colombo, G. D. S. Polymer-derived SiCN cellular structures from replica of 3D printed lattices. *J. Am. Ceram. Soc* **101**, 2738 (2018).
25. E.Zanchetta, M.Cattaldo, G.Franchin, M.Schwentenwein, J.Homa, G.Brusatin, P. C. Stereolithography of SiOC Ceramic Microcomponents. *Adv. Mater* **28**, 376 (2016).
26. Y.Hazan, D. P. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 5212 (2017).
27. R.Nishihora, P.Rachadel, M.Quadri, D. H. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting — A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 1001 (2018).
28. X.Zeng, E.Li, G.Xia, N.Xie, Z.Y.Shen, M.Moskovits, R. Y. Silica-based ceramics toward electromagnetic microwave absorption. *J. Eur. Ceram. Soc.* **41**, 7403 (2021).
29. J.Yang, R.Yu, X.Li, Y.He, L.Wangm W.Huang, J. J. Silicon carbide whiskers reinforced SiOC ceramics through digital light processing 3D printing technology. *Ceram. Int.* **47**, 18322 (2021).
30. D.Heidary, M.Lanagan, C. R. Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 1029 (2018).
31. S.Jha, X.Phuah, J.Luo, C.Grigoropoulos, H.Wang, E.Garcia, B. J. The effects of external fields in ceramic sintering. *J.Materiomics* **102**, 31 (2019).
32. O.Ebrahimpour. Fabrication of mullite-bonded porous SiC ceramics from multilayer-coated SiC particles through sol-gel and in-situ polymerization techniques. (2013).
33. P.Zhang, D.Jia, Z.Yang, X.Duan, Y. Z. Progress of a novel non-oxide Si-B-C-N ceramic and its matrix composites. *Journa* **1**, 178 (2012).
34. F.Loumagne, F.Langlais, R. N. Kinetic laws of the chemical process in the CVD of SiC ceramics from CH₃SiCl₃-H₂ precursor. *J. Phys.* **3**, 532 (1993).

35. J.Wilden, A. W. TPCVD Synthesis of Si (-B)-C-N Coatings. *IN. ISPC 15* (2001).
36. T.OH, C. K. C. Comparison between SiOC thin films fabricated by using plasma enhance chemical vapor deposition and SiO₂ thin films by using fourier transform infrared spectroscopy. *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 1155 (2010).
37. G.Soraru, D. S. High Temperature Stability of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses. *J. Sol-gel Sci. Technol.* **14**, 74 (1999).
38. F. W. Ainger, J. M. H. The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids. *Spec. Ceram* 182 (1960).
39. P.Popper. Inorganic polymers and ceramics. *Spec. Ceram.* 68 (1960).
40. C.Durif. Elaboration de membranes non-oxydes de type SiBC pour la maîtrise de la contamination dans les réacteurs à eau pressurisée To cite this version : HAL Id : tel-01865518 Présentée par Charlotte DURIF Elaboration de membranes non-oxydes de type SiBC pour la. (2018).
41. W.Verbeek. Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride. *Ger. Offen.*, 2218960 (Bayer AG), November 8, U.S. Patent No. 3853567 (1973).
42. S.Yajima, J.Hayashi, M. O. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. *Chem. Lett.* **9**, 931–934 (1975).
43. P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, G. D. S. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc* **93**, 1837 (2010).
44. O.Majoulet. Elaboration de céramiques poreuses ordonnées à base de carbure de silicium To cite this version : HAL Id : tel-00869142 Délivrée par. (2012).
45. S.Bernard, M.Weinmann, P.Gerstel, P.Miele, F. A. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers : synthesis , melt-spinning , curing and ceramic conversion. *J. Mater. Chem.* **15**, 299 (2005).
46. P.Greil. Polymer Derived Engineering Ceramics. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2**, 348 (2000).
47. P.Greil. Advanced Engineering Ceramics. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **4**, 254 (2002).
48. M.Peuckert, T.Vaahs, M. B. Ceramics from Organometallic. *Adv. Mater.* **2**, 404 (1990).
49. D.Seyerth, G. W. High-Yield Synthesis of Si₃N₄/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Poly organosilazane. *J. Am. Ceram. Soc* **67**, 133 (1984).
50. Y. C. Song, Y. Hasegawa, S. Y. Yang, M. S. Ceramic fibres from polymer precursor containing S i - O - T i bonds polymer. *J. Mater. Sci* **23**, 1920 (1988).
51. C.L.Czekaj, M.L.J.Hackney, W.J.Hurley, L.V.Interrante, G. A. S. Preparation of Silicon Carbide/Aluminum Nitride Ceramics Using Organometallic Precursors. *J. Am. Ceram. Soc* **73**, 357 (1990).
52. G.Mera, M.Gallei, S.Bernard, E. I. Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Preceramic Polymers. *Nanomateriels* **5**, 540 (2015).
53. R.Riedel, G.Mera, R.Hauser, A. K. Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications-A review : Dedicated to Prof. Dr. Fritz aldinger on the occasion of his 65th birthday. *J. Am. Ceram. Soc. Japan* **114**, 425–444 (1988).
54. D.Wohrle, A. D. P. *Metal complexes and metals in macromolecules.* (2003).

55. G.R.Whittell, I. M. Metallopolymers : New Multifunctional Materials. *Adv. Mater.* **19**, 3468 (2007).
56. M.Gallei. The Renaissance of Side-Chain Ferrocene- Containing Polymers : Scope and Limitations of Vinylferrocene and Ferrocenyl Methacrylates. *Macromol. Chem. Phys* **215**, 704 (2014).
57. E.Kroke, Y.Li, C.Konetschny, E.Lecomte, C.Fasel, R. R. Silazane derived ceramics and related materials. *Mater. Sci. Eng.* **26**, 199 (2000).
58. C.R.Kruger, E. G. R. Polyorganosilazanes. *J. Polym. Sci* **2**, 2189 (1964).
59. Y. Blum, R. M. L. Catalytic Methods for the Synthesis of Oligosilazanes. *Organometallics* **5**, 2086 (1986).
60. D.Seyferth, R. S. Synthesis and Polymerization of Cyclotetrasilazanes. *Appl. Organomet. Chem.* **11**, 832 (1997).
61. R.M.Laine. *Transition Metal Catalysed Synthesis of Oligo- and Polysilazanes. Platinum Metals Rev* vol. 32 (1988).
62. D.Seyferth, C.Strohmann, N.R.Dando, A. J. P. Poly (ureidosilazanes): Preceramic Polymeric Precursors. *Mater. Res. Soc. Symp.* **7**, 2066 (1995).
63. R.Riedel, A.Greiner, G.Miehe, W.Dressler, H.Fuess, J.Bill, F. A. The First Crystalline Solids in the Ternary Si-C-N System. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl* **36**, 606 (1997).
64. R.Riedel, E.Kroke, A.Greiner, A.O.Gabriel, L.Ruwisch, J. N. Inorganic Solid-State Chemistry with Main Group Element Carbodiimides. *Chem.Mater* **10**, 2979 (1998).
65. E.A.V.Ebsworth, M. J. M. The Reaction between Halosilanes and Silver Cyanamide. *Angew. Chem* **1**, 113 (1962).
66. J.Pump Dipl, U. W. Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid. *Angew. Chem.* **74**, 117 (1962).
67. J.F.Klebe, J. G. M. Organosiliconcarbodiimide Polymers and Process for Their Preparation. *U.S. Patent 3,352,799*, (1967).
68. R. Appel, M. M. Reaktionen mit monosilylierten Schwefel- und Carbodiimiden. *Z. Naturforsch* **30B**, 849 (1975).
69. P.Haag, R.Lechler, J. W. Substitutionsreaktionen der Bis(trimethylelement)carbodiimide des Siliciums und Germaniums mit Metallchloriden und Dimethylmetallchloriden des Sb, Al, Ga und In. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 116 (1994).
70. J.E.Drake, B.M.Glavincevski, H. E. H. The Reactivity of Silicon and Germanium Carbodiimides With Protic Species. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem* **8**, 15 (1978).
71. G.Rajca, W.Schwarz, J. W. Tetrachloroantimon-trimethylsilylcarbodiimid-Schwingungsspektrum und Kristallstruktur. *Z. Naturforsch* **39B**, 1223 (1984).
72. S.Nahar-Borchert, E.Kroke, R.Riedel, B.Boury, R. C. Synthesis and characterization of alkylene-bridged silsesquicarbodiimide hybrid xerogels. *J. Organomet. Chem.* **686**, 133 (2003).
73. M.Kumada, J.Nakajima, M.Ishikawa, Y. Y. Thermal Rearrangement of Hexamethyldi- silane to T rimethyl (dimethylsilylmethyl) silane. *J.Org.Chem* **49**, 8792 (1955).
74. C.K.Whitmarsh, L. V. I. Synthesis and Structure of a Highly Branched Polycarbosilane Derived from (Chloromethyl) trichlorosilane. *Organometallics* **10**, 1344 (1991).

75. R.J.P. Corriu, C. Guerin, B. Henner, T. Kuhlmann, A. J. Organosilicon Polymers: Synthesis of Poly[(silanylene)diethynylene]s with Conducting Properties. *Chem. Mater* **2**, 352 (1990).
76. C. Zhou, H. Min, L. Yang, M. Chen, Q. Wen, Z. Y. Dimethylaminoborane-modified copolysilazane as a novel precursor for high-temperature resistant SiBCN ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 3589 (2014).
77. K. Nate, T. Inoue, H. S. Organosilicon Deep UV Positive Resist Consisting of Poly (p-disilanylenephenylene). *J. Appl. Polym. Sci.* **34**, 2455 (1987).
78. T. Iwahara, S. Hayase, R. W. Properties of Ethynylene-Disilanylene. *Macromolecules* **23**, 1301 (1990).
79. J. Ohshita, A. K. Polymers with alternating organosilicon and p - conjugated units. *Acta Polym.* **49**, 403 (1998).
80. J. Shinar, S. Ijadi-Maghsoodi, Q. X. Ni, Y. Pang, T. J. B. Synthesis and study of a polysilole. *Synth. Met.* **28**, 598 (1989).
81. Y. H. Kim, Y. S. Gal, U. Y. Kim, S. K. C. Cyclopolymerization of Dipropargylsilanes by Transition-Metal Catalysts. *Macromolecules* **21**, 1995 (1988).
82. X. Zhang, Q. Zhou, W. P. Weber, R. F. Horvath, T. H. Chan, G. M. Anionic Ring-Opening Polymerization of Sila- and Germacyclopent-3-enes. *Macromolecules* **21**, 1566 (1988).
83. Y. T. Park, G. Manuel, W. P. W. Anionic Ring-Opening Polymerization of 1,1,3-Trimethyl-1-silacyclopent-3-ene. Effect of Temperature on Poly(1,1,3-trimethyl-1-sila-cis-pent-3-ene) Microstructure. *Macromolecules* **23**, 1915 (1990).
84. S. Q. Zhou, W. P. W. Anionic Polymerization of 1-Methyl-1-silacyclopent-3-ene. Characterization of Poly(1-methyl-1-sila-cis-pent-3-ene) by ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR Spectroscopy and Mechanism of Polymerization. *Macromolecules* **25**, 1917 (1990).
85. D. Seyferth. Polycarbosilanes—An overview. *ACS Symp. Ser.* **360**, 2142 (1988).
86. G. Merra. Contributions to the Synthesis of Silicon-Rich Oligocarbosilanes and Their Use as Precursors for Electrically Conductive Films. (Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany, 2005).
87. H. Wu, L. V. I. Preparation of Poly(dichlorosilaethylene) and Poly(silaethylene) via Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules* **25**, 1841 (1992).
88. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. M. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor. *Nature* **273**, 527 (1978).
89. S. Kaur, R. Riedel, E. I. Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 3578 (2014).
90. Y. Abe, T. G. Oligo- and polysiloxanes. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 182 (2004).
91. Y. D. Blum, D. Brent MacQueen, H. J. K. Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 149 (2005).
92. H. J. Kleebe, Y. D. B. SiOC ceramic with high excess free carbon. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1042 (2008).
93. G. D. Soraru, G. D'andrea, R. C. Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 387 (1995).

94. C.Gervais, F.Babonneau, M.Dallabonna, G. S. Sol – Gel-Derived Silicon-Boron Oxycarbide Glasses Containing Mixed Silicon Oxycarbide ($\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$) and Boron Oxycarbide ($\text{BC}_y\text{O}_{3-y}$) Units. *J.Am.Ceram.Soc* **84**, 2164 (2001).
95. R.Rocha, P.Greil, J.Bressiani, A. B. Complex-Shaped Ceramic Composites Obtained by Machining Compact Polymer-Filler Mixtures. *Mater. Reserach* **8**, 196 (2005).
96. R.Melcher, P.Cromme, M.Scheffler, P. G. Centrifugal casting of thin-walled ceramic tubes from preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc* **86**, 1213 (2003).
97. B.Yoon, E.Lee, H. K. Highly Aligned Porous Silicon Carbide Ceramics by Freezing Polycarbosilane/Camphene Solution. *J. Am. Ceram. Soc* **90**, 1759 (2007).
98. K.Sato, A.Tezuka, O.Funayama, T.Isoda, Y.Terada, S.Kato, M. I. Fabrication and pressure testing of a gas-turbine component manufactured by a preceramic-polymer-impregnation method. *Compos. Sci. Technol.* **59**, 859 (1999).
99. I.Sung, S.Yoon, J.Yu, D. K. Fabrication of macroporous SiC from templated preceramic polymers. *R. Soc. Chem.* 1481 (2002).
100. R.Melcher, P.Cromme, M.Scheffler, P. G. Ceramic Tapes from Preceramic Polymers. *Adv. Eng. Mater.* **11**, 877 (2002).
101. O.Goerke, E.Feike, T.Heine, A.Trampert, H. S. Ceramic coatings processed by spraying of siloxane precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 2147 (2004).
102. P.Colombo, T.Paulson, C. P. Synthesis of Silicon Carbide Thin Films with Polycarbosilane (PCS). *J. Am. Ceram. Soc* **80**, 2340 (1997).
103. T.Smirnova, A.Badalian, L.Yakovkina, V.Kaichev, V.Bukhtiyarov, A.Shmakov, I.Asanov, V.Rachlin, A. F. SiCN alloys obtained by remote plasma chemical vapour deposition from novel precursors. *Thin Solid Films* **429**, 151 (2003).
104. R.Haug, M.Weinmann, J.Bill, F. A. Plastic Forming of Preceramic Polymers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 6 (1999).
105. D.Galusek, J.Sedlacek, R. R. Al₂O₃ – SiC composites prepared by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 2392 (2007).
106. T.Zhang, J.Evans, J. W. Injection Moulding of Silicon Carbide Using an Organic Vehicle Based on a Preceramic Polymer. *J. Eur. Ceram. Soc.* **15**, 734 (1995).
107. S.Walter, D.Suttor, T.Erny, B.Hahn, P. G. Injection Moulding of Polysiloxane / Filler Mixtures for Oxycarbide Ceramic Composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**, 393 (1996).
108. B.C.Mutsuddy. Use of Organometallic Polymer for Making Ceramic Parts by Plastic Forming Techniques. *Ceram. Int.* **13**, 53 (1987).
109. A.R.Bunsell, A. P. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres. *J. Mater. Sci* **41**, 839 (2006).
110. J.Zeschky, T.Hofner, C.Arnold, R.Weibmann, D.Hourlier, M.Scheffler, P. G. Polysilsesquioxane derived ceramic foams with gradient porosity. *Acta Mater.* **53**, 937 (2005).
111. T.Friedel, N.Travitzky, F.Niebling, M.Scheffler, P. G. Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 197 (2005).
112. Q.Hanniet, M.Boussmen, J.Bares, V.Huon, I.Iatsunskyi, E.Coy, M.Bechelany, C.Gervais, D.Voiry, P.Miele, C. S. Investigation of polymer - derived Si – (B) – C – N ceramic / reduced graphene

- oxide composite systems as active catalysts towards the hydrogen evolution reaction. *Nature* **10**, 22003 (2020).
113. M.Wang, C.Xie, R.He, G.Ding, K.Zhang, G.Wang, D. F. Polymer - derived silicon nitride ceramics by digital light processing based additive manufacturing. *J. Am. Ceram. Soc* **102**, 5126 (2019).
114. J.Schmidt, A.A.Altun, M.Schwentenwein, P. C. Complex mullite structures fabricated via digital light processing of a preceramic polysiloxane with active alumina fillers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 1343 (2019).
115. R.Harshe, C.Balan, R. R. Amorphous Si (Al)OC ceramic from polysiloxanes : bulk ceramic processing , crystallization behavior and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 3482 (2004).
116. N.Janakiraman, F. A. Fabrication and characterization of fully dense Si – C – N ceramics from a poly (ureamethylvinyl) silazane precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 173 (2009).
117. C.Balan, R. R. Rheological investigations of a polymeric precursor for ceramic materials : experiments and theoretical modeling. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **8**, 567 (2006).
118. G.Barraso, Q.Li, R.Bordia, G. M. Polymeric and ceramic silicon-based coatings- a review. *J.Mater.Chem.A* **7**, 1963 (2019).
119. M.T.S.Tavares, A.F.S.Santos, I.M.G.Santos, M.R.D.Bomio, E.Longo, C.A.Paskosimas, F. V. M. TiO₂ / PDMS nanocomposites for use on self-cleaning surfaces. *Surf. Coat. Technol.* **239**, 19 (2014).
120. G.Barraso, W.Krenhel, G. M. Low thermal conductivity coating system for application up to 1000 °C by simple PDC processing with active and passive fillers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 3348 (2015).
121. J.Torrey, R.Bordia, C.Henegar Jr, Y.Blum, Y.Shin, W. S. Composite polymer derived ceramic system for oxidizing environments. *J. Mater. Sci* **41**, 4622 (2006).
122. K.Wang, M.Gunthner, G.Motz, R. B. High performance environmental barrier coatings , Part II : Active filler loaded SiOC system for superalloys. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 3020 (2011).
123. A.Schutz, M.Gunthner, G.Motz, O. . High temperature (salt melt) corrosion tests with ceramic-coated steel. *Mater. Chem. Phys.* **159**, 18 (2015).
124. M.Gunthner, A.Schutz, U.Glatzel, K.Wang, R.Bordia, O.Greil, W.Krenkel, G. M. High performance environmental barrier coatings , Part I : Passive filler loaded SiCN system for steel. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 3010 (2011).
125. S.Tofail, E.Koumoulos, A.Bandyopadhyay, S.Bose, L.O'Donoghue, C. C. Additive manufacturing : scientific and technological challenges , market uptake and opportunities. *Mater. Today* **21**, 37 (2018).
126. N.Shahrubudin, T.C.Lee, R. R. An Overview on 3D Printing Technology : Technological , Materials , and Technology : Applications Technological , Materials , An Overview on 3D Printing and Applications. *Procedia Manuf.* **35**, 1296 (2019).
127. J.Lee, W.Tan, J.An, C.Chua, C.Tang, A.Fane, T. C. The potential to enhance membrane module design with 3D printing technology. *J. Memb. Sci.* **499**, 490 (2016).
128. A.Khan, P.McMenamin, W.Rozen, M. C. A comprehensive study on 3D printing technology. *MIT Int. J. Mech. Eng.* **6**, 69 (2016).
129. X.Zhao. Process planning for thick-film mask projection micro stereolithography. (2009).
130. F.Ghorbani, D.Li, S.Ni, Y.Zhou, B. Y. 3D printing of acellular sca ff olds for bone defect regeneration : A review. *Mater. Today Commun.* **22**, 100979 (2020).

131. L.Tijing, J.Dizon, I.Ibrahim, A.Nisay, H.Shon, R. A. 3D printing for membrane separation , desalination and water treatment. *Appl. Mater. Today* **18**, 100486 (2020).
132. H.Quan, T.Zhang, H.Xu, S.Luo, J.Nie, X. Z. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioact. Mater.* **5**, 115 (2020).
133. Z.Low, Y.Chua, B.Ray, D.Mattia, I.Metcalf, D. P. Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques. *J. Memb. Sci.* **523**, 613 (2017).
134. J.A.Lewis. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2204 (2006).
135. J.W.Strasburry, M. J. I. 3D printing with polymers : Challenges among expanding options and opportunities. *Dent. Mater.* **32**, 64 (2016).
136. S.Tiwari, S.Pande, S.Agrawal, S. B. Selection of selective laser sintering materials for different applications. *Rapid Prototyp. J.* **21**, 648 (2015).
137. G.Ballacchino, E.Waeber, E.Mathew, R.Dorati, I.Genta, B.Conti, D. A. L. Manufacturing of 3d-printed microfluidic devices for the synthesis of drug-loaded liposomal formulations. *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 18 (2021).
138. J.Tumbleston, D.Shirvanyants, N.Ermoshkin, R.Januszewicz, A.Johnson, D.Kelly, K.Chen, R.Pinschmidt, J.Rolland, A.Ermoshkin, E.Samulski, J. D. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Mater. Methods* **347**, 639 (2015).
139. S.Juodkazis, V.Mizeikis, K.Seet, M.Miwa, H. M. Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist. *Nanotechnology* **16**, 849 (2005).
140. S.Kawata, H.B.Sun, T.Tanaka, K. T. Finer features for functional microdevices. *Nature* **412**, 698 (2001).
141. Z.C.Eckel, C.Zhou, J.H.Martin, A.J.Jacobsen, W.B.Cartier, T. A. S. Additive manufacturing of polymer derived ceramics. *Sci. 351* **351**, 62 (2016).
142. J.Schmidt, P. C. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 66 (2018).
143. S.C.Joshi, A. A. S. 3D printing in aerospace and its long-term sustainability. *Virtual Phys. Prototyp.* **10**, 185 (2015).
144. A.Uriondo, M.Esperon-Miguez, S. P. The present and future of additive manufacturing in the aerospace sector : A review of important aspects. *J. Aerosp. Eng.* **229**, 16 (2015).
145. V.Mohanavel, K.S.Ashraff Ali, K.Ranganathan, J.Allen Jeffrey, M.M.Ravikumar, S. R. The roles and applications of additive manufacturing in the aerospace and automobile sector. *Mater. Today Proc.* 7853 (2021).
146. J.I.Lipton, M.Cutler, F.Nigl, D.Cohen, H. L. Additive manufacturing for the food industry. *Trends Food Sci. Technol.* **43**, 123 (2015).
147. J.Norman, R.D.Madurawe, C.M.V.Moore, M.A.Khan, A. K. A new chapter in pharmaceutical manufacturing : 3D-printed drug products. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **108**, 50 (2017).
148. M.Whitaker. The history of 3D printing in healthcare. *R. Coll. Surg. Engl.* **96**, 229 (2014).
149. M.Attaran. The rise of 3-D printing : The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. *Bus. Horiz.* **60**, 688 (2017).

150. A.Zocca, P.Colombo, C.Gomes, J. G. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *J. Am. Ceram. Soc* **98**, 2001 (2015).
151. Z.Chen, Z.Li, J.Li, C.Liu, C.Lao, Y.Fu, C.Liu, Y.Li, P.Wang, Y. H. 3D printing of ceramics : A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 687 (2019).
152. N.Travitzky, A.Bonet, B.Dermeik, T.Fey, I.Filbert-Demut, L.Schlier, T.Schlördt, P. G. Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials. *Adv. Eng. Mater.* **16**, 754 (2014).
153. W.Zhou, D.Li, H. W. A novel aqueous ceramic suspension for ceramic stereolithography. *Rapid Prototyp. J.* **16**, 35 (2010).
154. L.Qin, W.Sui, X.Wu, F.Wang, S. Y. Additive manufacturing of ZrO₂ ceramic dental bridges by stereolithography. *Rapid Prototyp. J.* **24**, 119 (2017).
155. V.Tomeckova, J. H. Critical energy for photopolymerization of ceramic suspensions in acrylate monomers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 3282 (2010).
156. E.Johansson, O.Lidstrom, J.Johansson, O.Lyckfeldt, E. A. Influence of Resin Composition on the Defect Formation in Alumina Manufactured by Stereolithography. *Materials (Basel)*. **10**, 138 (2017).
157. G.Ding, R.He, K.Zhang, C.Xie, M.Wang, Y.Yang, D. F. Stereolithography - based additive manufacturing of gray - colored SiC ceramic green body. *J. Am. Ceram. Soc* **102**, 7209 (2019).
158. G.Ding, R.He, K.Zhang, N.Zhou, H. X. Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror. *Ceram. Int.* **46**, 18790 (2020).
159. K.Zhuang, S.Lin, W.Huang, L.Liao, Y.Zheng, L.Li, Z.Ning, C.Jin, S.Lan, Y.Zhang, R. Y. Realizing high ceramic yield and low shrinkage of in-situ formed lightweight 3D-SiC (rGO) px polymer-derived ceramics with excellent fracture toughness. *Ceram. Int.* **46**, 27436 (2020).
160. S.Brinckmann, N.Patra, J.Yao, T.Ware, C.Frick, R. F. Stereolithography of SiOC Polymer-Derived Ceramics Filled with SiC Micronwhiskers. *Adv. Eng. Mater.* **20**, 10 (2018).
161. H.Wu, Y.Cheng, W.Liu, R.He, M.Zhou, S.Wu, X. S. Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography. *Ceram. Int.* **42**, 17294 (2016).
162. S.Li, W.Duan, T.Zhao, W.Han, L.Wang, R.Dou, G. W. The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 4603 (2018).
163. A.J.Jacobsen, W.barvosa-Carter, S. N. Micro-scale Truss Structures formed from Self-Propagating Photopolymer Waveguides. *Adv. Mater.* **19**, 3896 (2007).
164. R.Riedel, A.Kienzle, W.Dressler, L.Ruwisch, J.Bill, F. A. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 ° C. *Nature* **382**, 798 (1996).
165. M.Zaheer, T.Schmalz, G.Motz, R. K. Chem Soc Rev Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals w. *Chem* **41**, 5116 (2012).
166. M.Fukushima, Y.Zhou, Y. I. Y. Fabrication and microstructural characterization of porous silicon carbide with nano-sized powders. *Mater. Sci. Eng. B* **148**, 214 (2008).
167. Y.Shinoda, T. N. Fabrication of nanograined silicon carbide by ultrahigh-pressure hot isostatic pressing. *J.Am.Ceramic.Soc* **82**, 773 (1999).
168. V.Candelario, R.Moreno, Z.Shen, F.Guiberteau, A. O. Liquid-phase assisted spark-plasma

- p>
sintering of SiC nanoceramics and their nanocomposites with carbon nanotubes.
- J. Eur. Ceram. Soc.*
- 37**
- , 1936 (2017).
169. J.Li, W.Yuan, C.Deng, H. Z. Porous SiC / SiCN composite ceramics fabricated by foaming and reaction sintering.
- J. Eur. Ceram. Soc.*
- 37**
- , 1134 (2017).
170. A.Dey, N.Kayal, O. C. Preparation of porous SiC ceramics by an infiltration technique.
- Ceram. Int.*
- 37**
- , 230 (2011).
171. R.K.Nishishora, P.L.Rachadel, M.G.N Qadri, D. H. Manufacturing Porous Ceramic Materials by Tape Casting – A Review.
- J. Eur. Ceram. Soc.*
- 38**
- , 1001 (2018).
172. M.D.Vlajic, V. D. K. Strength and machining of gelcast SiC ceramics.
- J. Mater. Sci.*
- 37**
- , 2947 (2002).
173. A.Ortona, C.D'angelo, S.Gianella, D. G. Cellular ceramics produced by rapid prototyping and replication.
- Mater. Lett.*
- 80**
- , 98 (2012).
174. F.Chen, K.Liu, H.Sun, Z.Shui, C.Liu, J. C. Y. S. Fabrication of complicated silicon carbide ceramic components using combined 3D printing with gelcasting.
- Ceram. Int.*
- 44**
- , 260 (2018).
175. T.Tu, G. J. SiC reticulated porous ceramics by 3D printing , gelcasting and liquid drying.
- Ceram. Int.*
- 44**
- , 3405 (2018).
176. A.Zocca, P.Lima, S.Diener, N.Katsikis, J. G. Additive manufacturing of SiSiC by layerwise slurry deposition and binder jetting (LSD-print).
- J. Eur. Ceram. Soc.*
- 39**
- , 3533 (2019).
177. S.Pfeiffer, M.Makowska, K.Florio, D.Sanchez, F.Marone, X.Zhang, C.Aneziris, H.Swygenhoven, K.Wegener, T. G. Selective laser melting of thermal pre-treated metal oxide doped aluminum oxide granules.
- Open Ceram.*
- 2**
- , 100007 (2020).
178. D.King, J.Middenford, K.Cissel, T.Key, C. C. Selective laser melting for the preparation of an ultra-high temperature ceramic coating.
- Ceram. Int.*
- 45**
- , 2473 (2019).
179. S.Meyers, L.Leersnijder, J.Vleugels, J. P. K. Direct laser sintering of reaction bonded silicon carbide with low residual silicon content.
- J. Eur. Ceram. Soc.*
- 38**
- , 3717 (2018).
180. S.S.Liu, M.Li, J.M.Wu, A.N.Chen, Y.S.Shi, C. H. L. Preparation of high-porosity Al
- ₂
- O
- ₃
- ceramic foams via selective laser sintering of Al
- ₂
- O
- ₃
- poly-hollow microspheres.
- Ceram. Int.*
- 46**
- , 4247 (2020).
181. J.M.Wu, M.Li, S.S.Liu, Y.S.Shi, C.H.Li, W. W. Preparation of porous Al
- ₂
- O
- ₃
- ceramics with enhanced properties by SLS using Al
- ₂
- O
- ₃
- poly-hollow microspheres (PHMs) coated with CaSiO
- ₃
- sintering additive.
- Ceram. Int.*
- 46**
- , 26894 (2020).
182. N.Singh, R.Singh, I. P. S. A. Recycling of polymer waste with SiC / Al
- ₂
- O
- ₃
- reinforcement for rapid tooling applications.
- Mater. Today Commun.*
- 15**
- , 127 (2018).
183. E.Feilden, D.Glymond, E.Saiz, L. V. High temperature strength of an ultra high temperature ceramic produced by additive manufacturing.
- Ceram. Int.*
- 45**
- , 18214 (2019).
184. A.Gomez, J.J.Moyano, B.Roman-Manso, M.Belmonte, P.Miranzo, M. I. O. Highly-porous hierarchical SiC structures obtained by filament printing and partial sintering.
- J. Eur. Ceram. Soc.*
- 39**
- , 695 (2019).
185. B.Dermeik, N. T. Laminated Object Manufacturing of Ceramic-Based Materials.
- Adv. Eng. Mater.*
- 22**
- , 24 (2020).
186. H.Chen, X.Wang, F.Xue, Y.Huang, K.Zhou, D. Z. 3D printing of SiC ceramic : Direct ink writing

- p>with a solution of preceramic polymers.
- J. Eur. Ceram. Soc.*
- 38**
- , 5300 (2018).
187. X.Bai, G.Ding, K.Zhang, W.Wang, N.Zhou, D.Fang, R. H. Stereolithography additive manufacturing and sintering approaches of SiC ceramics. *Open Ceram.* **5**, 100046 (2021).
 188. H.Mei, R.Zhao, Y.Xia, J.Du, X.Wang, L. C. Ultrahigh strength printed ceramic lattices. *J. Alloys Compd.* **797**, 796 (2019).
 189. F.Xue, K.Zhou, N.Wu, H.Luo, X.Wang, X.Zhou, Z.Yan, I.Abrahams, D. Z. Porous SiC ceramics with dendritic pore structures by freeze casting from chemical cross-linked polycarbosilane. *Ceram. Int.* **44**, 6299 (2018).
 190. H.Zhong, Z.Wang, H.Zhou, D.Ni, Y.Kan, Y.Ding, S. D. Properties and microstructure evolution of C f / SiC composites fabricated by polymer impregnation and pyrolysis (PIP) with liquid polycarbosilane. *Ceram. Int.* **43**, 7392 (2017).
 191. Z.He, P.Lian, Y.Song, Z.Liu, J.Song, J.Zhang, X.Ren, J.Feng, Q.Guo, W. L. Protecting nuclear graphite from liquid fluoride salt and oxidation by SiC coating derived from polycarbosilane. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 462 (2018).
 192. Y.S.Jang, M.Jank, V.Maier, K.Durst, N.Travitzky, C. Z. SiC ceramic micropatterns from polycarbosilanes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 2779 (2010).
 193. H.Xiong, L.Zhao, H.Chen, X.Wang, K.Zhou, D. Z. 3D SiC containing uniformly dispersed , aligned SiC whiskers : Printability , microstructure and mechanical properties. *J. Alloys Compd.* **809**, 151824 (2019).
 194. H.Xiong, L.Zhao, H.Chen, H.Luo, X.Yuan, K.Zhou, D. Z. Building SiC-based composites from polycarbosilane-derived 3D-SiC scaffolds via polymer impregnation and pyrolysis (PIP). *J. Eur. Ceram. Soc.* **41**, 1131 (2021).
 195. L.He, Z.Zhang, X.Yang, L.Jiao, Y.Li, C. X. Liquid polycarbosilanes : synthesis and evaluation as precursors for SiC ceramic. *Polym Int* **64**, 985 (2015).
 196. J.Chen, Y.Wang, X.Pei, C.Bao, Z.Huang, Li.He, Q. H. Preparation and stereolithography of SiC ceramic precursor with high photosensitivity and ceramic yield. *Ceram. Int.* **46**, 13072 (2020).
 197. X.Wang, F.Schmidt, D.Hanaor, P.Kamm, S.Li, A. G. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers : A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry. *Addit. Manuf.* **27**, 90 (2019).
 198. H.Zhao, L.Chen, X.Luan, X.Zhang, J.Yun, T. X. Synthesis , pyrolysis of a novel liquid SiBCN ceramic precursor and its application in ceramic matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 1329 (2017).
 199. Z.Zhang, F.Zeng, J.Han, Y.Luo, C. X. Synthesis and characterization of a new liquid polymer precursor for Si – B – C – N ceramics. *J. Mater. Sci* **46**, 5947 (2011).
 200. X.Ji, C.Shao, H.Wang, J.Cheng, H. L. Curing green fibres infusible by electron beam irradiation for the preparation of SiBNC ceramic fibres. *Ceram. Int.* **43**, 11224 (2017).
 201. B.Lu, Y. Z. Oxidation behavior of SiC – SiBCN ceramics. *Ceram. Int.* **41**, 1030 (2015).
 202. S.Li, Y.Zhang, T.Zhao, W.Han, L.Wang, R.Dou, G. W. Additive manufacturing of SiBCN / Si₃N₄ w composites from preceramic polymers by digital. *RCS Adv* **10**, 5681 (2020).
 203. E.Bernardo, L.Fiocco, G.Parcianello, E.Storti, P. C. Advanced Ceramics from Preceramic Polymers Modified at the Nano-Scale: A Review. *Materials (Basel)*. **7**, 1956 (2014).
 204. P.Colombo, E.Bernardo, G. P. Feature article Multifunctional advanced ceramics from

- preceramic polymers and nano-sized active fillers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 469 (2013).
205. Y.Luo, S.Zheng, S.Ma, C.Liu, X. Mullite-bonded SiC-whisker-reinforced SiC matrix composites : preparation , characterization , and toughening mechanisms. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 5293 (2018).
 206. C.Y.Chu, J.P.Singh, J. L. R. High-Temperature Failure Mechanisms of Hot-Pressed Si₃N₄ and Si₃N₄/Si₃N₄-Whisker-Reinforced Composites. *J.Am.Ceramic.Soc* **76**, 1353 (1993).
 207. J.Homeny, L. J. N. Mechanical Properties of β -Si₃N₄-Whisker/Si₃N₄-Matrix Composites. *J. Am. Ceram. Soc* **96**, 3496 (1990).
 208. J.Xiao, D.Liu, H.Cheng, Y.Jia, S.Zhou, M. Z. Carbon nanotubes as light absorbers in digital light processing three- dimensional printing of SiCN ceramics from preceramic polysilazane. *Ceram. Int.* **46**, 19400 (2020).
 209. M.Gunthner, K.Wang, R.Bordia, G. M. Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 1892 (2012).
 210. S.Jung, D.Seo, S.Lombardo, Z.C.Feng, J.K.Chen, Y. Z. Fabrication using filler controlled pyrolysis and characterization of polysilazane PDC RTD arrays on quartz wafers. *Sensors Actuators A. Phys.* **175**, 59 (2012).
 211. K.W.Gyak, N.K.Vishwakarma, Y.H.Hwang, J.Kim, H.S.Yun, D. P. K. 3D-printed monolithic SiCN ceramic microreactors from a photocurable preceramic resin for the high temperature ammonia cracking process. *React.Chem.Eng* **4**, 1399 (2019).
 212. R.Bhandavat, A.Feldman, C.Cromer, J.Lehman, G. S. Very High Laser-Damage Threshold of Polymer-derived Si(B)CN- Carbon Nanotube Composite Coatings. *Appl. Mater. Interfaces* **5**, 2354 (2013).
 213. J.Lehman, C.Yung, N.Tomlin, D. Conklin, M. S. Carbon nanotube-based black coatings. *Appl. Phys. Rev.* **5**, 011103 (2018).
 214. E.Bernardo, P.Colombo, S. H. Advanced ceramics from a preceramic polymer and nano-fillers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 849 (2009).
 215. J.Xiao, Y.Jia, D.Liu, H. C. Three-dimensional printing of SiCN ceramic matrix composites from preceramic polysilazane by digital light processing. *Ceram. Int.* **46**, 25807 (2020).
 216. H.Elsayed, P.Rebesan, M.C.Crovace, E.D.Zanotto, P.Colombo, E. B. Biosilicate® scaffolds produced by 3D-printing and direct foaming using preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 1020 (2019).
 217. C.Vakifahmetoglu, D.Zeydanli, V.C.Ozalp, B.A.Borsa, G. D. S. Hierarchically porous polymer derived ceramics: A promising platform for multidrug delivery systems. *Mater. Des.* **140**, 44 (2018).
 218. B.Ceron-Nicolat, F.Wolff, A.Dakkouri-Baldouf, T.Fey, H.Munstedt, P. G. Graded Cellular Ceramics from Continuous Foam Extrusion. *Adv. Eng. Mater.* **14**, 1103 (2012).
 219. H.Zhang, P.D'angelo Nunes, M.Wilhelm, K. R. Hierarchically ordered micro / meso / macroporous polymer-derived ceramic monoliths fabricated by freeze-casting. *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 58 (2016).
 220. T.Takahashi, P. C. SiOC Ceramic Foams through Melt Foaming of a Methylsilicone Preceramic Polymer. *J. Porous Mater.* **10**, 121 (2003).
 221. C.Liu, X.Meng, X.Zhang, C.Hong, J.Hanm W.Han, B.Xu, S.Dong, S. D. High temperature structure

- evolution of macroporous SiOC ceramics prepared by a sol – gel method. *Ceram. Int.* **41**, 11096 (2015).
222. T.Erny M.Seibold, O.Jarchow, P. G. Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc* **76**, 213 (1993).
223. S.Brahmandam, R. R. Novel Composites Constituted from Hafnia and a Polymer-Derived as an interface: phase for severe ultrahigh temperature applications. *J. Am. Ceram. Soc* **90**, 3176 (2007).
224. T.PLachky, Z.Lences, L.Hric, P.Sajgalik, P.Balaz, R.Riedel, H.-J. K. Processing and mechanical properties of Si₃N₄ composites employing polymer-derived SiAlOC as sintering aid. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 767 (2010).
225. M.Takeda, Y.Imai, H.Ichikawa, N.Kasai, T.Seguchi, K. O. Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation curing process. *Compos. Sci. Technol.* **59**, 799 (1999).
226. Y.Fu, G.Xu, Z.Chen, C.Liu, D.Wang, C. L. Multiple metals doped polymer-derived SiOC ceramics for 3D printing. *Ceram. Int.* **44**, 11038 (2018).
227. C.Ma, C.He, W.Wang, X.Yao, L.Yan, F.Hou, J.Liu, A. G. Metal-doped polymer-derived SiOC composites with inorganic metal salt as the metal source by digital light processing 3D printing. *Virtual Phys. Prototyp.* **0**, 13 (2020).
228. N.Allen, I.C.Barker, M.Edge, D. A. E. W. Spectroscopic properties and photodimerisation of water soluble poly (vinyl alcohol) modified with pendant (E) -2- methyl sulphate groups : polymer and model chromophore studies. *J.Photochem.Photobiol.A:Chem* **68**, 237 (1992).
229. N.H.Ismail, W.N.W.Salleh, A.F.Ismail, H.Hasbullah, F. A. Separation and Puri fi cation Technology Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment : A review. *Sep. Purif. Technol.* **233**, 116007 (2020).
230. H.Sun, X.Yangm Y.Zhang, X.Chengm Y.Xu, Y.Bai, L. S. Segregation-induced in situ hydrophilic modi fi cation of poly (vinylidene fl uoride) ultra fi ltration membranes via sticky poly (ethylene glycol) blending. *J. Memb. Sci.* **563**, 30 (2018).
231. X.Xu, P.Li, C.Ge, W.Han, D.Zhao, X. Z. 3D Printing of Complex-type SiOC Ceramics Derived From Liquid Photosensitive Resin. *ChemistrySelect* **4**, 6869 (2019).
232. Z.Li, Z.Chenm J.Liu, Y.Fu, C.Liu, PWang, M.Jiang, C. L. Additive manufacturing of lightweight and high- strength polymer-derived SiOC ceramics. *Virtual Phys. Prototyp.* **15** (2020).
233. C.He, C.Ma, X.Li, L.Yan, F.Hou, J.Liu, A. G. Polymer-derived SiOC ceramic lattice with thick struts prepared by digital light processing. *Addit. Manuf.* **35**, 101366 (2020).
234. L.Brigo, J.E.M.Schmidt, A.Gandin, N.Michieli, P.Colombo, G. B. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures. *Adv.Sci* **5**, 1800937 (2018).
235. K.Zhang, R.He, C.Xie, G.Wang, G.Ding, M.Wang, W.Song, D. F. Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography. *Ceram. Int.* **45**, 12195 (2019).
236. K.Zhang, C.Xie, G.Wang, R.He, G.Ding, M.Wang, D.Dai, D. F. High solid loading , low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing. *Ceram. Int.* **45**, 208 (2019).
237. C.He, X.Liu, C.Ma, Y.Cao, F.Hou, L.Yan, A.Guo, J. L. Digital light processing of Si-based composite ceramics and bulk silica ceramics from a high solid loading polysiloxane / SiO₂ slurry. *J. Eur. Ceram. Soc.* **41**, 7198 (2021).

238. C.He, C.Ma, X.Li, F.Hou, L.Yan, A.Guo, J. L. Continuous fast 3D printing of SiOC ceramic components. *Addit. Manuf.* **46**, 102111 (2021).
239. X.Yang, J.Zhang, H.Park, Y.Jung, A.Jones, J. Z. Water surface reinforcement effect in 3D printed polymer derived SiOC ceramics. *Appl. Phys. A* **151** (2021) doi:10.1007/s00339-021-04305-2.
240. A.Kulkarni, G.Soraru, J. P. Polymer-derived SiOC replica of material extrusion-based 3-D printed plastics. *Addit. Manuf.* **32**, 100988 (2020).
241. A.Kulkarni, J.Pearce, Y.Yang, A.Motta, G. S. SiOC (N) Cellular Structures with Dense Struts by Integrating Fused Filament Fabrication 3D Printing with Polymer-Derived Ceramics. *Adv. Eng. Mater.* **2100535**, 10 (2021).
242. A.Viard, D.Fonblanc, M.Schmidt, A.Lale, C.Salameh, A.Soleilhavoup, M.Wynn, P.Champagne, S.Cerneaux, F.Babonneau, G.Chollon, F.Rossignol, C.Gervais, S. B. Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors. *ChemPubSoc Eur.* **23**, 9090 (2017).
243. S.C. Daminabo, S. Goel, S.A. Grammatikos, H.Y. Nezhad, V. K. T. Fused deposition modeling-based additive manufacturing (3D printing): techniques for polymer material systems. *Mater. Today Chem.* **16**, 100248 (2020).
244. M.Balestrat, E.Diz Acostaa, O.Hanzel, N.Tessier-Doyen, R.Machado, P.Šajgalík, Z. Lenčěš, S. B. Additive-free low temperature sintering of amorphous SiBC powders derived from boron-modified polycarbosilanes : Toward the design of SiC with tunable mechanical , electrical and thermal properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **40**, 2612 (2020).
245. E.Gros, R. P. A missing mass method to measure the open porosity of porous solids. *Can. Acoust.* **32**, 21 (2004).
246. A.Gebisa, H. L. Influence of 3D Printing FDM Process Parameters on Tensile Property of ULTEM 9085. *Procedia Manuf.* **30**, 338 (2019).
247. T.Yoon, S.Park, K.Min, X.Zhang, S.Haswell, D. K. Novel polymer derived microreactors for organic microchemistry applications. *Lab Chip* **8**, 1459 (2008).
248. Y.Yu, H.Wang, H.San, Y. L. A Facile Route to Construct SiCO Nanospheres with Tunable Sizes. *Int.J.Appl.Ceram.Technol* **4**, 675 (2014).
249. S.Jung, D.Seo, S.Lombardo, Z.Feng, J.Chen, Y. Z. Fabrication using filler controlled pyrolysis and characterization of polysilazane PDC RTD arrays on quartz wafers. *Sensors Actuators A. Phys.* **175**, 59 (2012).
250. M.Schmidt, C.Durif, E.Acosta, C.Salameh, H.Plaisantin, P.Miele, R.Backov, R.Machado, C.Gervais, J.Alauzun, G.Chollon, S. B. Molecular-Level Processing of Si- (B) -C Materials with Tailored Nano / Microstructures. *Chem.Eur.J* **23**, 17117 (2017).
251. V.Proust. Élaboration de nanocomposites céramiques carbures / nitrures à partir de polymères. (2018).
252. M.Balestrat, E.Acosta, O.Hanzel, N.Doyen, R.Machado, P.Sajgalik, Z.Lences, S. B. Additive-free low temperature sintering of amorphous Si e B e C powders derived from boron-modified polycarbosilanes : Toward the design of SiC with tunable mechanical , electrical and thermal properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **40**, 2604–2612 (2020).
253. S.Bernard, M.Schmidt, C.Durif, E.D.Acosta, C.Salameh, H.Plaisantin, P.Miele, R.Backov, R.Machado, C.Gervais, J.G.Alauzun, G. C. Molecular-Level Processing of Si-(B)-C Materials with Tailored Nano/Microstructures. *Chem.Eur.J* **23**, 17117 (2017).

254. G.Soraru, F.Babonneau, J. M. Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic. *J. Mater. Sci.* **25**, 3893 (1990).
255. M.Yan, W.Song, C. Z. Raman spectroscopy studies of the high-temperature evolution of the free carbon phase in polycarbosilane derived SiC ceramics. *Ceram. Int.* **36**, 2459 (2010).
256. S.Matthews, M.Edirisinghe, M. F. Effect of pre-pyrolysis heat treatment on the preparation of silicon carbide from a polycarbosilane precursor. *Ceram. Int.* **25**, 60 (1999).
257. A.Sadesky, H.Muckenhuber, H.Grothe, R.Niessner, U. P. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectral analysis and structural information. *Carbon N. Y.* **43**, 1742 (2005).
258. S.Urbonaite, L.Halldahl, G. S. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons. *Carbon N. Y.* **46**, 1947 (2008).
259. S.Yeon, P.Reddington, Y.Gogotsi, J.Fischer, C.Vakifahmetoglu, O. C. Carbide-derived-carbons with hierarchical porosity from a preceramic polymer. *Carbon N. Y.* **48**, 210 (2009).
260. Y.Chen, X.Yang, Y.Cao, Z.Gan, L. A. Quantitative study on structural evolutions and associated energetics in polysilazane-derived amorphous silicon carbonitride ceramics. *Acta Mater.* **72**, 31 (2014).
261. N.Wada, S.A.Solin, J.Wong, S. P. Raman and IR absorption spectroscopic studies on α , β , and amorphous Si₃N₄. *J. Non. Cryst. Solids* **43**, 7–15 (1981).
262. J.H.Eom, Y.W.Kim, I.H.Song, H. D. K. Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process. *Mater. Sci. Eng.* **464**, 134 (2007).
263. S.H.Chae, Y.W.Kim, I.H.Song, H.D.Kim, M. N. Porosity control of porous silicon carbide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 2872 (2009).
264. S.Zakeri, M.Vippola, E. L. A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography. *Addit. Manuf.* **35**, 101177 (2020).
265. C.Roldan-Carmona, O.Malinkiewicz, A. Soriano, G. & Mínguez Espallargas, A.Garciac, P. Reinecke, T.Kroyer, M. Ibrahim Dar, M.Khaja Nazeeruddin, H. J. B. Total iron measurement in human serum with a smartphone. *J.Name* **3** (2012).
266. M.Seifollahi Bazarjani, M.M.Muller, H.Kleebe, C.Fasel, R.Riedel, A. G. In situ formation of tungsten oxycarbide, tungsten carbide and tungsten nitride nanoparticles in micro- and mesoporous polymer-derived ceramics. *J. Mater. Chem. A* **2**, 10464 (2014).
267. M. Seifollahi Bazarjani, H.Kleebe, M. M. Müller, C. Fasel, M. & Baghaie Yazdi, A. Gurlo, R. R. Nanoporous silicon oxycarbonitride ceramics derived from polysilazanes in situ modified with nickel nanoparticles. *Chem. Mater.* **23**, 4123 (2011).
268. H.Bai, G.Wen, X.Huang, Z.Han, BZhong, Z.Hu, X. Z. Synthesis and Structural Characterization of SiBOC Ceramic Fibers Derived Synthesis and structural characterization of SiBOC ceramic fibers derived from single-source polyborosiloxane. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 940 (2011).
269. S.Choi, A.Lee, H.Lee, H.Jeon, K.Baek, D.Choi, S. H. Synthesis and Characterization of UV-Curable Ladder-Like Polysilsesquioxane. *Polym. Chem.* 5018 (2011).
270. A.Zocca, G.Franchin, H.Elsayed, E.Gioffredi, E.Bernardo, P. C. Direct Ink Writing of a Preceramic Polymer and Fillers to Produce Hardystonite (Ca₂ZnSi₂O₇) Bioceramic Scaffolds. *J. Am. Ceram. Soc* **99**, 1967 (2016).

271. M.Savastano, C.Amendola, F.D'Ascenzo, E. M. 3-D Printing in the Spare Parts Supply Chain : An Explorative Study in the Automotive Industry. *3D Print. spare parts supply Chain* 169 (2016).

Élaboration et caractérisation de céramiques 3D en couplant la chimie des précurseurs avec l'impression 3D

Les céramiques techniques 3D à géométrie complexe font actuellement l'objet d'une demande croissante pour diverses applications dans des conditions sévères. Elles présentent des propriétés importantes telles qu'une excellente stabilité chimique, une grande résistance à l'oxydation et la corrosion ainsi que des propriétés mécaniques importantes les rendant des composants fiables dans les domaines électronique, aérospatial et biomédical. En particulier, les céramiques à base de Si sont caractérisées par d'excellentes propriétés thermochimiques et une résistance au fluage. La fabrication additive (AM) est la technologie de choix pour concevoir des objets de forme quasi nette avec un contrôle parfait de la géométrie et de la porosité à différentes échelles. Cependant, les poudres céramiques traditionnelles sont difficiles à imprimer à cause de leur dureté et friabilité. Par conséquent, les polymères précéramiques conviennent à l'impression 3D car ils sont facilement modifiables à l'état moléculaire. Dans ce travail, nous avons combiné l'impression 3D avec la chimie des précurseurs (PDCs) pour fabriquer des céramiques à base de Si à géométrie complexe. Deux technologies d'AM ont été investiguées : Fused Deposition Modeling (FDM) basée sur le ramollissement d'un filament thermoplastique et UV-LCD basée sur la photopolymérisation d'une résine sous rayonnements UVs. La caractérisation des polymères précéramiques et des céramiques qui en dérivent a été systématiquement étudiée. L'influence de la composition chimique et structure du polymère sur son imprimabilité a été présentée. Tout d'abord, nous avons élaboré des céramiques type carbonitrure de silicium (SiCN) et carbure de silicium (SiC) par impression indirecte en couplant la technologie FDM avec une approche de réplique. Nous avons imprimé par FDM des motifs acide polylactique (PLA) en nid d'abeille qui ont été revêtus par le polyvinylsilazane (PVZ) ou l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) précurseurs respectifs de SiCN et SiC. Ces polymères ont été chimiquement réticulés avec le dicumyl peroxyde. Une pyrolyse ultérieure sous atmosphère contrôlée permet la réticulation thermique des polymères à 130°C, la décomposition du PLA à 320°C et la céramisation à 1000°C. Un rétrécissement volumique a été observé suite à la décomposition du PLA et de la céramisation. SiBC (dérivé de AHPCS modifié par le bore) a également été élaboré pour étudier l'effet du

bore sur l'imprimabilité de Si-C. Deuxièmement, nous avons synthétisé des polymères précéramiques photosensibles précurseurs de SiOC, SiC ou SiCN selon deux approches : i) mélange du polymère avec une résine photosensible commerciale esun3D et ii) synthèse d'un polymère précéramique sensible aux UVs par fonctionnalisation avec des unités photosensibles. Nous avons procédé ensuite à l'impression 3D par UV-LCD de ces polymères en optimisant plusieurs paramètres : temps d'exposition, épaisseur et nombre de couches. Dans la première approche, deux types de précurseurs de SiOC ont été utilisés : méthyl silsesquioxane (Silres MK) et polyméthylhydrosiloxane (PMHS) qui ont été mélangés avec une résine commerciale photosensible. Un meilleur comportement mécanique de la céramique en forme de pastille est observé avec Silres MK dû à son meilleur rendement céramique. Dans la deuxième approche, Silres MK photosensible est préparée soit par un simple mélange avec des agents photoréticulables type triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) et/ou 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA), soit par greffage de fonctions méthacrylates du 3-(triméthoxysilyl) propyle méthacrylate (TMSPM) sur les fonctions Si-OH du Silres MK. Les céramiques 3D SiOC obtenues après pyrolyse montrent une conservation de la forme de la pastille presque sans fissures. Notre approche a également été appliquée à la fabrication de céramiques non-oxydes SiC et SiCN, prouvant la versatilité de synthétiser des polymères précéramiques photosensibles oxydes et non-oxydes.

Mots clés : synthèse, impression 3D, chimie des précurseurs, polymères photosensibles, oxydes, non-oxydes, Fused Deposition Modeling, Stéréolithographie.

Elaboration and characterization of 3D ceramics by coupling precursor chemistry with 3D printing

Advanced 3D ceramics with complex architectures are currently in increasing demand for various applications under severe conditions. They present important properties such as chemical stability, oxidation and corrosion resistance and important mechanical properties making them reliable components in aerospace, electronics and biomedical field. In particular, Si-based ceramics are characterized by excellent thermochemical properties and creep resistance. Additive manufacturing (AM) is the technology of choice to design near net-shape objects with a perfect control of the geometry and porosity at different scales. However, traditional ceramic powders are difficult to print due to their hardness and brittleness. Preceramic polymers are suitable to 3D printing as they can be easily edited by chemical modification at molecular state and adapted to different AM technologies. In this work, we combined 3D printing with the Polymer-Derived Ceramics (PDCs) route to fabricate complex geometrical Si-based ceramic objects. Two AM technologies were studied: Fused Deposition Modeling (FDM) based on softening of a thermoplastic filament and UV-LCD based on resin photopolymerization under UV radiation. Characterization of preceramic polymers and the derived 3D ceramic objects were systematically presented. The influence of the preceramic polymers composition and structure on the 3D printing ability was highlighted. This will facilitate the polymer selection and the rational design for fabricating tailor-made 3D printed PDC components. First, we designed 3D silicon carbonitride (SiCN) and silicon carbide (SiC) ceramics through indirect 3D printing by coupling FDM with a replica approach. Polylactic acid (PLA) honeycomb patterns were first printed by FDM and dip-coated with polyvinylsilazane (PVZ) or allylhydridopolycarbosilane (AHPCS), respective precursors of SiCN and SiC. Prior to dip-coating, preceramic polymers were chemically crosslinked with dicumyl peroxide. Subsequent pyrolysis under controlled atmosphere allows thermal crosslinking of polymers at 130°C, decomposition of PLA at 320°C and conversion of preceramic polymers into the corresponding 3D ceramics at 1000°C. Volume shrinkage was observed due to decomposition of PLA and polymer-to-ceramic conversion. A tentative to fabricate SiBC (derived from boron-modified AHPCS) was also performed where we studied the effect of boron on the behavior of Si-C systems. Second, we prepared Si-based photocurable preceramic polymers, precursors of SiOC, SiC and SiCN, according to two approaches: i) mixing the polymer with a commercial

photo-resin type esun3D and ii) synthesis of a UV-sensitive polymer by functionalizing the preceramic backbone with photosensitive units. We then applied UV-LCD direct printing on such polymers. Several parameters influencing the printing resolution and quality were considered during UV-LCD: UV exposure time, thickness of each layer and number of layers. In the first approach, two types of SiOC ceramic precursors were used: methyl silsesquioxane (Silres MK) which will be dissolved in suitable solvents and liquid polymethylhydrosiloxane (PMHS). These polymers were mixed in a controlled ratio with a commercial photo-resin. A better mechanical behavior of the pellet-shaped ceramic is observed with Silres MK due to its higher ceramic yield. In the second approach, UV-curable Silres MK preceramic polymer is prepared either by a simple mixture with photosensitive agents (Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and/or 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA) or by grafting methacrylate functions of 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TMSPM) on the Si-OH of Silres MK. 3D SiOC ceramics obtained after pyrolysis show a conservation of the pellet shape almost without cracks. Our approach was also translated to the fabrication of SiC and SiCN non-oxide ceramics proving the versatility of this technique for synthesizing photosensitive preceramic oxide and non-oxide polymers.

Keywords: synthesis, 3D printing, precursor chemistry, photosensitive polymers, oxides, non-oxides, Fused Deposition Modeling, Stereolithography.

LCPM/PR2N (EDST), Université Libanaise, Faculté des Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Liban.

IEM, Université de Montpellier, 300 av. du Pr Emile Jeanbrau – 34090 Montpellier, France

