

Mousse de SiC imprimée en 3D à partir d'un précurseur polymère biosourcé

3D SiC foam from a renewable filled polymer

Marie-Pascale Stempin¹

1 : Département, Laboratoire
Plateforme CANOE
Cheminnov - ENSCBP
16 avenue Pey Berland 33600 PESSAC
e-mail : stempin@plateforme-canoe.com

Les céramiques en carbure de silicium (SiC) possèdent un ensemble unique de caractéristiques: faible densité, forte conductivité thermique, haute résistance aux chocs thermiques, excellente résistance à la corrosion à haute température. Lorsqu'elles se trouvent sous la forme de structures cellulaires ouvertes de type « mousses », ces propriétés intrinsèques, combinées à des surfaces spécifiques et porosités élevées, conduisent à des matériaux qui peuvent être utilisés dans un large éventail d'applications telles que filtres pour métaux en fusion, filtres à particules diesel, brûleur à gaz supports et supports membranaires pour la séparation de l'hydrogène qui nécessitent des taux de transfert de chaleur élevés et de faibles pertes de charges. Différentes voies de fabrication de mousses céramiques SiC ont été développées ces dernières années [1,2] afin de satisfaire les exigences de porosité en particulier en termes de taille des pores et de degré d'inter-connectivité. Il en existe 3 principales: par réaction, par réplique ou par squelette sacrificiel. Cependant, elles résultent pour la plupart en des morphologies irrégulières qui entraînent une mauvaise gestion des transferts de chaleur et de masse. Pour résoudre ces problèmes, la fabrication additive par dépôt de fil fondu (FFF ou FDM) a été utilisée dans le cadre du projet H2020 PRINTCR3DIT afin de concevoir des géométries 3D modulaires et structurées en SiC utilisées comme supports catalytiques dans des réactions d'hydrogénation appliquées à des cas d'études industrielles.

Dans cet article, nous présentons les différentes étapes de fabrication des mousses 3D polymères précurseurs de SiC. Dans un premier temps, il s'agit de charger des précurseurs de SiC pulvérulents dans un polymère thermoplastique afin d'obtenir des granulés chargés. La deuxième étape consiste à obtenir un filament de diamètre 1.75mm ou 2.85mm à partir de ces granulés. Il faut ensuite imprimer en 3D le filament précédemment obtenu selon la conception d'une structure proche de la forme de la mousse. Enfin, la dernière étape voit la conversion à haute température de la structure précurseur de SiC en un matériau céramique 3D-SiC.

Le procédé développé implique l'utilisation de précurseurs spécifiques de SiC (sources de silicium et de carbone) afin d'obtenir un carbure de silicium bêta de porosité définie après traitement thermique à haute température (nécessaire aux applications catalytiques). Parallèlement, l'utilisation d'un polymère spécifique (thermoplastique dans le cas de la technologie FFF) est nécessaire pour imprimer des structures 3D. Pour ce faire, cette matrice thermoplastique doit avoir les propriétés suivantes:

- Etre suffisamment fluide pour disperser une charge importante de particules (silicium, sources de carbone).
- Etre capable d'être imprimée en 3D.
- Si possible, être capable de générer un rendement en carbone après pyrolyse pour renforcer la structure.

L'utilisation de polyéthylène (PE) comme matrice thermoplastique s'est avérée infructueuse et ce, quelles que soient les ramifications des chaînes polymériques (PE haute densité vs PE

basse densité). En effet, la charge en précurseurs de SiC ne peut pas être améliorée au-delà de 60% en poids, quantité qui a été démontrée trop faible en ATG en raison d'une pyrolyse totale du PE conduisant à la présence de macroporosité dans les granulés et résultant en une très mauvaise résistance mécanique. Afin de générer un rendement en carbone à partir de PE après pyrolyse, qui pourrait être converti en SiC afin d'améliorer l'intégrité structurelle des composés, différentes voies sont explorées : augmentation de la réticulation du polyéthylène par rayonnement gamma, utilisation d'additifs ignifugeants ou de polymères riches en carbone. Toutes les tentatives conduisent à des résistances mécaniques faibles. Finalement, un polymère à base de lignine biosourcée est plastifiée avec du PEO (PolyéthylèneOxyde) puis mélangé à la charge en précurseurs de SiC. Des granulés sont obtenus par extrusion : ils présentent de bonnes propriétés mécaniques après pyrolyse haute température, témoignant d'un rendement carbone élevé du polymère PEO/lignine. Différents facteurs susceptibles d'influencer les propriétés mécaniques sont étudiés : proportions des différents constituants, nature de la lignine, nature du plastifiant de la lignine, profil thermique de la pyrolyse...

Une fois la formulation thermoplastique précurseur de SiC figée, les granulés correspondants permettent d'obtenir un filament 3D de 1.75mm de diamètre par extrusion. Afin de pouvoir être mis en œuvre sur une imprimante FFF, le filament 3D est recouvert d'une « écorce » ou « gaine » en polyamide qui permet le maintien mécanique du filament 3D et la capacité de ce dernier à être extrudé à travers la buse de l'imprimante FFF, sans bouchage de cette dernière. La mousse est alors imprimée à partir d'un dessin 3D, constitué d'une répétition de cellules dites « cellules de Kelvin » et obtenu grâce au logiciel de dessin Blender. La géométrie des cellules est optimisée (taux de porosité, taille des ponts, taille des pores...) en utilisant un outil de simulation numérique par CFD (Computational Fluid Modelling). La pièce imprimée en 3D est ensuite convertie à haute température en céramique SiC : au retrait près, la mousse convertie est la réplique de la mousse précurseur.

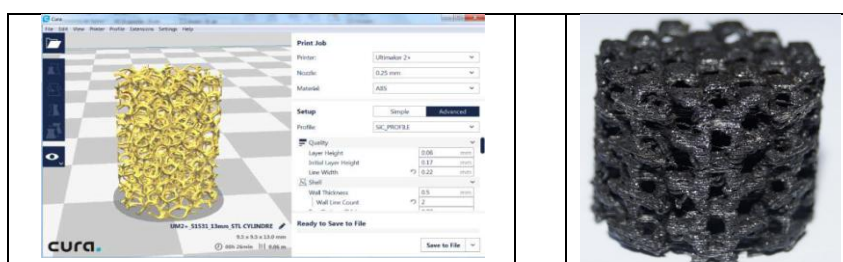


Fig. 1. Mousse 3D précurseur de SiC imprimée par FFF

Les mousses 3D de SiC, après imprégnation par du Ruthénium, ont servi de supports dans la catalyse de réactions d'hydrogénation : à rendements de conversion équivalents, la quantité de catalyseur déposée sur les mousses 3D est plus faible que celle déposée sur les mousses commerciales. Les mousses 3D sont plus efficaces.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce résumé proviennent du projet PRINTCR3DIT qui a été financé par le programme Horizon 2020 de l'UE, au titre de la convention de subvention n° 680414.

Références

- [1] X. Zhu, D. Jiang, and S. Tan, "Preparation of Silicon Carbide Reticulated Porous Ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, pp. 323, 232–8, 2002.
- [2] S. H. Lee and Y.-W. Kim, "Processing of Cellular SiC Ceramics Using Polymer Microbeads," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 43 [8], pp.458–62, 2006.