

Fabrication d'objets complexes céramiques par géopolymérisation. Procédé de mise en forme par fabrication additive

Ce sujet est proposé par le Laboratoire des Technologies innovantes (LTI). Les travaux seront réalisés sur les deux sites de Saint Quentin et Amiens.

Contacts : LTI : Mohamed Guessasma, mohamed.guessasma@u-picardie.fr
LTI : Christine Pélegris, christine.pelegris@u-picardie.fr

Mots clés : Géopolymère, fabrication additive, technique d'extrusion de matière, simulation multiphysique, rhéologie

Contexte et enjeux :

Dans un contexte de développement durable, les procédés de fabrication de matériaux nécessitant moins d'énergie et émettant peu de CO₂ sont un défi permanent. Parmi les méthodes de production écoresponsables, la fabrication additive (FA), plus connue sous le nom d'impression 3D, offre de nombreux avantages : produire sur mesure, localement, selon les besoins. Elle est considérée comme l'une des cinq technologies majeures de l'industrie 4.0. Ce procédé de fabrication transforme un modèle numérique 3D en un objet physique, en assemblant des couches successives d'un même matériau voire de matériaux différents. L'atout principal de cette technologie réside dans l'utilisation juste de quantité de matière nécessaire à la fabrication d'une pièce. Les procédés de fabrication classiques (dit soustractifs) peuvent occasionner un gaspillage important de matière, alors que les procédés de fabrication additive les plus répandus, comme par exemple la technique par extrusion de matière, ne produisent presque aucun déchet.

De nombreuses initiatives ont vu le jour pour maximiser le potentiel écologique de l'impression 3D en élargissant le domaine d'utilisation aux matériaux géopolymères.

Les géopolymères représentent une alternative aux matériaux classiques dans de nombreux domaines. Qualifiés de polymères minéraux, ils peuvent être élaborés à température ambiante à partir d'un grand nombre de minéraux d'origine géologique (métakaolinite, roche), ou de sous-produits industriels (cendre volante, laitier de haut fourneau), sans l'emploi de solvant organique. Ils ne brûlent pas et n'émettent pas de gaz ni de fumées toxiques. Leurs propriétés sont nombreuses : résistance aux attaques acides, résistance à la compression, stabilité thermique jusqu'à des températures pouvant atteindre 1200°C [1]. Ils peuvent être utilisés en tant que liants ou matrices dans des matériaux composites. Les applications concernent tous les secteurs de l'industrie comme par exemple l'automobile, l'aéronautique, les fonderies non-ferreuses et la métallurgie, le génie civil, la gestion des déchets ultimes, ...

Les premières publications relatives à la FA utilisant les liants géopolymères sont apparues il y a 7 ans. Les deux principales applications encore développées aujourd'hui couvrent une large gamme de dimensions : de la fabrication pour le génie civil [2,3] à la conception de pièces de type céramique de l'ordre du centimètre [4]. Leur point commun est que chacune utilise la technique par extrusion de matière. Bien que cette technique soit simple de mise en œuvre, la difficulté réside dans le contrôle de la cinétique de polymérisation et des transferts hydriques, et dans l'optimisation des propriétés rhéologiques des systèmes à extruder qui sont à taux de charge élevé et thixotropes. D'autres techniques, comme sur lit de poudre, ont été étudiées [5,6] avec des résultats aléatoires. La raison est, qu'aujourd'hui, la principale méthode de synthèse d'un liant géopolymère se fait par voie liquide. Tous les liants sont formulés, peu ou prou, pour être coulés dans un moule. La FA par extrusion permet une

transposition facile de cette méthode sans avoir à développer de nouveaux procédés chimiques. Il semble que les autres techniques de FA nécessitent de nouvelles synthèses géopolymères qui n'ont pas encore été développées.

Choix de la technique par extrusion de matière pour la fabrication de matériaux géopolymères : l'argumentaire et les applications visées

La méthode par extrusion de matière pour le génie civil est actuellement celle qui est la plus avancée commercialement (construction de maison par FA), avec plusieurs sociétés dans le monde proposant ce service [7]. En revanche, pour la fabrication de petites pièces, la faible résolution de cette méthode, par rapport à d'autres techniques de FA, est un frein à son utilisation pour le prototypage rapide car elle ne permet pas de réaliser une pièce prête à l'emploi. Ce défaut n'en est pas un dans le génie civil quand les murs sont recouverts d'un enduit. En plus de sa faible résolution, cette technique peut souffrir de défauts dimensionnels principalement dus à l'affaissement des couches inférieures, et le retrait. Tout cela fait qu'elle est peu utilisée dans l'industrie. Pourtant, elle permet d'utiliser des matériaux différents des polymères organiques habituels, pour offrir des propriétés que les plastiques ne proposent pas, comme par exemple une résistance à la température, une bonne résistance structurelle, etc.

Objectifs de la thèse :

Le but de ce travail est de réaliser des pièces prototypes complexes en céramique par géopolymérisation qui serviront de démonstrateur pour prospecter de nouveaux champs d'application de ces matériaux. Les applications visées seront fonction des propriétés structurales des matériaux (porosité, densité) et de la nature des charges. Nous pourrions envisager par exemple des applications dans le domaine du traitement de l'eau (échangeur d'ions, filtration), de la catalyse (support), ou de l'outillage pour le formage de composites fibreux. Ces prototypes seront réalisés par fabrication additive selon la technique par extrusion de matière. Le liant géopolymère sera élaboré dans un premier temps par alcalination de la métakaolinite [8] ; cette matière première commerciale, exempte d'impuretés, permettra une analyse plus simple du mécanisme de géopolymérisation.

Les différentes étapes :

- étudier l'influence des paramètres de formulation (propriétés des fines minérales utilisées, température...) nécessaires à l'obtention des propriétés physiques recherchées (rhéologie, thermique, mécanique),
- définir et utiliser une formule de liant géopolymère qui sera standardisé par l'utilisation de matières premières industrielles, pour garantir une qualité constante, une répétabilité, une conception facile,
- obtenir un diamètre d'extrusion le plus petit possible pour augmenter la résolution de la pièce à fabriquer,
- optimiser les paramètres d'impression en fonction de la rhéologie du géopolymère extrudé
- Simuler le comportement du matériau lors de la fabrication de la pièce (nécessité de réaliser toutes les études et mesures pour alimenter la modélisation) et garantir la stabilité dimensionnelle.
- établir un protocole complet de procédé de fabrication avec cette méthode

Nous nous intéresserons systématiquement à la caractérisation des matériaux élaborés en utilisant les équipements disponibles sur le Campus Technologique de Saint-Quentin (caractérisation mécanique et thermique), et sur les plateformes analytiques et de microscopie électronique de l'UPJV.

Ces travaux seront réalisés en collaboration avec l'Institut Géopolymère qui nous apportera son expertise dans le domaine de ces matériaux.

Retombées et perspectives des travaux de thèse :

La technique d'extrusion de matière est activement étudiée et appliquée depuis plusieurs années. Il existe une demande des industriels pour une FA avec un matériau inorganique dont l'utilisation est

simple d'emploi, facile à implémenter, sans restriction d'hygiène et de sécurité, c'est-à-dire minérale et à base d'eau, pour des pièces techniques de petites dimensions. De plus, cette technologie est un investissement à bas coût quand on la compare aux autres techniques.

La standardisation des matières premières utilisées va permettre, pour la première fois, de proposer une simulation numérique du comportement d'un liant géopolymère pendant l'élaboration de la pièce par FA. Il s'agit de garantir la fabrication, la qualité et la stabilité dimensionnelle et la tenue mécanique d'une pièce répondant à un cahier des charges.

La mise en place de ce protocole d'étude (formule standardisée et simulation) pourra être appliquée à d'autres secteurs d'activités et d'autres procédés de fabrication additive.

Profil recherché :

Le ou la candidate devra posséder de bonnes connaissances en science des matériaux et en modélisation numérique. Cette thèse fera également appel à des compétences expérimentales en matière de mesures physiques (rhéologie) et d'essais mécaniques, et en simulation multi-physique. Des notions dans le domaine des techniques d'impression 3D ou de caractérisation des matériaux (RMN solide, DRX, MEB) seraient appréciées.

Références :

- [1] Geopolymer Chemistry and Applications,
J. Davidovits, 5th edition., Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France (2019), ISBN: 9782954453118
- [2] B. Panda, C. Unluer, M. Jen Tan
Extrusion and rheology characterization of geopolymer nanocomposites used in 3D printing
Composites Part B, 176, 107290, 2019
- [3] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol
Shaping of geopolymer composites by 3D printing
Journal of Building Engineering, vol.34, 101894, 2021
- [4] G. Franchin, P. Scanferla, L. Zeffiro, H. Elsayed, A. Baliello, G. Giacomello, M. Pasetto, P. Colombo
Direct ink writing of geopolymeric inks
Journal of the European Ceramic Society, vol. 37, 2481–2489, 2017
- [5] V. Voney, P. Odaglia, C. Brumaud, B. Dillenburger, G. Habert
From casting to 3D printing geopolymers: A proof of concept
Cement and Concrete Research, vol. 143, 106374, 2021
- [6] M. Xia, B. Nematollahi, J. Sanjayan
Printability, accuracy and strength of geopolymer made using powder-based 3D printing for construction applications
Automation in Construction, vol. 101, 179-189, 2019
- [7] Geopolymer concrete application on the real scale project in the Extreme North.
M. Dudnikova, A. Dudnikov, Renca LLC, Russia,
A. Reggiani, Geomits, Italy
Geopolymer Camp 2018,
<https://geopolymer.org/fichiers/gpcamp-2018/Renca%20-%20State%20of%20construction%203D%20printing%20with%20geopolymer%20concrete.pdf>
- [8] R. & J. Davidovits, C. Pélegris,
Standardized Method in Testing Commercial Metakaolins for Geopolymer Formulations,
10.13140/RG.2.2.18109.10727/1, 2019

Manufacture of complex ceramic objects by geopolymerisation. Shaping process by additive manufacturing

The thesis will be realized at the LTI, on the sites of Saint Quentin and Amiens.

Contacts : LTI : Mohamed Guessasma, mohamed.guessasma@u-picardie.fr
LTI : Christine Pélegris , christine.pelegris@u-picardie.fr

Keywords: Geopolymer, additive manufacturing, material extrusion process, multiphysic simulation, rheology

Context and issues:

For sustainable development, the process of manufacturing materials that require less energy and emit less CO₂ is an ongoing challenge. The additive manufacturing process, better known as 3D printing, is one of the eco-friendliest production methods and offers many benefits: on demand customised production, made locally. It is regarded as one of the five major technologies of Industry 4.0. This manufacturing process transforms a 3D model into a physical object by combining successive layers of the same or different materials. The main advantage of this technology lies in the quantity of material required to manufacture a part. Conventional (subtractive) manufacturing processes can be very wasteful, whereas the most common additive manufacturing processes, such as the material extrusion technique, produce almost no waste.

Many initiatives have been undertaken in an attempt to maximise the ecological potential of 3D printing by developing the field of use of geopolymeric materials.

Geopolymers represent an alternative to conventional materials in many domains. Described as mineral polymers, they can be made at room temperature from a large number of minerals of geological origin (metakaolinite, rock), or industrial by-products (fly ash, blast furnace slag), without the use of organic solvents. They do not burn and do not emit toxic gases or fumes. Their properties are numerous: resistance to acid attack, compressive strength, thermal stability up to temperatures of 1200°C [1]. They can be used as binders or matrices in composite materials. The applications cover all industrial sectors such as automotive, aeronautics, non-ferrous foundries and metallurgy, civil engineering, waste management, etc.

The first publications on AM using geopolymeric binders appeared 7 years ago. The two main applications still developed today encompass two extremes: from civil engineering manufacturing [2,3] to the production of ceramic parts in the range of one centimetre [4]. What they have in common is that each uses the material extrusion technique. Although this technique is easy to implement, the challenge is how to control the polymerization kinetic and water transfers, and how to optimize the rheological properties of the geopolymers which are highly filled and thixotropic. Other techniques, such as powder bed, have been studied [5,6] with random results. The reason is that today, the main method of synthesis of a geopolymer binder is done in liquid form. All binders are formulated, more or less, to be cast in a mould. Extrusion-based AM allows for an easy transposition of this method without the need to develop new chemical processes. It seems that the other AM techniques require new geopolymer syntheses that have not yet been developed.

Deciding on the material extrusion technique for the manufacture of geopolymeric materials - the set of arguments and the intended applications

The material extrusion technique for civil engineering is the most commercially advanced method at present (AM house building), with several companies worldwide providing this service [7]. However, when compared to other AM techniques for the manufacture of small parts, the low resolution of this method is an obstacle to its use for rapid prototyping, as it does not allow the production of a ready-to-use part. This is not a problem in civil engineering when the walls are coated. In addition to its low resolution, this technique can suffer from dimensional flaws mainly due to subsidence of the lower layers, and shrinkage. As a result, it is not widely used in the industry. However, it provides the opportunity to use different materials from the usual organic polymers, to deliver properties that plastics do not offer, such as resistance to temperature, good structural strength, etc.

Goals of the thesis:

The goal of this work is to produce complex ceramic prototype parts by geopolymerisation that will be used as a demonstrator to explore new fields of application for these materials. Depending on the structural properties of the materials (porosity, density) and the nature of the fillers, several applications could be targeted: water treatment (ions exchange, filtration), catalysis (support), for example. These parts will be manufactured by additive manufacturing using the material extrusion technique. The geopolymer binder will be firstly produced by alkalination of metakaolinite [8]; this commercial raw material, free of impurities, will allow a simpler analysis of the geopolymerisation mechanism.

The different stages:

- Study the influence of the formulation variables (properties of the mineral fines used, temperature, etc.) needed to achieve the desired physical properties (rheology, thermal, mechanical),
- define and use a geopolymer binder formula that will be standardised by using industrial raw materials, to guarantee the constant quality, repeatability and easy design,
- Obtain the smallest possible extrusion diameter to increase the resolution of the part to be produced,
- Optimize the printing parameters in function of the rheology of the extruded geopolymers,
- Simulate the behaviour of the material during the part manufacturing process (need to perform all studies and measurements to feed the simulation) and guarantee dimensional stability.
- Write a complete protocol for the manufacturing process based on this method that the industry can use.

We will systematically focus on the analysis of the materials developed through the use of the equipment available on the Saint-Quentin Technology Campus (mechanical and thermal testing), and the analytical and electronic microscopy platforms of the University of Picardy.

This work will be carried out in collaboration with the Geopolymer Institute, which will provide us with its materials expertise.

Benefits and outlook of the thesis work:

The material extrusion technique has been intensively studied and applied for several years. There is a demand from industry for AM with an inorganic material that is easy to use, easy to implement, without hygiene and safety restrictions, i.e., mineral and water-based, for small technical parts. Furthermore, this technology is a low-cost investment when compared to other techniques.

The standardization of the raw materials will make it possible, for the first time, to provide a computer simulation behavior of a geopolymer binder during the production of the part by AM. The goal is to guarantee the manufacture, quality and dimensional stability of a part that meets the specifications.

The implementation of this study protocol (standardised formula and simulation) could be applied to other industries and other additive manufacturing processes.

Profile required:

The candidate should have a good knowledge of materials science and numerical simulation. This thesis will also require experimental skills in physical measurements (rheology) and mechanical testing, and multiphysics modelling.

Knowledge of 3D printing techniques or materials characterization (solid NMR, XRD, SEM) would be appreciated.

References:

- [1] Geopolymer Chemistry and Applications,
J. Davidovits, 5th edition., Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France (2019), ISBN: 9782954453118
- [2] B. Panda, C. Unluer, M. Jen Tan
Extrusion and rheology characterization of geopolymer nanocomposites used in 3D printing
Composites Part B, 176, 107290, 2019
- [3] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol
Shaping of geopolymer composites by 3D printing
Journal of Building Engineering, vol.34, 101894, 2021
- [4] G. Franchin, P. Scanferla, L. Zeffiro, H. Elsayed, A. Baliello, G. Giacomello, M. Pasetto, P. Colombo
Direct ink writing of geopolymeric inks
Journal of the European Ceramic Society, vol. 37, 2481–2489, 2017
- [5] V. Voney, P. Odaglia, C. Brumaud, B. Dillenburger, G. Habert
From casting to 3D printing geopolymers: A proof of concept
Cement and Concrete Research, vol. 143, 106374, 2021
- [6] M. Xia, B. Nematollahi, J. Sanjayan
Printability, accuracy and strength of geopolymer made using powder-based 3D printing for construction applications
Automation in Construction, vol. 101, 179-189, 2019
- [7] Geopolymer concrete application on the real scale project in the Extreme North.
M. Dudnikova, A. Dudnikov, Renca LLC, Russia,
A. Reggiani, Geomits, Italy
Geopolymer Camp 2018,
<https://geopolymer.org/fichiers/gpcamp-2018/Renca%20-%20State%20of%20construction%203D%20printing%20with%20geopolymer%20concrete.pdf>
- [8] R. & J. Davidovits, C. Pélegris,
Standardized Method in Testing Commercial Metakaolins for Geopolymer Formulations,
10.13140/RG.2.2.18109.10727/1, 2019