

Titre: Fabrication additive multi-matériaux et procédés de dispositifs
piézoélectriques pour la création de structures intelligentes

Auteur: Floriane Granier

Date: 2021

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Granier, F. (2021). Fabrication additive multi-matériaux et procédés de dispositifs
piézoélectriques pour la création de structures intelligentes [Mémoire de maîtrise,
Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/9919/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/9919/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Daniel Therriault
Advisors:

Programme: Génie aérospatial
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Fabrication additive multi-matériaux et procédés de dispositifs
piézoélectriques pour la création de structures intelligentes**

FLORIANE GRANIER

Département de génie mécanique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie aérospatial

Décembre 2021

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Fabrication additive multi-matériaux et procédés de dispositifs piézoélectriques pour la création de structures intelligentes

présenté par **Floriane GRANIER**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Frédéric GOSSELIN, président

Daniel THERRIAULT, membre et directeur de recherche

Ilyass TABIAI, membre

DÉDICACE

À tous ceux qui m'ont apporté soutien et motivation ces deux dernières années.

REMERCIEMENTS

Les deux années que j'ai passées à Montréal ont constitué pour moi une expérience incroyable, riche en rencontres, découvertes et émerveillements et ce malgré les chamboulements occasionnés par la pandémie mondiale de la COVID19.

Je remercie mon directeur de recherche Prof. Daniel Therriault de m'avoir acceptée au sein de son groupe de recherche et pour son soutien tout au long de cette aventure remplie de rebondissements! Je tiens également à remercier Dr. Rhouhollah Farahani pour l'accueil et le suivi qu'il a su m'apporter. Je voudrais également remercier tous mes collègues et amis qui font du LM2 un environnement de travail exceptionnel où l'on trouve toujours une main tendue en cas de problème et où les pauses café et dîners sont le théâtre de fous rires, digressions en tous genres et parfois même de débats politiques.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Rui Tao et Dr. Mohammad Rafiee avec qui j'ai eu la chance de travailler étroitement au cours de ces deux années. Merci aussi à Bénédict Besner et Yanik Landry-Ducharme pour le soutien technique qu'ils m'ont tous deux apporté. Je suis également reconnaissante envers le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et le Département de Défense National (DDN) pour leur soutien financier.

Je n'oublie pas mes amis qui ont réussi à me faire sentir chez moi à Montréal. Je les remercie pour l'amour qu'ils ont insufflé à ma vie et espère avoir su leur apporter au moins autant de joie.

Enfin je suis reconnaissante envers mes parents qui ont, non seulement accepté mon départ de l'autre côté de l'océan Atlantique, mais m'ont en plus soutenue et encouragée dans mes choix. Merci aussi à mon frère Alexandre qui a réussi à me faire ressentir sa fierté malgré la pudeur de nos sentiments à l'égard l'un de l'autre.

RÉSUMÉ

L'intégration de plusieurs matériaux à une unique plateforme de fabrication additive et l'utilisation de matériaux dits « intelligents » est aujourd'hui au centre de l'attention de nombreux groupes de recherche mais le domaine n'en est qu'à ses débuts.

La particularité des matériaux piézoélectriques est qu'ils sont capables de générer des charges électriques lorsqu'ils subissent une déformation. Cette propriété les rend particulièrement adaptés à la fabrication de capteurs, d'actionneurs et de dispositifs de captage d'énergie.

Dans ce travail, nous avons étudié trois voies permettant la fabrication additive multi-matériaux de capteurs et dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques de géométries variées.

Dans un premier temps, un procédé de fabrication additive bi-matériaux par FFF (Fuse Filament Fabrication) a été utilisé pour fabriquer quatre types de capteurs à partir d'un composite de Titanozirconate de plomb (PZT) et polyuréthane thermoplastique (TPU) et d'un filament conducteur disponible commercialement. Les performances des différents capteurs en impact et en compression étaient ensuite comparées. La structure en treillis d'octets et la structure cubique centrée, caractérisées par un rapport tension de sortie/masse du capteur de 202,22 mV/g et 222,84 mV/g, respectivement et un ratio tension de sortie/contrainte appliquée égal à 0,91 mV/N et 0,87 mV/N se sont avérées être les plus performantes. Aussi, nous avons démontré la possibilité de fabriquer des capteurs piézoélectriques par fabrication additive bi-matériaux. Cependant, la méthode utilisée nous contraignait dans la géométrie des structures pouvant être fabriquées.

Dans un second temps, nous avons considéré une plateforme de fabrication additive multi-matériaux et multi-procédés (FFF et DIW- Direct Ink Writing) permettant la fabrication de dispositifs de captage d'énergie planaires et non planaires. Deux composites, un conducteur et un piézoélectrique, ont été élaborés par intégration de particules d'argent et de BaTiO₃, respectivement à une matrice de TPU et ont été utilisés comme encres dans le procédé de DIW. De l'acide polylactique (PLA) était utilisé pour fabriquer le support des dispositifs par FFF. Les dispositifs ainsi fabriqués pouvaient générer un courant et une tension de sortie maximaux de 35 nA et 16 V_{pp}, respectivement. De plus, ils étaient capables de charger un condensateur de 100 µF à 3 mV en une dizaine de secondes. Nous avons donc démontré la possibilité de fabriquer des dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques. Cependant, la géométrie desdits dispositifs gagnerait à être

optimisée afin d'améliorer leurs performances pour des modes de fonctionnement donnés. De plus, la plateforme de fabrication additive étudiée ne permettait pas la création d'objets de forme libre.

Enfin, dans la dernière partie de notre projet, nous avons mis au point un procédé d'impression bi-matériaux par DIW utilisant un bain de support pour fabriquer des capteurs piézoélectriques entièrement flexibles. Contrairement aux deux plateformes de fabrication additive précédemment étudiées, cette méthode permettait la fabrication de structures à formes libres. Deux composites, un conducteur et un piézoélectrique, ont été élaborés par intégration de particules d'argent et de PZT respectivement à une matrice de polydiméthylsiloxane (PDMS). Trois types de structures planaires et non planaires (un film, une demi-sphère et une structure hexagonale à 6 ressorts) étaient fabriqués. Les dispositifs étaient ensuite testés au travers de différents tests mécano-électriques. La structure plane était testée en traction cyclique et une tension de $\sim 45 \text{ mV}_{pp}$ était générée. La demi-sphère était quant à elle testée en impact et une tension maximale de $\sim 134 \text{ mV}_{pp}$ était obtenue pour un poids de 100 g lâché à 10 cm de la structure. Nous sommes donc parvenus à fabriquer des structures piézoélectriques de formes variées et complexes grâce à l'utilisation d'un bain de support. Il conviendrait à présent d'utiliser la plateforme développée dans d'autres travaux afin de tirer pleinement avantage de ses fonctionnalités ainsi qu'optimiser le comportement piézoélectrique des dispositifs mis au point.

Les différents dispositifs fabriqués dans cette étude pourraient être appliqués dans différents domaines incluant l'aérospatial, la robotique et la biomédecine. Ils pourraient notamment offrir une nouvelle façon de concevoir des systèmes de contrôle de santé des structures qui pourraient être directement intégrés à celles-ci lors du processus de fabrication. Enfin, les plateformes de fabrication additive développées pourraient être réutilisées pour concevoir d'autres types de structures intelligentes nécessitant l'utilisation simultanée de plusieurs matériaux et procédés de fabrication.

ABSTRACT

Today, the use of several materials, including smart materials, in a single AM platform is the focus of attention of a number of research groups but the field is still at an early stage.

The key feature of piezoelectric materials is their ability to generate electric charges when subjected to mechanical deformation. This property makes them perfect candidates for the manufacture of sensors, actuators and energy harvesting devices.

Therefore, in this work, we have explored three ways to fabricate sensors and energy harvesters through the use of multi-materials AM processes.

Firstly, we developed and used a bi-materials FFF (Fuse Filament Fabrication) process to fabricate four types of sensors from a piezoelectric composite made of lead zirconate titanate (PZT) and thermoplastic polyurethane (TPU) and a commercially available conductive TPU filament. The performance of the different sensors was assessed and compared through impact and compression tests. The octet truss and the body centered cubic structures exhibited the best results with an output tension/weight ratio of 202.22 mV/g and 222.84 mV/g, respectively and an output tension/applied force of 0.91 mV/N and 0.87 mV/N, respectively. Thus, we were able to demonstrate the fabrication of piezoelectric sensors using a bi-materials AM platform. However, the method we used imposed us to fabricate planar structures only.

Secondly, we developed a multi-material, multi-process (FFF and DIW-Direct Ink Writing) AM platform and used it to fabricate planar and non-planar energy harvesting devices. A piezoelectric and a conductive composite were prepared by dispersing BaTiO₃ and silver particles, respectively, in a TPU matrix. These materials were used as DIW inks. Polylactic acid was used to print the substrate of each device using FFF. The final energy harvesters were able to generate a 35 nA output current and a 16 V_{pp} voltage. Moreover, they were able to charge a 100 µF at 3 mV capacitor in about 10 s. Thus, we were able to demonstrate the functionality of the multi-material, multi-process platform we developed. However, the performances of the structures we fabricated should be tailored to specific working modes. Moreover, the platform we used limited us in the geometry of the devices we could fabricate – freeform structures could not be made.

Finally, in the last part of this work, we developed a bi-material DWI process in a supporting bath and used it to manufacture fully flexible piezoelectric sensors. Unlike the two previously described

method, this platform allowed the fabrication of freeform structures. Two new composites, a conductive one and a piezoelectric one, were designed by adding silver and PZT particles into a polydimethylsiloxane (PDMS) matrix. Three kinds of structures: a film, a hemisphere and a 6-spring-hexagonal structure were fabricated. The film was tested in a cyclic tensile test and was able to generate a $\sim 45 \text{ mV}_{\text{pp}}$ voltage. The hemisphere on the other hand was tested in an impact test and a voltage of $\sim 134 \text{ mV}_{\text{pp}}$ was measured. Thus, we were able to fabricate various complex 3D structures using this new AM platform. However, this AM technique should be used in other works to take full advantage of its functionalities and the piezoelectric behavior of the fabricated structures should be further optimized.

The as fabricated devices could find application in different fields including aerospace engineering, robotics or biomedicine. They could offer a new way to design structural health monitoring systems that could directly be integrated to the structure during the manufacturing step. Finally, the different AM platforms developed in this work could be used in the future to build other types of smart structures requiring the simultaneous use of several materials and several AM processes.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX	XII
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XX
LISTE DES ANNEXES	XXI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
2.1 Piézoélectricité – généralités	3
2.2 Différents types de matériaux piézoélectriques.....	6
2.2.1 Cristaux naturels	6
2.2.2 Céramiques	6
2.2.3 Polymères	8
2.3 Fabrication de dispositifs piézoélectriques	11
2.3.1 Méthode de fabrication « traditionnelle »	11
2.3.2 Fabrication additive.....	12
2.4 Applications.....	20
2.4.1 Capteurs autoalimentés.....	20
2.4.2 Dispositifs de contrôle de santé des structures	24
2.4.3 Dispositifs de captage d'énergie	25

2.5	Conclusion.....	28
CHAPITRE 3 FABRICATION ADDITIVE PAR FFF BI-MATÉRIAUX DE CAPTEURS PIÉZOÉLECTRIQUES PLANAIRES.....29		
3.1	Introduction	29
3.2	Méthodologie.....	30
3.2.1	Élaboration et caractérisation du matériau électrique	30
3.2.2	Impression 3D bi-matériaux	32
3.2.3	Polarisation	33
3.2.4	Caractérisation piézoélectrique.....	34
3.3	Résultats	36
3.3.1	Caractérisation des filaments de composite piézoélectriques.....	36
3.3.2	Impression 3D bi-matériaux	39
3.3.3	Caractérisation piézoélectrique.....	41
3.4	Conclusion.....	44
CHAPITRE 4 FABRICATION ADDITIVE BI-PROCÉDÉS ET MULTI-MATÉRIAUX DE DISPOSITIFS DE CAPTAGES D'ÉNERGIE PLANAIRES ET NON PLANAIRES.....46		
4.1	Introduction	46
4.2	Méthodologie.....	47
4.2.1	Élaboration des matériaux	47
4.2.2	Caractérisation de l'imprimabilité des matériaux conducteur et piézoélectrique..	50
4.2.3	Caractérisation de la flexibilité des matériaux conducteurs et piézoélectriques ...	50
4.2.4	Caractérisation de la conductivité du matériau Ag-TPU.....	51
4.2.5	Polarisation du matériau piézoélectrique	52
4.2.6	Caractérisation du caractère piézoélectrique du matériau BaTiO ₃ -TPU.....	53
4.2.7	Impression multi-matériaux, bi-procédés des différents dispositifs	54

4.3	Résultats	56
4.3.1	Imprimabilité des encres.....	56
4.3.2	Flexibilité des matériaux conducteur et piézoélectrique	59
4.3.3	Conductivité du matériau AP-TPU.....	60
4.3.4	Fabrication des dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques	62
4.3.5	Caractérisation piézoélectrique des dispositifs de captage d'énergie	64
4.4	Conclusion.....	68
CHAPITRE 5 FABRICATION ADDITIVE BI-MATÉRIAUX DE CAPTEURS PIÉZOÉLECTRIQUES FLEXIBLES À FORME LIBRE.....		69
5.1	Introduction	69
5.2	Méthodologie.....	70
5.2.1	Préparation et caractérisation des matériaux	70
5.2.2	Impression bi-matériaux dans un bain de support	74
5.2.3	Polarisation	76
5.2.4	Caractérisation des dispositifs piézoélectriques fabriqués	76
5.3	Résultats	77
5.3.1	Caractérisation des encres	77
5.3.2	Caractérisation du bain.....	82
5.3.3	Impression bi-matériaux dans un bain de support	83
5.3.4	Caractérisation des dispositifs piézoélectriques fabriqués	85
5.4	Conclusion.....	86
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....		87
RÉFÉRENCES		90
ANNEXES.....		101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Propriétés diélectriques et piézoélectriques des principaux monocristaux [22]	6
Tableau 2.2 Résumé des constantes d_{33} des principales céramiques piézoélectriques	8
Tableau 2.3 Table des constantes piézoélectriques d_{33} des principaux composites piézoélectriques, adaptée est complétée de [50]	11
Tableau 2.4 Résumé des caractéristiques des dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques ..	27
Tableau 4.1 Cahier de charges pour l'élaboration des matériaux conducteur et piézoélectrique .	47
Tableau 4.2 Caractéristiques géométriques des cinq dispositifs considérés.	63
Tableau 4.3 Paramètres d'impression utilisés pour la fabrication du support de PLA par FFF et du cœur du dispositif par DIW	63
Tableau 5.1 Paramètres d'impression des différentes structures dans le bain de support	76
Tableau 6.1 Synthèse de la comparaison des trois approches de fabrication additive investiguées: Fabrication additive par FFF bi-matériaux, Fabrication additive bi-procédés (DIW et FFF) et multi-matériaux, Fabrication additive bi-matériaux par DIW dans un bain de support.....	88

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Représentation graphique de l'effet piézoélectrique direct et indirect : (a) représentation de l'échantillon et sa direction de polarisation ; illustration de l'effet piézoélectrique direct lorsque (b) l'échantillon est comprimé dans sa direction de polarisation et (c) lorsqu'il est étiré selon sa direction de polarisation ; effet piézoélectrique indirect lorsque (b) l'échantillon est étiré selon sa direction de polarisation et (c) lorsqu'il est comprimé selon sa direction de polarisation [2]	4
Figure 2.2 Représentation graphique des trois principaux modes de couplage piézoélectrique avec la convention que la direction 3 est la direction de polarisation du matériau (a) mode 33, (b) mode 31 et (c) mode de cisaillement [20].....	5
Figure 2.3 Structure cristalline d'une céramique piézoélectrique BaTiO ₃ (a) au-dessus et (b) en dessous de sa température de Curie [26].	7
Figure 2.4 Représentation schématique de l'orientation des dipôles dans un solide céramique (a) avant, (b) pendant et (c) après polarisation du solide [3]	7
Figure 2.5 Schéma des différents types de polymères piézoélectriques [36].....	9
Figure 2.6 Représentation graphique de (a) la transition de phase d'un (i) polymère semi-cristallin générique par (ii) étirement mécanique puis (iii) polarisation électrique [39] et (b) illustration des phases (i) α et (ii) β du PVDF [38]	10
Figure 2.7 Schéma du processus de frittage d'une poudre céramique [51]	12
Figure 2.8 Représentation graphique des différentes classes de procédés de fabrication additives [59].....	13
Figure 2.9 Schéma représentant l'impression par FFF avec polarisation assistée [13].....	15
Figure 2.10 Fabrication d'une prothèse auditive. a) Modèle CAO de la prothèse et b) sa version imprimée par FFF. [62] C) Schéma du procédé de polarisation corona [32]	16
Figure 2.11 Illustration des trois méthodes d'extrusion pour l'impression par DIW: air pressurisé, piston et vis [63].....	17
Figure 2.12 Schéma du procédé de fabrication de grilles 3D piézoélectriques : (a) Modèle CAO des grilles, (b) schéma de l'Aerotech A320, (c) photographies des échantillons imprimés de	

différentes dimensions : 10 mm × 10 mm avec filament de 400 µm de diamètre, 12 mm × 12 mm avec filament de 250 µm de diamètre, 10 mm × 10 mm avec filament de 300 µm de diamètre [64]	18
Figure 2.13 (a) Schéma du procédé d'impression 3D d'un dispositif piézoélectrique par DIW assisté par l'évaporation de solvants [67] (b) Nano-générateur piézoélectrique à structure origami. (i) Schéma de la structure origami au repos et étirée, (ii) photographie du dispositif fabriqué [68].....	19
Figure 2.14 Capteurs piézoélectriques. (a) Dispositif permettant de mesurer (i) le battement d'une aile d'insecte, (ii) le mouvement d'un genou pendant une activité de pédalage, (iii) le mouvement de la cage thoracique d'un sujet pendant la respiration [11]. (b) Capteur de forces d'impact directionnel (i) exemple de structure en treillis et (ii) résultats des tests d'impact cycliques (iii) représentation du test d'impact et (iv) résultats. [73] (c) Schéma et image optique d'un écran tactile piézoélectrique [79]. (d) schéma d'un (i) capteur « bouton-pression » à l'état (ii) relâché et (iii) enfoncé [80]. (e) Représentation. schématique et image optique d'un capteur ultrasonique.	23
Figure 2.15 SMART Layer : (a) schéma des différents composants du dispositif [74] (b) schéma de l'intégration du dispositif à un matériau composite [73], (c) applications du dispositif à la surveillance de structures métalliques et composites [74].....	24
Figure 2.16 Dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques : (a) Collecteur en forme de balle de rugby : (i) photographie, (ii) schéma de la composition et (iii) schéma de fonctionnement du dispositif, [7] (b) collecteur hybride composé de (i) un nano-générateur piézoélectrique et (ii) un nano-générateur triboélectrique assemblés selon (iii) et (iv) [18].....	27
Figure 3.1 Schéma du mélangeur bi-vis utilisé dans la fabrication des filaments de composite piézoélectrique	31
Figure 3.2 Schéma de la technique d'impression bi-matériaux par FFF utilisée	33
Figure 3.3 Schéma du montage de polarisation par contact d'un échantillon fabriqué par FFF à partir d'un composite piézoélectrique et d'un composite conducteur.....	34

- Figure 3.4 Schéma des tests (a) d'impact et (c) de compression ainsi que (b) du montage d'acquisition de données utilisé pour caractériser la réponse piézoélectrique des structures fabriquées par FFF à partir d'un composite piézoélectrique et d'un composite conducteur. 35
- Figure 3.5 Mesure de la densité des différentes compositions de composite piézoélectrique. La courbe théorique est obtenue à partir de la loi de mélange..... 36
- Figure 3.6 Test de traction des filaments de TPU pur et des différents composites piézoélectriques (15 vol%, 20 vol%, 25 vol% 30 vol% et 35 vol% PZT) 37
- Figure 3.7 Mesure de la constante d_{33} des différents composites piézoélectriques (15 vol%, 20 vol%, 25 vol% 30 vol% et 35 vol% PZT) et courbe de tendance de la série de données en rouge 38
- Figure 3.8 Illustration des défis liés à l'impression 3D par FFF en fonction du diamètre du filament utilisé : (a) lorsque le filament est trop fin des points de sous-extrusion sont observés dans la structure, (b) lorsque le filament a le bon diamètre aucun défaut d'impression n'est observé, (c) lorsque le filament est trop épais, il bloque la buse et entraîne l'arrêt de l'impression ... 39
- Figure 3.9 Photographies des quatre structures imprimées par FFF bi-matériaux à partir du composite piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT (en blanc) et le filament conducteur (en noir) : (a) structure cubique, (b) structure cubique centrée, (c) cuboèdre et (d) treillis d'octets 40
- Figure 3.10 Test d'impact sur l'échantillon témoin et les 4 structures : cubique, cubique centrée, cuboctaèdre, treillis d'octets fabriqués à partir du composite piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT et le filament conducteur 41
- Figure 3.11 Test de compression à déplacement constant égal à 2 mm: Représentation graphique de (a) la tension crête à crête de sortie et le rapport tension/force et (b) des courbes de tension de sortie de (i) l'échantillon témoin et les 4 structures : (ii) cubique, (iii) cubique centrée, (iv) cuboctaèdre, (v) treillis d'octets fabriqués à partir du composite piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT et le filament conducteur 43
- Figure 3.12 Test de compression à force constante égale à 300 N: Représentation graphique de (a) la tension crête à crête de sortie et (b) des courbes de tension de sortie de (i) l'échantillon témoin et les 4 structures : (ii) cubique, (iii) cubique centrée, (iv) cuboctaèdre, (v) treillis

d'octets fabriqués à partir du composite piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT et le filament conducteur	44
Figure 4.1 Processus de préparation de l'encre conductrice : (a) mélange des matériaux dans le récipient hermétique, (b) mélange au broyeur à bill, (c) dégazage en chambre à vide, (d) remplissage des seringues, (e) dégazage en centrifugeuse	49
Figure 4.2 Processus de préparation de l'encre piézoélectrique : (a) mélange des matériaux dans le récipient hermétique, (b) premier cycle de mélange au broyeur à billes, (c) ajout d'acétone, (d) deuxième cycle de mélange au broyeur à billes, (e) dégazage en chambre à vide, (f) remplissage des seringues, (g) dégazage en centrifugeuse.	50
Figure 4.3 Mesure de la conductivité des films fabriqués à partir de différentes formulations d'encres conductrices : (a) schéma du montage expérimental et (b) schéma du fonctionnement du multimètre numérique.....	51
Figure 4.4 Schéma de l'étape de polarisation par contact du cœur piézoélectrique du dispositif : (a) représentation du montage utilisé, (b) illustration de l'orientation des dipôles dans le matériau piézoélectrique entraîné par la polarisation, (c) schéma du déroulé du processus de polarisation où t_1 indique le temps nécessaire à l'élévation de la température du bain d'huile de silicone de 22°C à 80°C et t_3 le temps nécessaire pour refroidir bain d'huile de silicone de 80°C à 22°C	52
Figure 4.5 Schéma du test de caractérisation de la réponse piézoélectrique du dispositif par vibrations forcées	54
Figure 4.6 Méthode de fabrication additive des dispositifs planaires et non planaires de captage d'énergie : (a) photographie de la station de fabrication multi-procédés et matériaux, (b) schéma des trois têtes d'impression, (c) modèles des différents spécimens de tests fabriqués (i) poutre droite, (ii) poutre à section variable, (iii) poutre S, (iv) arc, (v) demi-sphère, (d) schéma des étapes nécessaires à la fabrication des spécimens de tests planaires et non planaires de la génération du modèle CAO à l'obtention du dispositif final.....	56
Figure 4.7 Test rhéologiques réalisés sur les encres conductrices et piézoélectriques : (a) schéma du rhéomètre Anton Paar, MCR avec (b) un zoom sur la cellule de test où l'on peut distinguer la géométrie de la surface rugueuse du stator, le matériau testé entre le roton et le stator et le	

dispositif servant de piège à solvants représenté par un cylindre blanc. (c) courbes expérimentales de la viscosité des encres conductrice, piézoélectriques et de la matrice polymère en fonction du taux cisaillement prolongées en pointillés 58

Figure 4.8 Tests de traction des films piézoélectriques et conducteurs : (a) machine d'essais mécaniques sur laquelle est monté un film (c) photographié aux différents instants du test : (i) avant le début du test, (ii) lorsqu'il est étiré, (iii) à l'apparition de la rupture, (iv) après rupture totale. (c) Courbes contrainte-déformation pour les films piézoélectriques et conducteurs.. 59

Figure 4.9 Mesure de la conductivité de films fabriqués à partir de quatre encres conductrices de concentrations en argent différentes (25 vol%, 35 vol%, 45 vol% et 55 vol%) et modèle de la théorie de la percolation..... 60

Figure 4.10 Étude de la variation de la conductivité des électrodes sous contrainte mécanique : (a) montage expérimental, (b) résultats de la mesure de la résistance en fonction de la déformation (c) Images obtenue à partir d'un microscope à balayage électronique d'un film (i) n'ayant subi aucune déformation et d'un film (ii) ayant été étiré à 30% de sa longueur initiale 62

Figure 4.11 Spécimens de tests obtenus par fabrication additive multi-procédés et matériaux : photographie du dispositif (a) poutre droite et images obtenues à partir d'un microscope à balayage optique des différentes couches de (i) électrodes et matériau piézoélectrique et (ii) PLA, électrode et matériau piézoélectrique; photographies des dispositifs (b) poutre à section variable, (c) poutre S, (d) arc, (e) demi-sphère 64

Figure 4.12 Tension mesurée pendant le test de vibration libre de (a) la poutre, (b) la poutre de section variable, (c) la poutre S et (d) l'arc 65

Figure 4.13 Tension mesurée lors de la compression-détente du dispositif demi-sphère..... 66

Figure 4.14 Réponse en courant et en tension des dispositifs testés en vibrations forcées : résultats pour (a) la poutre en (i) tension et (ii) en courant, (b) la poutre à section variable en (i) tension et (ii) en courant, (c) la poutre S en (i) tension et (ii) en courant, (d) l'arc en (i) tension et (ii) en courant..... 67

Figure 5.1 Schéma de fabrications des capteurs piézoélectriques flexibles : (a) élaboration des encres conductrice et piézoélectrique à l'aide d'un SpeedMixer, (b) impression bi-matériau

par DIW dans un bain de support, (c) cuisson des structures imprimées dans leur bain, (d) polarisation des structures finales.....	70
Figure 5.2 Schéma des trois structures imprimées : (a) un film, (b) une demi-sphère et (c) un hexagone à 6 ressorts vus (i) en perspective, (ii) de côté et (iii) de haut. Les couches grises représentent les électrodes (fabriquées à partir de l'encre conductrice développée) et les couches blanches, le cœur piézoélectrique des différents dispositifs.....	75
Figure 5.3 Schéma de la déformation subit par chacun des dispositifs : (a) le film, (b) la demi-sphère, et (c) l'hexagone à 6 ressorts dans le test mécano-électrique visant à démontrer leur fonctionnement.....	77
Figure 5.4 Résultats des tests rhéologiques menés sur les encres piézoélectriques et conductrices pour différentes concentrations de (a) PZT et (b) Ag.....	78
Figure 5.5 Résultats des tests rhéologiques rotationnels et capillaires menés sur les encres piézoélectriques et conductrices pour différentes concentrations de (a) PZT et (b) Ag.....	79
Figure 5.6 Mesure de la variation résistance des films contenant 25 vol% d'argent lorsque ces derniers étaient étirés jusqu'à 5% de leur longueur initiale.....	80
Figure 5.7 Mesure de la constante d_{33} de trois échantillons de 10 mm × 10 mm × 2.5 mm fabriqués à partir 5 encres contenant 0 vol%, 10 vol%, 20 vol%, 30 vol% et 40 vol% PZT et courbe de tendance de la série de données en rouge	80
Figure 5.8 Courbes contrainte-déformation des différents matériaux (a) conducteurs et (b) piézoélectriques testés sous la forme de films de 50 mm × 10 mm × 0,5 mm à une vitesse de chargement de 50 mm/s	81
Figure 5.9 Caractérisation rhéologique de (a) trois formulations de bain de support contenant 50 g/L, 60 g/L et 70g/L de silice pyrogénée et (b) représentation graphique du procédé de fabrication additive dans une bain (i) trop fluide, (ii) de viscosité optimale et (iii) trop visqueux	83
Figure 5.10 Photographie des trois structures : (i) le film, (ii) la demi-sphère et (iii) l'hexagone à 6 ressorts fabriquées par DIW dans un bain de support à partir d'un composite conducteur contenant 25 vol% d'argent et un composite piézoélectrique contenant 30 vol% PZT (a) dans leur bain et (b) hors du bain après polymérisation	84

Figure 5.11	Caractérisation des dispositifs piézoélectriques : (a) Résultat en tension du test de traction cyclique du film sandwich, (b) Résultat en tension d test d'impact de la demi-sphère	85
Figure 6.1	Détermination du facteur de correction de Weissenberg-Rabinowitsch pour les matériaux non-newtoniens	102

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Ag	Argent
BaTiO ₃	Titanate de Baryum
CAO	Conception par ordinateur
DIW	Direct Ink Writing, Fabrication additive par écriture directe
DMF	N,N-Diméthylformamide
FFF	Fuse Filament Fabrication, Fabrication additive par dépôt de matière fondue
MIP-SL	Mask-Image-Projection-based Stereolithography
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PZT	Titano-zirconate de Plomb
SLA	Stéréolithographie
SLS	Selective Laser Sintering, Frittage sélectif par laser
TGG	Templated Grain Growth, croissance des grains sur gabarit
TPU	Polyuréthane thermoplastique

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Calculs du test de rhéologie capillaire	101
----------	---	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Un avion est une structure complexe formée d'un certain nombre d'éléments majeurs incluant le fuselage, les ailes, et les nacelles de réacteur, eux-mêmes constitués de sous-ensembles fait de milliers de pièces.

Le contrôle et l'entretien de structures complexes telles que des appareils aéronautiques est aujourd'hui une opération très onéreuse, puisqu'elle oblige l'immobilisation desdites structures ainsi que le démontage de certaines de leurs pièces pour l'inspection. De plus, un mauvais entretien des appareils aéronautiques pouvant mener à des accidents dramatiques, celui-ci est rendu obligatoire et est encadré par différents organismes à travers le monde (ex : Transports Canada, Aviation civile (TCAC) pour le Canada; Agence européenne de la sécurité aérienne (AESA) pour l'union européenne; Federal Aviation Administration (FAA) pour les Etats-Unis). En 2019, selon l'International Air Transport Association (IATA), le secteur de la maintenance aéronautique représentait un marché de 81,9 milliards de dollars américains [1]. Le budget alloué à la maintenance représente environ 10% des coûts opérationnels des compagnies aériennes.

Ce constat pousse les acteurs principaux de l'industrie à chercher des solutions innovantes permettant la détection in situ des défauts sur les structures [2]–[5]. Cependant, le poids des appareils restant l'une des préoccupations principales de l'industrie aéronautique, il n'est pas envisageable d'installer des réseaux de capteurs, tous reliés à une source de courant car le câblage causerait une trop forte augmentation de la masse et de l'encombrement de l'appareil. Donc l'utilisation de la technologie piézoélectrique représente une solution séduisante afin de fabriquer des capteurs autoalimentés.

La fabrication additive permet une fabrication souvent plus rapide et à plus faible coût de certains objets par rapport aux procédés dits traditionnels [6]. De plus, elle est compatible avec l'utilisation de nombreux matériaux, y compris piézoélectriques, dans la conception d'objets à géométries variées et complexes. Le développement de la fabrication additive par écriture directe (DIW) permet aujourd'hui la fabrication de structures non-planaires et même de formes libres qui représentait jusque-là un défi majeur de la fabrication additive. Aussi, la fabrication additive paraît être parfaitement adaptée à la conception de capteurs dont la forme épouserait la géométrie de la structure sondée.

L'objectif de ce mémoire était de mettre au point des dispositifs piézoélectriques pour la création de structures intelligentes en élaborant de nouveaux matériaux piézoélectriques et conducteurs et en employant la fabrication additive multi-matériaux. Les domaines de la fabrication additive multi-matériaux et de l'intégration de matériaux dits intelligents dans ces procédés sont relativement récents. De plus, un grand nombre de procédés, offrant différentes forces et limitations, se cachent derrière le titre de « fabrication additive ». Aussi, le problème pouvait être adressé de plein de façons différentes. Nous avons choisi dans ce travail de considérer trois voies :

- La fabrication additive bi-matériaux par FFF de dispositifs piézoélectriques planaires
- La fabrication additive multi-matériaux et bi-procédés (FFF et DIW) de dispositifs piézoélectriques non planaires
- La fabrication additive bi-matériaux par DIW dans un bain de support de dispositifs piézoélectriques de formes libres.

Le Chapitre 2 de ce mémoire constitue une revue de littérature sur les matériaux piézoélectriques. Le Chapitre 3 revient sur la première approche de fabrication additive multi-matériaux permettant la mise au point de capteurs de pression piézoélectriques par FFF. Le Chapitre 4 concerne la seconde approche de fabrication additive multi-matériaux visant à fabriquer des dispositifs de captage d'énergie planaires et non planaires utilisant la combinaison de deux procédés (FFF et DIW). Dans le Chapitre 5 est abordé la dernière approche de fabrication additive multi-matériaux permettant la création capteurs entièrement flexibles en employant le DIW dans un bain de support. Enfin, le Chapitre 6 propose une conclusion de notre travail ainsi que des recommandations pouvant être explorées pour pousser plus loin l'étude commencée dans ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de mécanique multi-échelle (LM2) de Polytechnique Montréal en collaboration avec Rui Tao, candidate au doctorat et Mohammad Rafiee, post-doctorant. Mon travail personnel au sein de ce projet consistait :

- À l'élaboration, la production et la caractérisation des différents matériaux piézoélectriques et conducteurs,
- Au développement de la plateforme de fabrication additive par DIW dans un bain de support,
- À l'assistance de Rui Tao et Mohammad Rafiee dans les étapes de fabrication, polarisation et caractérisation des différents dispositifs mis au point.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Piézoélectricité – généralités

Le mot "piézoélectricité" vient de la racine grecque "piezo" qui signifie pression. On appelle piézoélectricité la capacité de certains matériaux à générer une charge électrique lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique de pression ou torsion, et vis-versa. Ce phénomène a été découvert par Pierre et Jacques Curie en 1880 [7] à travers leurs travaux sur des matériaux tels que le quartz, la tourmaline, le sel de Rochelle ou la topaze.

Tous les matériaux piézoélectriques sont diélectriques, ils ne contiennent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer et sont donc non conducteurs. Leur structure cristalline peut être visualisée comme un réseau d'anions et de cations reliés entre eux par des ressorts - qui sont en réalité des liaisons chimiques inter-ioniques. Lorsque l'on applique un champ électrique au matériau, les cations vont s'éloigner légèrement de leur position d'équilibre dans la direction du champ et les anions vont se déplacer en direction inverse, ce qui donnera lieu à une déformation du matériau [8].

On parle d'effet piézoélectrique direct pour qualifier la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique opérée par le matériau. Il est principalement utilisé dans des applications de détection ou de captage d'énergie. En effet, certains microphones ou capteurs disponibles dans le commerce, permettant par exemple de mesurer la pression, l'accélération ou la température d'un objet, utilisent cette technologie [9]–[16]. De plus, en plaçant un dispositif piézoélectrique sur une pièce, un objet ou même un organe en mouvement, on peut récupérer de l'énergie électrique grâce à la conversion d'énergie opérée par ledit dispositif [4], [11], [12].

À l'inverse, lorsqu'un matériau piézoélectrique est exposé à un champ électrique, celui-ci peut subir une déformation. Ce phénomène appelé d'effet piézoélectrique indirect ou inverse, a été mis en évidence un an seulement après la découverte de l'effet piézoélectrique direct. Ce phénomène est utilisé dans des actionneurs piézoélectriques tels que ceux que l'on peut trouver dans les dispositifs d'autofocus d'appareils photo par exemple [19]–[23].

La Figure 2.1 résume en une série de schémas les propriétés piézoélectriques d'un matériau polarisé. Les images des Figure 2.1b et Figure 2.1c représentent l'effet piézoélectrique direct. Lorsqu'un matériau piézoélectrique est comprimé selon sa direction de polarisation ou lorsqu'il est sollicité en traction dans la direction opposée, celui-ci génère une tension positive, c'est-à-dire de même direction que la polarisation du matériau. À l'inverse, lorsque le matériau est étiré selon sa direction de polarisation ou comprimé perpendiculairement à cette direction, il génère une tension négative, c'est-à-dire opposée à la polarisation du matériau. Concernant l'effet piézoélectrique indirect, lorsque l'on applique une tension électrique de même polarité que la tension de polarisation dans la même direction que celle-ci, le solide piézoélectrique s'allonge et son diamètre diminue par conséquent (Figure 2.1d). Réciproquement, si la tension appliquée à une polarité opposée à celle de polarisation, le solide est comprimé et son diamètre augmente (Figure 2.1) [8].

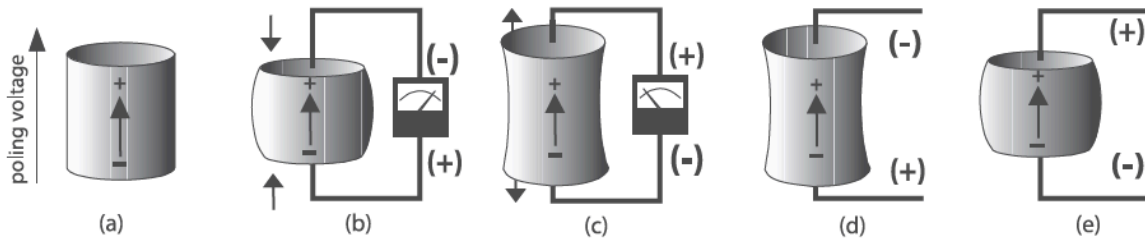


Figure 2.1 Représentation graphique de l'effet piézoélectrique direct et indirect : (a) représentation de l'échantillon et sa direction de polarisation ; illustration de l'effet piézoélectrique direct lorsque (b) l'échantillon est comprimé dans sa direction de polarisation et (c) lorsqu'il est étiré selon sa direction de polarisation ; effet piézoélectrique indirect lorsque (b) l'échantillon est étiré selon sa direction de polarisation et (c) lorsqu'il est comprimé selon sa direction de polarisation [2]

Les équations régissant le comportement piézoélectrique d'un matériau sont recensées dans la norme IEEE sur la piézoélectricité [24]. Dans l'équation (2.1) ainsi que dans toutes les équations qui suivront dans ce rapport, les caractères en gras représentent des matrices. L'effet piézoélectrique direct est modélisé par la relation constitutive suivante :

$$\mathbf{D} = \epsilon^T \mathbf{E} + \mathbf{d} \mathbf{T} \quad (2.1)$$

où \mathbf{D} est la polarisation (exprimée en C.m^{-2}) induite dans le matériau par la contrainte \mathbf{T} (N.m^{-2}). ϵ^T est la permittivité diélectrique du matériau (F.m^{-1}) soumis à la contrainte constante \mathbf{T} , \mathbf{E} est le

champ électrique produit (V.m^{-1}) et \mathbf{d} est la matrice de coefficients piézoélectriques directs du matériau (m.V^{-1}).

L'effet piézoélectrique indirect est quant à lui caractérisé par l'équation reliant la déformation subie par le matériau \mathbf{S} à la polarisation \mathbf{D} qui lui est appliquée:

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}^D \mathbf{T} + \mathbf{g} \mathbf{D} \quad (2.2)$$

Dans la relation ci-dessus, \mathbf{g} correspond à la matrice de coefficients piézoélectriques indirects du matériau (m.V^{-1}) et \mathbf{s} est la matrice de flexibilité ou de souplesse du solide ($\text{m}^2.\text{N}^{-1}$).

Les coefficients piézoélectriques directs et indirects sont reliés par l'expression :

$$\mathbf{d}_{ij} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{g}_{ij} \quad (2.3)$$

où ϵ_r et ϵ_0 sont les permittivités diélectriques du matériau étudié et du vide (F.m^{-1}), i et j sont la direction de polarisation du matériau et la direction d'application de la contrainte, respectivement.

Ces coefficients traduisent le couplage électromécanique opéré par le matériau piézoélectrique. Les trois principaux modes de couplage piézoélectriques sont représentés sur la Figure 2.2. Dans le mode 33 illustré sur la Figure 2.2a, lorsque le champ électrique est appliqué selon la direction de polarisation, le matériau est étiré selon cette même direction (et vis-versa). Dans le mode 31, lorsque le champ électrique est appliqué selon la direction de polarisation, le matériau est comprimé selon la direction orthogonale à cette dernière (et vis-versa) tel qu'illustré par les flèches bleues sur la Figure 2.2b. Enfin, dans le mode de cisaillement, lorsque le champ électrique est appliqué selon

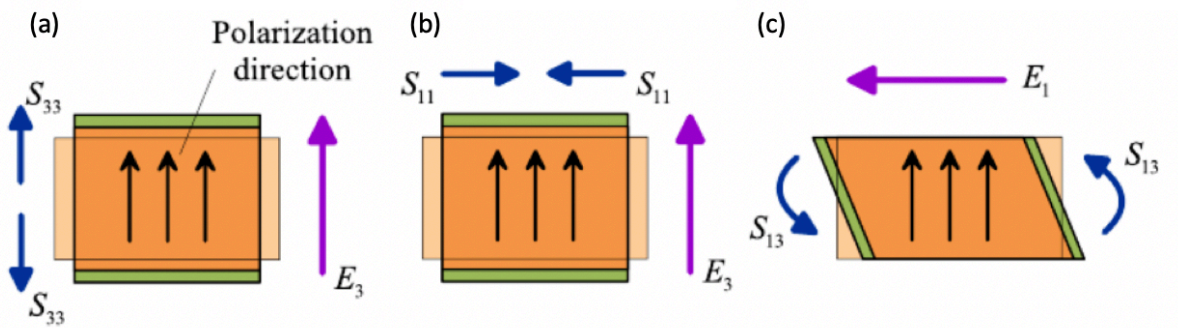


Figure 2.2 Représentation graphique des trois principaux modes de couplage piézoélectrique avec la convention que la direction 3 est la direction de polarisation du matériau (a) mode 33, (b) mode 31 et (c) mode de cisaillement [20]

la direction orthogonale à la direction de polarisation, le matériau est soumis à des efforts de cisaillement et vis-versa (Figure 2.2c).

2.2 Différents types de matériaux piézoélectriques

2.2.1 Cristaux naturels

Les matériaux naturellement piézoélectriques sont soit des monocristaux tels que le quartz, le bismuth, ou le lithium, soit des matériaux biologiques tels que les os ou les tendons par exemple [25]. Bien que leur caractère piézoélectrique soit naturel, ce qui leur confère une très grande stabilité dans le temps, les coefficients piézoélectriques de ces matériaux, recensées dans le Tableau 2.1 [26], sont faibles devant ceux des matériaux de synthèse qui nécessitent l'application d'un champ électrique intense pour leur conférer leur caractère piézoélectrique.

Tableau 2.1 Propriétés diélectriques et piézoélectriques des principaux monocristaux [22]

Materials	Specific permittivities ϵ	Piezoelectric constants, $d/10^{-12}\text{CN}^{-1}$
Quartz crystal (SiO_2)	$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0 = 4.52$, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 4.68$	$d_{11} = 2.31$, $d_{14} = 0.727$
Lithium niobate (LiNbO_3) crystal	$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0 = 84$ $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 30$	$d_{15} = 68$, $d_{22} = 21$ $d_{31} = -1$, $d_{33} = 6$
Lithium tantalate (LiTaO_3) crystal	$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0 = 51$ $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 45$	$d_{15} = 26$, $d_{22} = 7$ $d_{31} = -2$, $d_{33} = 8$

2.2.2 Céramiques

Au début des années 1940, les chercheurs d'un laboratoire industriel américain ont découvert que le Titanate de Baryum (BaTiO_3) était caractérisé par une constante diélectrique 2 à 15 fois supérieure à celle d'autres céramiques telles que la porcelaine, la stéatite, la lave ou le verre par exemple [27]. Par la suite, R.Gray découvre que le BaTiO_3 peut être utilisé dans des applications piézoélectriques [28].

La propriété permettant aux céramiques de développer un caractère piézoélectrique est la ferroélectricité, c'est-à-dire leur capacité à inverser le sens de leur polarité sous l'effet d'un champ électrique de forte intensité et maintenir cet état de polarisation après suppression du champ [29].

Comme illustré sur la Figure 2.3, les céramiques piézoélectriques sont caractérisées par une structure cristalline pérovskite pouvant être décrite par la formule générale ABO_3 , où A et B représentent deux éléments métalliques différents et où O décrit l'atome d'oxygène (ex: $BaTiO_3$, $PbZrO_3$, $PbTiO_3$)[30]. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie [31], toutes les structures pérovskites sont caractérisées par une structure cubique symétrique et donc par l'absence de moment dipolaire dans la maille. En revanche, sous cette température critique, les ions présents dans la structure se retrouvent dans un état énergétique inférieur et la structure devient tétragonale, induisant un moment dipolaire.

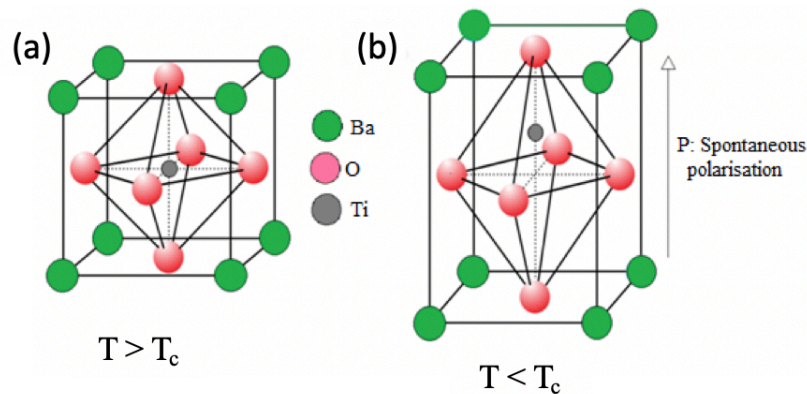


Figure 2.3 Structure cristalline d'une céramique piézoélectrique $BaTiO_3$ (a) au-dessus et (b) en dessous de sa température de Curie [26].

Cependant, même en dessous de la température de Curie, une action est nécessaire pour orienter les dipôles à l'intérieur du matériau et induire ainsi un caractère piézoélectrique à la céramique considérée. Ce procédé est appelé polarisation et est illustré sur la Figure 2.4b. Il consiste à soumettre la structure cristalline à un champ électrique intense ce qui aura pour effet d'orienter les dipôles, initialement orientés de façon aléatoire (Figure 2.4a), à l'intérieur de la maille selon la direction du champ électrique.

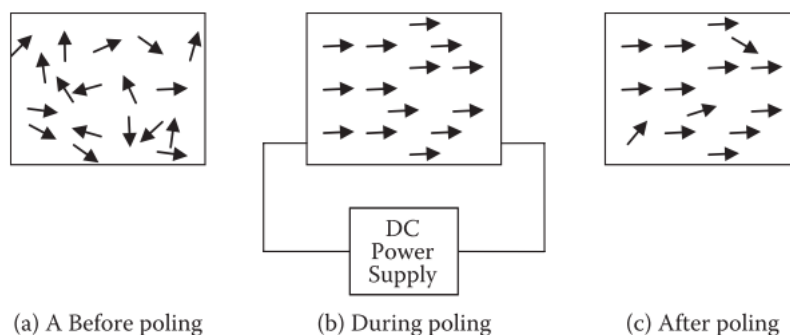


Figure 2.4 Représentation schématique de l'orientation des dipôles dans un solide céramique (a) avant, (b) pendant et (c) après polarisation du solide [3]

En général, la polarisation du matériau est faite à haute température, juste sous la température de Curie, afin de faciliter la mobilité des dipôles. Une fois le champ électrique retiré, le cristal conserve un certain état de polarisation sous certaines conditions. En effet, la maille a tendance à se déformer pour retrouver sa forme initiale une fois le champ électrique supprimé. Les dipôles se réorientent selon leur direction initiale, de façon plus ou moins rapide, donnant lieu à un cycle d'hystérésis [30]. Aussi, la relation qui lie le champ électrique à la polarisation induite est non linéaire et la polarisation que le cristal va conserver dans le temps (polarisation rémanente illustrée sur la Figure 2.4c) est inférieure à la polarisation spontanée obtenue sous l'effet du champ électrique de forte intensité. Plusieurs variantes de la technique traditionnelle de polarisation existent telles que la polarisation corona [32], qui est caractérisée par le fait que la cathode du champ électrique appliqué ne soit pas directement en contact avec le matériau mais induise l'ionisation de la couche d'air au-dessus de l'échantillon, entraînant l'orientation des dipôles dans celui-ci.

Le Tableau 2.2 recense les constantes d_{33} des céramiques les plus utilisées dans des applications piézoélectriques.

Tableau 2.2 Résumé des constantes d_{33} des principales céramiques piézoélectriques

Matériau	d_{33} (pC/N)	Référence
ZnO (films minces)	12.4	[33]
BaTiO₃ (nanofils)	45	[34], [35]
PMN-PT (nanofibres)	50	[36]
PZT (films minces)	~100	[37]
LiNbO₃ (nanofils)	100	[38]
PZT (fibres de 10 to 50µm de diamètre)	127	[39]
BaTiO₃ (films minces)	191	[40]
PMN-PT (nanofils)	373	[41]

2.2.3 Polymères

Il existe différents types de polymères piézoélectriques. La Figure 2.5 propose une représentation graphique de chacune des trois classes de polymères piézoélectriques [42].

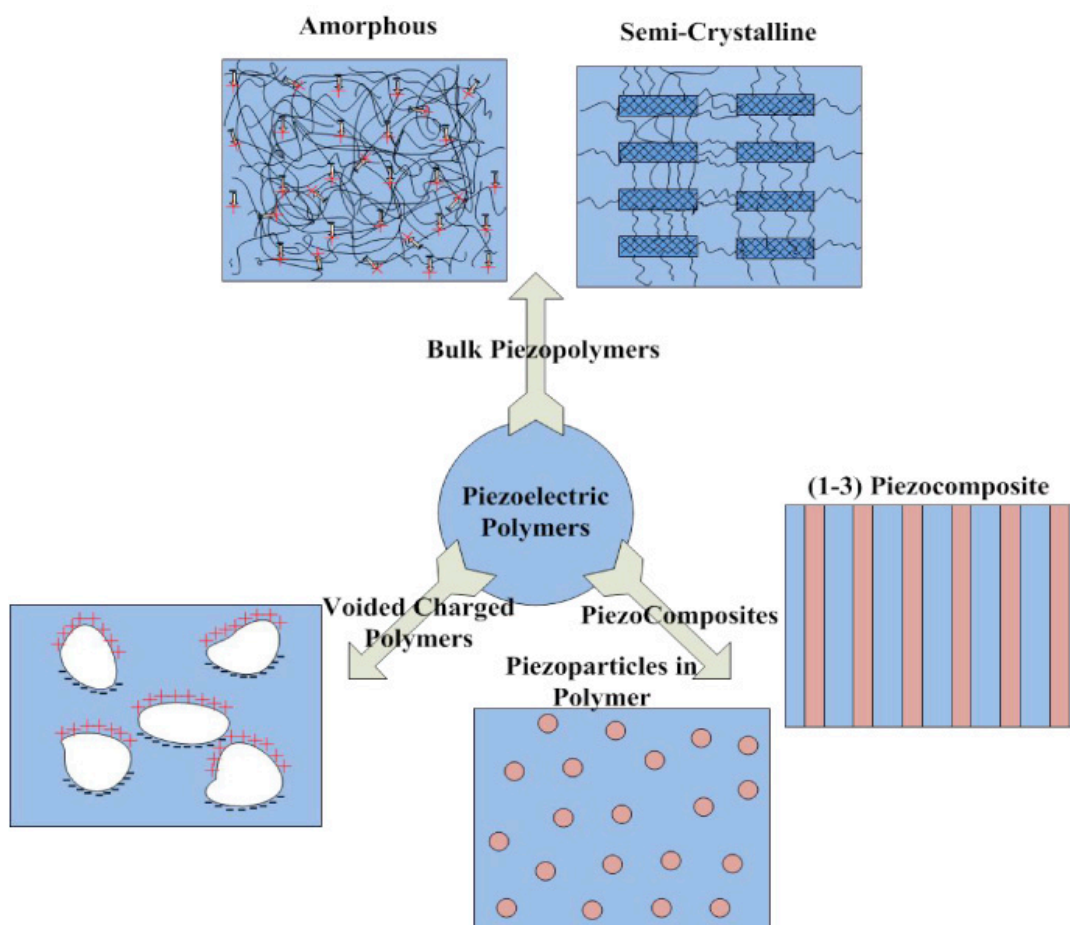


Figure 2.5 Schéma des différents types de polymères piézoélectriques [36]

La première classe est celle des polymères bruts qui regroupe elle-même deux sous-groupes : les polymères amorphes – dont la structure moléculaire ne possède pas d’ordre établi - et les semi-cristallins – dont la structure moléculaire possède des régions hautement organisées -où les composantes moléculaires sont solidement entassées- entourées de zones amorphes.

Les polymères semi-cristallins possèdent généralement plusieurs phases polymorphes. Il est nécessaire qu’au moins une de leurs phases soit polarisée pour qu’il puisse être piézoélectrique. Par exemple, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) possède plusieurs phases dont les phases α , γ , δ non polarisées (Figure 2.6b-i) et la phase β qui peut être piézoélectrique (Figure 2.6b-ii) [43]. La phase β du PVDF est caractérisée par une constante piézoélectrique $d_{33} \sim 30$ pC/N.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour forcer le polymère à changer de phase incluant le recuit thermique, le fait d’étirer le matériau (Figure 2.6a-ii) ou encore le soumettre à un champ électrique important, typiquement de l’ordre de 50 MV/m (Figure 2.6-iii) [44].

La seconde grande classe de polymères piézoélectriques est constituée de polymères alvéolés, c'est-à-dire de polymères incluant des cavités remplies d'air dont les parois sont électriquement chargées [42]. Ces matériaux de synthèse, apparus au début des années 1960, peuvent avoir des propriétés piézoélectriques exceptionnelles, leurs coefficients de couplage pouvant atteindre jusqu'à 20 000 pC/N [45].

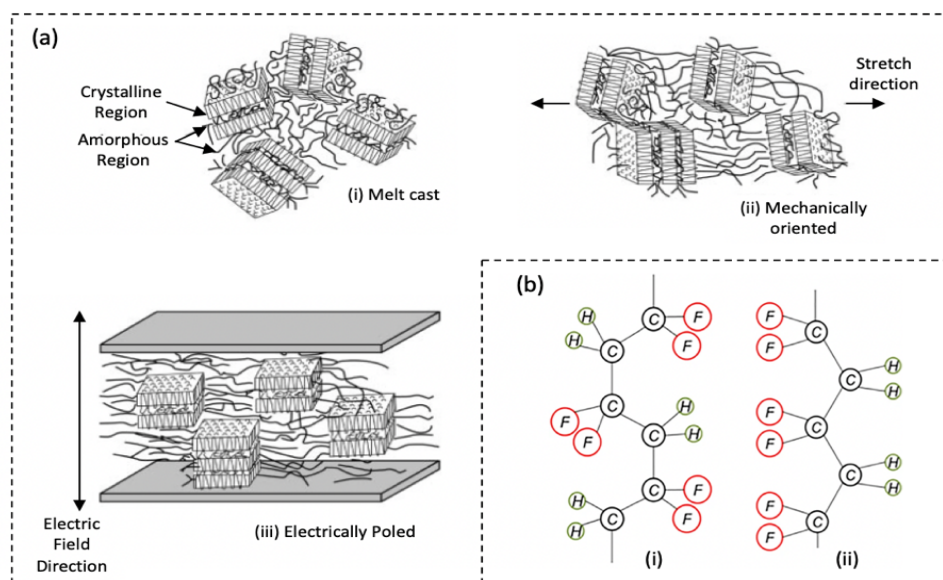


Figure 2.6 Représentation graphique de (a) la transition de phase d'un (i) polymère semi-cristallin générique par (ii) étirement mécanique puis (iii) polarisation électrique [39] et (b) illustration des phases (i) α et (ii) β du PVDF [38]

Les composites constituent la troisième et dernière classe de polymères piézoélectriques. Ces matériaux sont obtenus en mélangeant des céramiques piézoélectriques avec une matrice polymère. Le titano-zirconate de plomb (PZT) et le titanate de baryum (BaTiO_3) sont les deux matériaux les plus utilisés dans la fabrication de composites polymères. Le Tableau 2.3 recense les constantes piézoélectriques des principaux composites piézoélectriques.

Tableau 2.3 Table des constantes piézoélectriques d_{33} des principaux composites piézoélectriques, adaptée est complétée de [50]

Composite piézoélectrique	Fraction volumique (%)	d_{33} (pC/N)	Référence
PZT-PVDF	10/20/30/40/50/60/70/80	1/1/5/7/13/14/38/54	[46]
PZT-P(VDF-TrFE)	0/10/20/30/40/50/60/100	37/32/28/20/27/21/42/410	[47]
PZT-PVC	30/40/50/60/70	4/6/15/22/31	[48]
PZT/C/PVC	50	20	[49]
PZT/PU	33/60/70	23.7/25±5/28±5	[50]
PZT/PVC Thin film	60	29	
PZT-Epoxy	57	140	[51]
PZT-polyester resin	40/50/60/65	45/52/84/88	[52]
BaTiO ₃ -PVDF		7.8	[49]
PT/P(VDF-TrFE)	9/19/28/39/48/51/100	5.1/8.3/11.7/13.5/20.8/22.8/72.8	[53]
PTCa/P(VDF-TrFE)	65	28	[54]
PT-Epoxy	70	25	[51]
PTCa-Epoxy	50/55	22/45	

2.3 Fabrication de dispositifs piézoélectriques

2.3.1 Méthode de fabrication « traditionnelle »

La fabrication de céramiques piézoélectriques implique traditionnellement deux étapes : la préparation de la poudre céramique et le frittage de cette poudre, c'est-à-dire la fabrication d'un solide par agglomération des particules de poudre sous l'effet de la chaleur.[55]. Le processus de frittage se découle comme suit : la poudre céramique est tout d'abord disposée dans un moule de la forme désirée, puis elle est chauffée à haute température (généralement sous la température de fusion de la poudre). Sous l'effet de la diffusion à la surface des grains, mais aussi grâce à l'évaporation-condensation, les centres des grains vont se rapprocher et des zones de raccordement,

aussi appelées ponts de soudures, vont se former entre eux donnant finalement naissance à un solide [55].

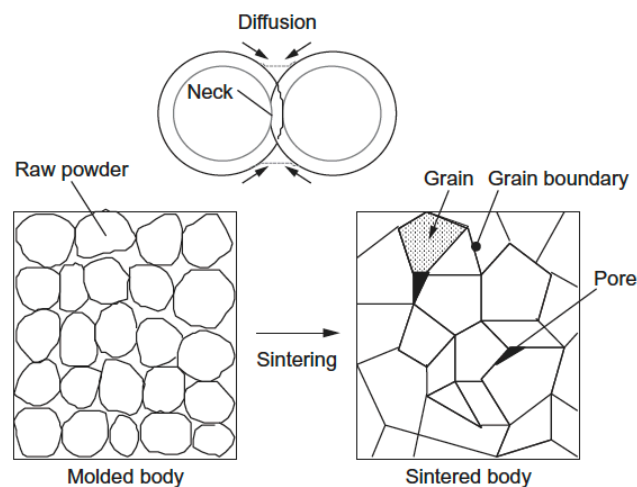


Figure 2.7 Schéma du processus de frittage d'une poudre céramique [51]

C'est cette technique de fabrication qu'utilisent grand nombre de fabricants de capteurs piézoélectriques tels que CTS corporation [56].

La croissance de monocristaux tels que le quartz par des procédés chimiques tels que la synthèse hydrothermique ou la méthode de Czochralski par exemple constitue aussi une méthode de fabrication de matériaux piézoélectriques très utilisée [55].

Enfin, la dernière technique de fabrication pouvant être qualifiée de « traditionnelle » est la méthode TGG (Templated Grain Growth). Cette technique permet d'obtenir des céramiques polycristallines texturées [57] en mélangeant dans une matrice dense des particules anisotropes de même composition que la matrice mais de taille supérieure aux composants de celle-ci. Ces particules favorisent la croissance de phases dans des directions précises, déterminées par leur position et leur orientation. Des laboratoires tels que Toyota Central R&D Labs ont utilisé cette méthode pour produire des matériaux piézoélectriques haute performance sans plomb [58] ($d_{33} = 416 \text{ pC/N}$).

2.3.2 Fabrication additive

Le terme « fabrication additive » regroupe en réalité 7 types de procédés représentés sur la Figure 2.8 incluant [59]:

- L'extrusion de matière (Material Extrusion),
- La photopolymérisation (Vat Photopolymerization),

- La fusion sur lit de poudre (Powder Bed Fusion),
- La projection de matière (Material Jetting),
- Le jet de liant (Binder Jetting),
- La Strato-conception ou le laminage de feuilles (Sheet Lamination),
- Le dépôt sous énergie concentrée (Direct Energie Deposition).

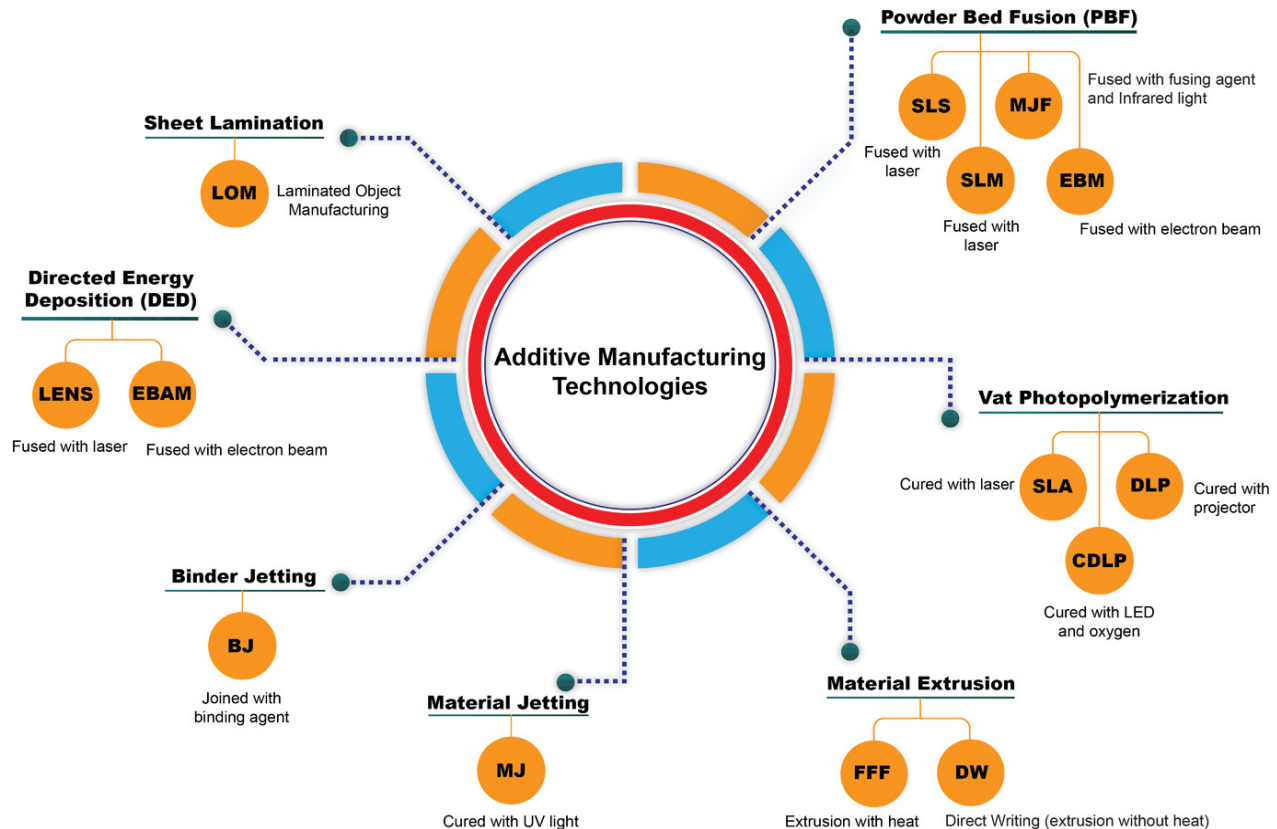


Figure 2.8 Représentation graphique des différentes classes de procédés de fabrication additives [59]

La grande majorité des travaux concernant la fabrication additive de matériaux piézoélectriques sont basés sur l'extrusion de matière. Ces procédés peuvent être rassemblés en deux sous-groupes selon que l'extrusion nécessite de faire fondre le matériau ou non.

La technique d'impression 3D FFF (Fuse Filament Fabrication) consiste à faire fondre un filament de plastique avant de l'extruder à travers une buse [59]. Le matériau est ensuite déposé couche par couche pour former la structure finale. Il s'agit d'une technique de fabrication polyvalente, peut onéreuse pouvant être utilisée avec un grand nombre de matériaux différents. C'est notamment pour ces raisons que H.Kim et al. [60] ont choisi d'utiliser une imprimante FFF (Lulzbot Taz 5)

pour fabriquer des films piézoélectriques de 0,33 mm d'épaisseur. Pour obtenir les filaments de matériau piézoélectrique utilisés pour l'impression de ces films, ils ont dissous 10 wt% de PVDF dans du N,N-Diméthylformamide (DMF), ont placé la solution dans un bain d'eau à 80°C avec un agitateur magnétique à 100 r/min pour une demi-heure. Après dissolution complète du PVDF, les particules de BTO sont ajoutées à la solution qui est alors versée sur un substrat de verre et placée à 120 °C pour 12 h pour permettre l'évaporation totale du solvant. Le film obtenu est alors découpé en morceaux qui seront utilisés pour nourrir une extrudeuse (Filabot) et ainsi obtenir des filaments de 2,7 mm de diamètre à 200 °C. Les paramètres d'impression utilisés par H.Kim et al. Dans la fabrication de leurs films sont une température d'extrusion de 250 °C, une vitesse de 5 mm/s et une température de lit d'impression de 80 °C. Contrairement aux techniques de fabrication de films par évaporation de solvants, l'utilisation de la FFF permet une répartition homogène des particules de céramiques.

Dans une étude ultérieure, H.Kim et al.[13] ont modifié leur imprimante FFF pour intégrer la polarisation du matériau directement à l'étape de manufacture de l'objet. Cette modification, représentée sur la Figure 2.9, consiste en l'ajout d'un champ électrique entre la tête d'impression et le lit de la machine, permettant ainsi l'orientation des dipôles à l'intérieur du matériau durant son extrusion. L'ajout de ce champ soulève cependant un grand nombre de challenges. En effet, la polarisation d'un matériau piézoélectrique requiert l'application d'un champ électrique de grande intensité. Cependant, les auteurs ont démontré qu'un champ supérieur à 2 MV/m pourrait causer un claquage électrique pouvant entraîner une perte de communication entre l'ordinateur et l'imprimante. Une autre limite de cette technique est qu'elle ne peut fonctionner que pour la fabrication de structures minces puisque l'épaisseur est limitée par le courant électrique que l'on est capable de générer de façon sécurisée pour permettre la polarisation du matériau à champ électrique constant.

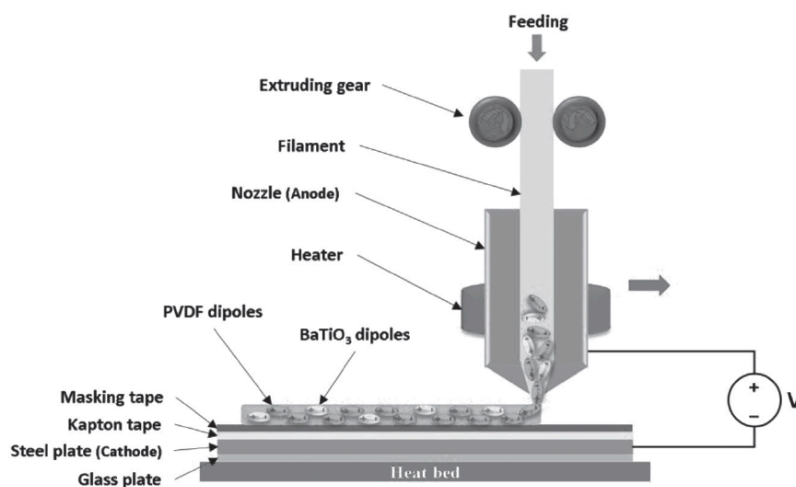


Figure 2.9 Schéma représentant l'impression par FFF avec polarisation assistée [13]

C.Lee et al. [61] se sont également intéressés à l'intégration de l'étape de polarisation au procédé de fabrication par FFF. Ils ont modifié leur imprimante (Solidoodle Corp.) pour faire de la pointe de la buse de 0,4 mm une anode et du lit d'impression une cathode entre lesquelles est injecté un champ électrique intense de 1 MV/m et 2 MV/m. Le matériau utilisé dans cette étude est un filament de PVDF. Lorsque le filament est extrudé, le polymère subit une contrainte mécanique due au mouvement de la buse tout en étant exposé à un champ électrique à haute température – le lit étant chauffé à 100°C. Dans ces conditions, la transition de phase cristalline s'opère dans le polymère pour obtenir la phase β piézoélectrique du PVDF. Finalement, C.Lee et al. ont fabriqué un film piézoélectrique de 100 mm \times 50 mm qu'ils ont ensuite testé en flexion cyclique. Le courant de sortie maximal mesuré pendant le test était de 1,5 nA pour une charge maximale de 12,0 nC.

Suaste-Gomez et al. [62] ont également choisi d'utiliser des filaments de PVDF pour imprimer une prothèse auditive par FFF (Figure 2.10a) à partir du modèle CAO d'une oreille humaine (Figure 2.10). La machine utilisée dans leur étude est un produit de la compagnie Bits from Bytes (3D touch printer). Elle est caractérisée par une résolution selon l'axe Z de 0,125 mm et est équipée d'une buse de 0,3 mm de diamètre, chauffée à 170°C. La prothèse auditive est imprimée à une vitesse de 15 mm³/s. Après impression, la prothèse est polarisée en utilisant une technique appelée « corona poling ». Une électrode est placée 1cm au-dessus de l'échantillon à polariser, qui repose sur un support de cuivre, et un courant de 15 kV est injecté. Le milieu entourant ladite électrode est ionisé entraînant l'orientation des dipôles à l'intérieur de la prothèse. Finalement, les auteurs

ont testé la réponse de la prothèse à différentes pressions et ont déterminé que celle-ci était hautement sensible aux pressions comprises entre 0 et 16,350 Pa.

Le deuxième procédé de fabrication additive basés sur l'extrusion de matière est appelé « Direct

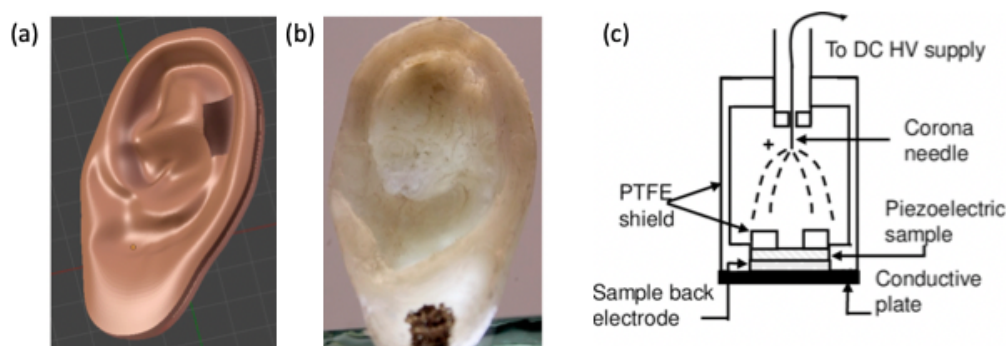


Figure 2.10 Fabrication d'une prothèse auditive. a) Modèle CAO de la prothèse et b) sa version imprimée par FFF. [62] C) Schéma du procédé de polarisation corona [32]

Ink Writing » (DIW). Contrairement à la FFF, cette technique ne requiert pas l'utilisation de chaleur pour faire fondre le polymère. Les matériaux extrudés par DIW sont des sortes de pâtes qui doivent posséder certaines propriétés viscoélastiques et rhéologiques pour être extrudées sous la forme d'un filament continu et maintenir leur forme après déposition [63]. Le matériau utilisé, aussi appelé « encre » est chargé dans une seringue et peut être extrudé de trois façons différentes : par l'application d'air pressurisé sur la surface libre du matériau (Figure 2.11a), en utilisant un piston (Figure 2.11b) ou encore en utilisant une vis (Figure 2.11c). Cette technique de fabrication additive est très intéressante pour l'impression de composites piézoélectriques car elle permet l'utilisation de matériaux fabriqués à partir de la dispersion de particules de céramiques piézoélectriques dans une « pâte » de polymère.

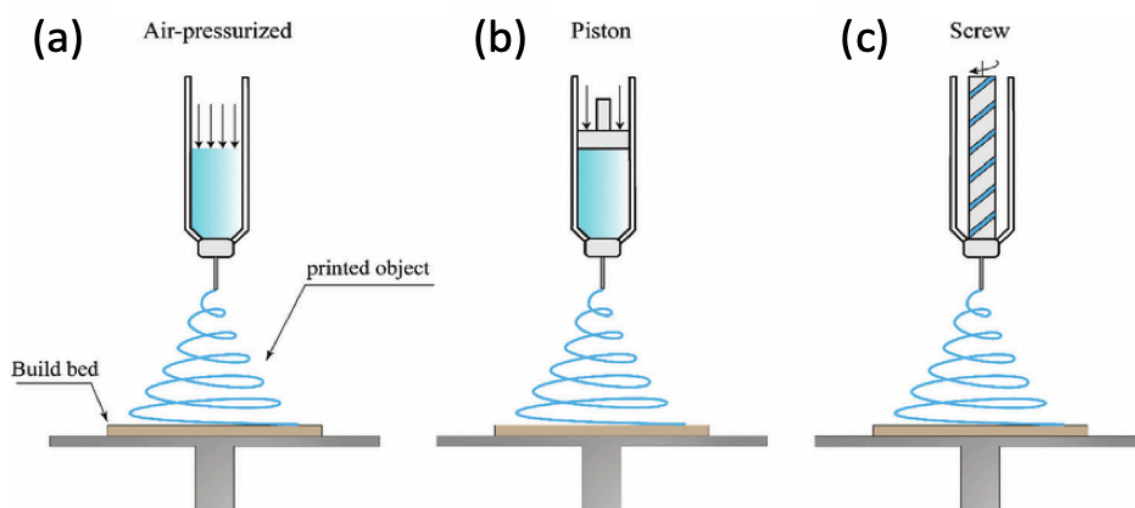


Figure 2.11 Illustration des trois méthodes d'extrusion pour l'impression par DIW: air pressurisé, piston et vis [63]

Y.Li et al. [64] ont utilisé cette technique pour fabriquer des grilles piézoélectriques 3D (Figure 2.12a et c) avec une encre élaborée dans leur laboratoire à partir de niobate de potassium sodium (KNN) et de co-additifs tels que le lithium (Li), l'antimoine (Sb) et le tantale (Ta) dispersés dans une matrice composée de méthacrylate de méthyle et de pentaérythritol tetra-acrylate. La machine utilisée dans leur étude était un produit de la compagnie Aerotech (A3200, Aerotech Inc., Pittsburgh, PA, USA) représenté sur la Figure 2.12b. Après impression, les grilles étaient placées dans un fourneau pendant 2 h pour une opération de frittage à 1100°C. A l'issue de cette étape, les échantillons avaient une densité de 98% et étaient caractérisés par une constante piézoélectrique $d_{33} = 280 \text{ pC/N}$.

Dans une autre étude [65], Y.Li et al. avaient imprimé des structures similaires représentées sur la Figure 2.12c à partir d'une encre faite de particules de titanate de zirconate de lanthane de plomb (PLZT) dispersées dans une phase aqueuse. Après frittage et polarisation, les structures imprimées étaient caractérisées par une densité supérieure à 98% et une constante piézoélectrique $d_{33} = 470 \text{ pc/N}$.

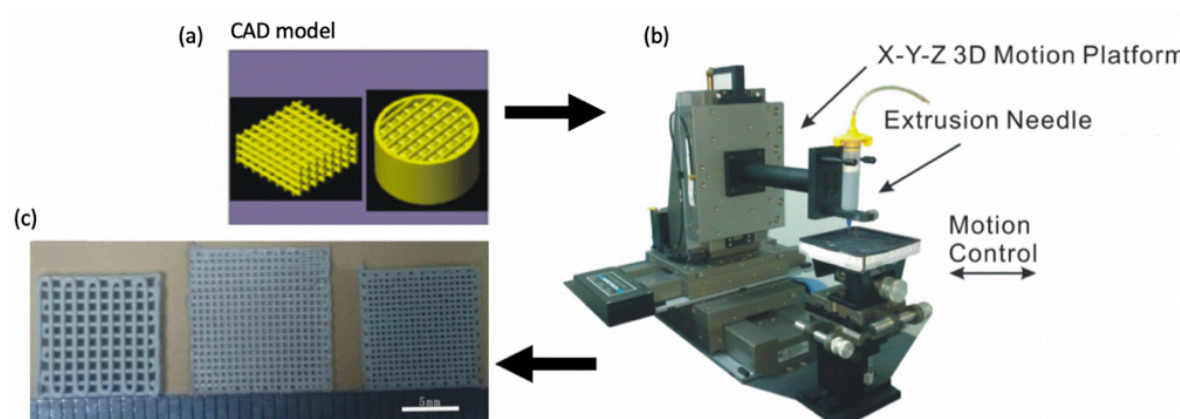


Figure 2.12 Schéma du procédé de fabrication de grilles 3D piézoélectriques : (a) Modèle CAO des grilles, (b) schéma de l'Aerotech A320, (c) photographies des échantillons imprimés de différentes dimensions : 10 mm × 10 mm avec filament de 400 µm de diamètre, 12 mm × 12 mm avec filament de 250 µm de diamètre, 10 mm × 10 mm avec filament de 300 µm de diamètre [64]

M.Lorenz et al. [66] ont aussi fait le choix du DIW pour la fabrication de structures denses de Titanate de Baryum (BaTiO_3). Pour cela, des encres contenant respectivement 50 et 52 vol% de BaTiO_3 dispersé dans de l'eau mélangée à des produits servant à lier le mélange (Bermocoll E 320) et à lui conférer des propriétés rhéologiques adaptées à la méthode d'impression ont été utilisées pour fabriquer des solides rectangulaires. Le système d'extrusion utilisé était monté sur un robot 6-axes (Rob-Fab, Battenberg Robotic GmbH and Co.KG, Marburg, Germany) se déplaçant à 5 mm/s. Le débit d'extrusion du matériau était de 11 mm³/s. Après impression, ces objets étaient soumis à un pressage isostatique à froid (CPI pour « cold isostatic pressing ») à 100 et 150 MPa afin d'augmenter la densité de l'échantillon. Celui-ci était ensuite polarisé à 2.5 kV/mm pendant 20 min dans un bain d'huile silicone à 100°C. À l'issue de ces trois étapes : impression, pressage et polarisation, l'échantillon fabriqué à partir de l'encre contenant 52 vol% de BaTiO_3 était caractérisé par une densité de 98% et une constante piézoélectrique égale à 195 pC/N.

Certains chercheurs comme S.Bodkhe et al. [67] ont su tirer pleinement avantage des fonctionnalités de la technologie DIW assistée par évaporation de solvants pour construire des capteurs piézoélectriques à partir d'une encre piézoélectrique ne nécessitant pas d'étape de polarisation. Le procédé de fabrication employé est illustré sur la Figure 2.13a. Le matériau innovant utilisé était obtenu par dissolution de PVDF dans un système de co-solvants (Acétone:DMF = 60:40), dispersion de nanoparticules de BaTiO_3 et ajout de Diméthylsulfoxyde

(DMSO), un solvant polaire agissant comme déclencheur de transition de phase du PVDF vers sa forme β . Le système d'extrusion utilisé dans cette étude était monté sur une tête robotique (I&J2200-4, I&J Fisnar Inc.) contrôlée par un logiciel commercial (JR Points for Dispensing, Janome Sewing Machine). Une buse métallique de 100 μm de diamètre a été utilisée pour extruder l'encre piézoélectrique à une pression comprise entre 0,1 et 2 MPa à une vitesse comprise entre 0,5 et 20 mm/s. Finalement, les auteurs ont démontré qu'ils étaient capables d'imprimer des capteurs piézoélectriques caractérisés par une constante $d_{31} = 18 \text{ pC/N}$, comparable à celle des films de PVDF polarisés et étirés disponibles dans le commerce, en une seule et unique étape.

X.Zhou et al. [68] ont eux aussi utilisé la technique d'impression 3D par DIW assistée par évaporation de solvants pour co-fabriquer un nano-générateur piézoélectrique et les électrodes. Le matériau piézoélectrique utilisé était obtenu par dispersion de nanoparticules de BaTiO_3 dans une matrice de Poly(vinylidène fluoride-co-trifluoroéthylène) (P(VDF-TrFE)) alors que le matériau conducteur utilisé pour les électrodes était constitué de particules d'argent dispersées dans la même matrice polymère. Le dispositif piézoélectrique était caractérisé par une structure en origami hautement étirable telle que représentée sur la Figure 2.13b (sa déformation maximale était supérieure à 300%). Le générateur était fabriqué dans l'imprimante System 30M (Hyrel 3D, USA) maintenue à 70°C, équipée d'une buse de 0,26 mm de diamètre à une vitesse de 10 mm/s. Les électrodes du dispositif étaient caractérisées par une résistivité de 44.3 $\text{M}\Omega\cdot\text{m}$ alors que le matériau piézoélectrique polarisé possédait une constante $d_{33} = 20 \text{ pC/N}$. Finalement, une tension à vide de 6 V pouvait être obtenue en déformant le dispositif.

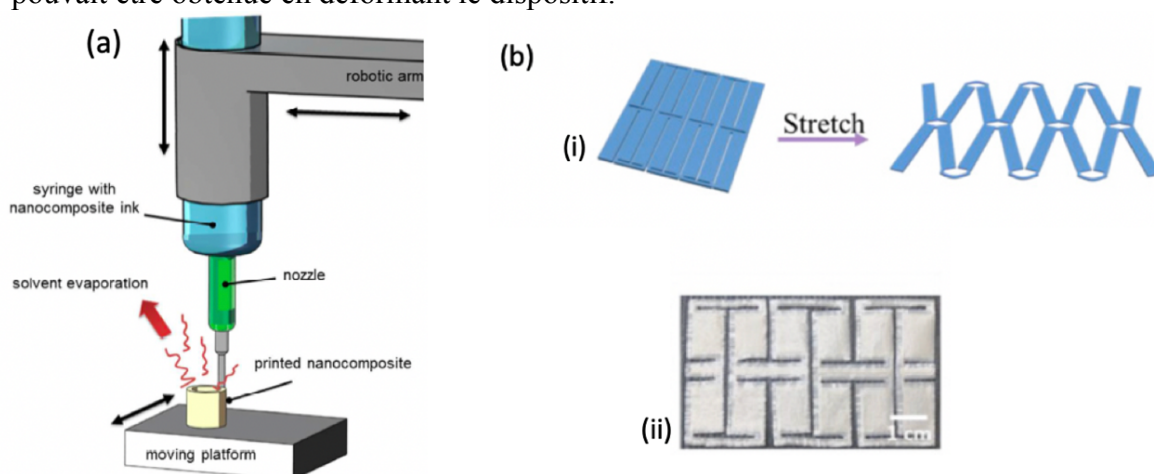


Figure 2.13 (a) Schéma du procédé d'impression 3D d'un dispositif piézoélectrique par DIW assisté par l'évaporation de solvants [67] (b) Nano-générateur piézoélectrique à structure origami. (i) Schéma de la structure origami au repos et étirée, (ii) photographie du dispositif fabriqué [68]

L'avantage majeur de la technique de DIW est qu'elle permet l'utilisation d'une très grande variété de matériaux différents, à condition qu'ils possèdent des propriétés viscoélastiques et rhéologiques adaptées à cette méthode. Aussi, les chercheurs s'efforcent d'élaborer des matériaux ayant une réponse piézoélectrique toujours plus forte. C'est dans cette optique que Z.Wang et al. [69] ont développé une encre à base de particules de céramique à très haut coefficient piézoélectrique : $d_{33} = 1753 \text{ pC/V}$ (PNN-PZT) recouvertes d'argent et dispersées dans une matrice de PDMS. Cette encre a été utilisée pour fabriquer des grilles 3D à l'aide d'une imprimante DIW construite par les auteurs avec une buse de 260 ou 410 μm de diamètre à une vitesse constante de 180 mm/min et une pression d'extrusion comprise entre 0,6 et 0,8 MPa. Les grilles étaient ensuite cuites sous vide à 80°C pendant 2h et polarisées en appliquant un champ de 10 kV/mm pour 10h à 100°C. Les auteurs ont démontré que leur matériau innovant permettait d'obtenir des structures possédant un coefficient de tension piézoélectrique ($g_{33} = 400 \text{ mV/mN}$) un ordre de grandeur supérieur à celui du PZT pur.

2.4 Applications

La grande variété de matériaux pouvant développer un caractère piézoélectrique ainsi que la multitude des procédés de fabrication pouvant être employée pour mettre en forme ces derniers font que la piézoélectricité est utilisée dans un très grand nombre d'applications allant de la surveillance de santé structurelle de constructions [2], [3], [70], au captage d'énergie [80]–[85] en passant par le développement de capteurs autoalimentés [16], [77]–[81] et la création de nouveaux dispositifs biomédicaux [15], [82]–[85].

2.4.1 Capteurs autoalimentés

L'utilisation de matériaux piézoélectriques se révèle très intéressante pour la fabrication de capteur de pression, déformation et même température (une augmentation ou une diminution de la température engendre une expansion ou une contraction du matériau) ne nécessitant aucun apport d'énergie électrique pour fonctionner. Cette caractéristique représente un avantage considérable tant du point de vue de la réduction de la consommation d'énergie que du point de vue de la réduction du poids des appareils qui reste, encore aujourd'hui un défi majeur dans de nombreux milieux comme l'industrie aéronautique et aérospatiale.

Dans leur étude [16], S.Bodhke et al. ont utilisé la technique d'impression avec polarisation in situ assistée par l'évaporation de solvants pour fabriquer différents types de capteurs. Ils ont notamment mis au point un capteur imprimé sur une aile d'insecte en plastique fabriquée par FFF servant à mesurer le comportement aéro-élastique de ladite aile. Ce capteur est représenté sur la Figure 2.14a-i. Afin de vérifier le fonctionnement du capteur, l'aile était montée sur un pot vibrant et la tension de sortie du capteur était mesurée et comparée à l'excitation sinusoïdale du pot vibrant. Les résultats montrent que le capteur reproduisait très bien le signal sinusoïdal pour les fréquences comprises entre 0,2 and 15 Hz. De plus, dans la même étude, S.Bodhke et al. ont intégré le capteur imprimé à une genouillère tel que représenté sur le schéma de la Figure 2.14a-ii afin de mesurer le mouvement de l'articulation lorsque le sujet étudié faisait du vélo. Les résultats de leur étude montrent que le capteur permet de retranscrire à la fois la fréquence de pédalage et la vitesse angulaire du mouvement. Enfin, S.Bodhke et al. ont utilisé leur capteur pour mesurer des petits mouvements tels que ceux engendrés par la respiration d'un sujet. Cette fois, le capteur était cousu à un T-shirt au niveau du thorax (Figure 2.14a-iii). La tension électrique de sortie du capteur permettait de mesurer le rythme de la respiration du sujet ainsi que différencier plusieurs types de respirations (rapide ou lente, profonde ou légère). Aussi, cette étude permet de mettre en exergue la multitude de domaines pouvant bénéficier du développement de capteurs piézoélectriques.

H.Cui et al. [73] ont mis au point des méta-matériaux piézoélectriques faits de micro-treillis imprimés à partir d'une résine UV-durcissable chargée en PZT (50vol% PZT) tels qu'illustrés sur la Figure 2.14b-i. Les auteurs ont démontré que ces structures pouvaient être utilisées en tant que capteurs permettant de mesurer à la fois l'intensité des forces d'impact (Figure 2.14-(iii-iv)) et leur direction d'application Figure 2.14b-ii. En effet, ils ont fabriqué trois types de structures 3D en treillis se différenciant par la forme des nœuds les constituant et possédant chacune des propriétés piézoélectriques directionnelles différentes.

S.Gonçaves et al. [79] ont quant à eux fabriqué un écran tactile à partir d'un film de PVDF-TrFE de 30 μm d'épaisseur sur lequel ont été peintes des électrodes d'argent dont la résistance associée à celle des fils servant à les connecter à la sortie est inférieure 24 Ω . Cet écran est représenté sur la Figure 2.14c. Les tests effectués par les auteurs ont montré que non seulement, le dispositif était capable de localiser la zone d'application de la pression sur l'écran mais aussi que celui-ci ne manifestait pas de comportement d'hystérésis lorsque testé de façon cyclique. Cette étude illustre

parfaitement l'intérêt de l'utilisation de matériaux piézoélectriques dans la fabrication additive d'appareils électroniques flexibles.

Dans un autre registre, J.Quinsaet et al. [80] ont fabriqué des dispositifs piézoélectriques hautement flexibles à partir d'un composite fait de particules de PZT (37–72 vol%) dispersées dans une matrice de PDMS et pouvant être utilisés dans la conception de capteur de pression. Le schéma du capteur « bouton » est représenté sur la Figure 2.14d. Le dispositif était relié à un écran LCD permettant la lecture de la valeur moyenne du signal mesuré en sortie ainsi que le maximum de ce signal.

Enfin, Y.Zeng et al.[81] ont mis au point un capteur d'ultrasons à structure en nid d'abeilles fabriqué par MIP-SL à partir de particules de BaTiO₃ dispersées dans une matrice photo-durcissable Figure 2.14e). Le capteur relié à un émetteur d'ultrasons à une fréquence $f = 1$ MHz permettait d'obtenir un signal de sortie maximal de 180 mVpp.

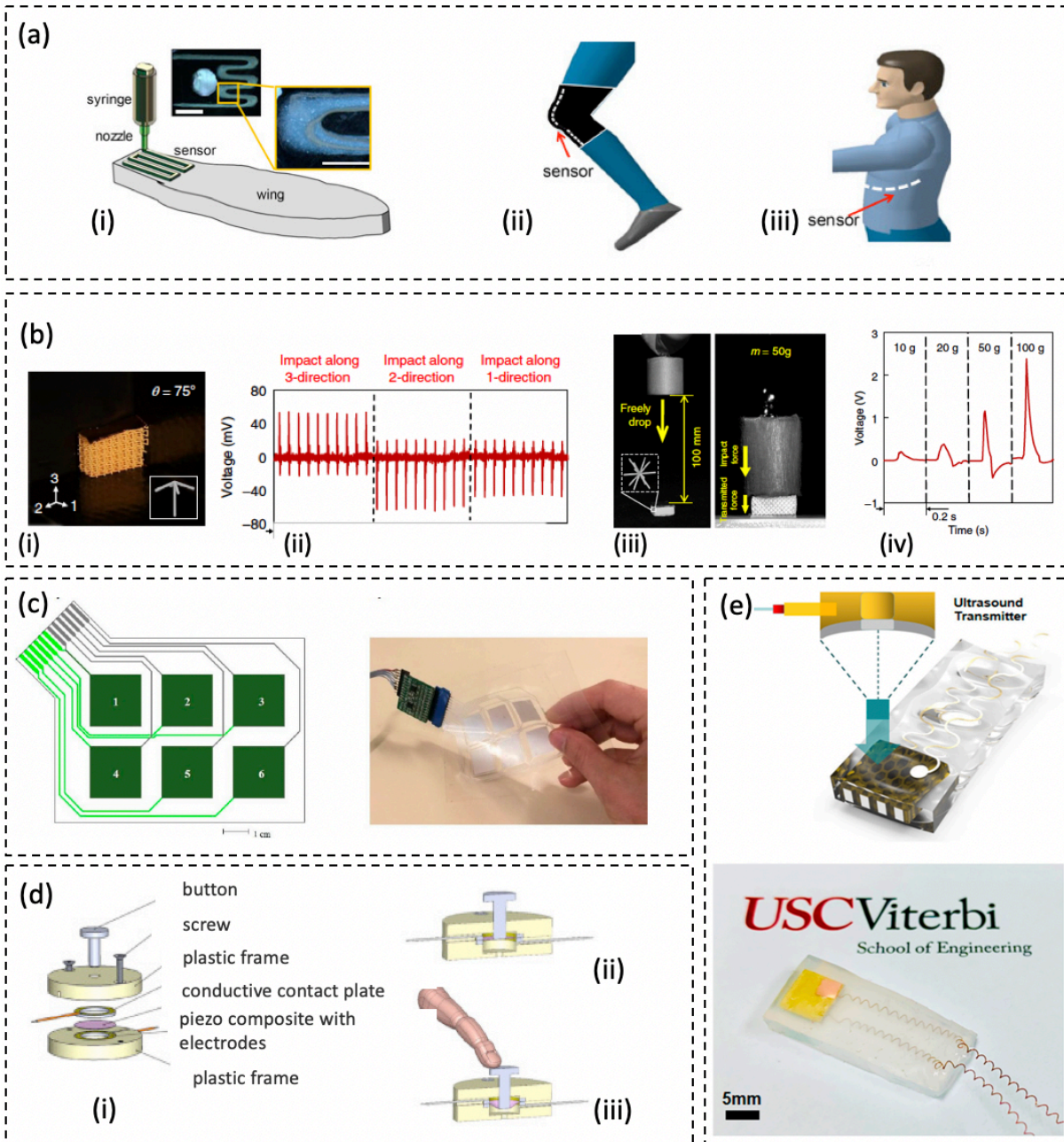


Figure 2.14 Capteurs piézoélectriques. (a) Dispositif permettant de mesurer (i) le battement d'une aile d'insecte, (ii) le mouvement d'un genou pendant une activité de pédalage, (iii) le mouvement de la cage thoracique d'un sujet pendant la respiration [11]. (b) Capteur de forces d'impact directionnel (i) exemple de structure en treillis et (ii) résultats des tests d'impact cycliques (iii) représentation du test d'impact et (iv) résultats. [73] (c) Schéma et image optique d'un écran tactile piézoélectrique [79]. (d) schéma d'un (i) capteur « bouton-pression » à l'état (ii) relâché et (iii) enfoncé [80]. (e) Représentation, schématique et image optique d'un capteur ultrasonique.

2.4.2 Dispositifs de contrôle de santé des structures

On appelle contrôle de santé des structures (structural health monitoring SHM en anglais) la mise en place de dispositifs permettant de détecter et caractériser les dommages dans une structure technique sans avoir à immobiliser ou démonter ladite structure. Les capacités de détection et d'actionnement des matériaux piézoélectriques font d'eux de parfaits candidats pour la fabrication de tels dispositifs. Au début des années 2000, un groupe de chercheurs de Stanford University a mis au point une technologie de détection des dommages d'une structure appelée « SMART Layer » [2], [3], [70]. Ce dispositif était en réalité un réseau de capteurs/actionneurs piézoélectriques (faits de PZT) distribués sur un fin film diélectrique (Figure 2.15a) qui génère et reçoit des ondes ultrasoniques permettant de sonder l'état d'une structure. En effet, l'analyse du spectre de réponse du matériau aux ondes ultrasoniques permet de détecter les défauts et éventuels bris de la structure. Il peut être utilisé sur des surfaces métalliques ou bien être intégré à un composite comme représenté sur la Figure 2.15b. La fabrication et le fonctionnement de cette technologie ont fait l'objet d'un brevet [4]. Ce type de capteur est aujourd'hui notamment utilisé dans des avions, à la fois au niveau des structures métalliques et dans le fuselage fait en matériaux composites (Figure 2.15c).

Près de 17 ans après le développement des « SMART Layers » D.Bekas et al. [86] ont mis au point, à l'aide de la fabrication additive, un autre type de dispositif de contrôle de santé des structures lui aussi caractérisé par une construction en plusieurs couches et l'utilisation de capteurs/actionneurs faits en PZT.

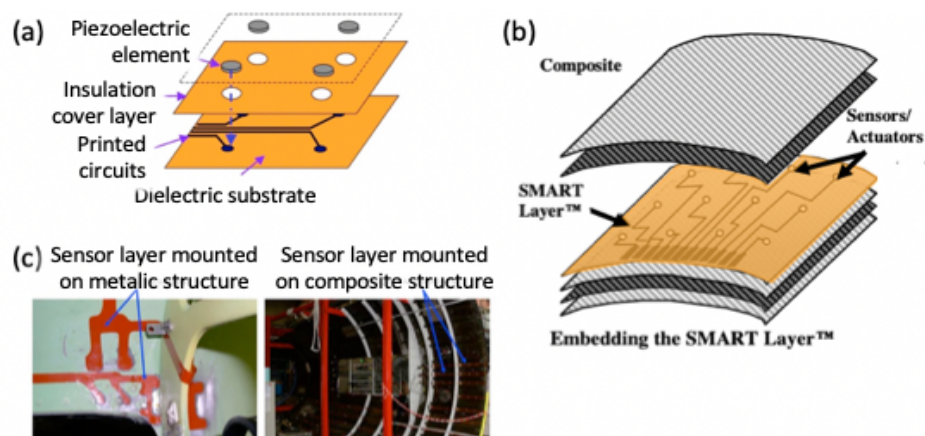


Figure 2.15 SMART Layer : (a) schéma des différents composants du dispositif [74] (b) schéma de l'intégration du dispositif à un matériau composite [73], (c) applications du dispositif à la surveillance de structures métalliques et composites [74]

2.4.3 Dispositifs de captage d'énergie

Outre son utilisation dans la fabrication de dispositifs autoalimentés, la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique opérée par les matériaux piézoélectriques s'avère particulièrement intéressante pour la conception de collecteurs d'énergie. Certains dispositifs permettent notamment de collecter de l'énergie électrique à partir des vibrations d'un véhicule terrestre ou aérien ou encore à partir des mouvements d'un sujet, en intégrant le dispositif à ses vêtements.

C'est dans cette optique que A.Nafari et al. [76] ont mené une étude basée sur la modélisation et la validation par l'expérience du fonctionnement de dispositifs de captage d'énergie fabriqués par DIW à partir d'une encre de PDMS contenant des nanofils de BaTiO_3 alignés. Leur objectif était d'optimiser la formulation de leur encre pour rendre le coefficient de couplage piézoélectrique le plus grand possible. Les paramètres d'ajustement étaient : la concentration de l'encre en nanofils et le rapport longueur/largeur de ces fils. Leur étude a démontré que la formulation optimale était obtenue pour 40 wt% de nanofils ayant un ratio longueur/largeur égal à 40. Le coefficient de couplage g_{31} de ce matériau était plus de sept fois supérieur à celui de nanofils de BTO sans matrice rendant le matériau adapté à la fabrication de collecteur d'énergie.

K.Yoshoyama et al. [72] ont mené une étude similaire dans laquelle ils se sont intéressés à l'influence de la taille et la forme des particules de ferrite de bismuth (BFO) sur la performance d'un générateur piézoélectrique fabriqué à partir de particules de BFO dispersées dans une matrice de PDMS. Trois types des particules de BFO ont été investigués : des nanoparticules, des microsphères et des microplaques. Les résultats obtenus par ce groupe de recherche ont montré que les films fabriqués à partir de microplaques orientées permettaient d'obtenir une tension en circuit ouvert plus élevée, rendant le générateur plus performant. En effet, une tension de 0,76 V/N pouvait être obtenue pour les générateurs fabriqués à partir de microplaques contre seulement 0,36 V/N pour les nanoparticules et 0,25 V/N pour les microsphères.

M.Pusty et al. [75] ont eux aussi élaboré un matériau hautement piézoélectrique, à partir d'ingrédients différents, afin de fabriquer un dispositif de captage d'énergie. En effet, ils ont choisi un matériau piézoélectrique naturel, la cellulose, qu'ils ont mélangé à du PDMS et ont ajouté des nanoparticules d'or au composite. L'ajout de nanoparticules d'or permettait l'augmentation de la valeur de la constante diélectrique du composite tout en limitant sa perte diélectrique, c'est-à-dire la dissipation d'énergie électromagnétique dans le matériau. Aussi, les auteurs sont parvenus à

fabriquer un collecteur d'énergie caractérisé par une tension à vide de ~ 6 V, un courant de court-circuit de ~ 700 nA et une densité de puissance maximale de $8,34$ mW/m². Le dispositif était capable de charger un condensateur de 10 μ F en 677 s.

La facilité de mise en forme des polymères piézoélectriques par le biais de la fabrication additive a motivé X.Yuan et al. [12] à utiliser un copolymère (PVDF en phase β et TrFE) pour fabriquer un collecteur d'énergie ayant la forme d'un ballon de rugby, illustré sur la Figure 2.16a-i. En effet, un composite de 6 couches de PVDF-TrFE était enroulé autour d'un modèle réduit de balle de rugby imprimé en PDMS tel que représenté sur le schéma de la Figure 2.16a-ii. Aussi, lorsqu'une force normale était appliquée sur la balle, celle-ci était transformée en force horizontale agissant sur le composite piézoélectrique (Figure 2.16a-iii). Les tests menés sur le collecteur d'énergie ont montré que celui-ci était capable de générer une tension de sortie de $88,6$ Vpp lorsqu'une pression de $0,046$ MPa était appliquée sur la balle et une densité de puissance maximale de $16,41$ mW/cm² (ce qui est 22 fois supérieur à la densité générée par un générateur 2D).

L'objectif de M.Mariello et al. [18] était de fabriquer un dispositif permettant de collecter de l'énergie à partir des mouvements de l'eau ; qu'il s'agisse de gouttes de pluie ou de vagues. Pour ce faire, les auteurs ont pris le parti de créer un générateur hybride représenté sur la Figure 2.16b-iv dont le fonctionnement repose à la fois sur la piézoélectricité et la triboélectricité. La triboélectricité est un phénomène électrostatique qui a lieu lorsque deux matériaux différents sont mis en contact et que des électrons de surface de l'un des matériaux sont transférés à l'autre et que le transfert perdure après séparation des matériaux. Le dispositif de M.Mariello et al. est constitué de deux nano-générateurs : un piézoélectrique représenté sur la Figure 2.16b-i (densité de puissance $\sim 6,5$ mW/m² lorsque tapoté) et un triboélectrique représenté sur la Figure 2.16b-ii (densité de puissance ~ 65 mW/m² lorsque tapoté) assemblés dans un dispositif hybride pouvant générer une densité de puissance de ~ 230 mW/m² sous l'effet de tapotements. Finalement, le dispositif était capable de générer $\sim 0,8$ W/m² lorsque soumis à un fort impact, ~ 9 mW/m² lorsque soumis à l'impact d'une goutte de pluie et $\sim 3,2$ mW/m² lorsque soumis au mouvement d'une vague.

Le Tableau 2.4 donne un résumé des matériaux utilisés dans la fabrication des dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques considérés ainsi que les performances de ces derniers.

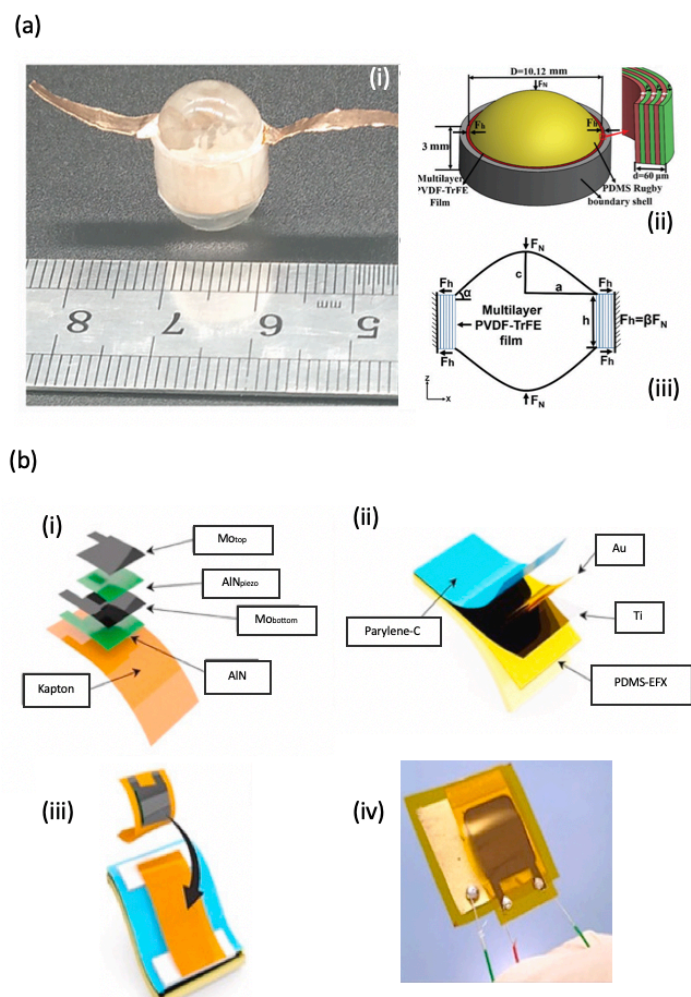


Figure 2.16 Dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques : (a) Collecteur en forme de balle de rugby : (i) photographie, (ii) schéma de la composition et (iii) schéma de fonctionnement du dispositif, [7] (b) collecteur hybride composé de (i) un nano-générateur piézoélectrique et (ii) un nano-générateur triboélectrique assemblés selon (iii) et (iv) [18]

Tableau 2.4 Résumé des caractéristiques des dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques

Auteurs	Matériau	Tension de sortie	Densité de puissance générée	Référence
Nafari	BaTiO ₃	~ 350 mVpp		[81]
Yoshoyama	BFO (microplaques)	~ 8 Vpp		[77]
Pusty	Cellulose		8,34 mV/m ²	[80]
Yuan	PVDF	88,6 Vpp	16,41 mW/cm ²	[6]
Mariello	AlN	0,01 Vpp (Piézoélectrique)	~6,5 mV/m ²	[12]
		0,14 Vpp (Hybride)	~ 230 mW/m ²	

2.5 Conclusion

Les matériaux piézoélectriques et plus particulièrement les polymères et les composites piézoélectriques attirent l'intérêt de nombreux groupes de recherche qui voient, avec l'avancée des techniques de fabrication additive et particulièrement les méthodes basées sur l'extrusion de matériaux, une opportunité de développer des dispositifs innovants dans un grand nombre de domaines différents. En effet, la multiplicité des matériaux piézoélectriques et la possibilité de leur utilisation dans des composites dont la formulation est élaborée pour répondre à des besoins précis (flexibilité, résistance aux chocs, aux efforts mécaniques, à la température) ouvre le champ d'application de la piézoélectricité à des domaines allant de la fabrication de capteurs autoalimentés ou de dispositifs de contrôle de santé des structures à l'élaboration de dispositifs biomédicaux en passant par la création de collecteurs d'énergie et d'actionneurs. Cependant, l'intérêt porté à ces matériaux est récent et il n'existe donc pas encore dans le commerce de matériau piézoélectrique ou de plateforme de fabrication additive destinés spécialement à l'impression 3D de tels dispositifs. Aussi, l'objectif de notre travail était double : élaborer des matériaux composites adaptés à la fabrication additive de capteurs et collecteurs d'énergie planaires et non planaires et combiner deux techniques d'impression 3D (FFF et DIW) pour optimiser le procédé de fabrication de ces dispositifs.

CHAPITRE 3 FABRICATION ADDITIVE PAR FFF BI-MATÉRIAUX DE CAPTEURS PIÉZOÉLECTRIQUES PLANAIRES

3.1 Introduction

L'utilisation de matériaux piézoélectriques pour la fabrication additive de capteurs pourrait révolutionner le domaine de la détection et du contrôle de santé des structures. En effet, l'utilisation de la fabrication additive permettrait la conception de capteurs de géométries variées adaptées à l'objet sondé alors que le caractère piézoélectrique de ces derniers les rendrait autonomes en termes d'énergie. Ce constat a poussé un certain nombre de groupes de recherche à s'intéresser à la fabrication de tels dispositifs [7], [73-74], [77-78], [84-85], [95]. En revanche, mis à part pour quelques exceptions [88], la fabrication de ces capteurs nécessitait plusieurs étapes, notamment pour l'ajout, après impression, de leurs électrodes.

De plus, un grand nombre d'études portant sur la fabrication additive de structures piézoélectriques se sont focalisées sur l'utilisation de PVDF [43], [46] or, les céramiques piézoélectriques telles que le PZT possèdent des coefficients piézoélectriques plus de 10 fois supérieurs à ceux du PVDF [37], [39]. De plus, les céramiques ne requièrent qu'un traitement de polarisation relativement facile à effectuer après fabrication pour développer leur caractère piézoélectrique [89]. Aussi, l'utilisation de matériaux tels que le PZT dans la conception de composites piézoélectriques adaptés à l'impression 3D s'avère très intéressante.

L'objectif de notre travail, à ma collègue Rui Tao candidate au doctorat et moi-même, était de mettre au point un processus de fabrication additive bi-matériaux permettant la création de capteurs piézoélectriques en deux étapes : une étape de manufacture et une étape de polarisation. Pour y parvenir, nous avons choisi de mettre au point un matériau piézoélectrique fait de particules de PZT dispersées dans une matrice de polyuréthane thermoplastique (TPU) pouvant être utilisé comme matériau source dans une imprimante 3D utilisant la technique FFF. Un filament conducteur disponible commercialement a été utilisé pour co-fabriquer les électrodes des capteurs mis au point. Quatre capteurs, se distinguant par leur forme et leur densité ont été fabriqués puis caractérisés à travers des tests d'impact et de compression. La détermination de la géométrie des capteurs a fait l'objet d'une collaboration entre notre laboratoire et Jiahao Shi candidat au doctorat au sein du laboratoire AM3L affilié au département de génie en bioressource de l'université de

McGill. Mon travail personnel au sein de ce projet consistait à préparer les filaments piézoélectriques ainsi qu'à assister Rui dans les étapes de fabrication, polarisation et caractérisation des capteurs.

3.2 Méthodologie

3.2.1 Élaboration et caractérisation du matériau électrique

3.2.1.1 Matériaux utilisés

Notre dispositif est une structure sandwich faite d'un cœur en composite piézoélectrique entouré de deux électrodes. Pour les électrodes, nous avons eu recours à un matériau commercial flexible fait de noir de carbone, de cristobalite et de TPU (1,75 mm de diamètre, Eel™, NinjaTek).

Pour le composite piézoélectrique, nous avons choisi d'utiliser de la poudre de PZT (APC 850, APC International, Ltd) pour sa forte constante piézoélectrique ($d_{33} \sim 100$ pC/V). Comme nous voulions que le cœur soit flexible et que nous tenions à avoir une bonne compatibilité entre le cœur et les électrodes pour assurer l'adhésion entre les différents éléments du dispositif, nous avons choisi le TPU (1,75 mm de diamètre, NinjaFlex™ 85A, Ninjatek) comme matrice polymère du composite.

3.2.1.2 Préparation du composite piézoélectrique pour la FFF

Le procédé de fabrication des filaments de composite piézoélectrique est représenté sur la Figure 3.1. Dans un premier temps, nous avons découpé des morceaux de filament de TPU de ~ 5 mm de long à l'aide d'un granulateur (BT25, Scheer Bay Co). Les granules de TPU et la poudre de PZT étaient ensuite séchés à 60°C dans un four à vide pour au moins un jour. La poudre céramique et les granules de polymère étaient ensuite mélangés dans une micro-extrudeuse à double vis (DSM Xplore Micro 5cc, Xplore Instruments) à 210°C pendant 10 min à une vitesse de mélange de 50 rpm. Une fois le mélange terminé, la vitesse était abaissée à 20 rpm et la température à 190°C. La trappe à filament de la machine était alors ouverte et un filament de $\sim 1,75$ mm de diamètre était extrudé.

Afin de trouver la formulation optimale du composite, nous avons fabriqué 5 types de filaments différant par leur concentration en PZT (15 vol%, 20 vol%, 25 vol%, 30 vol% ou 35 vol%).

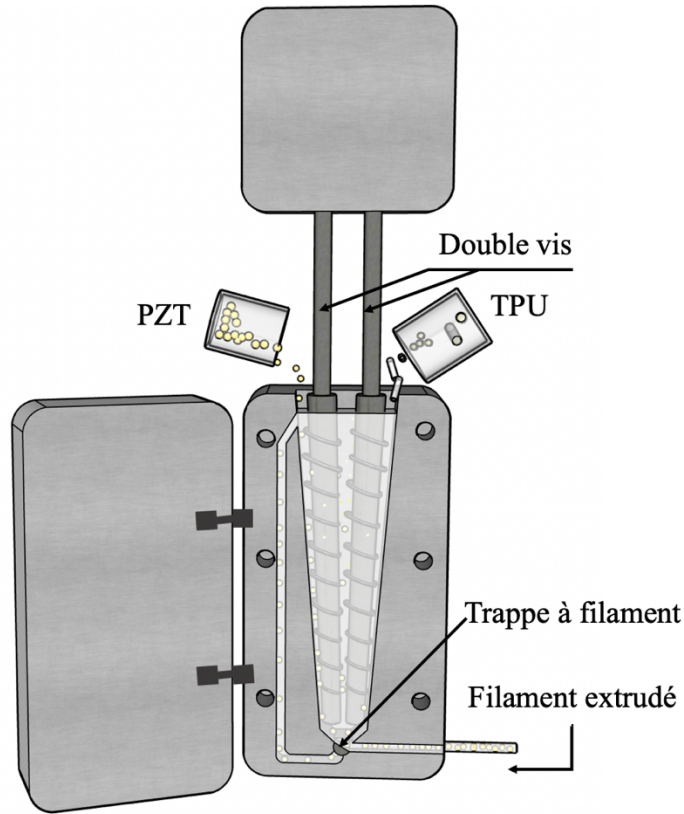


Figure 3.1 Schéma du mélangeur bi-vis utilisé dans la fabrication des filaments de composite piézoélectrique

3.2.1.3 Caractérisation du composite piézoélectrique

Pour chacune des 5 compositions considérées, nous avons mesuré la densité du composite fabriqué à l'aide d'un pycnomètre à l'hélium (AccuPyc II 1340, Micromeritics). Le test fonctionnait comme suit : la chambre de 1 cm³ de volume de l'appareil était remplie avec nos filaments coupés en petits morceaux (~5mm de long) et le tout était pesé. La chambre était ensuite placée à l'intérieur de la machine et le couvercle était fermé. La donnée de la masse de l'échantillon était entrée dans la machine et le test était lancé. La machine injectait alors de l'hélium dans une enceinte de référence à une pression donnée puis le détendait dans la chambre de mesure en évaluant la nouvelle pression du gaz dans la chambre. Le volume occupé par notre échantillon était alors déterminé à partir de la loi de Marriote :

$$P_{ref}V_{ref} = P_{mes}(V_{mes0} + V_{ref} - V_{éch}) \quad (3.1)$$

où P_{ref} est la pression de l'hélium dans l'enceinte de référence, V_{ref} le volume de l'enceinte de référence, P_{mes} la pression de l'hélium dans la chambre de mesure, V_{mes} le volume de la chambre de mesure, $V_{éch}$ le volume occupé par l'échantillon.

Finalement, à partir du calcul de $V_{éch}$, on pouvait déterminer la masse volumique de notre matériau composite.

Le test a été conduit à une température constante égale à 23,4°C.

Outre son caractère piézoélectrique, il était important que le composite mis au point soit flexible puisque la génération de charges électriques est induite par la déformation du matériau piézoélectrique. Aussi, nous avons testé les différentes formulations de composites piézoélectriques sous forme de filaments en traction.

Le test de traction a été effectué dans la machine d'essais Model 50 EL de la compagnie MTS Insight équipée d'une cellule de charge de 100 N suivant la procédure décrite dans la norme ASTM Standard D3822 / D3822M -14 (2020) [90]. Les filaments testés (trois de chaque composition) faisaient 50 mm de long, la cellule de test mesurait 20 mm de long et le test était effectué à 48 mm/s.

3.2.2 Impression 3D bi-matériaux

Les filaments conducteurs et piézoélectriques étaient séchés dans un four à vide à 60°C pour au moins une journée avant l'impression pour éliminer l'humidité qu'ils auraient pu absorber dans l'air.

Nous avons fabriqué 4 structures de grilles caractérisées par des dimensions de 20 mm × 20 mm × 5 mm différant par leur structure interne composée d'une couche conductrice, d'un cœur piézoélectrique et d'une seconde couche conductrice. La géométrie de ces quatre structures a fait l'objet d'une collaboration entre notre laboratoire et Jiahao Shi candidat au doctorat au sein du laboratoire AM3L affilié au département de génie en bioressource de l'université de McGill. Pour imprimer ces structures, nous avons utilisé une imprimante 3D FFF (Makerbot replicator 2, MakerBot Industries, LLC) caractérisée par un guide-filament court. Le TPU étant un matériau

flexible, si le guide-filament est trop long entre l'alimenteur (feeder) et la buse, le filament pourrait se tordre et bloquer l'extrusion.

La Figure 3.2 illustre le procédé d'impression utilisé. Une buse de 0,6 mm était utilisée pour extruder les matériaux conducteur et piézoélectrique à une température de 230°C à une vitesse de 20 mm/s. Le taux de remplissage du modèle COA était fixé à 100% et la hauteur de couche à 0,2 mm.

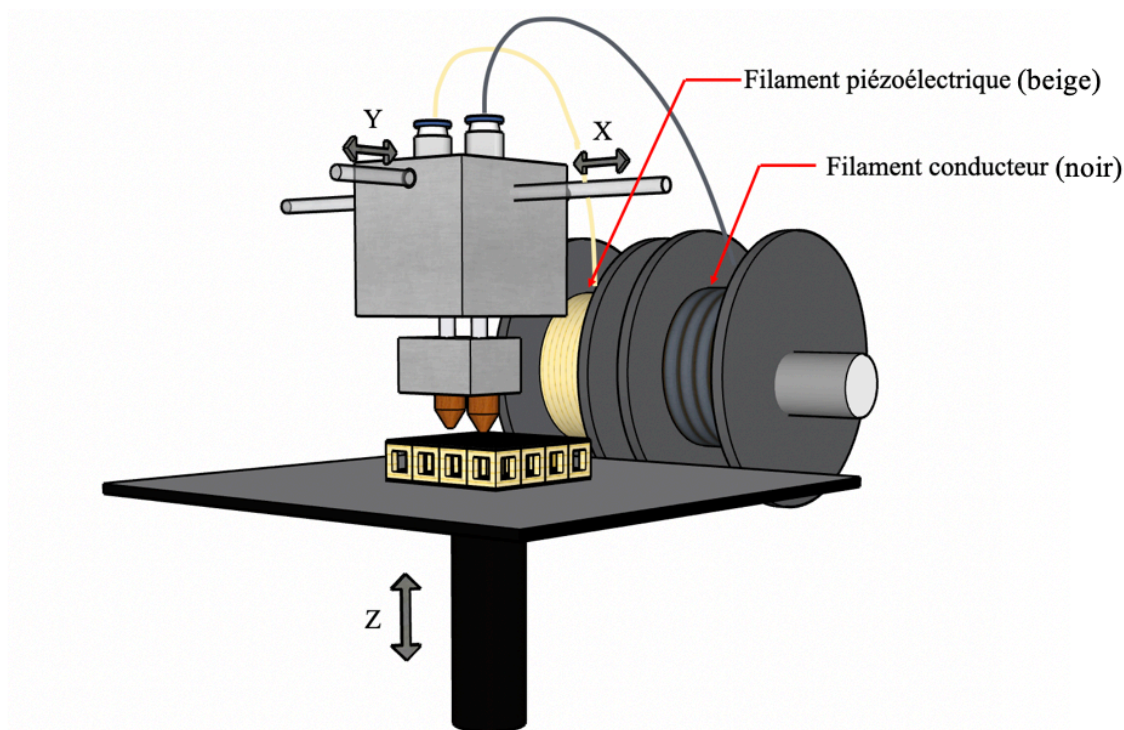


Figure 3.2 Schéma de la technique d'impression bi-matériaux par FFF utilisée

3.2.3 Polarisation

Afin de sélectionner la composition finale de notre composite piézoélectrique, nous avons imprimé des échantillons de 1 cm × 1 cm × 0,1 cm en utilisant chacun des 5 composites. Ces échantillons étaient ensuite polarisés dans un processus de polarisation par contact illustré sur la Figure 3.3 (l'anode et la cathode du champ électrique de polarisation étaient directement en contact avec les électrodes du capteur entourant le cœur piézoélectrique). Les échantillons à polariser étaient placés sur une surface plane d'aluminium dans un bain d'huile de silicone chauffé à 80°C à l'aide d'une plaque chauffante (ThermoScientific™ SuperNuova™, Fisher Scientific). La surface

d'aluminium était reliée à un générateur haute-tension (ES60, 10W negative, Gamma High Voltage Research, Inc.) et agissait comme anode du dispositif. La cathode du générateur, une tige de cuivre agissant comme « tête de polarisation », était mise en contact avec la surface supérieure de l'échantillon et une tension de 5 kV était appliquée pendant 1 h. Les échantillons étaient ensuite refroidis à température ambiante avant de retirer le champ afin de conserver l'orientation des dipôles induite par celui-ci.

Les 4 structures considérées pour la conception de nos capteurs piézoélectriques étaient également polarisées suivant le même protocole. En revanche, comme celles-ci étaient composées de cellules comportant des espaces vides, elles étaient d'abord placées dans un bain à ultrason (Cole-Parmer, EW-08891-11) pour 30 min à température ambiante afin d'éliminer les bulles emprisonnées dans les creux des structures. En effet, ces bulles risquaient d'entraîner un claquage électrique par ionisation durant la polarisation.

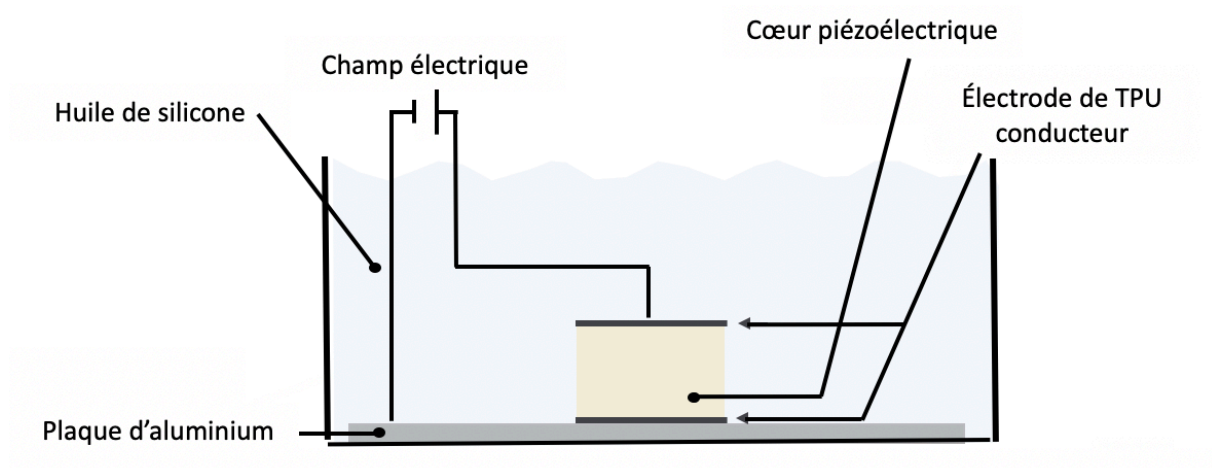


Figure 3.3 Schéma du montage de polarisation par contact d'un échantillon fabriqué par FFF à partir d'un composite piézoélectrique et d'un composite conducteur

3.2.4 Caractérisation piézoélectrique

Un appareil de mesure piézoélectrique (YE2730, Sinocera Piezotronics, Inc.) a été utilisé pour mesurer les trois coefficients piézoélectriques d_{33} , d_{31} et d_{15} de chacun des échantillons fabriqués à partir des composites piézoélectriques. Les échantillons étaient testés 24h après la polarisation afin de mesurer la polarisation rémanente qui restait constante dans le temps.

Afin de caractériser le fonctionnement piézoélectrique des 4 dispositifs après polarisation, nous les avons soumis à des tests d'impact et de compression.

Les deux tests mécaniques ainsi que le montage permettant la mesure de la tension de sortie des échantillons sont représentés sur le schéma de la Figure 3.4. Pour le test d'impact, une masse de 300 g était lâchée à travers un tube acrylique de 10 cm de long sur chacune des quatre structures (Figure 3.4a).

Deux tests de compression ont été effectués. Au cours du premier, illustré sur la Figure 3.4b, les structures étaient soumises à un déplacement constant égal à 2 mm engendré par l'application d'une contrainte par la tige de compression sur la surface de l'échantillon à une vitesse de 20 mm/s. La machine d'essais mécaniques utilisée était le Model 50 EL de la compagnie MTS Insight.

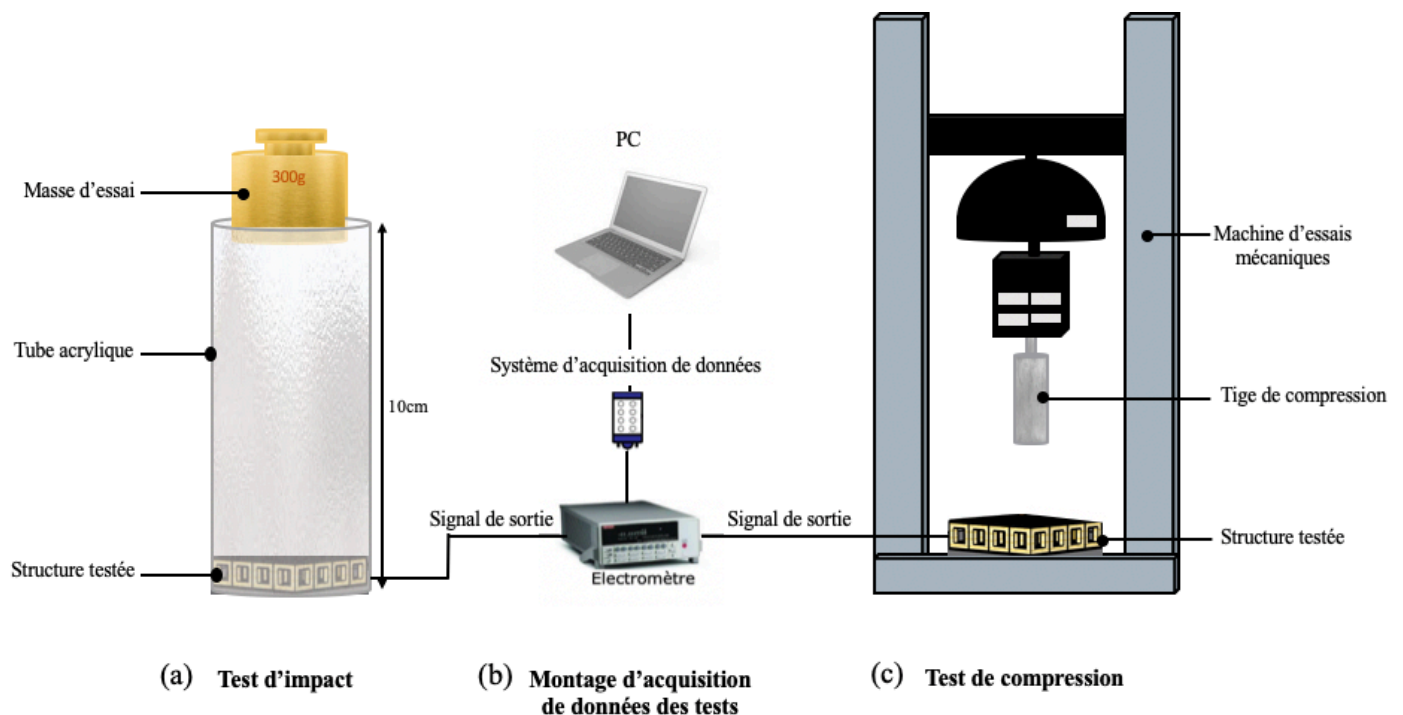


Figure 3.4 Schéma des tests (a) d'impact et (c) de compression ainsi que (b) du montage d'acquisition de données utilisé pour caractériser la réponse piézoélectrique des structures fabriquées par FFF à partir d'un composite piézoélectrique et d'un composite conducteur

Le second test était défini par l'application d'une force constante égale à 300 N de la part de la tige de compression sur chaque structure testée à une vitesse de 20 mm/s.

Trois échantillons de chaque type étaient testés en impact et en compression et ceux-ci étaient reliés à un amplificateur de charge (Piezo Lab Amplifier, MEAS Specialties) tel que représenté sur la Figure 3.4c. Un système d'acquisition de données NI-9239 relié à un support USB NI-9162 (National Instruments) permettait de mesurer et enregistrer la tension de sortie en circuit ouvert. Les résultats étaient traités à l'aide d'une interface LabVIEW personnalisée.

3.3 Résultats

3.3.1 Caractérisation des filaments de composite piézoélectriques

Mesure de la densité des différentes formulations de filament

La Figure 3.5 illustre les résultats de la mesure de la densité des filaments fabriqués à partir de 15 vol%, 20 vol%, 25 vol%, 30 vol% et 35 vol % de PZT. Aux valeurs expérimentales (représentées par des carrés noirs), on a superposé la courbe théorique de la masse volumique du composite en fonction de sa concentration en PZT calculée à partir de la donnée des densités du TPU et de la poudre de PZT renseignées par le fournisseur. On remarque que les valeurs expérimentales de densité ne correspondent pas parfaitement aux valeurs théoriques.

Cet écart entre le modèle et la réalité peut être expliqué par le fait qu'il existe des pertes de poudre de PZT lors du mélange dans la micro-extrudeuse. Aussi, les concentrations réelles des composites sont de 14,5 vol%, 18,8 vol%, 23,2 vol%, 27,8 vol% et 33,0 vol%.

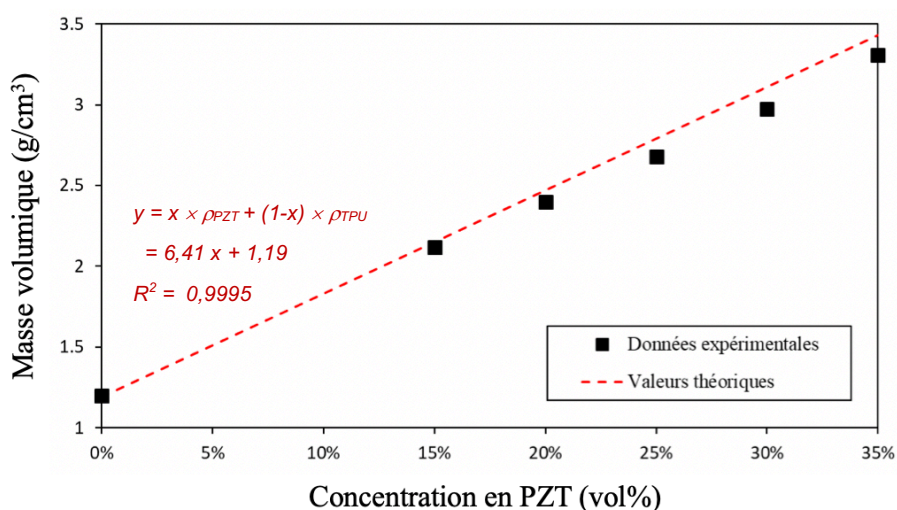


Figure 3.5 Mesure de la densité des différentes compositions de composite piézoélectrique. La courbe théorique est obtenue à partir de la loi de mélange

En revanche, pour des questions de facilité d'écriture, nous continuerons dans la suite de ce rapport de désigner les différents composites en fonction de leur concentration théorique en PZT. Un dernier point à remarquer concernant ce test est la très grande précision de l'appareil de mesure utilisé. En effet, l'écart-type calculé est 4 ordres de grandeur inférieur à la mesure, rendant l'erreur invisible sur le graphe de la Figure 3.5.

Étude de la résistance en traction des différentes formulations de filament

Les résultats du test de traction des filaments des différents composites piézoélectriques sont illustrés sur la Figure 3.6. Sont représentées sur cette figure les courbes contrainte-déformation du TPU pur et des 5 composites piézoélectriques étudiés.

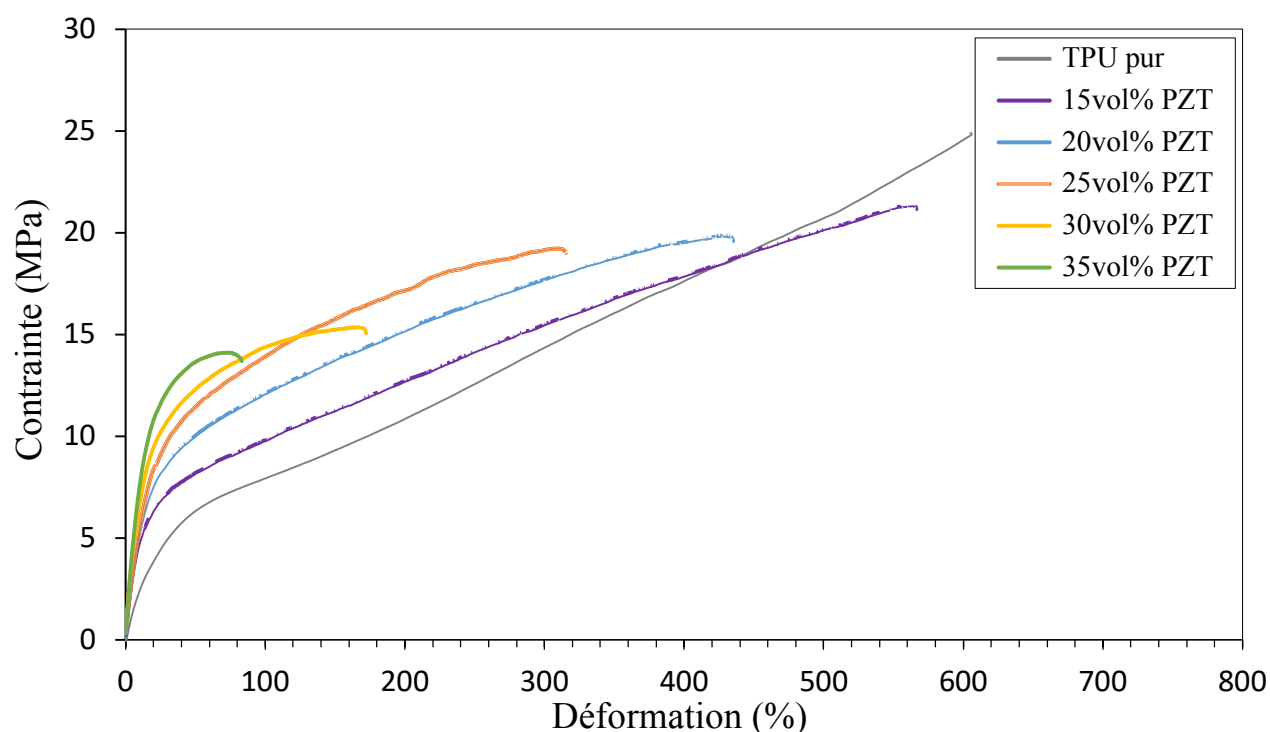


Figure 3.6 Test de traction des filaments de TPU pur et des différents composites piézoélectriques (15 vol%, 20 vol%, 25 vol% 30 vol% et 35 vol% PZT)

On remarque que plus le composite contient de céramique piézoélectrique, plus celui-ci est cassant. En revanche, en dessous de 35 vol%, la flexibilité du matériau reste très acceptable puisque la déformation maximale en traction reste supérieure à $\sim 165\%$. En revanche, la déformation

maximale du composite chargé à 35 vol% en PZT est tout juste supérieure à 80% contre 600% pour le TPU pur.

Mesure de la constante d_{33} des différentes formulations de filament

Les résultats de la mesure de la constante piézoélectrique d_{33} des différents composites 24 h après polarisation sont donnés sur la Figure 3.7. La courbe représentant la valeur de la constante d_{33} en fonction de la concentration de PZT dans le composite montre que plus la concentration en céramique était élevée, plus la constante d_{33} était grande. Au-delà de 35 vol%, il était impossible de fabriquer des filaments pouvant être utilisés pour imprimer des structures par FFF. En effet, au-delà de cette valeur seuil, la poudre de céramique ne pouvait pas être intégrée à la matrice polymère. Les filaments fabriqués étaient friables et cassants.

Bien que la constante d_{33} soit maximale pour le composite contenant 35 vol% de PZT, nous avons choisi comme formulation finale, le composite dont la concentration en PZT était égale à 30 vol% afin de maximiser à la fois le comportement piézoélectrique du composite et sa flexibilité.

En effet, la constante d_{33} de la formulation finale était supérieure à $0,9 \times d_{33\text{max}}$ et sa déformation maximale en traction est deux fois plus grande que celle du composite contenant 35 vol% de PZT (cf Figure 3.6).

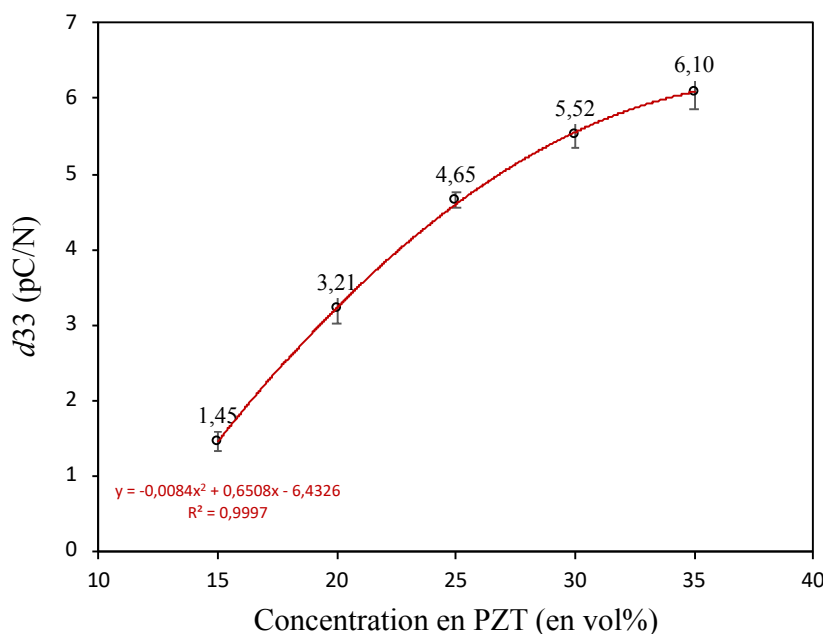


Figure 3.7 Mesure de la constante d_{33} des différents composites piézoélectriques (15 vol%, 20 vol%, 25 vol% 30 vol% et 35 vol% PZT) et courbe de tendance de la série de données en rouge

3.3.2 Impression 3D bi-matériaux

Le défi majeur de l'utilisation du composite piézoélectrique mis au point par nos soins dans un procédé d'impression 3D par FFF était l'extrusion d'un filament de rayon constant, le plus proche possible de 1,75 mm. Les enjeux du succès de cette étape en termes de qualité d'impression sont illustrés sur la Figure 3.8.

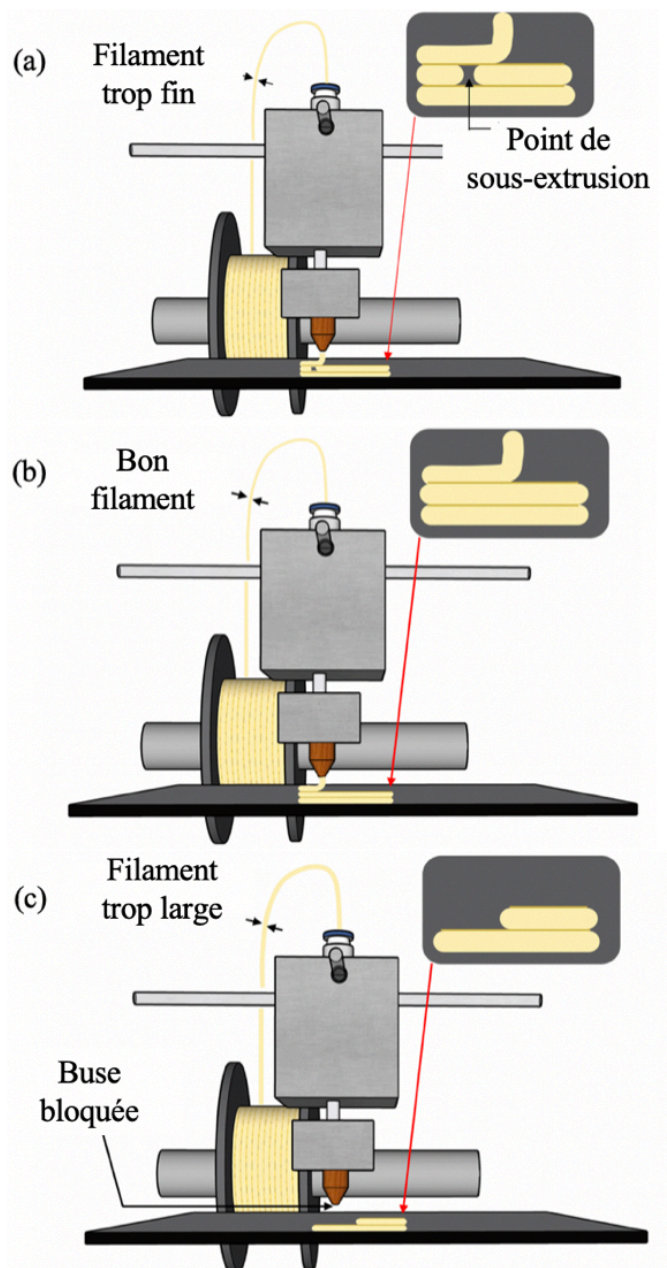


Figure 3.8 Illustration des défis liés à l'impression 3D par FFF en fonction du diamètre du filament utilisé : (a) lorsque le filament est trop fin des points de sous-extrusion sont observés dans la structure, (b) lorsque le filament a le bon diamètre aucun défaut d'impression n'est observé, (c) lorsque le filament est trop épais, il bloque la buse et entraîne l'arrêt de l'impression

En effet, si en un point, le diamètre du filament était sensiblement supérieur à 1,75 mm, le matériau risquait de bloquer la buse causant l'arrêt de l'impression (Figure 3.8c).

À l'inverse, si celui-ci était trop fin le risque était que trop peu de matériau soit extrudé en certains points (Figure 3.8a). La qualité de l'impression de nos 4 structures dépendait grandement de l'homogénéité du rayon des filaments de composites piézoélectriques extrudés.

La Figure 3.9 illustre la qualité d'impression que nous sommes parvenus à atteindre en montrant les 4 structures imprimées sous différents angles : vues de biais, de côté ou de haut. La mesure du diamètre de chacun des filaments utilisés à l'aide d'un pied à coulisse et l'élimination de ceux qui ne correspondaient pas à la fourchette [1,70 mm – 1,80 mm] nous a permis d'éviter les défauts d'impression illustrés sur la Figure 3.8.a et Figure 3.8.c.

De plus, on remarque sur la Figure 3.9 et surtout sur les photographies des structures les moins denses (Figure 3.9a-c) l'absence de fins filaments entre les différents points des structures imprimées. Le phénomène caractérisé par l'apparition de tels filaments est appelé « oozing » ou « écoulement » en Français et est un défaut souvent observé en impression 3D. Pour l'éviter, nous avons augmenté la vitesse de déplacement de la tête d'impression et diminué la température d'extrusion du composite piézoélectrique et sommes arrivés aux paramètres optimaux $v = 20$ mm/s et $T = 230^{\circ}\text{C}$.

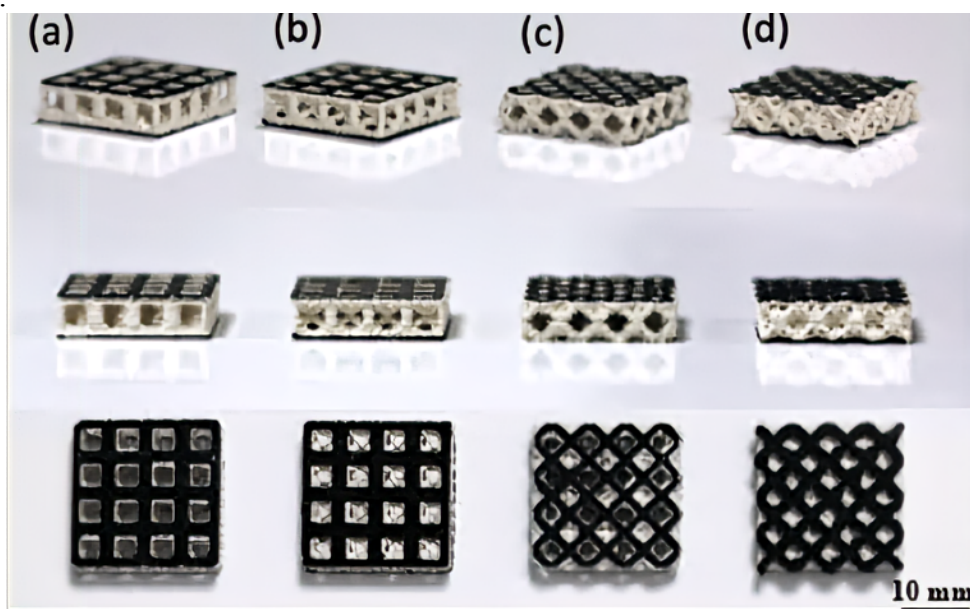


Figure 3.9 Photographies des quatre structures imprimées par FFF bi-matériaux à partir du composite piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT (en blanc) et le filament conducteur (en noir) : (a) structure cubique, (b) structure cubique centrée, (c) cuboèdre et (d) treillis d'octets

Enfin, on constate sur la Figure 3.9, une très bonne adhésion entre les électrodes des 4 dispositifs et leur cœur piézoélectrique.

3.3.3 Caractérisation piézoélectrique

La Figure 3.10 représente les résultats du test d'impact sur les 4 structures considérées et sur un échantillon témoin de $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ dont le cœur piézoélectrique est un parallélépipède dense de composite. Sont illustrés sur la Figure 3.10 la tension moyenne de sortie (représentée par les colonnes de l'histogramme) ainsi que le rapport tension/masse pour chacune des cinq structures considérées.

On remarque que l'on mesure une tension de sortie non nulle aux bornes de chacune des structures considérées. Aussi, on peut affirmer que nous sommes parvenus à mettre au point des dispositifs piézoélectriques pouvant notamment être utilisés dans la détection d'impacts. De plus, la tension maximale mesurée lors du test d'impact est obtenue pour l'échantillon témoin et est égale à 1000 mV.

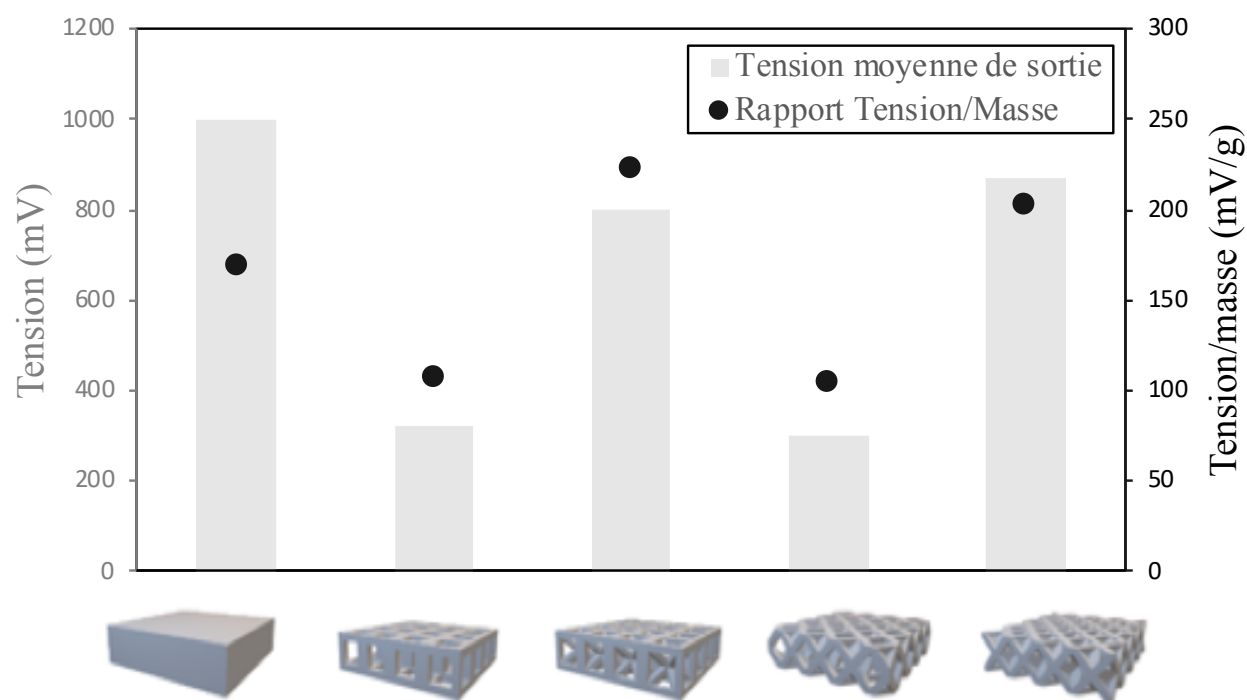


Figure 3.10 Test d'impact sur l'échantillon témoin et les 4 structures : cubique, cubique centrée, cuboctaèdre, treillis d'octets fabriqués à partir du composite piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT et le filament conducteur

En revanche, les échantillons ayant une densité en matériau piézoélectrique très différente, nous avons également considéré le rapport tension/masse. On remarque que ce rapport est maximal pour la structure cubique centrée ($\sim 222,85$ mV/g) suivie par la structure en treillis d'octets (202,33 mV/g) et seulement après par l'échantillon témoin solide (168,35 mV/g). Aussi, il semble qu'en impact, la déformation de l'échantillon soit maximisée par la géométrie interne en treillis de ces deux structures.

Les résultats du premier test de compression des structures, défini par un déplacement constant égal à 2 mm, sont illustrés sur la Figure 3.11a où sont représentés la tension crête à crête de sortie (colonnes de l'histogramme) ainsi que le rapport tension/force (courbe) pour chacune des cinq structures. La Figure 3.11b montre les courbes de tension mesurée aux bornes de chacun des cinq échantillons au cours du test.

La lecture de la Figure 3.11 nous permet d'affirmer que la tension de sortie maximale (2238 mV_{pp}) est enregistrée pour l'échantillon témoin solide. Cependant, ce test étant réalisé à déplacement constant, la force utilisée pour contraindre l'échantillon témoin est près de 3,2 fois supérieure à celle appliquée au treillis d'octets, 3,7 fois supérieure à celle nécessaire à la compression de la structure cubique face centrée, 7 fois supérieure à celle pour la structure cubique et 11,7 fois plus grande que celle utilisé sur le cuboctaèdre. En effet, l'échantillon témoin étant très dense, il est peu flexible.

On remarque que le rapport tension/force des structures cubique centrée, cuboctaèdre et treillis d'octets sont assez proches (0,87 mV/N, 0,78 mV/N et 0,91 mV/N, respectivement). En revanche, bien que la tension crête à crête générée par les structures cubique centrée et treillis d'octets soient sensiblement les mêmes, celle générée par le cuboctaèdre est très inférieure (328 mV). Aussi, il semblerait que les structures cubiques centrées et treillis d'octets soient les plus adaptées à la conception de capteurs flexibles pouvant être utilisés pour détecter des chocs et autres pressions. Pour confirmer ce résultat nous avons réalisé un second test de compression à force constante égale à 300 N.

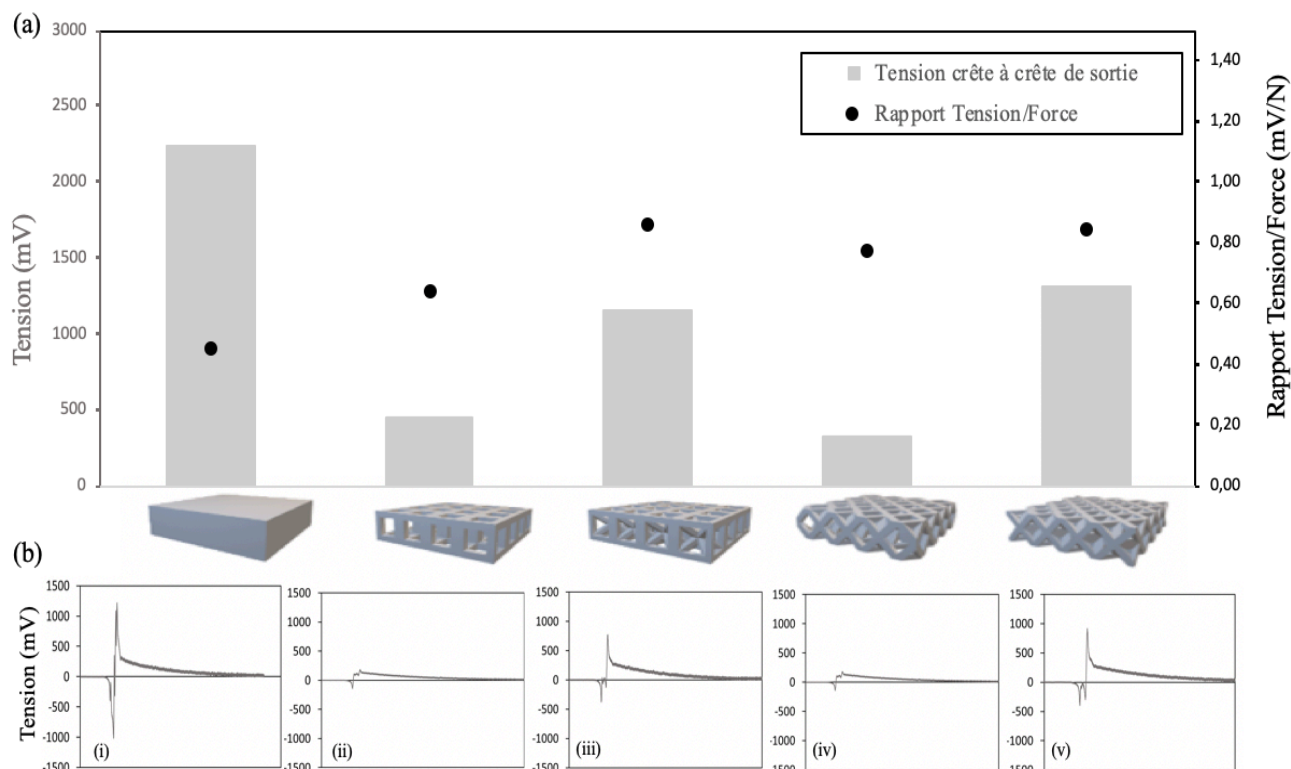


Figure 3.11 Test de compression à déplacement constant égal à 2 mm: Représentation graphique de (a) la tension crête à crête de sortie et le rapport tension/force et (b) des courbes de tension de sortie de (i) l'échantillon témoin et les 4 structures : (ii) cubique, (iii) cubique centrée, (iv) cuboctaèdre, (v) treillis d'octets fabriqués à partir du composite piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT et le filament conducteur

Les résultats de ce second test réalisé sur chacune des structures, sont illustrés sur la Figure 3.12a où est représentée la tension maximale de sortie pour chacune des cinq structures. La Figure 3.12b montre les courbes de tension mesurée aux bornes de chacun des cinq échantillons au cours du test. La lecture de la Figure 3.12 nous permet de confirmer qu'à contrainte constante, la tension maximale de sortie est générée par la structure en treillis d'octets (273 mV_{pp}) suivie de près par la structure cubique centrée (262 mV_{pp}).

Aussi, les différents tests réalisés nous ont permis de conclure que les structures piézoélectriques les plus performantes que nous sommes parvenus à mettre au point sont le treillis d'octets et la structure cubique centrée. Afin de déterminer leur possible utilisation en tant que capteurs de pression, il conviendrait de pousser plus loin notre étude et de déterminer la plage de contraintes

sur laquelle celles-ci pourraient être utilisées. Cependant, par manque de temps nous n'avons pas réalisé cette étude qui pourrait faire l'objet de travaux futurs.

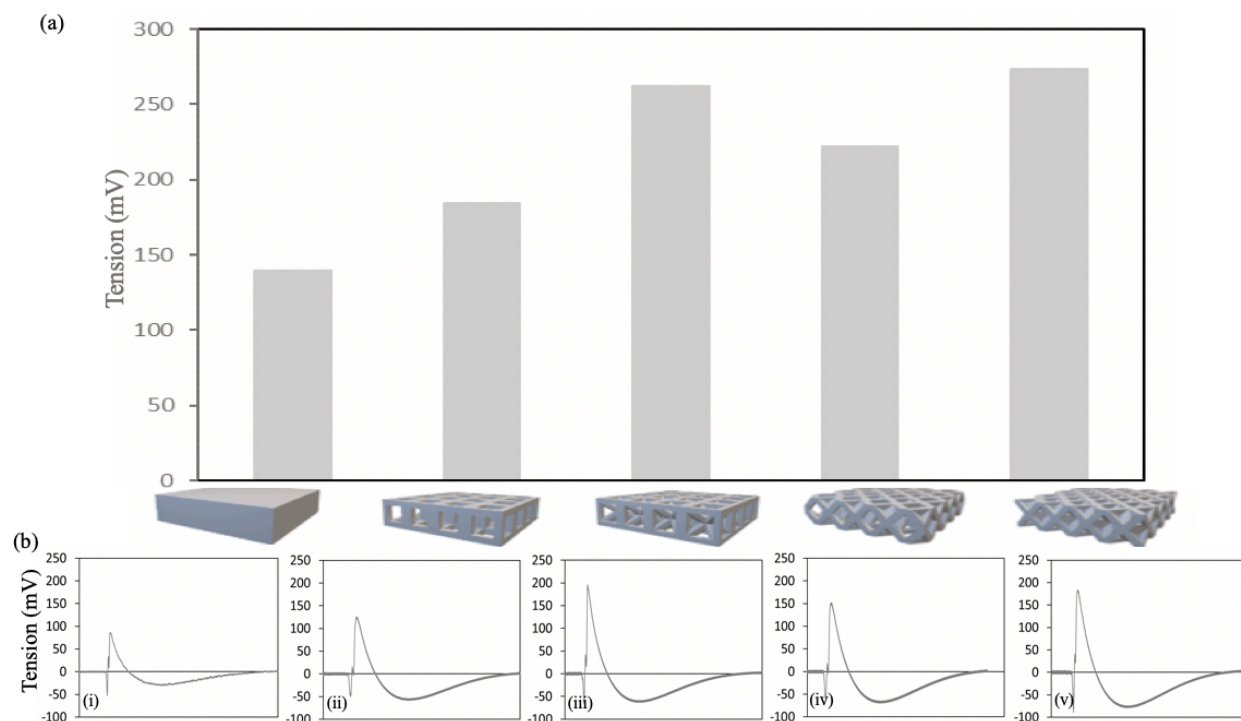


Figure 3.12 Test de compression à force constante égale à 300 N: Représentation graphique de (a) la tension crête à crête de sortie et (b) des courbes de tension de sortie de (i) l'échantillon témoin et les 4 structures : (ii) cubique, (iii) cubique centrée, (iv) cuboctaèdre, (v) treillis d'octets fabriqués à partir du composite piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT et le filament conducteur

3.4 Conclusion

Dans cette étude nous sommes parvenus à mettre au point un matériau piézoélectrique composé de 30 vol% de PZT dispersés dans une matrice polymère flexible (TPU) et avons fabriqué 4 types de spécimens caractérisés par une forme de grille et se différenciant par la géométrie de leur structure interne. La caractérisation de ces structures en impact et en compression nous a permis de conclure que les structures dites « treillis d'octets » et « cubique centrée » étaient les plus performantes. En effet, celles-ci permettaient d'optimiser le ratio tension de sortie/ masse du dispositif ainsi que le rapport tension de sortie/ force mesuré en compression.

Cependant, bien que la méthode d'impression 3D utilisée nous ait permis de fabriquer les dispositifs considérés, nous avons pu observer qu'elle n'était pas adaptée à la fabrication d'objets

non planaires. En effet, pour parvenir à créer de telles géométries, une troisième buse d'impression devrait être ajoutée pour fabriquer les supports nécessaires à la construction de la pièce, le mouvement de la tête d'impression devait être codé différemment afin d'éviter toute interférence entre les trois buses utilisées et la vitesse d'extrusion des matériaux devrait être calibrée sur le mouvement de la tête d'impression. Au lieu d'adapter la méthode précédemment utilisée, nous avons exploré une solution différente permettant la fabrication additive de dispositifs piézoélectriques non-planaires. Aussi, dans la suite de notre travail, nous nous sommes intéressés à la mise au point d'une station de fabrication additive multi-matériaux et procédés permettant la fabrication de dispositifs piézoélectriques planaires et non planaires pouvant être utilisés comme capteurs ou collecteurs d'énergie.

CHAPITRE 4 FABRICATION ADDITIVE BI-PROCÉDÉS ET MULTI-MATÉRIAUX DE DISPOSITIFS DE CAPTAGES D'ÉNERGIE PLANAIRE ET NON PLANAIRE

4.1 Introduction

L'utilisation de dispositifs de captage d'énergie dans la conception de systèmes de contrôle de santé de structures est nécessaire à leur autonomie en termes d'énergie électrique. Les matériaux piézoélectriques représentent une option intéressante dans ce domaine et la fabrication additive pourrait permettre leur intégration dans toutes sortes de structures à géométrie complexe.

L'objectif de cette partie du projet est de fabriquer des dispositifs permettant de convertir l'énergie vibratoire d'une structure en énergie électrique. La fabrication de tels dispositifs est basée sur la combinaison de deux techniques d'impression 3D : la FFF et le DIW. Ce travail a été fait en collaboration avec Mohammad Rafiee alors post-doctorant au LM2 et Gabriel Chenier dont le projet intégrateur 3 a contribué à cette étude. Afin de répondre à notre objectif commun, nous avons conçu différents spécimens de tests, plans et non plans, constitués de quatre couches de matériaux différents. La première couche, faite de PLA, agissait comme support pour les matériaux conducteur et piézoélectrique. La partie « active » du dispositif - faite de deux couches conductrices servant d'électrodes et d'une couche piézoélectrique - était ensuite imprimée par DIW sur le support.

La première étape pour parvenir à notre objectif était d'élaborer de nouveaux matériaux conducteur et piézoélectrique répondant à une liste de critères précis à laquelle nous nous intéresserons dans la première section de ce chapitre. Dans un second temps, nous avons développé une station de fabrication additive qui intègre plusieurs procédés d'impression 3D (DIW et FFF) et qui permet la création, en une seule et unique étape, d'objets alliant les propriétés des différents matériaux mis au point par nos soins. Enfin, nous avons caractérisé les différents spécimens de test fabriqués et avons étudié la possibilité de les utiliser pour convertir l'énergie vibratoire d'une structure en énergie électrique.

Mon travail personnel au sein de ce projet consistait à préparer et caractériser les matériaux conducteur et piézoélectrique ainsi qu'à assister Mohammad Rafiee dans la préparation des spécimens de test et de leur caractérisation.

4.2 Méthodologie

4.2.1 Élaboration des matériaux

Un grand nombre de matériaux ont été considérés dans la littérature pour l'élaboration d'encres conductrices permettant notamment la fabrication de circuits électriques flexibles tels que les nanotubes de carbone [91], les nanofils métalliques [92], le graphène [93] ou encore les polymères conducteurs ou les composites fabriqués par dispersion de particules conductrices dans une matrice polymère [94]–[96]. Dans cette étude nous avons choisi de mettre au point une encre composite par dispersion de flocons d'argent dans une matrice de polyuréthane thermoplastique (TPU) : un polymère flexible. L'utilisation de particules d'argent dans l'élaboration d'encres conductrices adaptées au DIW comporte un grand intérêt [97]–[99] car c'est un métal hautement conducteur ($63 \times 10^6 \text{ S/m}$) qui peut facilement être intégré à une matrice polymère sous la forme de flocons, poudre ou nanofils.

Les deux céramiques piézoélectriques les plus employées dans l'élaboration de composites destinés à la fabrication additive sont le PZT et le BaTiO_3 . Bien que son coefficient piézoélectrique soit généralement inférieur à celui du PZT, nous avons sélectionné le BaTiO_3 pour la préparation de notre encre car il a l'avantage de ne pas contenir de plomb; qui est un élément toxique.

Les matériaux piézoélectrique et conducteur constituant la partie « active » de nos dispositifs devaient nécessairement remplir les critères énoncés dans le Tableau 4.1 pour répondre aux besoins de notre étude.

Tableau 4.1 Cahier de charges pour l'élaboration des matériaux conducteur et piézoélectrique

Encre conductrice	Encre piézoélectrique
Imprimabilité	Imprimabilité
Flexibilité ($\epsilon_{\text{max}} > 15\%$)	Flexibilité ($\epsilon_{\text{max}} > 15\%$)
Haute conductivité ($\sigma \sim 1 \times 10^5 \text{ S/m}$)	Coefficient piézoélectrique suffisamment élevé ($d_{33} > 1 \text{ pC/V}$)
Conservation de la conductivité en déformation	

Le concept d'imprimabilité regroupe deux propriétés. Les matériaux devaient avoir une viscosité suffisamment faible pour pouvoir être extrudés par application d'une pression inférieure à 700 MPa (limite imposée par la machine) tout en étant capables de maintenir leur forme après extrusion.

De plus, le dispositif final ayant été conçu pour être utilisé en vibration, il était important que la partie « active » du dispositif soit flexible afin d'éviter que celle-ci ne se brise, rendant le dispositif inutilisable. Les propriétés de conductivité et de piézoélectricité des matériaux devaient également être conservées lors de la déformation du matériau.

Le processus de préparation de l'encre conductrice est représenté sur Figure 4.1. La matrice polymère qui constitue la base de notre encre conductrice était obtenue par dissolution du TPU (NinjaFlex™ 85A, NinjaTek) dans un solvant, le N,N-diméthylformamide (DMF, Sigma-Aldrich) en respectant un rapport massique de 1 : 2 (TPU : DMF). Des flocons d'argent (silver flakes, 99,95%, APS 2–5 μm , Inframat Advanced Materials) étaient ensuite ajoutés dans la matrice polymère selon le rapport massique 7:3 (Ag : TPU). Finalement, de l'acétone (Sigma-Aldrich) était versée dans le récipient selon un ratio massique de 2 :1 (acétone : TPU).

Le récipient contenant le mélange et 5 billes de céramique de 10 mm de diamètre était ensuite scellé et placé dans un broyeur à billes (Spex Mixer/Mill 8000M) pour 20 min tel qu'illustré sur Figure 4.1b. Une fois cette étape terminée, le récipient était ouvert et placé dans une chambre à vide pour 5 min afin d'éliminer les bulles d'air macroscopique (Figure 4.1c). Des seringues de 3cc étaient ensuite remplies avec le mélange obtenu avant d'être placées dans une centrifugeuse à 1500 rpm pendant 1 h pour achever le dégazage de notre encre (Figure 4.1d-e). À l'issue de cette dernière étape, l'encre piézoélectrique était prête à être extrudée.

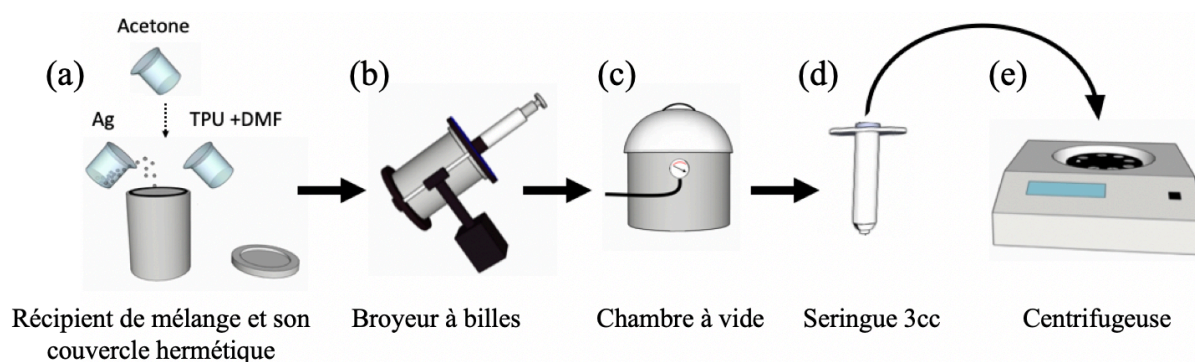


Figure 4.1 Processus de préparation de l'encre conductrice : (a) mélange des matériaux dans le récipient hermétique, (b) mélange au broyeur à bill, (c) dégazage en chambre à vide, (d) remplissage des seringues, (e) dégazage en centrifugeuse

L'encre piézoélectrique a été conçue de façon similaire à l'encre conductrice mais sa préparation comporte une étape supplémentaire par rapport à celle de cette dernière (Figure 4.2). Les particules de céramique piézoélectrique (BaTiO_3 , Inframat Advanced Materials) ont été ajoutées à la matrice de TPU selon un rapport massique de 4 : 6 (BaTiO_3 : TPU). Une première quantité d'acétone (Sigma-Aldrich) était alors ajoutée selon un rapport massique de 2 Acétone : 1 TPU. Le mélange était ensuite placé dans le broyeur à billes pour 20 min (Figure 4.2b). À l'issue du premier cycle de mélange, la même quantité d'acétone était ajoutée (Figure 4.2c) et un second cycle de 20 min était lancé (Figure 4.2d).

L'encre obtenue était ensuite dégazée en la plaçant dans une chambre à vide pour 5 min (Figure 4.2e) puis des seringues de 3cc étaient remplies avec le mélange avant d'être placées dans une centrifugeuse à 1500 rpm pour 1 h (Figure 4.2f-g). À l'issue de cette dernière étape, l'encre piézoélectrique était prête à être extrudée.

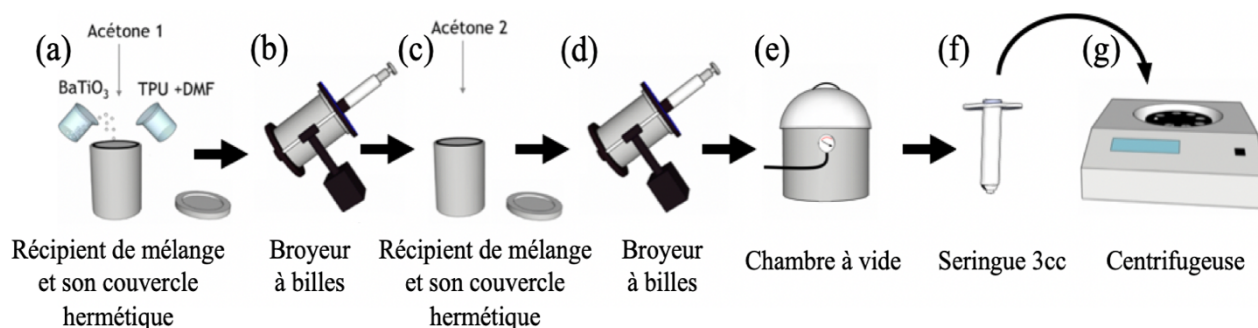


Figure 4.2 Processus de préparation de l'encre piézoélectrique : (a) mélange des matériaux dans le récipient hermétique, (b) premier cycle de mélange au broyeur à billes, (c) ajout d'acétone, (d) deuxième cycle de mélange au broyeur à billes, (e) dégazage en chambre à vide, (f) remplissage des seringues, (g) dégazage en centrifugeuse.

4.2.2 Caractérisation de l'imprimabilité des matériaux conducteur et piézoélectrique

Afin d'évaluer l'imprimabilité de nos encres, nous avons étudié leur comportement rhéologique à l'aide du rhéomètre MCR 502 de la compagnie Anton Paar sur lequel étaient montés un rotor (Anton Paar PP25/P2) et un stator à géométrie plane et surface rugueuse. Les modèles de ces pièces ont été déterminés à l'issue d'un travail d'optimisation du test afin d'éviter une perte de contact entre le matériau à tester et le rotor ou le stator durant le test, ce qui risquait de compromettre les résultats de la mesure.

Un dispositif visant à empêcher l'évaporation des solvants a été utilisé afin d'éviter que les encres ne sèchent au cours du test. Les encres ont été testées à 22°C selon un programme de test rotationnel permettant de relever les valeurs des grandeurs rhéologiques tout en faisant varier le taux de cisaillement dans l'échantillon entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ et 1000 s^{-1} . Le comportement rhéologique des encres conductrice et piézoélectrique a été comparé à celui de la matrice de TPU dissous, non renforcée.

4.2.3 Caractérisation de la flexibilité des matériaux conducteurs et piézoélectriques

Afin d'évaluer la flexibilité des matériaux conducteur et piézoélectrique élaborés par nos soins, nous avons imprimé 5 films de $40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,17 \text{ mm}$ d'épaisseur par DIW assisté par l'évaporation de solvants (DMF et acétone) pour chacun des deux matériaux. Ces films étaient

ensuite placés dans une machine d'essai de traction (Model 50 EL, MTS Insight) équipée d'une cellule de charge de 100 N afin de déterminer leur déformation maximale en traction. Les tests ont été réalisés à une vitesse de déplacement de 40 mm/s.

4.2.4 Caractérisation de la conductivité du matériau Ag-TPU

Afin de justifier la formulation de l'encre conductrice, nous avons imprimé des films de $40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,17 \text{ mm}$ à partir de 4 encres de concentrations en flocons d'argent différentes (25 vol%, 35 vol%, 45 vol% et 55 vol%).

La Figure 4.3 illustre le montage utilisé pour réaliser les mesures de conductivité. Pour chaque formulation d'encre, quatre films ont été testés. Afin de déterminer la conductivité électrique de chacun d'entre eux, nous avons utilisé un multimètre numérique (CPI-4070, National Instruments) dans un montage à quatre fils, représenté sur la Figure 4.3a. Une paire de fils était utilisée pour délivrer le courant et une autre paire pour mesurer la chute de tension (Figure 4.3b). L'avantage de ce montage par rapport à une simple mesure d'Ohmmètre à deux fils est qu'on élimine le biais de mesure lié à la résistance des fils dans lesquels passe le courant.

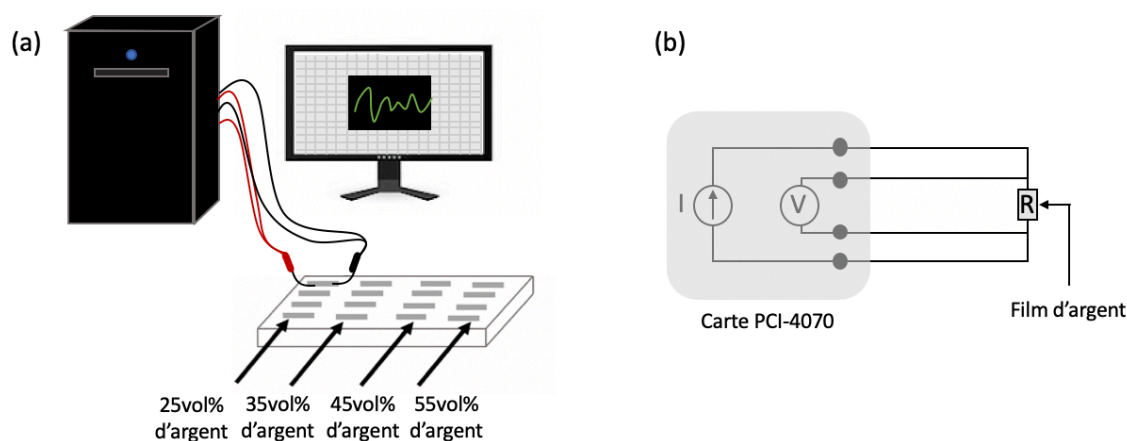


Figure 4.3 Mesure de la conductivité des films fabriqués à partir de différentes formulations d'encres conductrices : (a) schéma du montage expérimental et (b) schéma du fonctionnement du multimètre numérique

Nous avons également utilisé le multimètre numérique dans un autre test visant à mesurer la variation de conductivité des films en fonction de leur déformation. L'objectif de ce test était de vérifier que les électrodes de notre dispositif conservaient leur caractère conducteur lorsque celui-ci était mis en vibration. Pour ce faire, nous avons testé des films de $40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,17 \text{ mm}$ imprimés à partir de l'encre composée de 55 vol% d'argent en traction (Model 50 EL, MTS Insight)

tout en mesurant la résistance des films à l'aide de la carte numérique. L'essai mécanique était composé de deux parties : dans un premier temps, l'échantillon était étiré jusqu'à 10%, 20% ou 30% de sa taille initiale puis, la machine de test revenait à sa position initiale. Pour chaque scénario, 5 échantillons étaient testés à une vitesse de 40 mm/s.

4.2.5 Polarisation du matériau piézoélectrique

Afin de conférer son caractère piézoélectrique au matériau fait de BaTiO₃ et TPU, il était nécessaire de le polariser. Nous avons choisi de procéder à une polarisation par contact représentée sur la Figure 4.4 (l'anode et la cathode du champ électrique de polarisation étaient directement en contact avec les électrodes du dispositif entourant le cœur piézoélectrique). Les échantillons à polariser étaient placés sur une surface plane de cuivre dans un bain d'huile de silicone chauffée à 80°C. La surface de cuivre était reliée à générateur haute-tension (ES60, 10W negative, Gamma High Voltage Research, Inc.) et agissait comme anode du dispositif. La cathode du générateur était mise en contact avec la surface supérieure de l'échantillon et une tension de 2 kV était appliquée pendant 1h. Les échantillons étaient ensuite refroidis à température ambiante avant de retirer le champ afin de conserver l'orientation des dipôles induite par celui-ci.

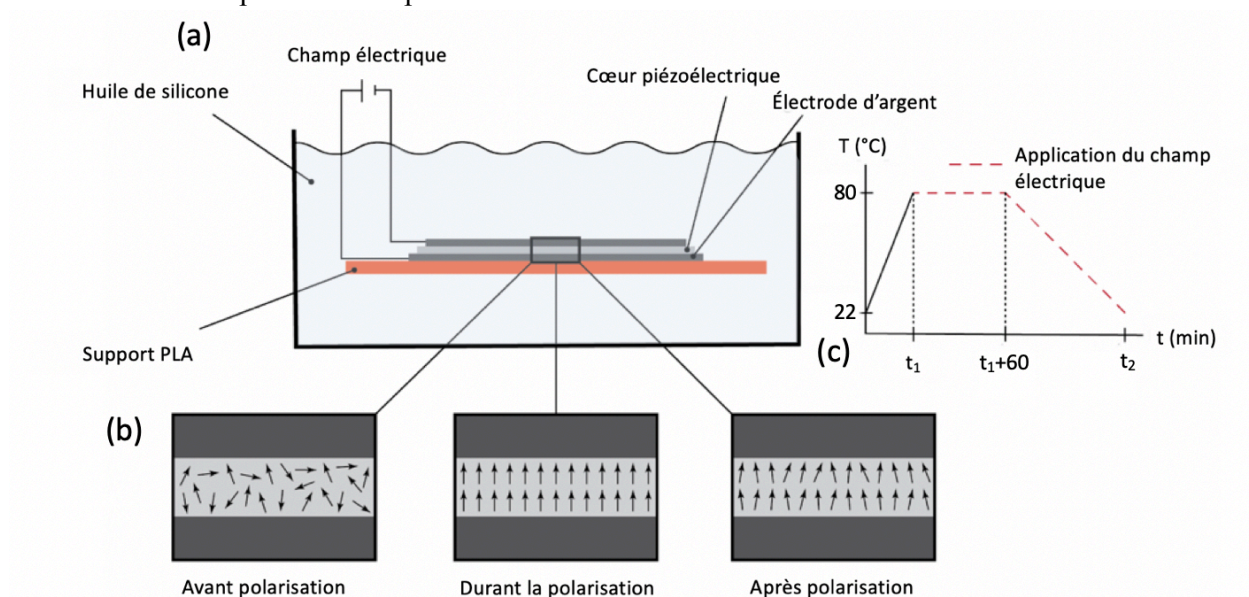


Figure 4.4 Schéma de l'étape de polarisation par contact du cœur piézoélectrique du dispositif : (a) représentation du montage utilisé, (b) illustration de l'orientation des dipôles dans le matériau piézoélectrique entraînée par la polarisation, (c) schéma du déroulé du processus de polarisation où t_1 indique le temps nécessaire à l'élévation de la température du bain d'huile de silicone de 22°C à 80°C et t_3 le temps nécessaire pour refroidir bain d'huile de silicone de 80°C à 22°C

4.2.6 Caractérisation du caractère piézoélectrique du matériau BaTiO₃-TPU

Afin d'évaluer le caractère piézoélectrique du matériau élaboré par nos soins, nous avons testé les échantillons polarisés de deux manières différentes.

Nous avons tout d'abord effectué un test dans lequel les échantillons étaient fixés à l'une de leurs extrémités alors que l'autre était soumise à un déplacement de 20 mm avant d'être relâchée.

Puis nous avons procédé à un test de vibrations forcées illustré sur la Figure 4.5. Les échantillons polarisés à tester étaient fixés sur un pot vibrant (Bruel & Kjaer Sound & Vibration Measurement A/S, Danemark) excité à 10 Hz (conditions dans lesquelles la poutre droite entre en résonnance). Le signal de sortie généré par le dispositif étant un courant alternatif, nous avons utilisé un circuit redresseur en pont suivi d'un condensateur filtrant pour convertir ce signal en courant direct stable. La tension emmagasinée dans le condensateur était ensuite mesurée à l'aide d'un multimètre numérique (Fluke 87-V). Le courant de sortie était mesuré à l'aide d'un électromètre (Keithley 6517b). La tension de sortie était collectée par un amplificateur de charges (Piezo Lab Amplifier, MEAS Specialties) et un système d'acquisition de données (NI-346 9239) était utilisé pour traiter les valeurs du signal de sorti correspondant. Enfin une interface Labview était utilisée pour traiter les signaux de sortie de tension et de courant.

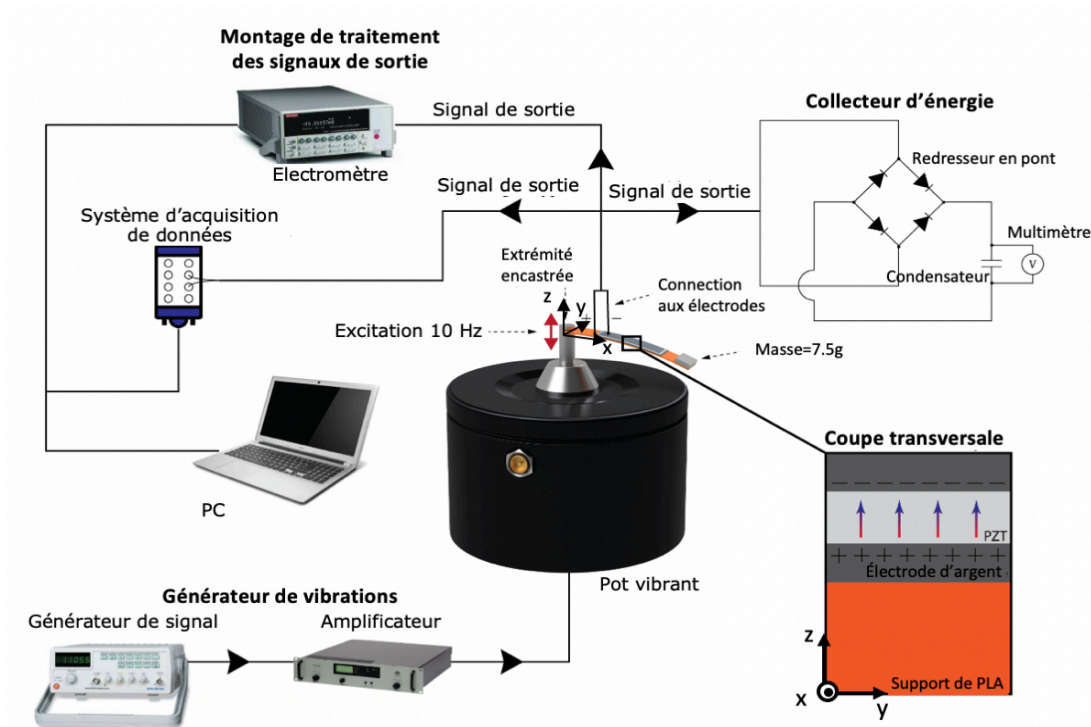


Figure 4.5 Schéma du test de caractérisation de la réponse piézoélectrique du dispositif par vibrations forcées

4.2.7 Impression multi-matériaux, bi-procédés des différents dispositifs

Description de la station d'impression multi-matériaux, bi-procédés

La station d'impression que nous avons utilisée était constituée de trois têtes d'impression, deux utilisant la technologie de DIW et la troisième étant consacrée à la FFF (Figure 4.6a). Ces trois têtes d'impression étaient intégrées à un système de contrôle d'axe sur mesure (ABG10000 model, Aerotech Inc., Pittsburgh, PA, USA) telles que représentées sur la Figure 4.6b. Ce système était composé de quatre axes Z indépendants pouvant chacun accueillir une tête d'impression. Le système complet était caractérisé par une résolution de $6,1 \times 10^{-8}$ mm selon les axes X et Y, une résolution de 3×10^{-8} mm selon Z et une surface d'impression de $40 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$.

Calibration de la station d'impression multi-matériaux, bi-procédés

La calibration de la position horizontale des têtes d'impression (X et Y) était réalisée à l'aide d'un système composé de deux caméras équipées de réticules dont les axes de mesures étaient orthogonaux. La calibration horizontale des têtes d'impression se faisait en mesurant la position de

chacune d'entre elles lorsque leur buse se trouvait simultanément au centre des réticules des deux caméras. Pour ce qui est de la calibration verticale (selon Z), un disque piézoélectrique placé sur le lit d'impression servait à détecter précisément la position à laquelle la buse entraînait en contact avec ce dernier. La connaissance de l'épaisseur du disque nous permettait ensuite de calculer la position du lit d'impression.

Paramètres d'impression

Chacune des deux têtes d'impression dédiée au DIW était reliée à une seringue de 3cc. L'une était remplie de matériau conducteur tandis que l'autre contenait notre encre piézoélectrique. La buse d'impression FFF (200 μm de diamètre) était quant à elle dédiée à l'impression de la base de notre dispositif faite du polymère d'acide polylactique (PLA) à 210°C. L'extrusion par air comprimé des encres piézoélectrique et conductrice était gérée par un contrôleur fait sur-mesure pour répondre au besoin du laboratoire par la compagnie MÈKANIK. Des buses de 250 μm de diamètre étaient utilisées pour imprimer chacune des trois couches composant le dispositif à une vitesse de 10 mm/s, avec une pression d'extrusion égale à 240 kPa. Une période d'une minute séparait l'impression de deux couches successives afin de permettre l'évaporation des solvants et par conséquent la solidification de la couche imprimée.

En ce qui concerne le code commandant le mouvement des axes, nous avons procédé de façons différentes selon la géométrie du dispositif imprimé (Figure 4.6d). En effet, pour les spécimens de tests planaires, nous avons dessiné leurs quatre couches constitutives sur SolidWorks puis nous les avons assemblées et « slicées » à l'aide du slicer commercial Simplify 3D pour générer le gcode qui était ensuite traduit en langage Aerotech par le logiciel RobotDK. Pour les dispositifs non planaires, nous avons dessiné le modèle CAO du support de PLA sur SolidWorks. Nous avons ensuite utilisé Matlab pour générer des projections des couches conductrices et piézoélectriques sur la géométrie dessinée. Le dispositif complet était ensuite slicé sur Simplify3D et le G-code obtenu était traduit en commandes Aerotech par l'intermédiaire de RobotDK. La génération des modèles 3D des différents spécimens illustrés sur la Figure 4.6c a fait l'objet du projet intégrateur 3 que Gabriel Chenier a réalisé au sein du LM2.

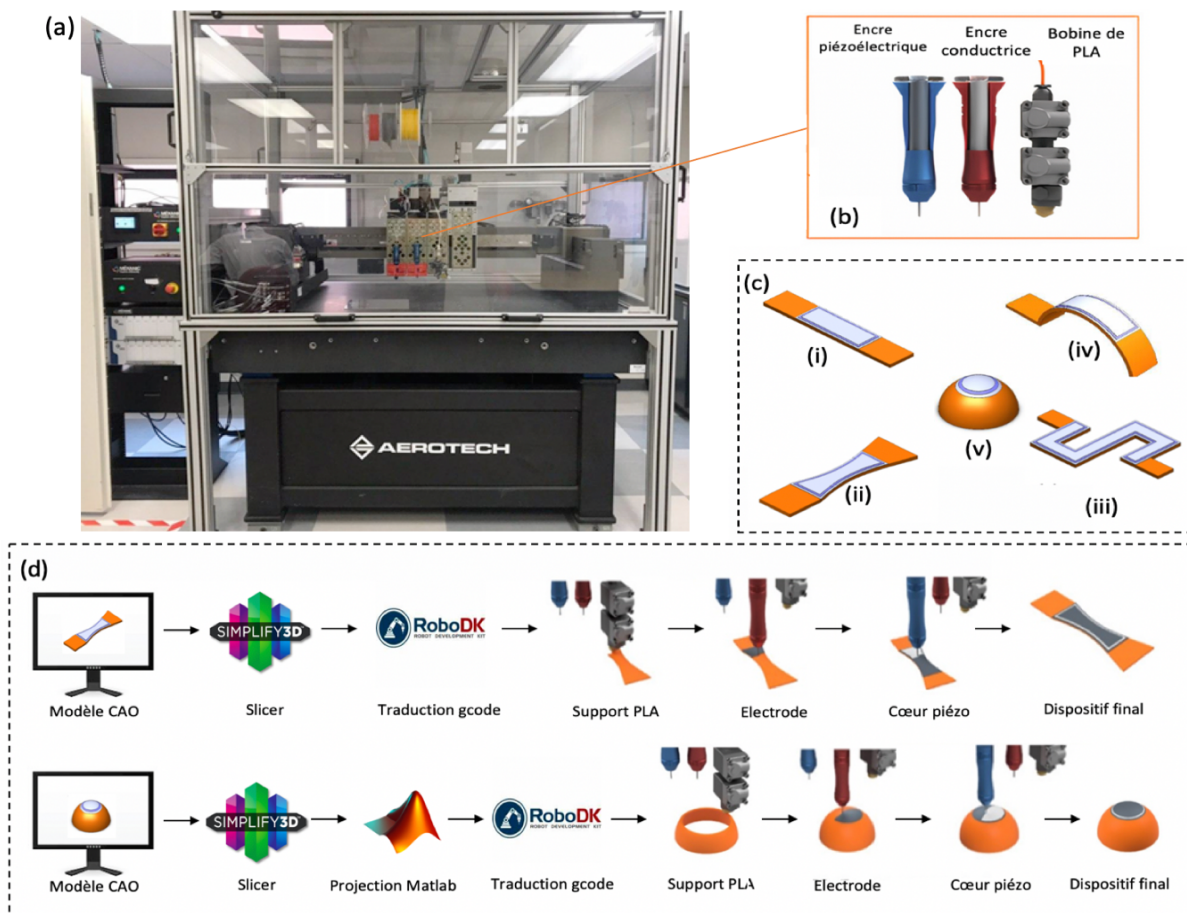


Figure 4.6 Méthode de fabrication additive des dispositifs planaires et non planaires de captage d'énergie : (a) photographie de la station de fabrication multi-procédés et matériaux, (b) schéma des trois têtes d'impression, (c) modèles des différents spécimens de tests fabriqués (i) poutre droite, (ii) poutre à section variable, (iii) poutre S, (iv) arc, (v) demi-sphère, (d) schéma des étapes nécessaires à la fabrication des spécimens de tests planaires et non planaires de la génération du modèle CAO à l'obtention du dispositif final

4.3 Résultats

4.3.1 Imprimabilité des encres

Les résultats du test rhéologique rotationnel réalisé à l'aide de la machine Anton Paar, MCR 502 (Figure 4.7a) sont illustrés à la Figure 4.7c. La viscosité des encres piézoélectrique et conductrice ainsi que celle de la matrice polymère utilisée dans leur conception, en fonction du taux de

cisaillement auquel chaque échantillon était soumis est représentée sur Figure 4.7. Par convention, les résultats du test ont été représentés en échelle logarithmique – à cette échelle, la viscosité des matériaux en fonction du taux de cisaillement auquel ils sont soumis doit décrire une droite dont la pente traduit leur caractère rhéologique (négative pour les rhéofluidifiants) si le matériau se comporte comme le modèle loi de puissance (powerlaw model).

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 4.7c, la matrice polymère faite de TPU dissous dans un système de co-solvants (DMF-acétone) a un comportement rhéologique pouvant être assimilé à un matériau newtonien de viscosité constante ~ 170 Pa.s (typiquement du même ordre de grandeur que le beurre de cacahouète). Les encres conductrices et piézoélectriques sont quant à elles caractérisées par une diminution de leur viscosité lorsqu'elles sont soumises à un cisaillement croissant. Elles ont un comportement rhéofluidifiant. Lorsqu'elles ne sont soumises à aucun cisaillement, elles sont caractérisées par une viscosité de l'ordre de ~ 2000 Pa.s (typiquement du même ordre de grandeur que le saindoux) et ne peuvent s'écouler. Le taux de cisaillement lors de l'extrusion peut être estimé en fonction des paramètres d'impression selon la formule : $\dot{\gamma}_{printing} \approx \frac{4V}{\pi r}$ où V est la vitesse d'impression et r le rayon de la buse d'impression. La vitesse d'impression était égale 10 mm/s et les buses utilisées avaient un rayon de 125 μm . Aussi, le taux de cisaillement à l'extrusion du matériau était de l'ordre de 100 s^{-1} . Sous ces conditions, les encres conductrice et piézoélectrique ont des viscosités du même ordre de grandeur (~ 1 Pa.s et 3 Pa.s respectivement) correspondant à la viscosité de la glycérine ou du sirop d'érable typiquement.

Au final, le constat du comportement rhéofluidifiant de nos deux matériaux ainsi que la mesure de leur viscosité au taux de cisaillement correspondant à celui subi par les encres lors de leur extrusion nous a permis de conclure à l'imprimabilité des deux matériaux.

La réalisation de ce test s'est accompagnée d'un certain nombre de challenges. Pour commencer, lorsque le taux de cisaillement devenait trop élevé, le matériau avait tendance à s'échapper de la zone de test créant un écart entre le rotor et le matériau malgré l'utilisation d'un rotor et un stator à surfaces rugueuses (Figure 4.7b). Aussi, la mesure de la viscosité du matériau était faussée par la mesure de la viscosité de l'air qui remplissait l'écart entre le rotor et l'échantillon. De plus, nos encres contenaient des solvants qui, malgré l'ajout d'un dispositif visant à les piéger (Figure 4.7b) s'évaporaient au cours du test. L'action de ces deux phénomènes combinés faisait que seuls les

résultats à taux de cisaillement faibles (0 à 10 s^{-1}) étaient cohérents avec le caractère rhéologique des échantillons testés.

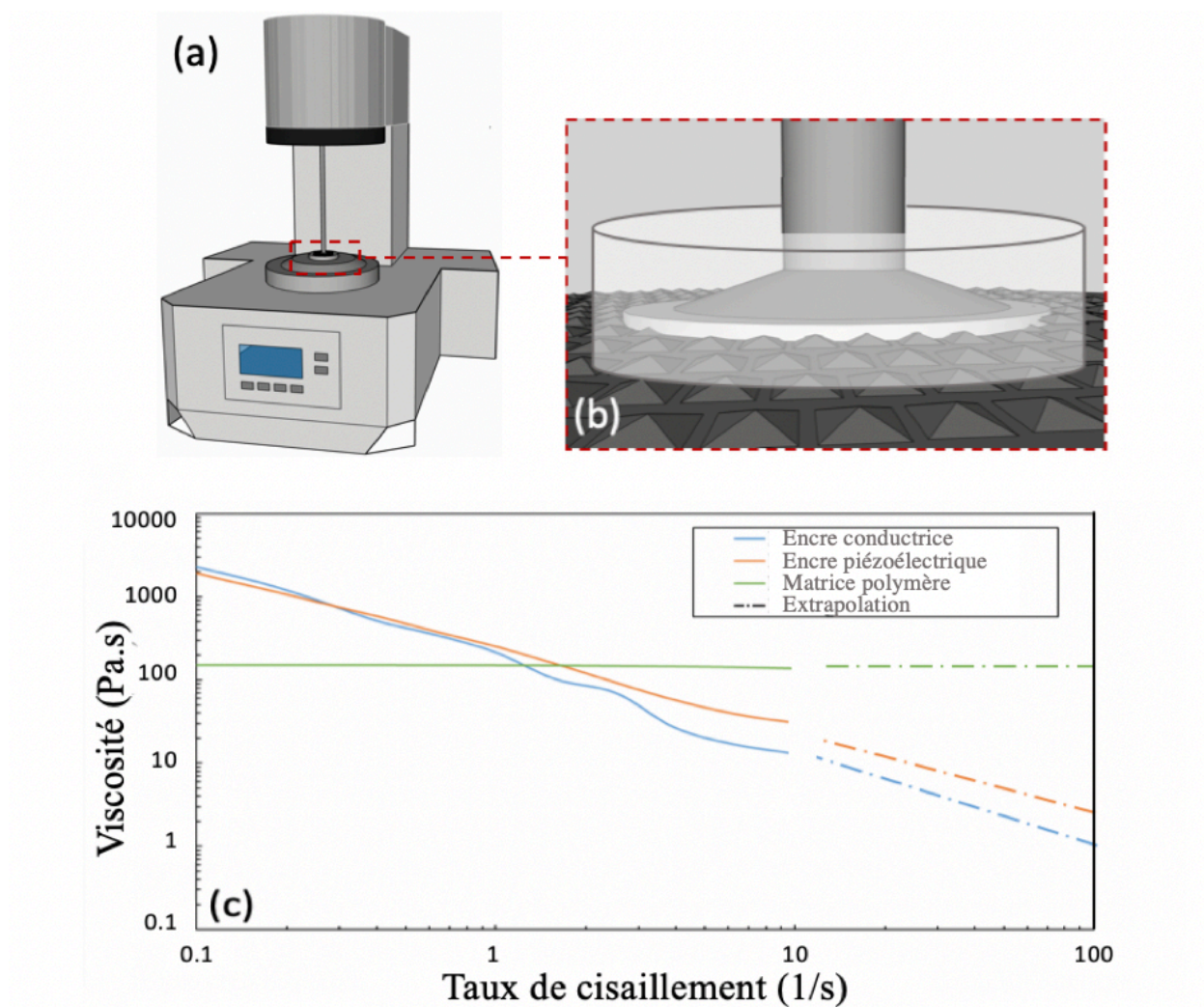


Figure 4.7 Test rhéologiques réalisés sur les encres conductrices et piézoélectriques : (a) schéma du rhéomètre Anton Paar, MCR avec (b) un zoom sur la cellule de test où l'on peut distinguer la géométrie de la surface rugueuse du stator, le matériau testé entre le roton et le stator et le dispositif servant de piège à solvants représenté par un cylindre blanc. (c) courbes expérimentales de la viscosité des encres conductrice, piézoélectriques et de la matrice polymère en fonction du taux cisaillement prolongées en pointillés

4.3.2 Flexibilité des matériaux conducteur et piézoélectrique

Les résultats des tests de traction des films conducteurs et piézoélectriques réalisés dans la machine de test Model 50 EL, MTS Insight (Figure 4.8a) sont illustrés sur la Figure 4.8c sur laquelle sont représentées les courbes contrainte-déformation des deux types de films ainsi que la plage sur laquelle s'étendent les résultats (zones colorées). La courbe contrainte-déformation de l'électrode d'argent nous permet d'affirmer que le matériau conducteur peut être étiré jusqu'à près de 95% de sa longueur initiale alors que le matériau piézoélectrique est caractérisé par une déformation maximale égale à 30% de sa longueur initiale. On remarque que la zone d'erreur de la courbe contrainte-déformation des films conducteurs est plutôt large. L'inspection des films testés nous a permis de constater des porosités (défauts d'impression) dans certains d'entre eux, entraînant une rupture plus rapide des échantillons concernés. Nonobstant, on déduit de ce test que la flexibilité des deux matériaux élaborés par nos soins est adaptée à leur utilisation dans les dispositifs de collecte d'énergie que nous avons imaginés puisque la déformation estimée qu'ils subiront lors de l'excitation en vibrations de ces derniers restera bien inférieure à ces seuils.

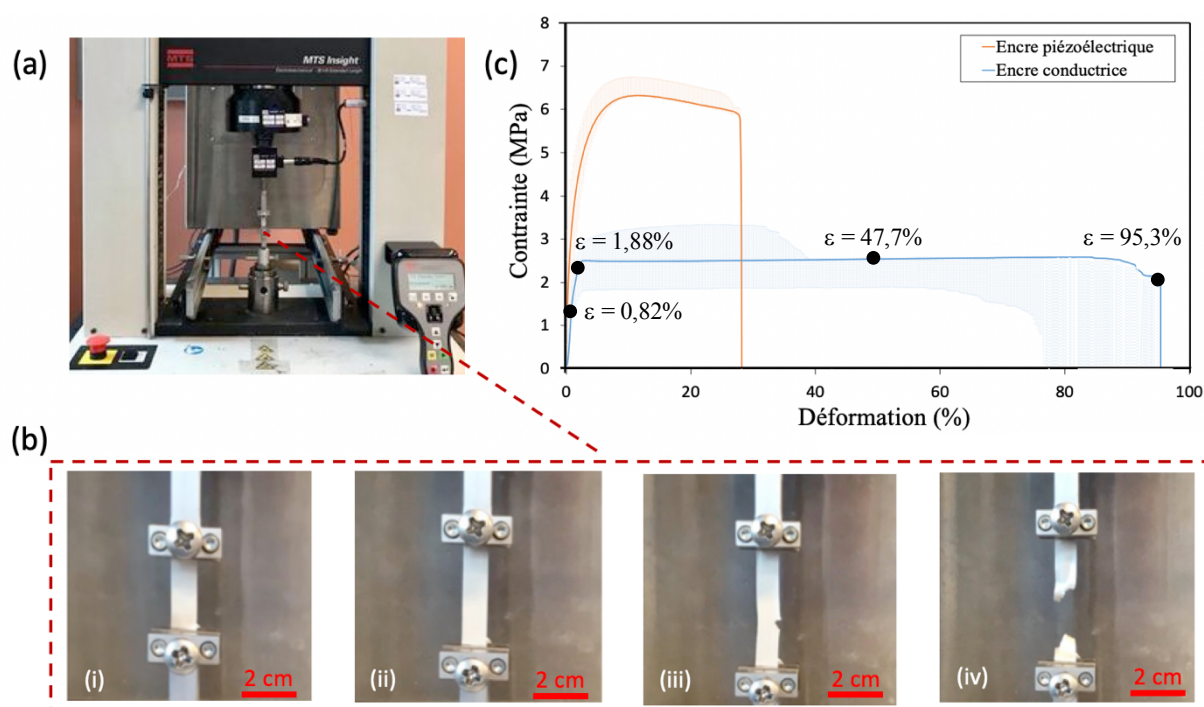


Figure 4.8 Tests de traction des films piézoélectriques et conducteurs : (a) machine d'essais mécaniques sur laquelle est monté un film (c) photographié aux différents instants du test : (i) avant le début du test, (ii) lorsqu'il est étiré, (iii) à l'apparition de la rupture, (iv) après rupture totale. (c) Courbes contrainte-déformation pour les films piézoélectriques et conducteurs

4.3.3 Conductivité du matériau AP-TPU

Les résultats des mesures de conductivité des films d'argent fabriqués à partir de quatre formulations d'encre (25 vol%, 35 vol%, 45 vol% et 55 vol% d'argent) par la méthode à quatre fils sont représentés sur la Figure 4.9. Les résultats expérimentaux en termes de résistance et de conductivité ont été comparés aux valeurs théoriques prédites par la théorie de la percolation [17] par la formule $\sigma = \sigma_0(V_f - V_c)^s$ où σ_0 représente la conductivité de l'argent pur, V_f la fraction volumique de l'argent contenu dans l'encre considérée et V_c la fraction volumique limite à partir de laquelle l'encre devient conductrice. On observe une bonne adéquation entre la théorie de la percolation et nos mesures lorsque l'on prend $V_c = 0,08$ et $s = 0,911$ (le coefficient de corrélation r est supérieur à 0,9). Les courbes correspondant à cette théorie sont représentées en pointillés sur la Figure 4.9. La formulation d'encre conductrice retenue, caractérisée par une concentration en argent égale à 55 vol%, est hautement conductrice ($\sigma_0 \sim 1,87 \times 10^5$ S/m) ce qui la rend adaptée à la fabrication des électrodes de notre dispositif. En effet, elle permet à la fois la polarisation haute tension du matériau piézoélectrique et le transfert des charges électriques lors de l'excitation du dispositif.

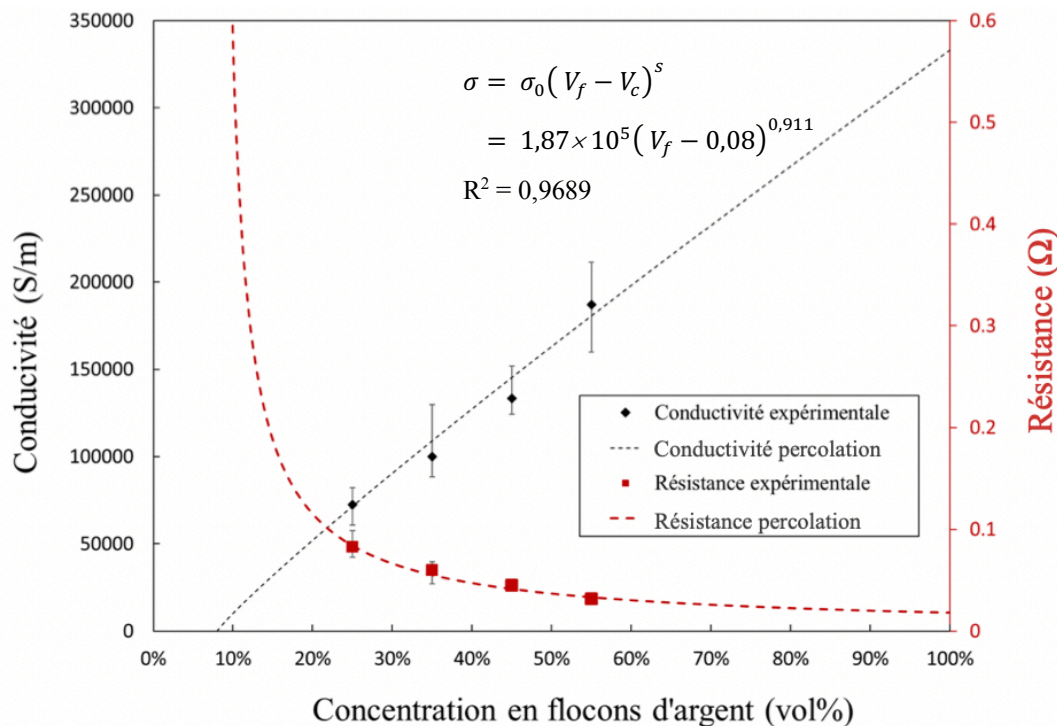


Figure 4.9 Mesure de la conductivité de films fabriqués à partir de quatre encres conductrices de concentrations en argent différentes (25 vol%, 35 vol%, 45 vol% et 55 vol%) et modèle de la théorie de la percolation

Enfin, bien que la théorie de la percolation nous laisse entendre qu'il serait possible d'élaborer une encre plus conductrice encore et ajoutant davantage de particules d'argent ($> 55 \text{ vol\%}$), cela nous était impossible car nous aurions, du même fait, augmenté trop fortement la viscosité de l'encre et l'aurions rendue impossible à utiliser dans un processus d'impression 3D.

Après avoir déterminé la conductivité de notre matériau « au repos », nous voulions nous assurer que celui-ci était toujours conducteur lorsque soumis à des déformations. Les résultats de la mesure de la conductivité des films d'argent au cours d'un cycle de traction-détente de déformation maximale égale à 10%, 20% et 30% sont donnés sur la Figure 4.10b où ΔR représente la variation de résistance des films et est définie par $\Delta R = \frac{R - R_0}{R_0}$ où R_0 est la résistance initiale du film. La lecture de ce graphique nous permet d'affirmer que la résistance de l'électrode double lorsque cette dernière est étirée à 10% de sa longueur initiale, elle est multipliée par 4.75 pour un étirement de 20% et est multipliée par 6 lorsque étirée à 30%. Cette augmentation de résistance s'explique par le fait que lorsque l'on étire l'échantillon, on éloigne les particules conductrices en son sein. De plus, on remarque que lorsque l'échantillon est relaxé, il ne regagne pas sa valeur de résistance initiale. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que, pour les tests de traction effectués, l'échantillon sort de son domaine d'élasticité (l'échantillon ne retrouvant pas sa forme initiale, les flocons d'argent n'ont pas la même disposition qu'avant l'étirement cf Figure 4.8c) et des microfissures peuvent apparaître. Nous avons utilisé un microscope à balayage électronique pour mettre en évidence la création de ces fissures en analysant deux échantillons : un film n'ayant subi aucune contrainte (Figure 4.10c) et un film ayant été étiré à 30% de sa longueur initiale. Cependant, dans tous les cas de figure considérés, la conductivité des films d'argent reste supérieure à $\sim 3,12 \times 10^4 \text{ S/m}$. Aussi, les électrodes de nos dispositifs devraient rester conductrices lorsque ceux-ci seront soumis à des vibrations.

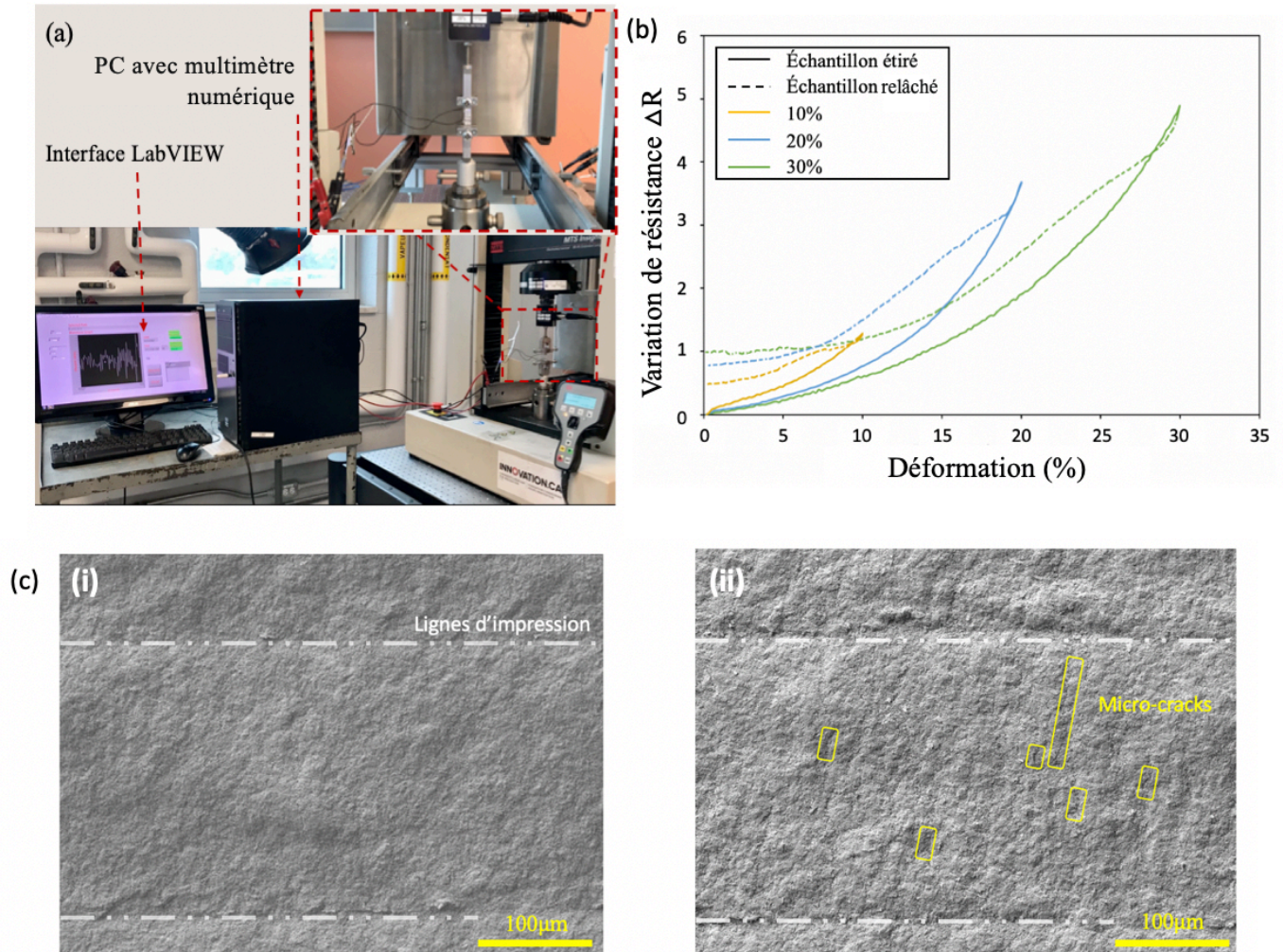


Figure 4.10 Étude de la variation de la conductivité des électrodes sous contrainte mécanique : (a) montage expérimental, (b) résultats de la mesure de la résistance en fonction de la déformation (c) Images obtenue à partir d'un microscope à balayage électronique d'un film (i) n'ayant subi aucune déformation et d'un film (ii) ayant été étiré à 30% de sa longueur initiale

4.3.4 Fabrication des dispositifs de captage d'énergie piézoélectriques

Parmi les géométries imaginées par Gabriel Chenier, nous avons considéré 5 dispositifs différents représentés sur la Figure 4.6c dont les caractéristiques géométriques sont répertoriées dans le Tableau 4.2 afin de démontrer notre capacité à fabriquer différentes géométries planaires et surtout non planaires, fermées (coques) ou non. Pour chaque dispositif, le cœur piézoélectrique était constitué d'une unique couche de $\sim 0,2$ mm d'épaisseur.

Tableau 4.2 Caractéristiques géométriques des cinq dispositifs considérés.

Nom du dispositif	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Aire piézoélectrique (mm ²)
Poutre droite	80	15	264
Poutre à section variable	80	24,7-15	265,33
Poutre S	80	50	990
Arc	100	15	281,05
Demi-sphère	50	50	374,96

Les paramètres d'impression utilisés sont rappelés dans le Tableau 4.3. Tableau 4.3

Tableau 4.3 Paramètres d'impression utilisés pour la fabrication du support de PLA par FFF et du cœur du dispositif par DIW

La présence de solvants dans nos encres constituait un enjeu majeur dans l'impression de nos dispositifs puisqu'elle limitait notre temps de travail et contingentait notre processus d'impression par l'ajout de pauses.

Les cinq dispositifs imprimés sont représentés sur la Figure 4.11a-e. Avant de procéder à l'étape de polarisation de ces derniers et de tester leur fonctionnement, nous les avons observés au microscope à balayage afin de vérifier qu'ils ne comprenaient aucun défaut d'impression. Les images de ce test sont visibles sur la Figure 4.11a(ii-iii). On remarque sur celles-ci la bonne adhésion entre les différentes couches de matériaux. De plus, la faible porosité des couches piézoélectrique et conductrices nous conforte dans l'idée que la polarisation du dispositif sera possible. En effet, un trop fort taux de porosité dans la couche piézoélectrique pourrait entraîner des claquages électriques lors de l'application du champ électrique du fait de l'ionisation des bulles d'air coincées dans ces pores. Quant aux électrodes, s'il existe trop de discontinuités dans les filaments les constituant, cela pourrait causer une polarisation inégale de la couche piézoélectrique.

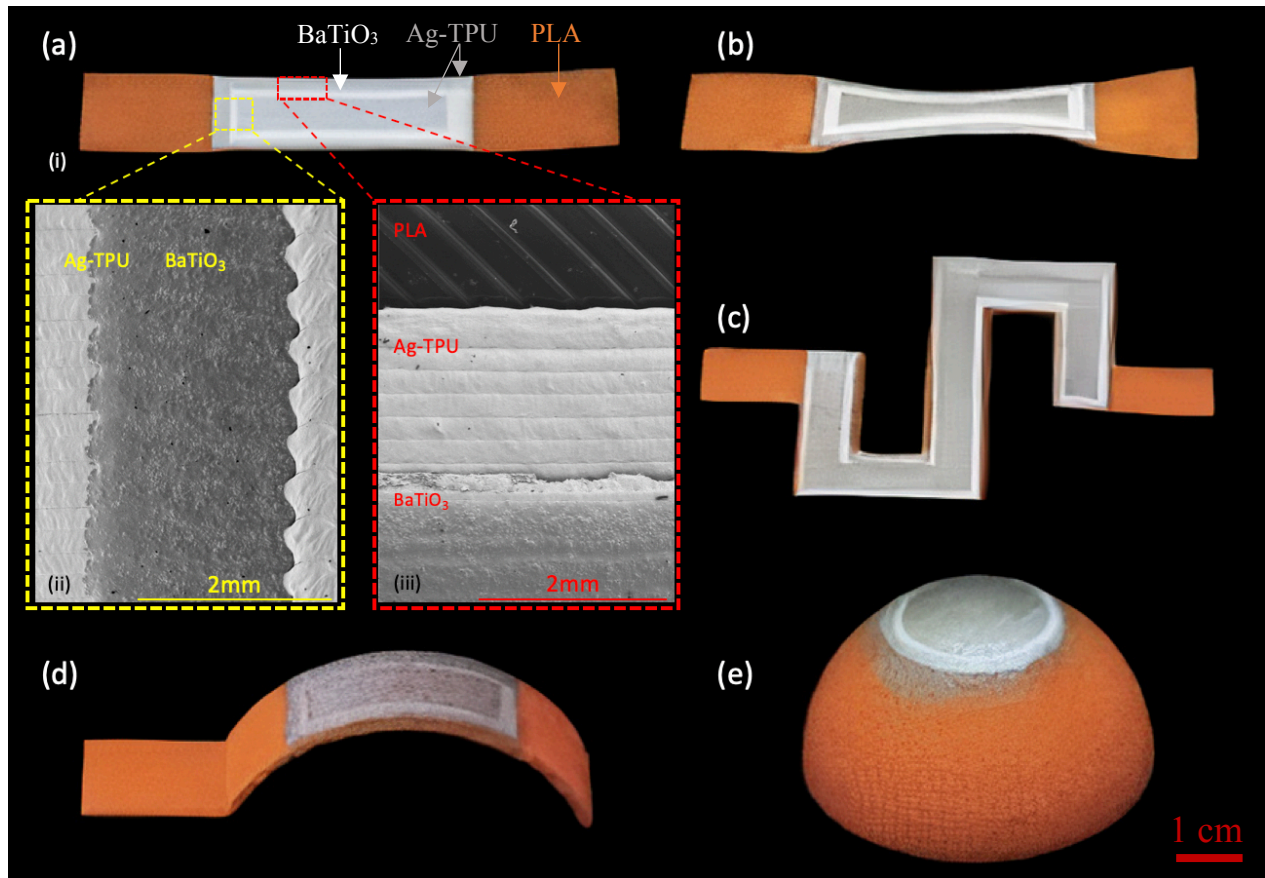


Figure 4.11 Spécimens de tests obtenus par fabrication additive multi-procédés et matériaux : photographie du dispositif (a) poutre droite et images obtenues à partir d'un microscope à balayage optique des différentes couches de (i) électrodes et matériau piézoélectrique et (ii) PLA, électrode et matériau piézoélectrique; photographies des dispositifs (b) poutre à section variable, (c) poutre S, (d) arc, (e) demi-sphère

4.3.5 Caractérisation piézoélectrique des dispositifs de captage d'énergie

Les résultats en tension des 10 premières secondes du test de vibrations libres réalisé sur toutes les structures exceptée la demi-sphère sont représentés sur la Figure 4.12. On remarque qu'à déplacement égal, la tension générée est maximale pour la poutre droite. En effet, celle-ci atteint 16 V_{pp} alors que seulement ~ 5 V_{pp} pour la poutre S avec un amortissement très rapide, ~ 4 V_{pp} pour la poutre de section variable et ~ 3 V_{pp} pour l'arc. Cependant cela ne signifie pas que la poutre droite soit la plus performante. En effet, les quatre dispositifs ont été testés dans les mêmes

conditions, or, dans ces conditions, la poutre droite était proche de son mode de résonance contrairement aux autres échantillons. Afin de comparer vraiment l'efficacité des différents dispositifs, il aurait fallu optimiser les conditions de test aux modes de vibrations de chaque structure. Seulement, l'objectif de notre étude était davantage de démontrer la faisabilité de la fabrication multi-procédés et matériaux des dispositifs et leur fonctionnement que d'optimiser leurs conditions d'utilisation. Aussi, cet aspect pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur.

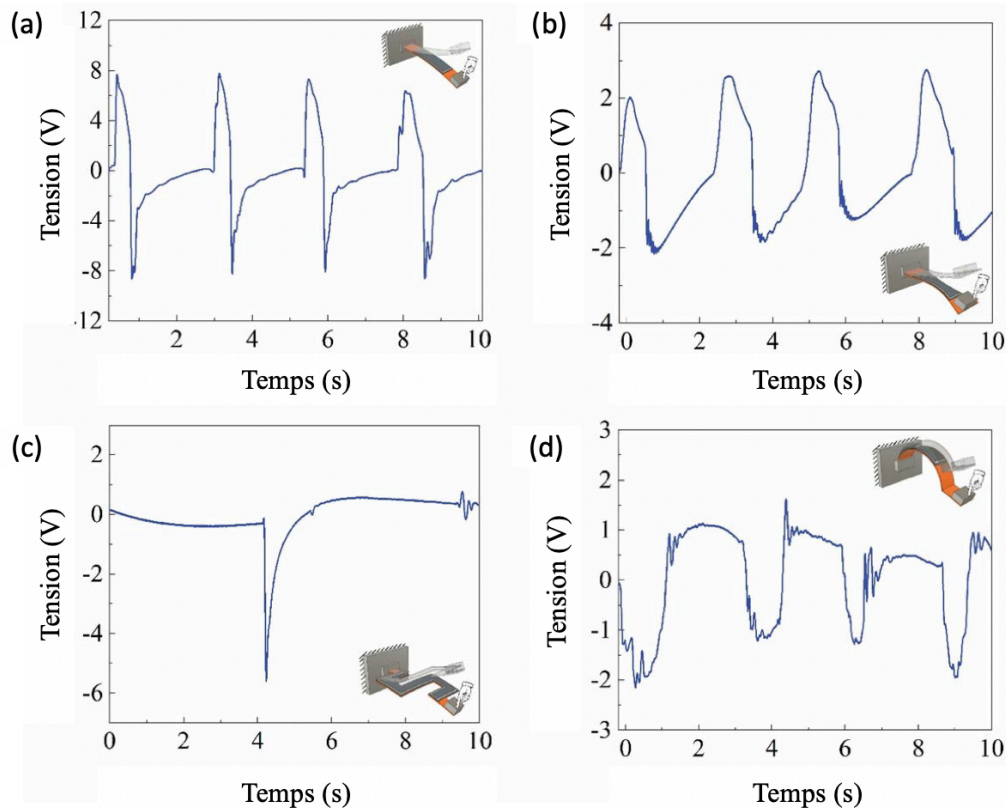


Figure 4.12 Tension mesurée pendant le test de vibration libre de (a) la poutre, (b) la poutre de section variable, (c) la poutre S et (d) l'arc

Pour ce qui est du dispositif à géométrie sphérique, nous avons étudié sa réponse en tension lorsque nous lui imposons une contrainte de compression latérale que nous relâchons ensuite. La contrainte engendrait un déplacement de 20 mm environ et elle était appliquée à l'échantillon toute les 2 s environ. Les résultats en tension de ce test sont représentés sur la Figure 4.13.

On remarque que la réponse du dispositif est constante et une tension maximale de 14 V_{pp} est mesurée.

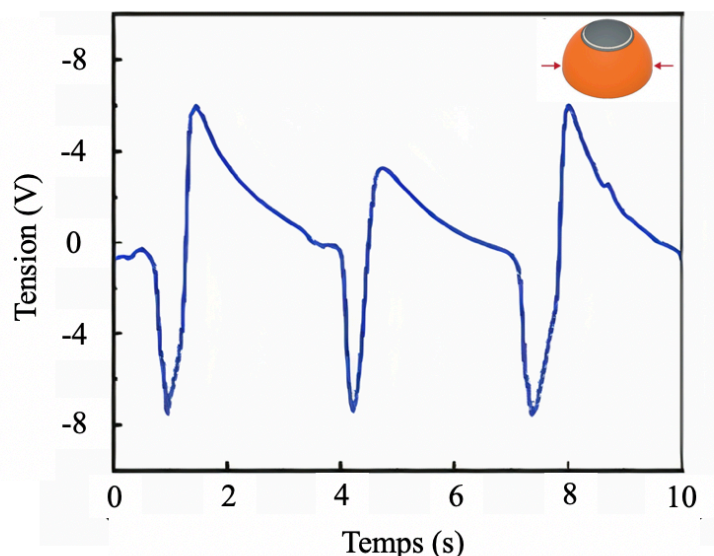


Figure 4.13 Tension mesurée lors de la compression-détente du dispositif demi-sphère

Nous avons ensuite évalué les dispositifs en vibrations forcées. Les résultats en tension et en courant de ce test sont représentés sur la Figure 4.14. Dans les conditions de test définies par une fréquence de vibration de 10 Hz et une excitation du pot vibrant de 10 g, le dispositif permettant d'obtenir une tension et un courant maximaux était la poutre droite. En effet, on mesure une tension maximale égale à $\sim 2 V_{pp}$ et un courant maximal de 35 nA pour ce dispositif. Les tensions de sortie maximales mesurées avec la poutre de section variable, la poutre S et l'arc sont respectivement égales à $0,72 V_{pp}$, $0,25 V_{pp}$, et $0,80 V_{pp}$. De plus, les courants de sortie pour ces trois dispositifs sont très inférieurs à celui généré par la poutre droite et n'excèdent pas les quelques nA. Pour démontrer la capacité de nos dispositifs à être utilisés comme collecteurs d'énergie, nous avons relié ces derniers à un circuit-test comportant un condensateur de 100 μF et avons mesuré le temps nécessaire pour le charger à 3 mV. Les résultats de ce test ont montré qu'il fallait 11 s pour charger le condensateur à 3 mV en utilisant la poutre droite, 27 s en utilisant la poutre à section variable, 67 s avec la poutre S et 78 s avec l'arc. De plus, 150 s étaient nécessaires pour charger le condensateur en comprimant et relâchant la demi-sphère de manière cyclique. Une fois encore ces résultats sont à mettre en perspective avec le fait que les conditions de test utilisées pour la caractérisation de chacun des dispositifs ont été prises identiques. Afin d'optimiser le fonctionnement de chacune des géométries, il faudrait réaliser une analyse modale de celles-ci afin d'adapter l'excitation vibratoire pour faire entrer le dispositif en résonance.

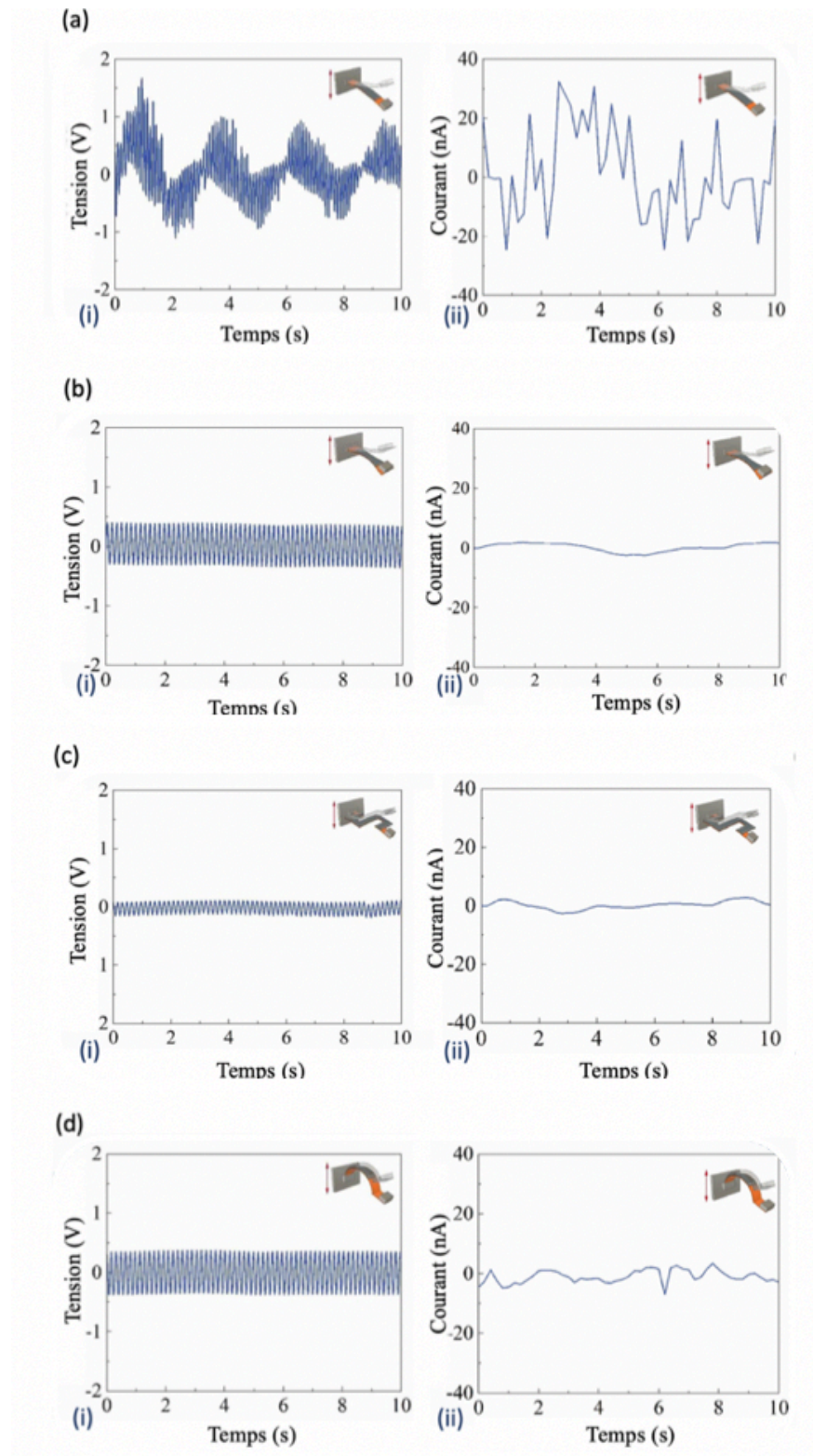


Figure 4.14 Réponse en courant et en tension des dispositifs testés en vibrations forcées : résultats pour (a) la poutre en (i) tension et (ii) en courant, (b) la poutre à section variable en (i) tension et (ii) en courant, (c) la poutre S en (i) tension et (ii) en courant, (d) l'arc en (i) tension et (ii) en courant

4.4 Conclusion

Dans cette étude nous sommes parvenus à mettre au point deux matériaux, une encre conductrice et une encre piézoélectrique, destinés à l'impression 3D par DIW. Nous avons caractérisé ces matériaux pour démontrer qu'ils remplissaient bien le cahier de charges établi au début de notre projet et les avons utilisés au sein d'un processus de fabrication additive multi-procédés et matériaux. Nous avons enfin testé le fonctionnement des cinq dispositifs fabriqués par FFF et DIW et sommes arrivés à la conclusion que ces derniers pouvaient générer un courant maximal de 35 nA, une tension maximale de 16 V_{pp} et étaient capables de charger un condensateur de 100 μ F à 3 mV en une dizaine de secondes. En revanche, nous avons pu constater que les tests que nous avons conduits sur chaque dispositif pouvait gagner à être modifié afin que l'excitation vibratoire soit adaptée à leur mode de résonance. Aussi, il serait intéressant pour poursuivre ce travail de procéder à une analyse modale de chacune des géométries considérées pour établir leur mode de fonctionnement optimal.

Dans la suite de ce mémoire, nous allons nous intéresser au troisième et dernier procédé de fabrication additive que nous avons considéré pour fabriquer des dispositifs piézoélectriques flexibles. Nous nous sommes intéressés à au DIW dans un bain de support afin de créer des dispositifs piézoélectriques à forme libre.

CHAPITRE 5 FABRICATION ADDITIVE BI-MATÉRIAUX DE CAPTEURS PIÉZOÉLECTRIQUES FLEXIBLES À FORME LIBRE

5.1 Introduction

La fabrication d'objets entièrement flexibles à géométrie complexe alliant les propriétés de différents matériaux avancés reste un défi auquel la fabrication additive doit faire face. Dans le Chapitre 3 de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la fabrication additive par FFF de capteurs piézoélectriques planaires. Dans le chapitre suivant, nous avons mis au point des dispositifs de captages d'énergie piézoélectriques planaires et non planaires en alliant la FFF et le DIW. Dans cette section, nous nous sommes mis au défi de créer des dispositifs piézoélectriques entièrement flexibles en utilisant uniquement le DIW.

Pour parvenir à notre objectif, nous nous sommes intéressés à une technique d'impression par DIW bien particulière qui consiste à utiliser une sorte de gel comme bain de support dans lequel seront extrudés les matériaux pour fabriquer les dispositifs imaginés [101]. Cette technique est particulièrement utilisée dans le domaine biomédical [102]–[104]. Nous l'avons adaptée à nos besoins pour fabriquer trois sortes de capteurs piézoélectriques à partir d'une encre conductrice et une encre piézoélectrique à base de Polydiméthylsiloxane (PDMS). Le bain de support jouait, dans cette étude, le rôle du PLA dans le Chapitre 4. C'est-à-dire qu'aucun matériau structural n'était nécessaire. Après impression, le bain contenant les structures imprimées était placé dans un four à 80°C pour permettre la polymérisation des encres de PDMS. Les structures « solidifiées » pouvaient ensuite être retirées du bain à l'aide d'une spatule. La fabrication des capteurs flexibles était ensuite achevée par une étape de polarisation, permettant de conférer aux structures leur caractère piézoélectrique. La Figure 5.1 illustre le processus complet de fabrication de ces capteurs.

Les trois types de capteurs fabriqués étaient ensuite testés en traction, en impact ou en compression, dépendamment de leur géométrie, pour caractériser leur fonctionnement.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Rui Tao, candidate au doctorat. Mon travail personnel consistait à élaborer et caractériser les encres conductrice et piézoélectrique, à développer la plateforme de fabrication additive par DIW dans un bain de support, à imprimer différentes géométries ainsi qu'à assister Rui Tao dans les étapes de polarisation et caractérisation des différents dispositifs mis au point.

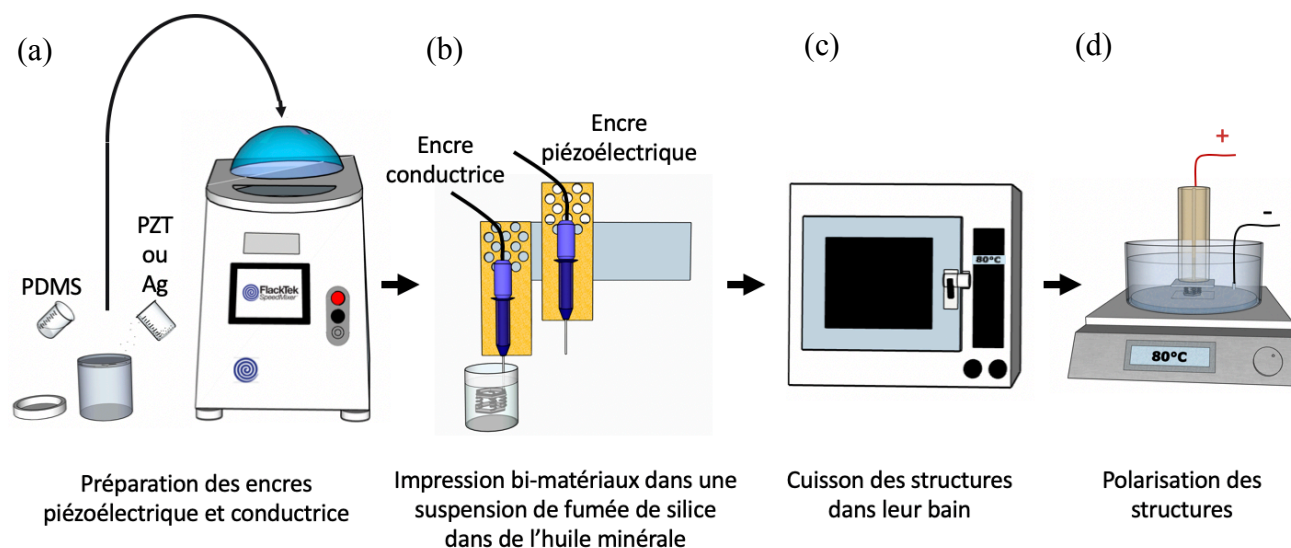


Figure 5.1 Schéma de fabrications des capteurs piézoélectriques flexibles : (a) élaboration des encres conductrice et piézoélectrique à l'aide d'un SpeedMixer, (b) impression bi-matériau par DIW dans un bain de support, (c) cuisson des structures imprimées dans leur bain, (d) polarisation des structures finales

5.2 Méthodologie

5.2.1 Préparation et caractérisation des matériaux

5.2.1.1 Préparation des encres

Les encres mises au point dans le chapitre 4 ne pouvaient être réutilisées dans cette section de notre travail car celles-ci contenaient des solvants qui auraient été piégés dans le bain de support et de ce fait, nous n'aurions pas pu obtenir d'objet solide.

Ce constat nous a poussé à considérer un matériau flexible thermodurcissable, le PDMS. Nous avons acheté deux kits de PDMS de viscosités différentes composés chacun d'une base de PDMS et d'un agent de polymérisation selon un ratio de 10 :1 (SYLGARD® 184 Silicone Elastomer Kit et DOWSIL™ SE 1700, DOW, USA).

L'encre piézoélectrique était obtenue en mélangeant les deux types de PDMS selon un rapport 1 :1. Leurs agents de polymérisation étaient ensuite ajoutés au mélange selon un ratio base : agent égal

à 10 :1. La poudre de PZT (APC 850, APC International, Ltd) était alors versée dans la matrice de PDMS afin d'obtenir une encre contenant 30 vol% de PZT. Le récipient était par la suite fermé et installé dans le SpeedMixer (DAC 515-200 SE, FlackTeck SpeedMixer®) pour deux cycles de mélange à 2750 rpm pendant 30 s (Figure 5.1a). Une minute séparait les deux cycles afin d'éviter que le matériau ne chauffe trop et entame sa polymérisation. Une fois le mélange terminé, des seringues de 3cc étaient remplies avec l'encre obtenue qui était alors prête à l'emploi.

Le protocole de préparation de l'encre conductrice était semblable à celui de l'encre piézoélectrique. Les deux types de PDMS étaient ajoutés selon un rapport 3 :7 (SYLGARD® 184 : DOWSIL™ SE 1700). Leurs agents de polymérisation étaient ajoutés au mélange selon un ratio base : agent égal à 10 :4. Les flocons d'argent (silver flakes, 99,95%, APS 2–5 µm, Inframat Advanced Materials) étaient ensuite ajoutés pour obtenir une concentration en argent égale à 25 vol%. Puis, le récipient contenant le mélange était scellé et installé dans le SpeedMixer (DAC 515-200 SE, FlackTeck SpeedMixer®) pour deux cycles de mélange de 30 s à 2750 rpm espacés d'une minute.

5.2.1.2 Caractérisation de l'encre piézoélectrique

La formulation de l'encre piézoélectrique a fait l'objet d'un travail d'optimisation expérimental visant à maximiser ses propriétés piézoélectriques tout à minimisant son temps de polymérisation et en calibrant sa viscosité pour qu'elle puisse être utilisée dans une plateforme d'impression 3D par DIW.

Trois formulations contenant 10 vol%, 20 vol% et 30 vol% de PZT ont été préparées. Le comportement rhéologique et piézoélectrique de chacune d'entre elle a été évalué.

Rhéologie :

L'étude rhéologie des encres mises au point comprenait deux volets.

Pour commencer, chacune des formulations était testée dans le rhéomètre MCR 502 de la compagnie Anton Paar sur lequel était installé un rotor (Anton Paar PP25/P2) et un stator caractérisés par une géométrie plane et une surface rugueuse. Les différentes formulations étaient testées à 22°C pour des taux de cisaillement compris entre 0,05 s⁻¹ et 500 s⁻¹.

Dans un second temps, un test de rhéologie capillaire était effectué pour déterminer le comportement rhéologique des échantillons à haut taux de cisaillement. Pour chaque formulation étudiée, 5 valeurs de pression différentes étaient utilisées pour extruder un filament de 60 mm sur un substrat de verre. L'échantillon était pesé et le taux de cisaillement subit par le matériau lors de l'extrusion et sa viscosité étaient calculés à partir des données de la pression utilisée et de la masse de l'échantillon (Annexe A).

Piézoélectricité :

Trois échantillons de 10 mm × 10 mm × 2,5 mm étaient fabriqués à partir des différentes formulations et la constante d_{33} de chacun d'entre eux était mesurée à l'aide de l'appareil YE2730 de la compagnie Sinocera Piezotronics, Inc. 24h après leur polarisation.

Flexibilité :

Cinq films étaient fabriqués à partir des encres contenant 20 vol%, 25 vol% et 30 vol% de PZT à l'aide d'une station de micro-déposition (I&J Fisnar 2200N-4, équipée d'un distributeur de pression EFD UltraTM2400 series). Chacun d'entre eux était placé dans une machine d'essai de traction (Model 50 EL, MTS Insight) afin de déterminer leur déformation maximale en traction. Le test était caractérisé par une vitesse de 50 mm/s et un espacement initial des mâchoires de la machine égal à 25 mm.

5.2.1.3 Caractérisation de l'encre conductrice

Tout comme pour l'encre piézoélectrique, la formulation de l'encre conductrice a donné lieu à un travail d'optimisation de sa conductivité et de son temps de polymérisation ainsi qu'au calibrage de son comportement rhéologique.

Rhéologie :

Trois formulations contenant 20 vol%, 25 vol% et 30 vol% d'argent ont été préparées. Le comportement rhéologique de chacune d'entre elles a été évalué selon la méthodologie utilisée pour caractériser l'encre piézoélectrique décrite précédemment.

Conductivité :

Trois films de 50 mm × 10 mm × 0,5 mm ont été imprimés à partir de chacune des trois formulations à l'aide d'une station de micro-déposition (I&J Fisnar 2200N-4, équipée d'un distributeur de pression EFD UltraTM2400 series) sur des substrats de verre et ont ensuite été cuits dans un four à 80°C pour 24h.

Un multimètre numérique (CPI-4070, National Instruments) était utilisé dans un montage à quatre fils pour évaluer la conductivité électrique de chacun des films.

Flexibilité :

Deux tests de traction ont également été effectués sur des films de 50 mm × 10 mm × 0,5 mm d'argent.

Dans le premier test, cinq films fabriqués à partir des encres contenant 20 vol%, 25 vol% et 30 vol% d'argent étaient placés dans une machine d'essai de traction (Model 50 EL, MTS Insight) afin de déterminer leur déformation maximale en traction. Le test était caractérisé par une vitesse de 40 mm/s.

Dans le second test, trois films fabriqués à partir des encres contenant 25 vol% d'argent étaient placés dans la même machine d'essais et étaient reliés au multimètre numérique (CPI-4070, National Instruments). Les échantillons étaient étirés à 5% de leur longueur initiale puis étaient relaxés, le tout à une vitesse de 50 mm/s. La variation de résistance de l'échantillon était mesurée durant le test.

5.2.1.4 Préparation et caractérisation du bain

L'objectif principal de cette section du travail était de mettre au point un procédé de fabrication additive qui nous permet de fabriquer des dispositifs piézoélectriques planaires et non planaires, entièrement flexibles par DIW. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser un bain pour supporter notre structure au cours de l'impression.

Ce bain était préparé en ajoutant de la silice pyrogénée (AEROSIL® R 805, Evonik, Allemagne) dans de l'huile minérale (Mineral oil, Alfa Aesar, USA) afin d'obtenir un gel contenant 60 g/L de silice. Le bain était obtenu après 3 cycles de mélange de 30 s à 2750 rpm dans le SpeedMixer.

La formulation du bain de support a fait l'objet d'un travail d'optimisation expérimental afin de lui conférer le comportement rhéologique adéquat. En effet, l'ajout d'une trop grande quantité de silice

pyrogénée rendait le bain trop visqueux et entraînait la formation de sillons aux endroits où la buse passait lors de l'impression. À l'inverse, si le bain était trop liquide, la structure ne pouvait être soutenue et il était difficile d'extruder des filaments continus de matière.

Trois bains de concentration en silice pyrogénée égale à 50 g/L, 60 g/L et 70 g/L ont été préparés et leur comportement rhéologique a été évalué à 22°C dans le rhéomètre MCR 502 (Anton Paar) équipé des mêmes géométries que celles utilisées pour la caractérisation des encres pour des taux de cisaillement compris entre 0,05 s⁻¹ et 500 s⁻¹.

5.2.2 Impression bi-matériaux dans un bain de support

5.2.2.1 Description des structures imprimées

Dans cette partie de notre travail, nous avons à nouveau utilisé le système de contrôle d'axe ABG10000 model de la compagnie Aerotech Inc. sur lequel nous avons monté deux têtes d'impression par DIW reliées à un boîtier fait sur mesure par la compagnie MËKANIK contrôlant l'extrusion par air comprimé des encres piézoélectrique et conductrice.

La machine était calibrée selon le protocole présenté dans la Section 4.2.2.2 de ce mémoire.

Trois types de structures ont été fabriqués par DIW dans le bain de support. La géométrie de ces structures est représentée sur la Figure 5.2. Pour commencer, nous avons fabriqué la structure 2D planaire la plus simple possible (Figure 5.2.a), un film de 50 mm × 20 mm, pour démontrer la possibilité de la fabrication additive par DIW dans un bain de support. Puis, nous avons imprimé une demi-sphère de 5 mm de rayon (Figure 5.2b) afin de prouver que nous pouvions utiliser cette méthode pour créer des dispositifs non planaires. Enfin, nous avons mis en avant l'intérêt de notre méthode de fabrication pour créer des objets 3D complexes sans support solide en fabriquant une structure hexagonale de 5 mm de rayon et 5 mm de haut comportant 6 ressorts (Figure 5.2c).

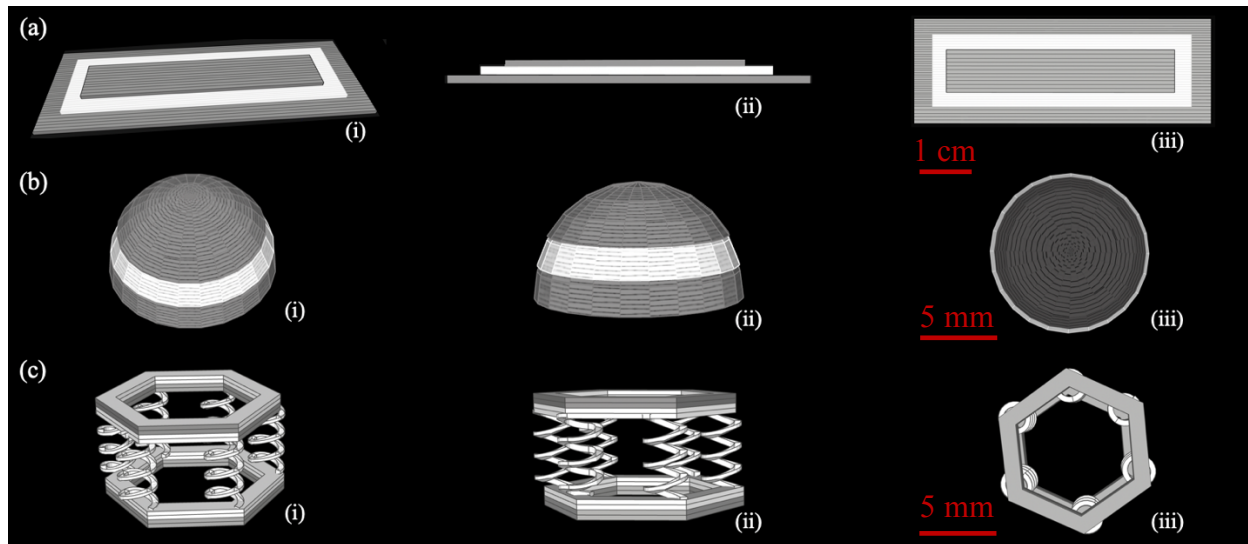


Figure 5.2 Schéma des trois structures imprimées : (a) un film, (b) une demi-sphère et (c) un hexagone à 6 ressorts vus (i) en perspective, (ii) de côté et (iii) de haut. Les couches grises représentent les électrodes (fabriquées à partir de l'encre conductrice développée) et les couches blanches, le cœur piézoélectrique des différents dispositifs

5.2.2.2 Obtention du gcode

Pour générer le gcode des structures, nous avons utilisé deux méthodes différentes.

Pour le film et la demi-sphère, nous avons dessiné les modèles CAO que nous avons ensuite slicés sur le logiciel Symplify3D. Le code obtenu était ensuite traduit en langage Aerotech par l'intermédiaire du logiciel RobotDK.

Pour la structure hexagonale à 6 ressorts, nous avons mis au point un script Matlab permettant de générer la liste de commandes en langage Aerotech à partir de la donnée du rayon de l'hexagone, du rayon des ressorts, du nombre de spires de chaque ressort et de l'épaisseur de la structure complète.

5.2.2.3 Paramètres d'impression

Les paramètres d'impression utilisés pour la fabrication des trois structures présentées précédemment sont décrits dans le Tableau 5.1.

Après impression, les structures étaient placées, dans leur bain, dans un four (Stable Temp® Model 282A Vacuum Oven, Cole-Parmer, Canada) à 80°C pour 24 h. Une fois solidifiées, elles étaient retirées du bain à l'aide d'une spatule.

Le bain pouvait alors être réutilisé après refroidissement.

Tableau 5.1 Paramètres d'impression des différentes structures dans le bain de support

Structures		Film	Demi-sphère	Hexagone à 6 ressorts	
Paramètres				Hexagone	Ressorts
Pression encre conductrice (kPa)		210	210	210	
Pression encre piézoélectrique (kPa)		280	280	280	
Buse	Diamètre (mm)	0,61	0,61	0,61	
	Longueur (mm)	38.1	38.1	38,1	
Vitesse d'impression (mm/s)		10	5	5	3

5.2.3 Polarisation

Le procédé de polarisation utilisé dans cette partie de notre projet est semblable à celui décrit dans les sections précédentes. Les structures étaient placées dans un bain d'huile de silicone chauffé à 60°C et un champ électrique de 5 kV/mm était appliqué à la structure par contact avec ses électrodes.

5.2.4 Caractérisation des dispositifs piézoélectriques fabriqués

Afin de vérifier le fonctionnement des différents dispositifs, nous avons relié leurs électrodes à un amplificateur de charge (Piezo Lab Amplifier, MEAS Specialties) lui-même branché à un système d'acquisition de données NI-9239 relié à un support USB NI-9162 (National Instruments). Ce montage permettait de mesurer et enregistrer la tension de sortie en circuit ouvert lorsque les échantillons étaient déformés. Le film était testé en traction cyclique, tel que représenté sur la Figure 5.3a. L'échantillon était monté dans la machine d'essai Model 50 EL, MTS Insight et était étiré trois fois jusqu'à 8% de sa longueur initiale à une vitesse de 2 mm/s. La demi-sphère était testée en impact (Figure 5.3b). Un poids de 100 g était lâché de 10 cm de haut sur la structure.

Enfin, par manque de temps, nous n'avons pas pu caractériser la structure hexagonale à 6 ressorts. Ma collègue Rui Tao poursuivra nos travaux et testera cette dernière structure en compression cyclique dans la machine d'essai Model 50 EL, MTS Insight (Figure 5.3c). Les résultats des différents tests étaient traités à l'aide d'une interface LabVIEW personnalisée.

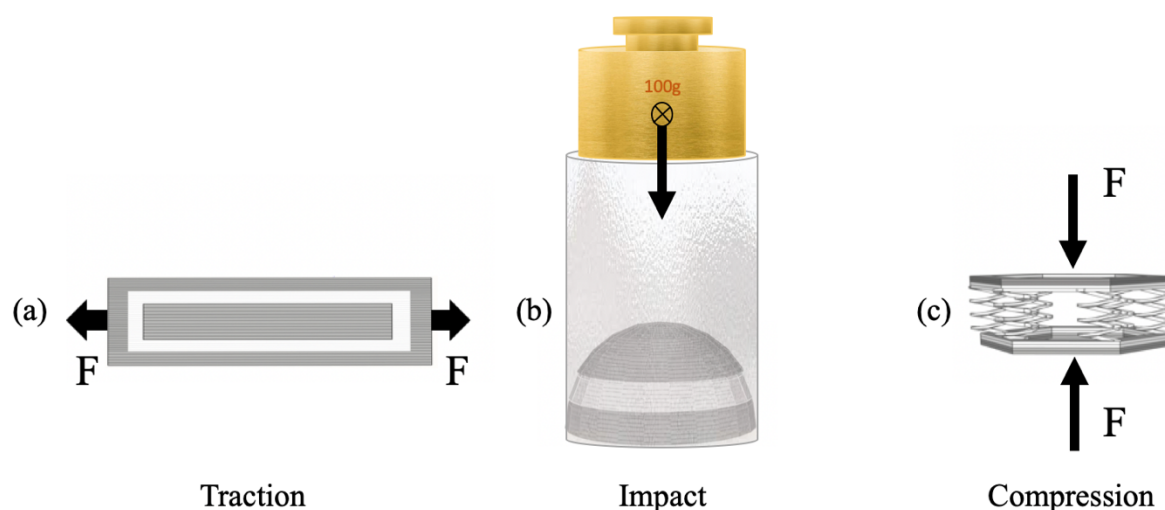


Figure 5.3 Schéma de la déformation subit par chacun des dispositifs : (a) le film, (b) la demi-sphère, et (c) l'hexagone à 6 ressorts dans le test mécano-électrique visant à démontrer leur fonctionnement

5.3 Résultats

5.3.1 Caractérisation des encres

5.3.1.1 Rhéologie

Les résultats des tests de rhéologie menés sur les différentes formulations d'encres conductrices et piézoélectriques sont représentés sur la Figure 5.5.

La première partie de chacune des courbes représente les résultats du test effectué avec le rhéomètre. Lorsque le taux de cisaillement devenait trop important, l'échantillon avait tendance à sortir de l'espace délimité entre le rotor et le stator. La mesure était alors faussée puisque de l'air s'immisçait entre le matériau et le rotor. Aussi, ce test a été complété par un test capillaire dont les résultats sont représentés sur la deuxième partie des courbes.

On remarque que toutes les encres possèdent un comportement rhéofluidifiant. Lorsqu'elles n'étaient soumises à aucune contrainte, elles étaient toutes caractérisées par une viscosité supérieure à 10 000 Pa.s, et ne pouvaient donc pas s'écouler. De plus, le taux de cisaillement à l'extrusion pouvait être estimé par la formule : $\dot{\gamma}_{printing} \approx \frac{4V}{\pi r} \approx 20,9 \text{ s}^{-1}$. Pour cette valeur du taux de cisaillement, les viscosités de l'encre préparée à partir de 30 vol% de PZT et celle contenant 25 vol% d'argent étaient du même ordre de grandeur (250 Pa.s et 300 Pa.s respectivement) et correspondaient à la viscosité du beurre de cacahouète. Aussi l'extrusion de ces encres était possible. Les courbes correspondant au comportement rhéologique des autres formulations d'encres piézoélectriques étant sous la courbe de l'encre à 30 vol% de PZT, on en déduit que leur extrusion était également possible. Enfin, en ce qui concerne l'encre conductrice contenant 30 vol% d'argent, pour : $\dot{\gamma}_{printing} \approx 20,9 \text{ s}^{-1}$ sa viscosité était de l'ordre de 1 000 Pa.s et pouvait être extrudée en utilisant une pression d'extrusion supérieure.

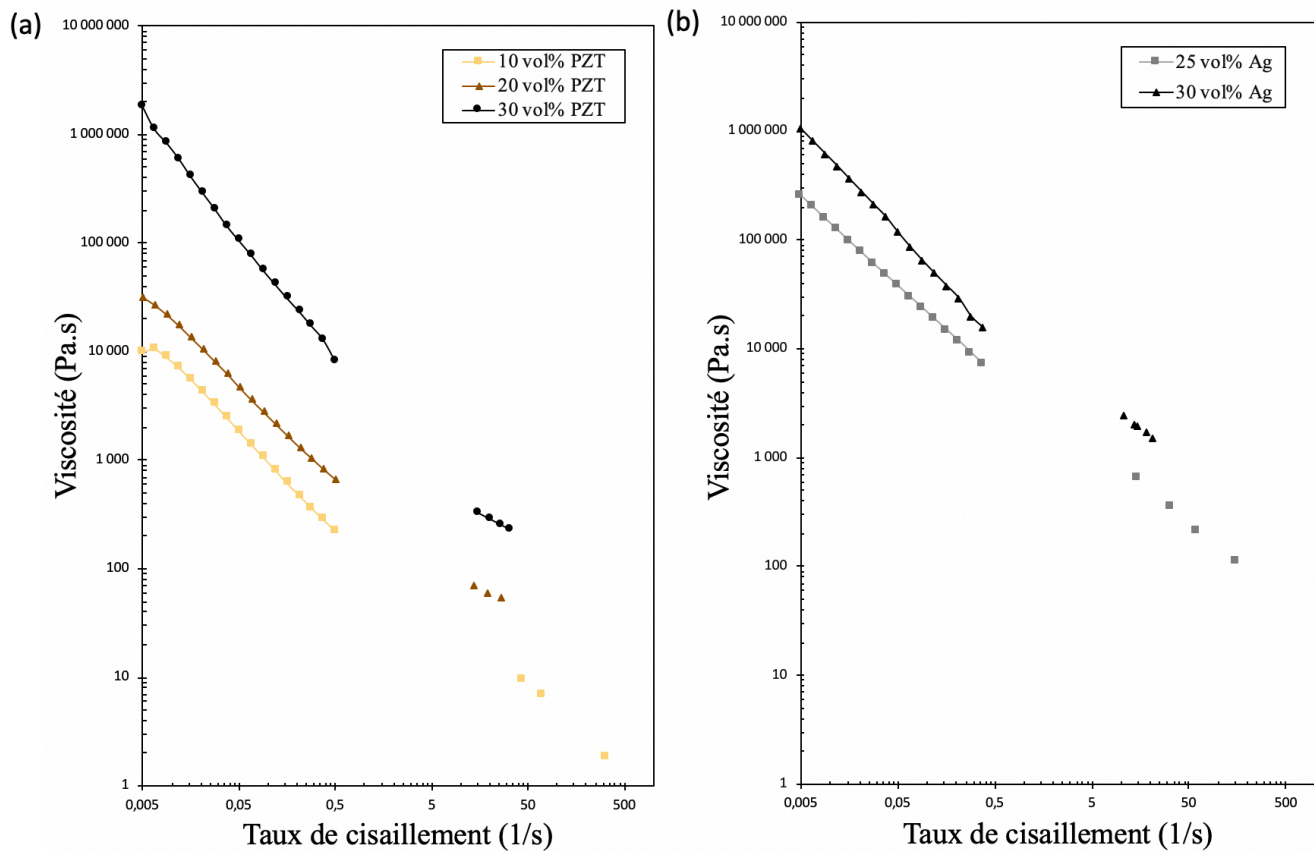


Figure 5.4 Résultats des tests rhéologiques menés sur les encres piézoélectriques et conductrices pour différentes concentrations de (a) PZT et (b) Ag

Bien que la viscosité des encres conductrices mesurée dans ce test soit supérieure à celle des encres piézoélectriques, nous avons observé que ses dernières avaient tendance à polymériser plus rapidement que les encres conductrices, entraînant une augmentation anticipée de leur viscosité. C'est pourquoi, nous avons souvent utilisé une pression d'extrusion supérieure pour les encres piézoélectriques.

5.3.1.2 Conductivité

Les résultats de la mesure de conductivité des différentes formulations d'encres d'argent ont permis d'établir que la formulation contenant 20 vol% d'argent n'était pas conductive alors que les formulations contenant 25 vol% et 30 vol % étaient caractérisées par une conductivité égale à 1,7 S/m et 17,6 S/m, respectivement. La formulation de l'encre la moins concentrée en argent avait une conductivité du même ordre de grandeur que celle du TPU conducteur (1,75 mm de diamètre Eel™, NinjaTek) utilisé dans le chapitre 3 alors que l'encre la plus concentrée en argent avait une conductivité 10 fois supérieure. En conséquence, estimant que la conductivité de l'encre contenant 25 vol% d'argent était suffisante pour notre étude, nous avons choisi de faire de celle-ci notre formulation finale (car moins onéreuse à produire que celle contenant 30 vol%).

De plus, les résultats de la mesure de la variation de la résistance des films imprimés à partir de l'encre contenant 25 vol% d'argent lorsque ces derniers étaient étirés à 5% de leur longueur initiale sont représentés sur la Figure 5.6. La courbe pleine représente la variation de la résistance du film lorsque celui-ci est étiré entre 0 et 5% de sa longueur initiale alors que la courbe en pointillés

Figure 5.5 Résultats des tests rhéologiques rotationnels et capillaires menés sur les encres piézoélectriques et conductrices pour différentes concentrations de (a) PZT et (b) Ag.

concerne la détente de l'échantillon. On remarque que la résistance augmente fortement au cours de ce test (jusqu'à atteindre 13 fois sa valeur initiale). En revanche, l'échantillon reste conducteur tout au long du test et retrouve sa conductivité initiale lorsqu'il est entièrement relaxé. Aussi, la formulation mise au point semble prometteuse, même si nous nous assurerons plus tard que les charges générées par le matériau piézoélectrique peuvent bien être conduites par les électrodes lorsque celles-ci sont déformées. Il est intéressant de noter que le matériau conducteur mis au point pourrait être utilisé comme matériau piézorésistif. En effet, sa résistance augmente lorsque celui-ci est déformé selon un facteur de jauge égal à $12/5\% = 240$.

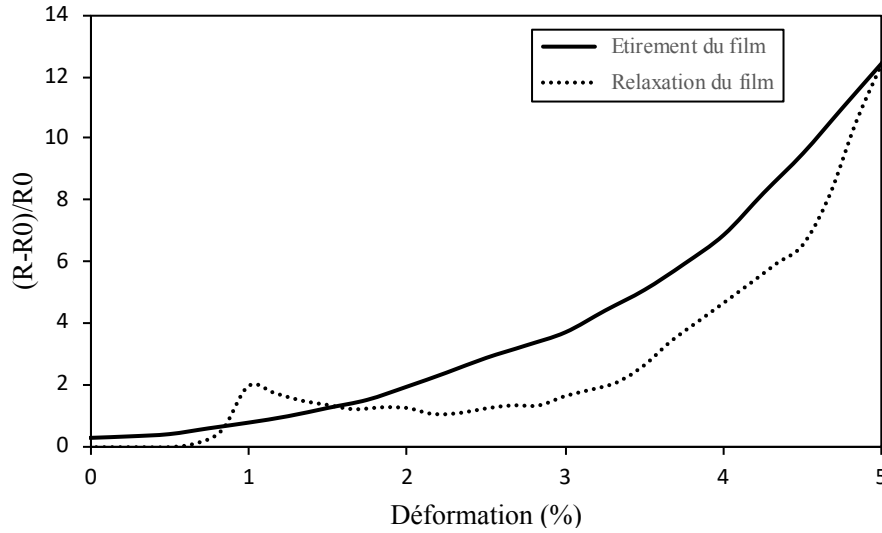


Figure 5.6 Mesure de la variation résistance des films contenant 25 vol% d'argent lorsque ces derniers étaient étirés jusqu'à 5% de leur longueur initiale

5.3.1.3 Mesure de la constante d_{33}

Les résultats de la mesure de la constante d_{33} des échantillons fabriqués à partir d'une encre contenant 0 vol%, 10 vol%, 20 vol%, 30 vol% et 40 vol% de PZT sont représentés, avec leurs erreurs sur la Figure 5.7. Bien que la valeur maximale soit obtenue pour l'encre contenant 40 vol%, nous ne pouvions utiliser cette dernière comme formulation finale car elle était trop visqueuse pour être extrudée (la fabrication de l'échantillon considéré a été réalisée par moulage et non par impression 3D). Aussi, l'encre contenant 30 vol% de PZT a été choisie comme formulation finale.

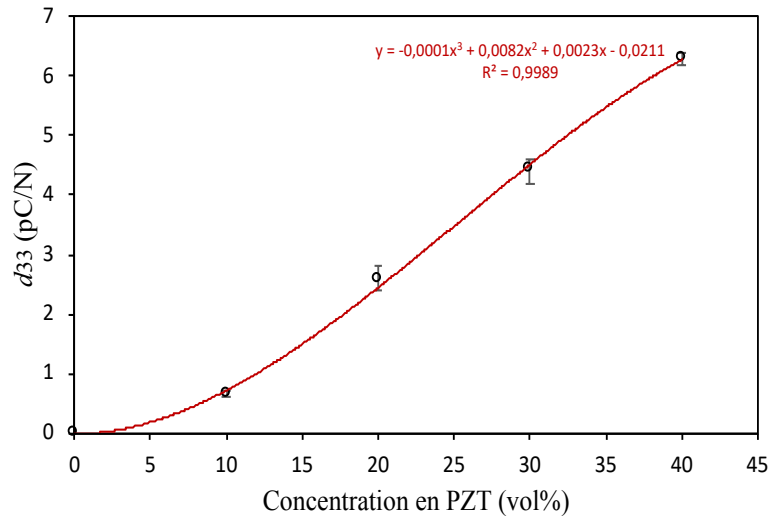


Figure 5.7 Mesure de la constante d_{33} de trois échantillons de 10 mm \times 10 mm \times 2.5 mm fabriqués à partir 5 encres contenant 0 vol%, 10 vol%, 20 vol%, 30 vol% et 40 vol% PZT et courbe de tendance de la série de données en rouge

5.3.1.4 Flexibilité

Les résultats des tests de traction réalisés sur 5 films fabriqués à partir des trois formulations d'encre conductrice et piézoélectrique sont illustrés sur la Figure 5.8a et Figure 5.8b, respectivement. Les courbes contrainte-déformation de chacun des matériaux sont représentées. On remarque que plus le matériau est chargé en poudre conductrice ou piézoélectrique plus il devient cassant. Cependant, les composites restent toutefois flexibles. La formulation finale de l'encre conductrice contenant 25 vol% d'argent permet de fabriquer des films dont la déformation en traction excède les 20% de sa longueur initiale. En ce qui concerne le film piézoélectrique (30 vol% PZT), sa déformation maximale en traction est de $\sim 47,75\%$ de sa longueur initiale.

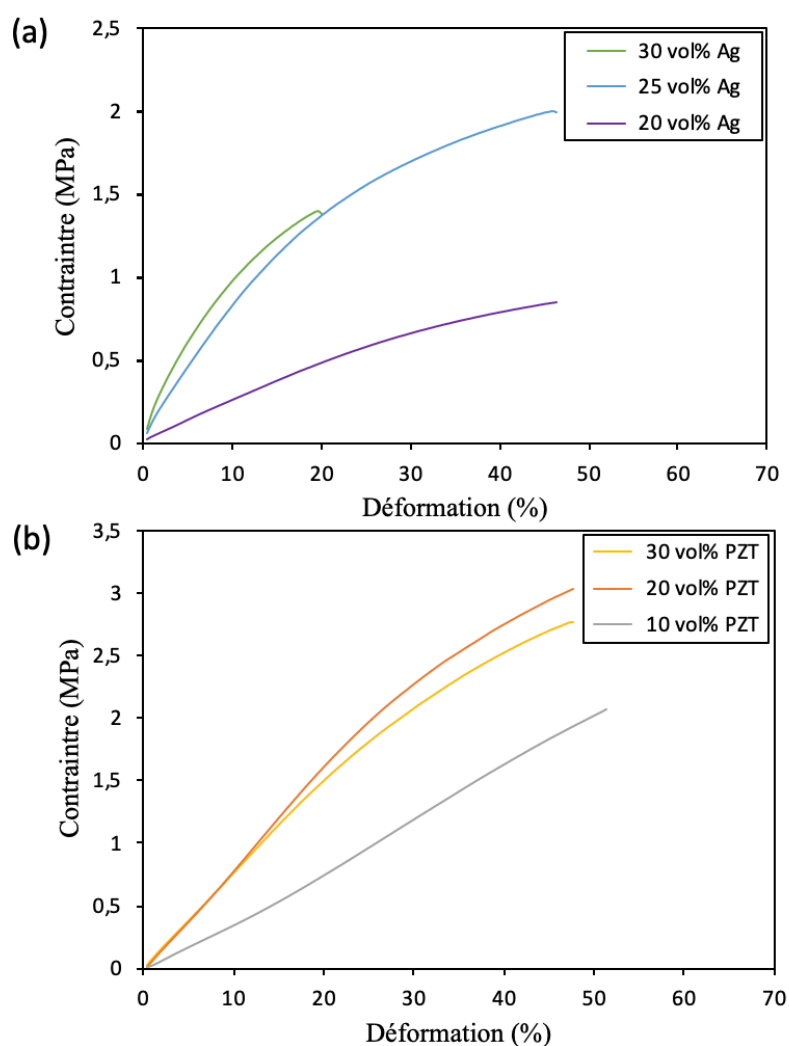


Figure 5.8 Courbes contrainte-déformation des différents matériaux (a) conducteurs et (b) piézoélectriques testés sous la forme de films de $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ à une vitesse de chargement de 50 mm/s

5.3.2 Caractérisation du bain

Les résultats de l'étude rhéologique de trois formulations de bain de support caractérisées par une concentration en silice pyrogénée égale à 50 g/L, 60 g/L et 70 g/L sont représentés sur la Figure 5.9a. Ce test a été complété par des essais d'impression dans les trois formulations de bain. Les schémas de la Figure 5.9b illustrent les phénomènes observés lors des tentatives d'impression dans un bain trop liquide (Figure 5.9b -i), un bain de viscosité adaptée à la méthode d'impression (Figure 5.9b-ii) et dans un bain trop visqueux (Figure 5.9b).

Les courbes représentées sur la Figure 5.9a nous permettent d'affirmer que la viscosité du bain contenant 50 g/L de silice pyrogénée est, quel que soit le taux de cisaillement imposé à l'échantillon, en moyenne 2,55 fois inférieure à la viscosité de l'échantillon contenant 60 g/L de silice. De plus, les essais d'impression ont démontré que le premier bain était trop liquide pour être en mesure de supporter une structure faite à partir de nos encres piézoélectrique et conductrice. La viscosité du bain contenant 70 g/L de silice était seulement supérieure de 25% à celle de son homologue n'étant constitué que de 60 g/L de silice. Les essais d'impression ont été déterminants pour choisir la formulation finale. Lors de l'extrusion de nos encres dans le bain le plus concentré en silice, nous avons observé la formation de sillons (Figure 5.9b-ii) dans celui-ci ainsi que des rayures sur sa surface. La formation de ces sillons entraînait une déformation du filament extrudé qui avait tendance à « s'étaler » pour occuper toute la largeur du sillon. Aucun défaut n'a été observé dans le bain de concentration en silice égale à 60 g/L.

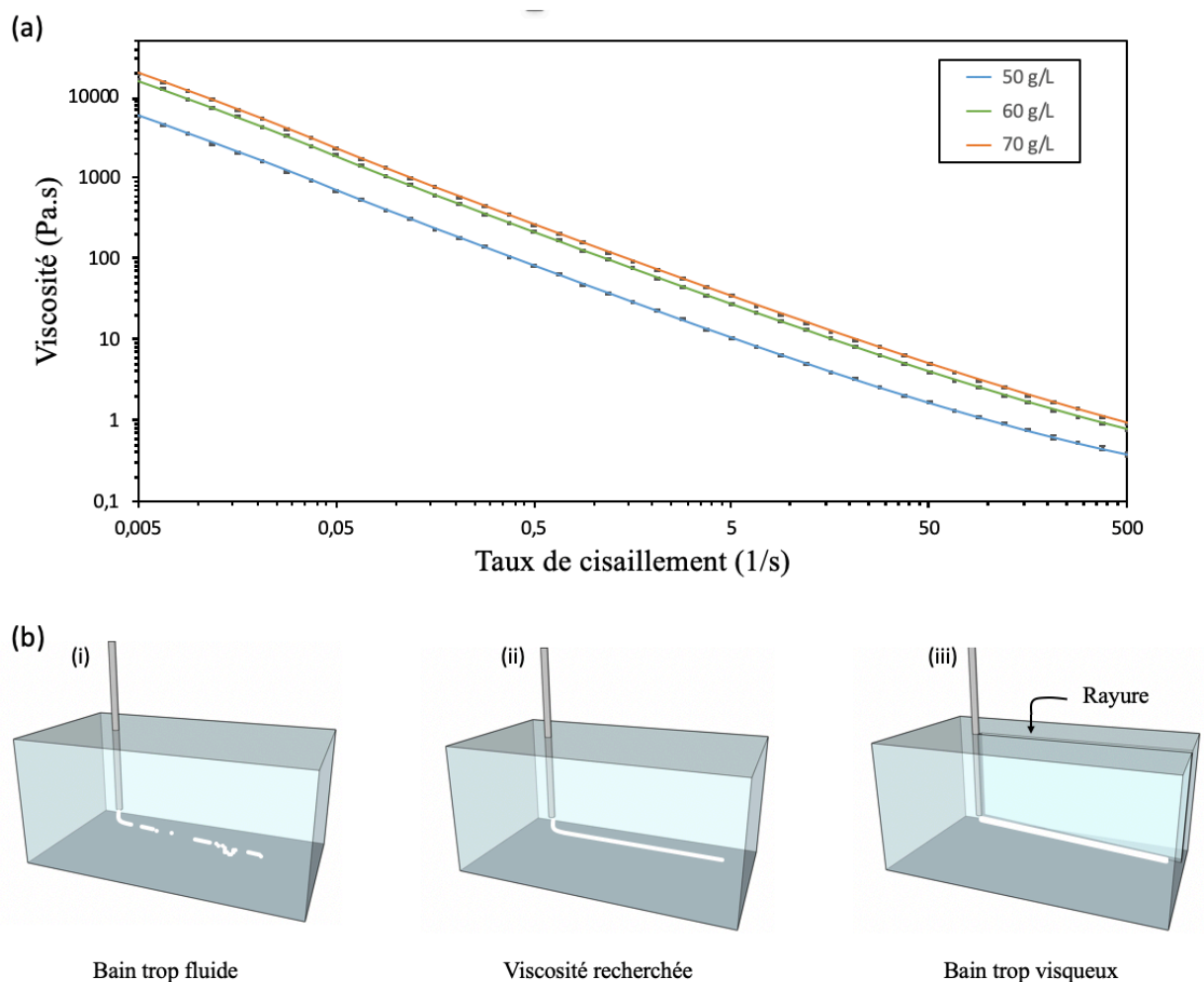


Figure 5.9 Caractérisation rhéologique de (a) trois formulations de bain de support contenant 50 g/L, 60 g/L et 70g/L de silice pyrogénée et (b) représentation graphique du procédé de fabrication additive dans une bain (i) trop fluide, (ii) de viscosité optimale et (iii) trop visqueux

5.3.3 Impression bi-matériaux dans un bain de support

Sont représentées sur la Figure 5.10 les photographies de chacune des trois géométries : le film, la demi-sphère et l'hexagone à 6 ressorts après impression dans leur bain (Figure 5.10a) et hors du bain (Figure 5.10b) après solidification.

Le premier constat que nous pouvons faire est que le bain remplit bien son rôle puisque les structures restent suspendues durant et après l'impression. De plus, même lorsque celui-ci est

chauffé à 80°C, sa viscosité n'est pas affectée et le gel reste immobile si bien que la forme imprimée n'est pas déformée.

On remarque aussi qu'en calibrant correctement les paramètres d'impression, on arrive à obtenir des filaments continus de matériaux dans le bain.

En revanche, on observe que la qualité d'impression de l'électrode supérieure de la demi-sphère gagnerait à être améliorée. En effet, on remarque un chevauchement de lignes au niveau de celles-ci. Dans toutes nos impressions, la pression d'extrusion et la vitesse d'impression étaient prises constantes. Or, il semble que les lignes extrudées pour former la base de la demi-sphère soient bien plus fines que celles constituant son sommet. Il serait intéressant d'optimiser le G-code en faisant varier la pression et la vitesse en fonction du déplacement de la tête pour améliorer l'aspect de la demi-sphère. Car nous étions limités dans le temps, nous n'avons pas effectué ce travail d'optimisation. Cependant, nous avons estimé que les résultats obtenus nous permettaient de conclure que la méthode de fabrication additive multi-matériaux par DIW dans un bain de support répondait à nos attentes.

Enfin, la photographie de la structure hexagonale à 6 ressorts (Figure 5.10a-iii) permet de démontrer l'intérêt de la méthode d'impression utilisée pour la fabrication de structures 3D à géométrie complexe. En effet, l'utilisation du bain permet l'impression 3D de forme nécessitant normalement des supports (ici les ressorts).

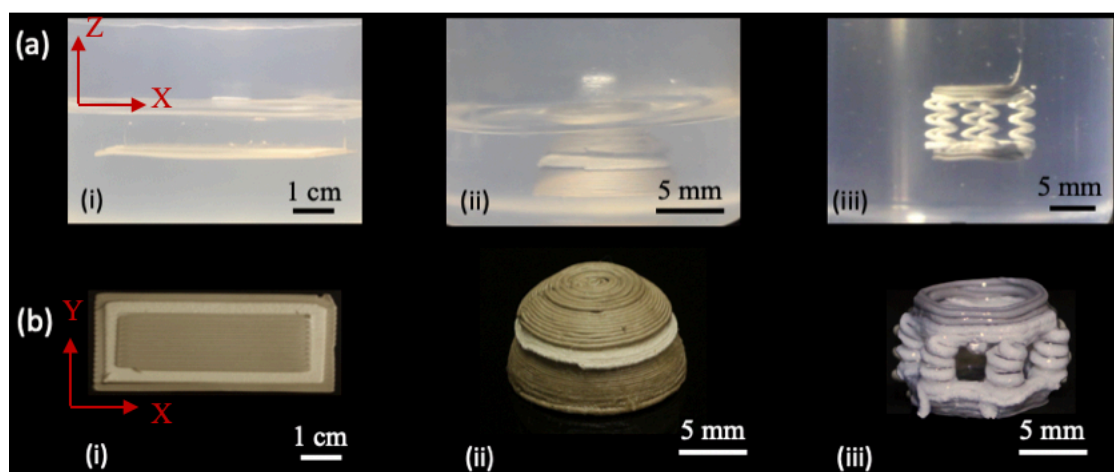


Figure 5.10 Photographie des trois structures : (i) le film, (ii) la demi-sphère et (iii) l'hexagone à 6 ressorts fabriquées par DIW dans un bain de support à partir d'un composite conducteur contenant 25 vol% d'argent et un composite piézoélectrique contenant 30 vol% PZT (a) dans leur bain et (b) hors du bain après polymérisation

5.3.4 Caractérisation des dispositifs piézoélectriques fabriqués

Les résultats des tests de caractérisation du comportement piézoélectrique du film et de la demi-sphère sont représentés sur les Figure 5.11a et Figure 5.11b, respectivement. Sur la Figure 5.11a est représentée la tension de sortie mesurée en circuit ouvert lorsque le film est étiré de façon cyclique jusqu'à 8% de sa longueur initiale. On remarque que la tension mesurée au cours de chacun des trois cycles est cohérente car les crêtes du signal obtenu ont sensiblement la même valeur. De plus, la tension maximale obtenue pour 8% de déformation est égale à 45,076 mV_{pp}. Ces résultats permettent d'affirmer que le film fabriqué pourrait être utilisé pour mesurer les déformations subies par une structure par exemple. De plus, ils permettent de conclure que malgré la variation de résistance des électrodes lors de l'étirement du film, celles-ci restent capables de transférer les charges générées par le matériau piézoélectrique.

Sur la Figure 5.11b, on peut lire la valeur de la tension mesurée en circuit ouvert lors du test d'impact réalisé sur la demi-sphère. La tension de sortie maximale en impact était égale à 134,289 mV_{pp}. De plus, la répétition de ce test nous a permis de vérifier que les propriétés piézoélectriques de la demi-sphère n'étaient pas dégradées dans le temps. Aussi, ces résultats nous ont permis de mettre en exergue la possibilité d'utiliser ce dispositif en tant que capteur d'impact ou de pression.

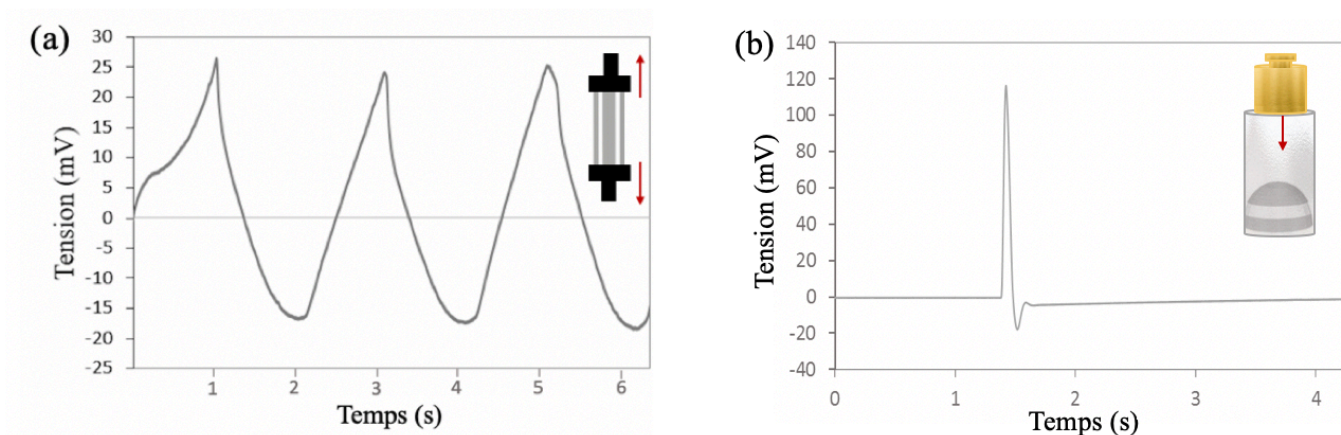


Figure 5.11 Caractérisation des dispositifs piézoélectriques : (a) Résultat en tension du test de traction cyclique du film sandwich, (b) Résultat en tension d test d'impact de la demi-sphère

5.4 Conclusion

Dans cette étude nous sommes parvenus à mettre au point deux matériaux composites destinés à l'impression 3D par DIW : une encre conductrice contenant 25 vol% d'argent et une encre piézoélectrique contenant 30 vol% de PZT. Nous avons caractérisé ces matériaux et avons mis en avant leur flexibilité, conductivité et comportement piézoélectrique. Nous avons ensuite intégré les deux encres mises au point dans un processus de fabrication additive multi-matériaux utilisant une suspension de silice pyrogénée comme milieu d'impression. Trois types de structures planaires et non planaires étaient fabriqués : un film, une demi-sphère et deux structures hexagonales séparées par des hélices hélicoïdales. Une fois polarisées, ces structures étaient testées au travers d'essais mécano-électriques. Le film était testé en traction cyclique à 8% de sa longueur initiale. Dans ces conditions, le dispositif était capable de générer un signal électrique caractérisé par une tension égale à $\sim 45 \text{ mV}_{pp}$. La demi-sphère était testée en impact. La valeur maximale générée par la structure lorsqu'un poids de 100 g était lâché d'une hauteur de 10 cm au-dessus de sa surface était égale à $\sim 134 \text{ mV}_{pp}$. Le temps ayant été un facteur limitant dans l'aboutissement de notre travail, cette étude gagnerait à être poursuivie. Pour commencer, il serait bon de caractériser le comportement de la troisième et dernière structure. Enfin, l'intégration des différents dispositifs à une structure complexe dans le but de mettre au point un système de contrôle de santé serait intéressant.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Trois approches différentes de fabrication additive multi-matériaux basées sur la FFF, le DIW et la combinaison de ces deux techniques ont été mises au point et utilisées dans la manufacture de dispositifs piézoélectriques flexibles pouvant jouer le rôle de capteurs ou collecteurs d'énergie. Dans ce mémoire, l'élaboration de trois composites piézoélectriques obtenus par dispersion de particules céramiques (BaTiO_3 ou PZT) dans une matrice polymère flexible (TPU ou PDMS) est présentée. Deux composites conducteurs flexibles obtenus à partir de particules d'argent mélangées à une matrice polymère (TPU ou PDMS) ont également été mis au point et caractérisés. Ces différents matériaux ont été utilisés pour fabriquer des capteurs et collecteurs d'énergie piézoélectriques de géométries variées, planaires et non planaires.

La troisième plateforme de fabrication additive multi-matériaux mise au point, dont le fonctionnement reposait sur l'impression par DIW dans un bain de support, s'est avérée être la plus prometteuse en termes de complexité de structures pouvant être fabriquées. En effet, elle était la seule permettant la création d'objets de formes libres. En revanche, son utilisation nécessitait une étape supplémentaire afin de cuire les structures fabriquées alors que les deux autres procédés mis au point permettaient d'obtenir des objets pouvant être polarisés directement après impression. De plus, le filament piézoélectrique élaboré à partir de 30 vol% de PZT dispersés dans une matrice de TPU destiné à l'impression par FFF présentait de meilleures propriétés que le composite utilisé comme encre piézoélectrique dans cette dernière plateforme de fabrication additive. Le filament était caractérisé par une constante $d_{33} = 5,52 \text{ pC/N}$ après polarisation alors que l'encre contenant également 30 vol% de PZT avait une constante $d_{33} = 4,43 \text{ pC/N}$. L'encre conductrice destinée à être utilisée dans le processus de DIW assisté par évaporation de solvants présentait elle aussi de meilleures propriétés que celle mise au point pour l'impression par DIW dans un bain de support. Sa conductivité était égale à $\sim 1,87 \times 10^5 \text{ S/m}$ contre seulement $\sim 1,7 \text{ S/m}$ pour l'encre à base de PDMS. Cependant, la présence de solvants empêchait son utilisation dans un processus d'impression dans un bain de support.

Au final, les trois plateformes utilisées ont permis la fabrication de dispositifs piézoélectriques fonctionnels. La première approche de fabrication additive multi-matériaux par FFF a permis la création de structures caractérisées par un rapport tension de sortie/masse du capteur de $\sim 223 \text{ mV/g}$ et un ratio tension de sortie/contrainte appliquée égal à $\sim 0,9 \text{ mV/N}$. Les dispositifs ainsi mis au

point s'avéraient particulièrement intéressants pour la détection de chocs ou de pression. La combinaison des techniques de fabrication additive par DIW et FFF a permis la création de dispositifs de captage d'énergie planaires et non-planaires dont les plus performants étaient caractérisés, après polarisation, par un courant et une tension de sortie maximaux de 35 nA et 16 V_{pp} en vibrations. De plus, ils étaient capables de charger un condensateur de 100 µF à 3 mV en une dizaine de secondes. Enfin, la troisième approche a permis la fabrication de dispositifs planaires, pouvant générer une tension égale à ~ 45 mV_{pp} en traction cyclique, et non planaires, aux bornes desquels pouvait être mesurée une tension maximale de ~134 mV_{pp} lorsqu'un poids de 100 g était lâché 10 cm au-dessus de ceux-ci. Chacune des approches investiguées possédait leurs propres avantages et des inconvénients. Le Tableau 6.1 présente la synthèse de la comparaison de ces trois approches.

Tableau 6.1 Synthèse de la comparaison des trois approches de fabrication additive investiguées: Fabrication additive par FFF bi-matériaux, Fabrication additive bi-procédés (DIW et FFF) et multi-matériaux, Fabrication additive bi-matériaux par DIW dans un bain de support.

* = Faible, ** = Moyen, *** = Élevé

Critères de comparaison	Fabrication additive par FFF bi-matériaux	Fabrication additive bi-procédés (DIW et FFF) et multi-matériaux	Fabrication additive bi-matériaux par DIW dans un bain de support
Facilité d'utilisation	***	*	*
Complexité des géométries pouvant être fabriquées	*	**	***
Rapidité de préparation des matériaux adaptés à l'approche	*	**	***
Durée de fonctionnalité des matériaux avant impression (temps de travail)	***	*	**
Faible coût de production des matériaux	***	**	**

Applicabilité à la fabrication de capteurs in-situ sur une structure complexe	*	***	*
Rapidité de fabrication	***	***	*
Moyenne	2,14/3	2/3	1,86/3

La technique de fabrication additive répondant le mieux aux 7 critères de comparaison énoncés est la technique de fabrication additive par FFF bi-matériaux. En revanche, il apparaît clairement que dépendamment de l'application visée, et particulièrement si celle-ci requière la fabrication de structures de formes complexes, les approches 2 et 3 s'avèreront de meilleurs candidats.

Aussi, nous sommes parvenus à fabriquer des dispositifs piézoélectriques pouvant être employés en tant que capteurs ou collecteurs d'énergie en élaborant divers composites et en les employant dans des plateformes de fabrications additive multi-matériaux, multi-procédés innovantes. Cependant, ce travail gagnerait à être approfondi dans les directions suivantes :

- 1) Une analyse modale de chacune des géométries de collecteurs d'énergie considérés devrait être établie pour déterminer leur mode de fonctionnement optimal. À l'inverse, les paramètres géométriques des dispositifs pourraient être modifiés pour adapter les collecteurs à un mode de fonctionnement précis.
- 2) Le travail présenté dans le chapitre 4 pourrait être complété par la fabrication et la caractérisation de structures plus complexes.
- 3) Les différents dispositifs mis au point pourraient être intégrés à une structure complexe dans le but de créer un système de surveillance de l'état de santé de ladite structure.
- 4) Un travail d'amélioration des propriétés des encres conductrices et piézoélectriques pouvant être utilisées dans la plateforme de fabrication additives par DIW dans un bain de solvant pourrait être poursuivi.
- 5) D'autres types de matériaux dits intelligents pourraient être mis au point et utilisés dans les différentes plateformes de fabrication additive mises au point afin de tirer pleinement parti de leur potentiel.

RÉFÉRENCES

- [1] IATA, “Airline Maintenance Cost Executive Commentary,” 2021.
- [2] M. Lin, X. Qing, A. Kumar, and S. J. Beard, “SMART Layer and SMART Suitcase for structural health monitoring applications,” in *Smart Structures and Materials 2001: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies*, 2001, vol. 4332, pp. 98–106, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1117/12.429646>.
- [3] X. P. Qing, S. J. Beard, A. Kumar, I. Li, M. Lin, and F.-K. Chang, “Stanford Multiactuator–Receiver Transduction (SMART) Layer Technology and Its Applications,” in *Encyclopedia of Structural Health Monitoring*, American Cancer Society, 2009.
- [4] A. (US) Allen B. Wright, Tucson, AZ (US); Eddy J. Peters, Tucson, “Method of manufacturing a structural health monitoring layer,” US7413919B2, 2002.
- [5] M. Quyen *et al.*, “Progress in Aerospace Sciences Review on energy harvesting for structural health monitoring in aeronautical applications,” *Prog. Aerosp. Sci.*, pp. 1–11, 2015, doi: 10.1016/j.paerosci.2015.10.001.
- [6] M. Attaran, “The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing,” *Bus. Horiz.*, vol. 60, no. 5, pp. 677–688, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bushor.2017.05.011>.
- [7] J. Curie and P. Curie, “Développement par compression de l ’ électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées,” vol. 3, pp. 90–93, 2019.
- [8] S. O. R. Moheimani and A. J. Fleming, *Piezoelectric transducers for vibration control and damping*. London: Springer, 2006.
- [9] A. Kachroudi, S. Basrour, L. Rufer, and F. Jomni, “Piezoelectric cellular micro-structured PDMS material for micro-sensors and energy harvesting,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 660, no. 1, 2015, doi: 10.1088/1742-6596/660/1/012040.
- [10] M. Pusty and P. M. Shirage, “Gold nanoparticle-cellulose/PDMS nanocomposite: A flexible dielectric material for harvesting mechanical energy,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 17, pp. 10097–10112, 2020, doi: 10.1039/c9ra10811d.
- [11] S. S. Jugade and S. M. Kulkarni, “PDMS–ZnO flexible piezoelectric composites for

- measurement of muscle activity,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, 2020, doi: 10.1007/s12034-020-02202-7.
- [12] X. Yuan *et al.*, “The large piezoelectricity and high power density of a 3D-printed multilayer copolymer in a rugby ball-structured mechanical energy harvester,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 152–161, 2020, doi: 10.1039/C9EE01785B.
- [13] H. Kim, F. Torres, D. Villagran, C. Stewart, Y. Lin, and T.-L. B. Tseng, “3D Printing of BaTiO₃/PVDF Composites with Electric In Situ Poling for Pressure Sensor Applications,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 302, no. 11, p. 1700229, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/mame.201700229>.
- [14] J. E. Q. Quinsaat *et al.*, “Stretchable piezoelectric elastic composites for sensors and energy generators,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 198, p. 108211, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108211.
- [15] M. Sakamiya, Y. Fang, X. Mo, J. Shen, and T. Zhang, “A heart-on-a-chip platform for online monitoring of contractile behavior via digital image processing and piezoelectric sensing technique,” *Med. Eng. Phys.*, vol. 75, no. xxxx, pp. 36–44, 2020, doi: 10.1016/j.medengphy.2019.10.001.
- [16] S. Bodkhe, C. Noonan, F. P. Gosselin, and D. Therriault, “Coextrusion of Multifunctional Smart Sensors,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 10, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1002/adem.201800206.
- [17] M. Safaei, H. A. Sodano, and S. R. Anton, “A review of energy harvesting using piezoelectric materials: State-of-the-art a decade later (2008-2018),” *Smart Mater. Struct.*, vol. 28, no. 11, 2019, doi: 10.1088/1361-665X/ab36e4.
- [18] M. Mariello, L. Fachechi, F. Guido, and M. De Vittorio, “Multifunctional sub-100 μm thickness flexible piezo/triboelectric hybrid water energy harvester based on biocompatible AlN and soft parylene C-PDMS-EcoflexTM,” *Nano Energy*, vol. 83, no. January, p. 105811, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105811.
- [19] X. Song, Z. Chen, L. Lei, K. Shung, Q. Zhou, and Y. Chen, “Piezoelectric component fabrication using projection-based stereolithography of barium titanate ceramic suspensions,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 23, no. 1, pp. 44–53, 2017, doi: 10.1108/RPJ-11-

2015-0162.

- [20] S. Canning, A. J. Walker, and P. A. Roach, "A mathematical model of a novel 3D fractal-inspired piezoelectric ultrasonic transducer," *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 12, pp. 9–11, 2016, doi: 10.3390/s16122170.
- [21] X. Wu, S. H. Kim, C. H. Ji, and M. G. Allen, "A solid hydraulically amplified piezoelectric microvalve," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, no. 9, 2011, doi: 10.1088/0960-1317/21/9/095003.
- [22] S. Guo, X. Duan, M. Xie, K. C. Aw, and Q. Xue, "Composites, fabrication and application of polyvinylidene fluoride for flexible electromechanical devices: A review," *Micromachines*, vol. 11, no. 12, pp. 1–29, 2020, doi: 10.3390/mi11121076.
- [23] X. Song, Z. Chen, L. Lei, K. Shung, Q. Zhou, and Y. Chen, "Piezoelectric component fabrication using projection-based stereolithography of barium titanate ceramic suspensions," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 23, pp. 44–53, 2017, doi: 10.1108/RPJ-11-2015-0162.
- [24] "IEEE Standard on Piezoelectricity," *ANSI/IEEE Std 176-1987*. p. 0_1, 1988, doi: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
- [25] N. Soin, S. C. Anand, and T. H. Shah, "12 - Energy harvesting and storage textiles," in *Handbook of Technical Textiles (Second Edition)*, Second Edi., A. R. Horrocks and S. C. Anand, Eds. Woodhead Publishing, 2016, pp. 357–396.
- [26] Y. Saigusa, "Quartz-based piezoelectric materials," 2010, pp. 171–203.
- [27] T. E. T. Al, "Oct. 21, 1947.," vol. 7702, pp. 1–3, 1947.
- [28] R. B. Gray, "Nov. 1, 1949. R. B. GRAY," pp. 20–23, 1949.
- [29] H. JAFFE, "Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 11, pp. 494–498, Nov. 1958, doi: 10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x.
- [30] M. S. Vijaya, *Piezoelectric Materials and Devices*. 2013.
- [31] R. K. R., J. A., N. Bappalige, and R. Pinto, "A Review on Vibration Based Piezoelectric Energy Harvesters," 2017.
- [32] J. Marshall, Q. Zhang, and R. W. Whatmore, "Corona poling of highly (001)/(100)-oriented

- lead zirconate titanate thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4679–4684, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.08.039.
- [33] D. F. Crisler, J. J. Cupal, and A. R. Moore, “Dielectric, piezoelectric, and electromechanical coupling constants of zinc oxide crystals,” *Proc. IEEE*, vol. 56, no. 2, pp. 225–226, 1968, doi: 10.1109/PROC.1968.6246.
- [34] Z. Wang, J. Hu, A. P. Suryavanshi, K. Yum, and M.-F. Yu, “Voltage Generation from Individual BaTiO₃ Nanowires under Periodic Tensile Mechanical Load,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 2966–2969, Oct. 2007, doi: 10.1021/nl070814e.
- [35] C. R. Bowen, H. A. Kim, P. M. Weaver, and S. Dunn, “Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 25–44, 2014, doi: 10.1039/C3EE42454E.
- [36] S. Xu, G. Poirier, and N. Yao, “Fabrication and piezoelectric property of PMN-PT nanofibers,” *Nano Energy*, vol. 1, no. 4, pp. 602–607, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.03.011>.
- [37] C. Morros, M. H. Corbett, G. Catalan, J. M. Gregg, and R. M. Bowman, “Piezoresponse Measurement and Imaging of Electromechanical PZT and PZN-BT thin Films,” *MRS Proc.*, vol. 655, p. CC11.8.1, 2000, doi: 10.1557/PROC-655-CC11.8.1.
- [38] Z. Chen *et al.*, “Piezoelectric properties of rhombic LiNbO₃ nanowires,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 19, pp. 7380–7383, 2012, doi: 10.1039/C2RA20237A.
- [39] R. Steinhausen *et al.*, “Properties of fine scale piezoelectric PZT fibers with different Zr content,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 10, pp. 1459–1462, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00041-3).
- [40] D. Berlincourt, “Piezoelectric Crystals and Ceramics,” in *Ultrasonic Transducer Materials*, O. E. Mattiat, Ed. Boston, MA: Springer US, 1971, pp. 63–124.
- [41] S. Xu, G. Poirier, and N. Yao, “PMN-PT Nanowires with a Very High Piezoelectric Constant,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 2238–2242, May 2012, doi: 10.1021/nl204334x.
- [42] K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy, “A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 3, p. 33001, 2014.

- Jan. 2014, doi: 10.1088/0964-1726/23/3/033001.
- [43] C. Lee and J. A. Tarbutton, “Polyvinylidene fluoride (PVDF) direct printing for sensors and actuators,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 104, no. 5, pp. 3155–3162, 2019, doi: 10.1007/s00170-019-04275-z.
 - [44] J. S. Harrison and Z. Ounaies, “Piezoelectric Polymers,” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, American Cancer Society, 2002.
 - [45] J. Hillenbrand and G. M. Sessler, “Quasistatic and Dynamic Piezoelectric Coefficients of Polymer Foams and Polymer Film Systems,” *Dielectr. Electr. Insul. IEEE Trans.*, vol. 11, pp. 72–79, 2004, doi: 10.1109/TDEI.2004.1266319.
 - [46] G. Panneerselvam, V. Annamalai, and O. Thakur, “Piezo, ferro and dielectric properties of ceramic-polymer composites of 0-3 connectivity,” *Ferroelectrics*, vol. 493, pp. 120–129, 2016, doi: 10.1080/00150193.2016.1134028.
 - [47] K. L. Ng, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, “Piezoelectric and pyroelectric properties of PZT/P(VDF-TrFE) composites with constituent phases poled in parallel or antiparallel directions,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 47, no. 6, pp. 1308–1315, 2000, doi: 10.1109/58.883519.
 - [48] X. F. Liu, H. J. Sun, C. X. Xiong, C. Y. Zhang, H. Zheng, and M. Wei, “Effect of volume fraction and molding temperature on the electric properties of PZT/PVC composites,” in *2009 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, 2009, pp. 1–4, doi: 10.1109/ISAF.2009.5307545.
 - [49] L. Xiaofang, X. Chuanxi, H. Sun, L. Dong, L. Rui, and L. Yang, “Characterization of PZT/PVC composites added with carbon black,” *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 20, pp. 60–64, 2005, doi: 10.1007/BF02841284.
 - [50] W. Nhuapeng and T. Tunkasiri, “Properties of 0–3 Lead Zirconate Titanate–Polymer Composites Prepared in a Centrifuge,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, pp. 700–702, 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00154.x.
 - [51] C. J. Dias and D. K. Das-Gupta, “Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 3, no. 5, pp. 706–734, 1996, doi: 10.1109/94.544188.

- [52] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, “Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 5, pp. 525–536, 1978, doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7).
- [53] H. L. W. Chan, W. K. Chan, Y. Zhang, and C. L. Choy, “Pyroelectric and piezoelectric properties of lead titanate/polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene 0-3 composites,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 5, no. 4, pp. 505–512, 1998, doi: 10.1109/94.708265.
- [54] J. A. Malmonge, L. F. Malmonge, G. C. Fuzari Jr., S. M. Malmonge, and W. K. Sakamoto, “Piezo and dielectric properties of PHB–PZT composite,” *Polym. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 1333–1337, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.20719>.
- [55] K. Uchino, “Manufacturing methods for piezoelectric ceramic materials,” in *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology*, 2010, pp. 349–386.
- [56] CTS, “Piezoelectric Ceramics Manufacturing Technology.” <https://www.ctscorp.com/resource-center/tutorials/manufacturing-technology/>.
- [57] S. Deniel, “Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates,” 2010.
- [58] Y. Saito *et al.*, “Lead-free piezoceramics,” *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 84–87, 2004, doi: 10.1038/nature03028.
- [59] M. Rafiee, R. D. Farahani, and D. Therriault, “Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey,” *Adv. Sci.*, vol. 7, no. 12, p. 1902307, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201902307>.
- [60] H. Kim, T. Fernando, M. Li, Y. Lin, and B. Tseng, “Fabrication and characterization of 3D printed BaTiO₃/PVDF nanocomposites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 52, p. 002199831770470, 2017, doi: 10.1177/0021998317704709.
- [61] C. Lee and J. A. Tarbutton, “Electric Poling-assisted Additive Manufacturing Process for Lead-free Piezoelectric Device Fabrication,” *Procedia Manuf.*, vol. 1, pp. 320–326, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2015.09.035>.
- [62] E. Suaste-Gómez, G. Rodríguez-Roldán, H. Reyes-Cruz, and O. Terán-Jiménez, “Developing an Ear Prosthesis Fabricated in Polyvinylidene Fluoride by a 3D Printer with

- Sensory Intrinsic Properties of Pressure and Temperature,” *Sensors*, vol. 16, no. 3, 2016, doi: 10.3390/s16030332.
- [63] M. Rafiee, R. D. Farahani, and D. Therriault, “Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey,” *Adv. Sci.*, p. 1902307, 2020, doi: 10.1002/advs.201902307.
- [64] Y. Li, L. Li, and B. Li, “Direct ink writing of three-dimensional (K, Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 4, pp. 1729–1737, 2015, doi: 10.3390/ma8041729.
- [65] Y. Y. Li, B. Li, J. B. Sun, K. P. Cai, J. Zhou, and L. T. Li, “Direct write assembly of 3-dimensional structures with aqueous-based piezoelectric inks,” in *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 512, pp. 390–394.
- [66] M. Lorenz, A. Martin, K. G. Webber, and N. Travitzky, “Electromechanical Properties of Robocasted Barium Titanate Ceramics,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 22, no. 9, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1002/adem.202000325.
- [67] S. Bodkhe, G. Turcot, F. P. Gosselin, and D. Therriault, “One-Step Solvent Evaporation-Assisted 3D Printing of Piezoelectric PVDF Nanocomposite Structures,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 24, pp. 20833–20842, Jun. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b04095.
- [68] X. Zhou *et al.*, “All 3D-printed stretchable piezoelectric nanogenerator with non-protruding kirigami structure,” *Nano Energy*, vol. 72, p. 104676, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104676>.
- [69] Z. Wang *et al.*, “3D-printed flexible, Ag-coated PNN-PZT ceramic-polymer grid-composite for electromechanical energy conversion,” *Nano Energy*, vol. 73, no. April, p. 104737, 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104737.
- [70] X. Qing, W. Li, Y. Wang, and H. Sun, “Piezoelectric Transducer-Based Structural Health Monitoring for Aircraft Applications,” *Sensors*, vol. 19, no. 3, 2019, doi: 10.3390/s19030545.
- [71] J.-H. Lee *et al.*, “Highly Stretchable Piezoelectric-Pyroelectric Hybrid Nanogenerator,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 765–769, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201303570>.
- [72] K. Yoshiyama, M. Mori, M. Hagiwara, and S. Fujihara, “Effect of particle size and

- morphology on the performance of BiFeO₃–PDMS piezoelectric generators,” *CrystEngComm*, vol. 22, no. 17, pp. 2919–2925, 2020, doi: 10.1039/D0CE00067A.
- [73] H. Cui *et al.*, “Three-dimensional printing of piezoelectric materials with designed anisotropy and directional response,” *Nat. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 234–241, 2019, doi: 10.1038/s41563-018-0268-1.
- [74] W. S. Jung, Y. H. Do, M. G. Kang, and C. Y. Kang, “Energy harvester using PZT nanotubes fabricated by template-assisted method,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 4 SUPPL.2, pp. S131–S134, 2013, doi: 10.1016/j.cap.2013.01.009.
- [75] M. Pusty and P. M. Shirage, “Gold nanoparticle–cellulose/PDMS nanocomposite: a flexible dielectric material for harvesting mechanical energy,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 17, pp. 10097–10112, 2020, doi: 10.1039/C9RA10811D.
- [76] A. Nafari and H. A. Sodano, “Tailored nanocomposite energy harvesters with high piezoelectric voltage coefficient through controlled nanowire dispersion,” *Nano Energy*, vol. 60, pp. 620–629, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.03.097.
- [77] Y. K. Fuh, B. S. Wang, and C. Y. Tsai, “Self-Powered Pressure Sensor with fully encapsulated 3D printed wavy substrate and highly-aligned piezoelectric fibers array,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-07360-z.
- [78] S. Duan, J. Wu, J. Xia, and W. Lei, “Innovation strategy selection facilitates high-performance flexible piezoelectric sensors,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 10, 2020, doi: 10.3390/s20102820.
- [79] S. Gonçalves *et al.*, “Environmental friendly printable piezoelectric inks and their application in the development of all-printed touchscreens,” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 1, 2019, doi: 10.1021/acsaelm.9b00363.
- [80] J. E. Q. Quinsaat *et al.*, “Stretchable piezoelectric elastic composites for sensors and energy generators,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 198, p. 108211, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108211>.
- [81] Y. Zeng *et al.*, “3D-Printing Piezoelectric Composite with Honeycomb Structure for Ultrasonic Devices,” *Micromachines*, vol. 11, no. 8, 2020, doi: 10.3390/mi11080713.

- [82] S. S. Jugade and S. M. Kulkarni, "PDMS–ZnO flexible piezoelectric composites for measurement of muscle activity," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, p. 209, 2020, doi: 10.1007/s12034-020-02202-7.
- [83] P. Udvardi *et al.*, "Spiral-shaped piezoelectric MEMS cantilever array for fully implantable hearing systems," *Micromachines*, vol. 8, no. 10, 2017, doi: 10.3390/mi8100311.
- [84] A. Zaszczynska, P. Sajkiewicz, and A. Gradys, "Piezoelectric scaffolds as smart materials for neural tissue engineering," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 1, 2020, doi: 10.3390/polym12010161.
- [85] J. Li *et al.*, "Study of long-term biocompatibility and bio-safety of implantable nanogenerators," *Nano Energy*, vol. 51, no. July, pp. 728–735, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.07.008.
- [86] D. G. Bekas, Z. Sharif-Khodaei, and M. H. F. Aliabadi, "An Innovative Diagnostic Film for Structural Health Monitoring of Metallic and Composite Structures," *Sensors*, vol. 18, no. 7, 2018, doi: 10.3390/s18072084.
- [87] Y. K. Fuh, B. S. Wang, and C.-Y. Tsai, "Self-Powered Pressure Sensor with fully encapsulated 3D printed wavy substrate and highly-aligned piezoelectric fibers array," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 6759, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-07360-z.
- [88] S. Bodkhe, C. Noonan, F. P. Gosselin, and D. Therriault, "Coextrusion of Multifunctional Smart Sensors," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 10, p. 1800206, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201800206>.
- [89] A. Kachroudi, S. BASROUR, L. Rufer, and F. Jomni, "Piezoelectric cellular micro-structured PDMS material for micro-sensors and energy harvesting," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 660, 2015, doi: 10.1088/1742-6596/660/1/012040.
- [90] S. T. Method, "Standard test method for tensile properties of single textile fibres," vol. 14, no. Reapproved, 1982, doi: 10.1520/D3822.
- [91] K.-Y. Chun *et al.*, "Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 12, pp. 853–857, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.232.

- [92] P. Lee *et al.*, “Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 25, pp. 3326–3332, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201200359>.
- [93] S. Bae *et al.*, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.132.
- [94] D. J. Lipomi, J. A. Lee, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, J. A. Bolander, and Z. Bao, “Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 373–382, Jan. 2012, doi: 10.1021/cm203216m.
- [95] J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, “Materials and Mechanics for Stretchable Electronics,” *Science (80-.)*, vol. 327, no. 5973, pp. 1603–1607, 2010, doi: 10.1126/science.1182383.
- [96] Y. Kim *et al.*, “Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways,” *Nature*, vol. 500, no. 7460, pp. 59–63, 2013, doi: 10.1038/nature12401.
- [97] T. Zhong, N. Jin, W. Yuan, C. Zhou, W. Gu, and Z. Cui, “Printable stretchable silver ink and application to printed RFID tags for wearable electronics,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 18, pp. 1–14, 2019, doi: 10.3390/ma12183036.
- [98] A. D. Valentine *et al.*, “Hybrid 3D Printing of Soft Electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 40, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1002/adma.201703817.
- [99] L. Cai *et al.*, “Direct Printing for Additive Patterning of Silver Nanowires for Stretchable Sensor and Display Applications,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 3, no. 2, p. 1700232, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/admt.201700232>.
- [100] R. M. Mutiso and K. I. Winey, “7.17 - Electrical Conductivity of Polymer Nanocomposites,” in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski and M. Möller, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2012, pp. 327–344.
- [101] C. S. O’Bryan *et al.*, “Self-assembled micro-organogels for 3D printing silicone structures,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 5, p. e1602800, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1602800.
- [102] D. J. Shiwarski, A. R. Hudson, J. W. Tashman, and A. W. Feinberg, “Emergence of FRESH

- 3D printing as a platform for advanced tissue biofabrication,” *APL Bioeng.*, vol. 5, no. 1, p. 10904, 2021, doi: 10.1063/5.0032777.
- [103] E. Mirdamadi *et al.*, “FRESH 3D bioprinting a full-size model of the human heart,” *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 6, Oct. 2020, doi: 10.1021/acsbiomaterials.0c01133.
- [104] T. Bhattacharjee *et al.*, “Liquid-like Solids Support Cells in 3D,” *ACS Biomater. Sci. & Eng.*, vol. 2 10, pp. 1787–1795, 2016.
- [105] F. A. Morrison, “Lecture 2 : Capillary Rheometry Corrections.” Michigan Tech U, p. 18, 2014, [Online]. Available: <https://studylib.net/doc/8182473/lecture-2---capillary-rheometry-corrections>.
- [106] E. Hnátková, B. Hausnerova, A. Hales, L. Jiranek, and J. Vera, “Rheological investigation of highly filled polymers: Effect of molecular weight,” 2015, vol. 1662, p. 40003, doi: 10.1063/1.4918891.

ANNEXE A CALCULS DU TEST DE RHÉOLOGIE CAPILLAIRE

Le test rhéologique capillaire, utilisé pour déterminer le comportement de nos encres à hauts taux de cisaillement était défini comme suit. Pour chaque formulation étudiée, 5 valeurs de pression différentes étaient utilisées pour extruder un filament de 60 mm sur un substrat de verre. L'échantillon était pesé et le taux de cisaillement subi par le matériau lors de l'extrusion et sa viscosité étaient calculés à partir des données de la pression utilisée et de la masse de l'échantillon.

En effet, la contrainte de cisaillement à laquelle est soumis le matériau extrudé est définie par la formule :

$$\tau = \frac{\Delta P R}{2L}$$

Où $\Delta P = P_{print} - P_{atm}$ est le différentiel de pression entre la pression d'extrusion et la pression atmosphérique, R est le rayon de la buse utilisée et L sa longueur.

Le taux de cisaillement auquel un matériau newtonien est soumis lors de l'extrusion est donné par la formule :

$$\gamma_{new} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Où Q est le débit du matériau extrudé et R est le rayon de la buse utilisée.

Pour obtenir le taux de cisaillement d'un matériau non-newtonien, il faut appliquer une correction appelée correction de Weissenberg-Rabinowitsch [118 - 119] à γ_{new} . Pour obtenir le facteur de correction on trace la valeur de $\log(\gamma_{new})$ en fonction de $\log(\tau)$ calculés à partir des 5 valeurs de

pression d'extrusion utilisées et du poids des échantillons. La courbe obtenue doit être une droite (Figure 6.1) de pente notée n .

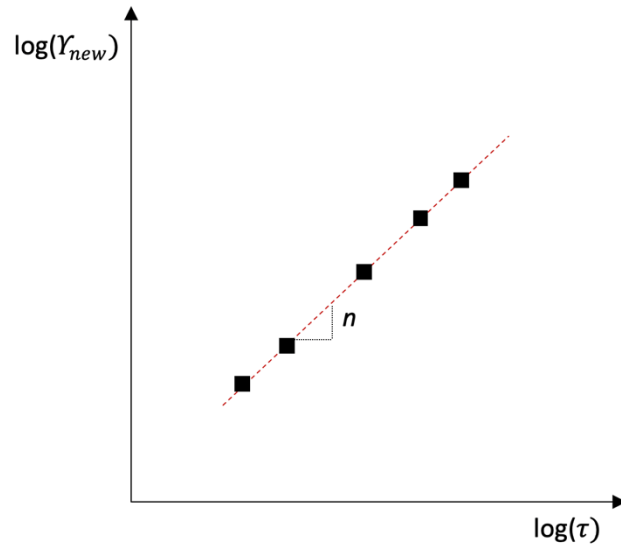


Figure 6.1 Détermination du facteur de correction de Weissenberg-Rabinowitsch pour les matériaux non-newtoniens

La valeur du taux de cisaillement du matériau non-newtonien est calculée selon la formule :

$$\gamma_{non-new} = \gamma_{new} \frac{3+n}{4}$$

La viscosité du matériau testé était ensuite définie par la formule : $\eta = \frac{\tau}{\gamma_{non-new}}$.