

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 novembre 2013 (14.11.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/167448 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B29C 67/00 (2006.01) B22F 3/105 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/059095
- (22) Date de dépôt international :
2 mai 2013 (02.05.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1254313 11 mai 2012 (11.05.2012) FR
- (71) Déposants : UNIVERSITE DE LORRAINE [FR/FR]; 34 Cours Léopold, CS 25233, F-54052 Nancy Cedex (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).
- (72) Inventeurs : KENZARI, Samuel; 100 rue de la Murie, F-54200 Andilly (FR). SAKLY, Adnene; 54 rue de Carthage, Khniss, 5011 (TN). BONINA, David; 53 Avenue du Général de Gaulle, F-54380 Dieulouard (FR). CORBEL, Serge; 26 rue Claude Debussy, F-54500 Vandoeuvre Les Nancy (FR). FOURNEE, Vincent; 4 rue Sophie de Bar, F-54770 Laitre Sous Amance (FR).
- (74) Mandataire : BRUNGARD, Yves; Novagraaf Technologies, 11 rue Graham Bell, F-57070 Metz (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : USE OF A COMPLEX METAL ALLOY CONTAINING ALUMINUM FOR STEREOLITHOGRAPHY

(54) Titre : UTILISATION D'UN ALLIAGE METALLIQUE COMPLEXE A BASE D'ALUMINIUM POUR LA STEREOLITHOGRAPHIE

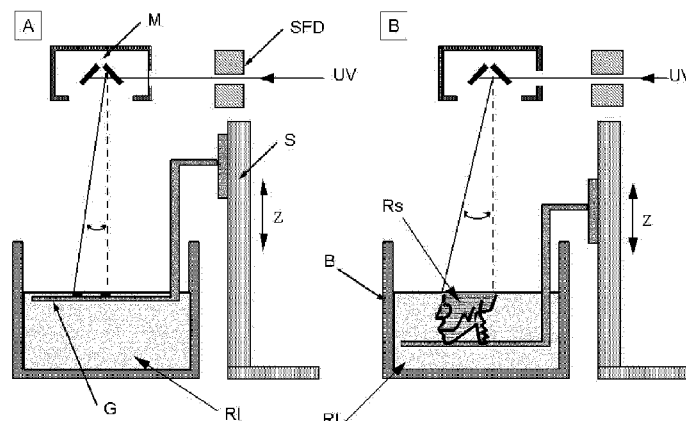


Figure 1

(57) Abstract : The invention relates to the use of a mixture of a photopolymerisable resin and a complex metal alloy containing aluminum in a method for stereolithography by photopolymerisation or three-dimensional printing by photopolymerisation. The invention also relates to a method for producing a three-dimensional part by stereolithography by photopolymerisation, said method comprising a step of solidifying said three-dimensional part, layer by layer, in a liquid medium comprising a mixture of a photopolymerisable resin and a complex metal alloy containing aluminum, by exposing said liquid medium to ultraviolet radiation. The invention further relates to a three-dimensional part produced by said method.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2013/167448 A1



Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

La présente invention se rapporte à l'utilisation d'un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium dans un procédé de stéréolithographie par photopolymérisation ou d'impression en trois dimensions par photopolymérisation. Elle se rapporte également à un procédé de production d'une pièce en trois dimensions par stéréolithographie par photopolymérisation, ledit procédé comprenant une étape de solidification, couche par couche, de ladite pièce en trois dimensions dans un milieu liquide comprenant un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium, par exposition dudit milieu liquide au rayonnement ultraviolet, ainsi qu'à une pièce en trois dimensions obtenue par ce procédé.

UTILISATION D'UN ALLIAGE METALLIQUE COMPLEXE A BASE D'ALUMINIUM POUR LA STEREOLITHOGRAPHIE

Domaine technique

5 La présente invention se rapporte à l'utilisation d'un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium dans un procédé de stéréolithographie par photopolymérisation ou d'impression en trois dimensions par photopolymérisation.

10 Elle se rapporte également à un procédé de production d'une pièce en trois dimensions par stéréolithographie par photopolymérisation, ledit procédé comprenant une étape de solidification, couche par couche, de ladite pièce en trois dimensions dans un milieu liquide comprenant un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique
15 complexe à base d'aluminium, par exposition dudit milieu liquide au rayonnement ultraviolet, ainsi qu'à une pièce en trois dimensions obtenue par ce procédé.

La présente invention trouve des applications notamment dans le domaine du prototypage.

20 Dans la description ci-dessous, les références entre crochets ([]) renvoient à la liste des références présentée à la fin des exemples.

Etat de la technique

25 Le prototypage rapide consiste en la fabrication physique d'un objet en trois dimensions à partir d'une modélisation informatique. Ce domaine est en pleine expansion et cherche à standardiser les impressions en trois dimensions actuellement peu accessibles en raison des coûts des dispositifs de prototypage rapide.

30 La stéréolithographie est un procédé de prototypage rapide, né dans les années 1980, qui consiste à fabriquer un objet en trois

dimensions par superposition de couches de polymères, généralement des résines de type époxy.

La fabrication d'objets en trois dimensions par stéréolithographie est réalisée couche par couche d'environ 100 micromètres d'épaisseur par balayage d'un faisceau laser ultraviolet focalisé à la surface d'un bain de résine liquide. La trajectoire du faisceau correspondant au motif géométrique de chacune des couches est pilotée par logiciel décrivant la géométrie des objets à produire.

Des procédés classiques de stéréolithographie sont présentés notamment dans le brevet américain US 4,575,330 [1].

Les objets fabriqués à partir des résines actuelles sont très fragiles. En particulier, les objets actuellement fabriqués par stéréolithographie présente une très faible résistance à l'usure et aux frottements, rendant les procédés de stéréolithographie peu attrayants.

Des résines composites, renforcées par des particules céramiques ou de silice colloïdale, ont été mises au point pour améliorer les propriétés mécaniques des objets produits. Toutefois, le coût excessif de ces résines composites n'est pas compatible avec une exploitation commerciale.

Il n'existe pas à l'heure actuelle de résine composite pour stéréolithographie permettant de produire à faible coût des objets en trois dimensions ayant une résistance aux frottements et à l'usure qui soit satisfaisante.

Il existe donc un réel besoin de développer des résines composites palliant ces défauts, inconvénients et obstacles de l'art antérieur, en particulier de réduire les coûts de production d'objets en trois dimensions par stéréolithographie, tout en améliorant la résistance mécanique de ces objets.

Exposé de l'invention

La présente invention répond précisément à ce besoin de l'art antérieur en fournissant des moyens de réduire les coûts de production

d'objets en trois dimensions par stéréolithographie ou par impression en trois dimensions par photopolymérisation, tout en améliorant les propriétés mécaniques des objets produits.

De manière totalement inattendue, les inventeurs ont découvert
5 que des alliages métalliques complexes à base d'aluminium permettent, lorsqu'ils sont mélangés à une résine photopolymérisable de produire par stéréolithographie des pièces en trois dimensions présentant des caractéristiques mécaniques remarquables. En effet, jusqu'à présent, l'utilisation d'alliages d'aluminium conventionnels rend normalement
10 impossible la construction d'une pièce composite à base de matrice résine et de particules d'aluminium en trois dimensions par stéréolithographie ou par impression en trois dimensions par photopolymérisation, car la profondeur de pénétration du rayonnement ultraviolet dans la résine liquide photopolymérisable est fortement limitée par la présence des particules
15 d'aluminium. Des essais ont montré qu'il était impossible d'obtenir un objet en trois dimensions par stéréolithographie contenant des particules d'aluminium à des taux similaires à celui des alliages métalliques complexes à base d'aluminium utilisés dans la présente.

Ainsi, la présente invention a notamment pour objet, l'utilisation
20 d'un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium dans un procédé de stéréolithographie par photopolymérisation ou par impression en trois dimensions par photopolymérisation.

Dans la présente, on entend par « procédé de stéréolithographie
25 par photopolymérisation », tout procédé de stéréolithographie ainsi que tout procédé d'impression en trois dimensions utilisant un rayonnement ultraviolet. En d'autres termes, il s'agit de tout procédé de production couche par couche d'un objet en trois dimensions à partir notamment d'une résine photopolymérisable. Il peut s'agir par exemple d'un procédé
30 d'impression en trois dimensions par photopolymérisation, par exemple un

procédé d'impression en modelage à jets multiples (MJM) ou un procédé d'impression par flashage UV de couche de résine liquide.

De préférence, l'alliage métallique complexe à base d'aluminium comprend un pourcentage atomique d'aluminium supérieur à 50 %.

5 Selon l'invention, l'alliage métallique complexe à base d'aluminium peut être défini comme étant un alliage d'aluminium quasi-cristallin.

Dans la présente, on entend par « alliage quasi-cristallin », un alliage qui comprend une ou plusieurs phases quasi cristallines qui sont soit des phases quasi-cristallines au sens strict, soit des phases
10 approximantes. Les phases quasi-cristallines au sens strict sont des phases présentant des symétries de rotation normalement incompatibles avec la symétrie de translation, c'est-à-dire des symétries d'axe de rotation d'ordre 5, 8, 10 ou 12, ces symétries étant révélées par les techniques de diffraction. A titre d'exemple, on peut citer la phase icosaédrique de groupe
15 ponctuel $m\bar{3}\bar{5}$ et la phase décagonale de groupe ponctuel 10/mmm.

Les phases approximantes ou composés approximants sont des cristaux vrais dans la mesure où leur structure cristallographique reste compatible avec la symétrie de translation, mais qui présentent, dans le cliché de diffraction d'électrons, des figures de diffraction dont la symétrie
20 est proche d'une symétrie d'ordre 5, 8, 10 ou 12. Ce sont des phases caractérisées par une maille élémentaire contenant plusieurs dizaines, voir plusieurs centaines d'atomes, et dont l'ordre local présente des arrangements de symétrie presque icosaédrique ou décagonale similaire aux phases quasi-cristallines parentes.

25 Parmi ces phases, on peut citer à titre d'exemple la phase orthorhombique O_1 , caractéristique d'un alliage ayant la composition atomique $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, dont les paramètres de maille en nm sont : $a_0^{(1)} = 2,366$, $b_0^{(1)} = 1,267$, $c_0^{(1)} = 3,252$. Cette phase orthorhombique O_1 est dite approximante de la phase décagonale. La nature des deux phases
30 peut être identifiée par microscopie électronique en transmission.

On peut également citer la phase rhomboédrique de paramètres $a_R = 3,208$ nm, $\alpha = 36^\circ$, présente dans les alliages de composition atomique voisine de $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$. Cette phase est une phase approximante de la phase icosaédrique.

5 On peut aussi citer des phases O_2 et O_3 orthorhombiques de paramètres respectifs en nm $a_0^{(2)} = 3,83$; $b_0^{(2)} = 0,41$; $c_0^{(2)} = 5,26$ ainsi que $a_0^{(3)} = 3,25$; $b_0^{(3)} = 0,41$; $c_0^{(3)} = 9,8$, présentes dans un alliage de composition atomique $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ ou encore la phase orthorhombique O_4 de paramètres en nm $a_0^{(4)} = 1,46$; $b_0^{(4)} = 1,23$; $c_0^{(4)} =$
10 1,24, qui se forme dans l'alliage dont la composition atomique est $Al_{63}Cu_8Fe_{12}Cr_{17}$.

On peut encore citer une phase C, de structure cubique, très souvent observée en coexistence avec les phases approximantes ou quasi-cristallines vraies. Cette phase, qui se forme dans certains alliages
15 Al-Cu-Fe et Al-Cu-Fe-Cr, consiste en une substructure, par effet d'ordre chimique des éléments d'alliage par rapport aux sites d'aluminium, d'une phase de structure type Cs-Cl et de paramètre de réseau $a_1 = 0,297$ nm. Un diagramme de diffraction de cette phase cubique a été publié pour un échantillon de phase cubique pure et de composition atomique
20 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ en nombre d'atomes.

On peut aussi citer une phase H de structure hexagonale qui dérive directement de la phase C comme le démontrent les relations d'épitaxie observées par microscopie électronique entre cristaux des phases C et H et les relations simples qui relient les paramètres des
25 réseaux cristallins, à savoir $a_H = 3\sqrt{2}a_1 / \sqrt{3}$ (à 4,5 % près) et $c_H = 3\sqrt{2}a_1 / 2$ (à 2,5 % près). Cette phase est isotype d'une phase hexagonale, notée $\Phi AlMn$, découverte dans des alliages Al-Mn contenant 40% en poids de Mn.

La phase cubique, ses surstructures et les phases qui en dérivent,
30 constituent une classe de phases approximantes des phases quasi-cristallines de compositions voisines.

Les alliages quasi-cristallins du système Al-Cu-Fe et du système Al-Fe-Co-Cr sont particulièrement appropriés pour la mise en œuvre de la présente invention.

De préférence, selon l'invention, l'alliage métallique complexe à base d'aluminium est choisi dans le groupe comprenant $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$, $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$, $Al_{71}Cu_{9,7}Fe_{8,7}Cr_{10,6}$ et $Al_{71,3}Fe_{8,1}Co_{12,8}Cr_{7,8}$. Ces alliages complexes ont pour avantage de posséder des propriétés tribologiques (frottement et usure), de surface (faible énergie de surface), mécaniques (dureté, limite d'élasticité et module d'Young), de conductivité thermique et électriques (résistivité élevée), différentes de celles des alliages d'aluminium cristallins.

Ces alliages sont commercialisés par la société Saint-Gobain. En particulier, l'alliage $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,4}B_3$ est commercialisé sous la dénomination Cristome F1, l'alliage $Al_{71}Cu_{9,7}Fe_{8,7}Cr_{10,6}$ est commercialisé sous la dénomination Cristome A1, et l'alliage $Al_{71,3}Fe_{8,1}Co_{12,8}Cr_{7,8}$ est commercialisé sous la dénomination Cristome BT1.

La fraction volumique d'alliage métallique complexe dans le mélange peut être comprise entre 5 et 50 % (soit entre 15 et 65 % en poids du mélange total), par exemple entre 5 et 30 %. De préférence, la fraction volumique d'alliage métallique complexe est comprise entre 10 et 20 % du mélange.

La granulométrie de l'alliage métallique complexe peut être comprise entre 1 et 50 μm . De préférence, elle est comprise entre 1 et 30 μm , de préférence encore entre 1 et 20 μm .

Selon l'invention, toute résine photopolymérisable adaptée à la stéréolithographie peut être utilisée. Par exemple, la résine photopolymérisable peut être choisie dans le groupe comprenant les composés acrylates, les composés uréthane-acrylates, les composés époxy, les composés époxy-acrylates, les composés vinyléthers et un mélange de ces composés.

De préférence, la résine photopolymérisable est choisie parmi les résines disponibles telles que : Accura® 60, Accura® 55, Accura® 25 de 3D systems.

5 La fraction volumique de résine photopolymérisable dans le mélange peut être comprise entre 50 et 95 % (soit entre 35 et 85 % en poids du mélange total), par exemple entre 70 à 95 %. De préférence, la fraction volumique de résine photopolymérisable est comprise entre 80 et 90 % du mélange.

10 Selon la présente invention, le mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium peut comprendre un initiateur de polymérisation.

A titre d'exemple d'initiateur de polymérisation, on peut citer un thermo-initiateur commercial tel que l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Lorsque des initiateurs de polymérisation sont ajoutés dans le mélange, ils 15 peuvent être ajoutés à une concentration comprise entre 0,75 et 2 % en poids du mélange.

Les composants du mélange peuvent être mélangés par tout moyen de mélange approprié connu de l'homme du métier. Par exemple, le moyen de mélange peut être choisi dans le groupe comprenant un 20 malaxeur (type peinture) ou un broyeur planétaire. De préférence, le moyen de mélange est un broyeur planétaire, avec un ratio poids mélange total/poids billes de 2/1.

Dans la présente, on entend par « composants du mélange », les constituants du mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage 25 métallique complexe à base d'aluminium. Il s'agit au minimum de la résine photopolymérisable et de l'alliage métallique complexe à base d'aluminium tels que définis dans la présente invention. Il peut également s'agir, s'il est présent, de l'initiateur de polymérisation.

30 Avantageusement, selon l'invention, les composants du mélange, sont mélangés de façon homogène. Cela permet avantageusement d'obtenir des pièces présentant des propriétés mécaniques homogènes.

La présente invention a également pour objet un procédé de production d'une pièce en trois dimensions par stéréolithographie par photopolymérisation ledit procédé comprenant une étape de solidification, 5 couche par couche, de ladite pièce en trois dimensions dans un milieu liquide comprenant un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium, par exposition dudit milieu liquide au rayonnement ultraviolet.

L'alliage métallique complexe à base d'aluminium et la résine 10 photopolymérisable sont tels que définis dans la présente invention.

Le procédé de production d'une pièce en trois dimensions par stéréolithographie par photopolymérisation selon la présente invention peut être mise en œuvre par tout dispositif de stéréolithographie connu de l'homme du métier. Il peut s'agir par exemple d'un dispositif de marque 3D 15 Systems sous la dénomination commerciale SLA 250 ou encore iPro 8000 SLA.

Le dispositif de stéréolithographie peut être piloté par tout logiciel approprié. Il peut s'agir par exemple du logiciel de pilotage de 3D Systems.

L'homme du métier est à même de mettre en œuvre le procédé de 20 la présente invention. En effet, le principe général de la stéréolithographie est bien connu de l'homme du métier [1].

La présente invention a également pour objet un procédé de production d'une pièce en trois dimensions par impression en trois dimensions par photopolymérisation, ledit procédé comprenant une étape 25 de solidification, couche par couche, de ladite pièce en trois dimensions par des étapes successives de :

- a) dépôt d'un milieu liquide comprenant un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium sur un support, et
- 30 b) d'exposition dudit milieu liquide à un rayonnement ultraviolet.

L'alliage métallique complexe à base d'aluminium et la résine photopolymérisable sont tels que définis dans la présente invention.

Le procédé de production d'une pièce en trois dimensions par impression en trois dimensions par photopolymérisation selon la présente invention peut être mise en œuvre par tout dispositif d'impression en trois dimensions connu de l'homme du métier. Il peut s'agir par exemple d'un dispositif de marque 3D Systems sous la dénomination commerciale 3-D In Vision.

Dans le procédé de production d'une pièce en trois dimensions par impression en trois dimensions par photopolymérisation selon la présente invention, le support peut être tout support approprié pour une impression en trois dimensions par photopolymérisation. Ces supports sont bien connus de l'homme du métier. Il peut s'agir par exemple d'un support en cire qui présente l'avantage de pouvoir être retiré par traitement thermique. L'homme du métier comprend que le support des couches peut également correspondre à une couche qui a été précédemment réalisé lors du procédé.

Selon l'invention, l'épaisseur des couches produites lors de l'étape de solidification peut être comprise entre 20 et 120 μm , par exemple entre 25 et 100 μm . De préférence, l'épaisseur des couches produites lors de l'étape de solidification est entre 40 et 80 μm .

L'homme du métier est à même de paramétrer le rayonnement ultraviolet. Typiquement, la longueur d'onde du rayonnement ultraviolet est comprise entre 300 et 450 nm, de préférence 355 nm. La vitesse de balayage du rayonnement ultraviolet peut être comprise entre 0,01 et 0,5 m/s, de préférence de 0,04 m/s. La puissance du rayonnement ultraviolet peut être comprise entre 100 mW (milliwatt) et 1 W, de préférence de 140 mW. A titre d'exemple de rayonnement ultraviolet adapté à la mise en œuvre du procédé de la présente invention, on peut

citer le laser UV Nd:YAG pompé par diode laser par l'intermédiaire d'une fibre optique (Modèle J40-X15SC-355Q-2, Spectra-Physics).

Typiquement, le dispositif de stéréolithographie mise en œuvre dans la présente invention comprend un bac thermostatable. Ce bac thermostatable permet de maintenir le mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium à une température déterminée. Pour la mise en œuvre du procédé de la présente invention, le bac thermostatable maintient le mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium sous une forme liquide. Avantageusement, la température du mélange est maintenue à une température comprise entre 20 et 30°C, de préférence à une température de 27°C.

La présente invention a également pour objet une pièce en trois dimensions obtenue par l'un quelconque des procédés de la présente invention.

Ces pièces présentent des caractéristiques mécaniques surprenantes grâce à l'utilisation du mélange de la résine photopolymérisable et de l'alliage métallique complexe à base d'aluminium selon l'invention.

La présente invention permet notamment, à propriétés mécaniques comparables, de réduire des coûts de matière pour la fabrication de pièces composites par stéréolithographie de l'ordre de 30%.

En outre, la présente invention permet d'obtenir des pièces fonctionnelles présentant une meilleure résistance aux frottements (environ 30%) et à l'usure (environ 50%) en comparaison aux pièces composites actuellement fabriquées par stéréolithographie.

D'autres avantages pourront encore apparaître à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous, illustrés par la figure annexée, donnée à titre illustratif et non limitatif.

Brève description des figures

– La figure 1 représente un schéma d'un dispositif de stéréolithographie (A) au début et (B) en cours d'un procédé de production d'une pièce en trois dimensions. Dans cette figure, « M » représente les miroirs galvanométriques, « SFD » représente le système de focalisation dynamique, « UV » représente la source du rayonnement ultraviolet, « G » représente la grille support, « B » représente un bac thermostatable, « RI » représente la résine liquide, « Rs » représente la résine solide formant une pièce en trois dimensions, « S » représente le support motorisé permettant de d'ajuster la hauteur de la grille support dans le bac thermostatable, et « Z » représente le déplacement de la grille support le long du support motorisé « S ».

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'un mélange de composite

Un mélange composite comprenant un mélange d'une poudre de résine photosensible et de poudre d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium (CMA) a été préparé.

La résine photosensible utilisée était une résine « Accura » commercialisée par la société 3D Systems. Cette résine est dénommée « SLA » dans les exemples.

Dans les exemples, « CMA » représente un alliage AlCuFeB quasi-cristallin de composition atomique nominale $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$ commercialisé sous la dénomination Cristome F1 par la société Saint-Gobain, dont la granulométrie est comprise entre 1 et 25 μm . Cet alliage est constitué de la phase de structure complexe (icosaédrique i) isostructurale à la phase $i-Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ et d'une phase cubique isostructurale à la phase $\beta-Al_{50}(CuFe)_{50}$.

Chaque nuance de matériau a été pesée avec précision de sorte à obtenir un mélange de 50 % en poids de résine et 50 % en poids de CMA.

La résine et le CMA ont été mélangés de façon homogène à l'aide d'un broyeur planétaire commercialisée par la société Fritsch, modèle Pulverisette 5. Cela a permis, après photopolymérisation conformément à l'exemple 2 ci-dessous, d'obtenir des pièces en trois dimensions
5 présentant des propriétés mécaniques homogènes.

Exemple 2 : Fabrication d'objet en trois dimensions (3D) en matériau composite

Un objet 3D a été préparé en soumettant à un rayonnement UV un milieu liquide préparé à partir du mélange composite présenté dans l'exemple 1.
10

Pour cela, 500 grammes de poudres CMA ont été versés dans 440 ml (millilitres) de résine SLA. Le milieu liquide obtenu a été mélangé à l'aide d'un broyeur planétaire puis versé dans un bac thermostaté à 27°C.
15

Le dispositif de stéréolithographie utilisé était un dispositif de marque 3D Systems sous la dénomination commerciale SLA 250 ou encore iPro 8000 SLA. Un schéma du dispositif lors de sa mise en œuvre est représenté sur la figure 1.

Ce dispositif comprend notamment des miroirs galvanométriques (« M »), un système de focalisation dynamique (« SFD ») focalisant le rayonnement UV, une grille support (« G ») motorisée intégrée dans un bac thermostatable (« B ») et un racleur (non représenté sur la figure 1). Le dispositif a été piloté par ordinateur par le logiciel de pilotage OPTOFORM (3D Systems).
20
25

Le rayonnement UV utilisé était un laser UV Nd:YAG pompé par diode laser par l'intermédiaire d'une fibre optique (Modèle J40-X15SC-355Q-2, Spectra-Physics). La longueur d'onde était proche de 355 nm. La vitesse de balayage du faisceau laser était de 0,04 m/s et sa puissance
30 était de 140 mW.

L'objet en trois dimensions a été fabriqué point par point par superposition de couches ayant une épaisseur de 50 μM , par balayage du faisceau laser. La trajectoire du faisceau laser, correspondant au motif géométrique d'une couche déterminée, était pilotée par le logiciel décrivant la géométrie de la couche correspondante de la pièce modélisée dans le logiciel.

La première couche a été réalisée à la surface de la grille support (« G ») lorsque celle-ci était positionnée juste sous la surface du milieu liquide (« RI », comprenant la résine photopolymérisable et le CMA). Une fois la première couche réalisée, la grille support (« G ») a été abaissée à l'aide du support motorisé (« S ») afin de réaliser une seconde couche. L'opération a été répétée jusqu'à la production complète de l'objet en trois dimensions, modélisé dans le logiciel.

15 **Exemple 3 : Propriétés des pièces obtenues**

3.1 Coefficient de frottement

Les propriétés de frottement ont été mesurées à l'aide d'un Micro tribomètre de type pion/disque commercialisé par la société CSM Instruments. Le frotteur utilisé était une bille d'acier (100Cr6) avec un diamètre de 6 mm. La charge normale appliquée sur le frotteur était de 5 N. Le mouvement de frottement était circulaire avec un rayon de 5 mm. Les essais ont été réalisés sans lubrification, à la pression atmosphérique et à 20°C. L'humidité relative était comprise entre 40 et 50 %.

Avant l'essai de frottement, la surface des échantillons a été polie à l'eau avec du papier abrasif SiC jusqu'au grade 4000. Ensuite, les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol et séchés au séchoir électrique. Les surfaces des échantillons et de la bille ont été nettoyées à l'acétone juste avant les essais.

La vitesse de rotation était de 150 tr/min. Le rapport entre la force latérale et la force normale définit le coefficient de frottement μ .

Le coefficient de frottement des objets en trois dimensions obtenus à partir du mélange résine photopolymérisable / CMA de l'Exemple 1 a été comparé, dans les mêmes conditions expérimentales, avec des objets en trois dimensions obtenus à partir de résine photopolymérisable seule ou à partir d'une résine renforcée par une céramique (Bluestone commercialisée par 3D Systems).

Le coefficient de frottement mesuré à l'aide du tribomètre montre un gain de l'ordre de 30 % pour le mélange préparé dans l'Exemple 1 par comparaison à la résine seule ou renforcée par une céramique (Bluestone de 3D Systems)

De plus, les résultats obtenus montrent que le frotteur (bille acier 100Cr6) n'est pas usé par les objets en trois dimensions obtenus à partir du mélange de l'Exemple 1 ou de la résine seule, alors qu'il est très fortement usé par les objets en trois dimensions obtenus à partir de la résine Bleustone.

3.2 Essais d'usure

Les essais d'usure ont été réalisés à l'aide d'une polisseuse automatique commercialisée par la société Struers.

Le principe de l'essai est le suivant : un échantillon cylindrique de diamètre 25 mm est placé dans un porte échantillon standard rotatif qui est lui-même placé sur un disque de polissage (SiC 500, Struers). Le plateau de polissage est animé d'une vitesse de rotation de 150 tr/min pendant que le porte échantillon tourne à la même vitesse. L'usure est traduite par la différence de volume de l'échantillon après l'essai.

L'usure des échantillons obtenus à partir du mélange résine photopolymérisable / CMA de l'Exemple 1 a été comparée, dans les mêmes conditions expérimentales, avec des échantillons obtenus à partir de résine photopolymérisable seule. Les échantillons obtenus à partir de résine photopolymérisable seule présentent 40% de volume d'usure

supplémentaire par rapport aux d'échantillons obtenus à partir du mélange de l'Exemple 1.

5 Dans le cas d'une comparaison avec la résine Bleustone, le volume d'usure est similaire aux échantillons obtenus à partir du mélange résine photopolymérisable / CMA de l'Exemple 1.

3.3 Densité apparente.

10 La densité apparente a été mesurée selon la méthode de différence de volume avant/après chaque essai d'usure.

Les objets en trois dimensions obtenus à partir du mélange résine photopolymérisable / CMA de l'Exemple 1 présentent une densité apparente mesurée par le rapport masse/volume de la pièce qui est proche à 99% de la densité théorique.

15

3.4 Dureté Shore D.

La Dureté Shore D a été mesurée selon la méthode standard ASTM D2240.

20 Les objets en trois dimensions obtenus à partir du mélange résine photopolymérisable / CMA de l'Exemple 1 présentent une dureté Shore D moyenne de 88 ± 1 en comparaison avec celle des objets en trois dimensions obtenus à partir de la résine seule (84 ± 1).

Listes des références

25

[1] US 4,575,330

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium dans un procédé de stéréolithographie par photopolymérisation ou d'impression en trois dimensions par photopolymérisation.
5
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'alliage métallique complexe à base d'aluminium comprend un pourcentage atomique d'aluminium supérieur à 50 %.
10
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'alliage métallique complexe à base d'aluminium est choisi dans le groupe comprenant $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{9,7}\text{Fe}_{8,7}\text{Cr}_{10,6}$ et $\text{Al}_{71,3}\text{Fe}_{8,1}\text{Co}_{12,8}\text{Cr}_{7,8}$.
15
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la résine photopolymérisable est choisie dans le groupe comprenant les composés acrylates, les composés uréthane-acrylates, les composés époxy, les composés époxy-acrylates, les composés vinyléthers et un mélange de ces composés.
20
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la fraction volumique de résine photopolymérisable dans le mélange est comprise entre 50 et 95 % et la fraction volumique d'alliage métallique complexe dans le mélange est comprise entre 5 et 50 %.
25
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium comprend en outre un initiateur de polymérisation.
30

7. Procédé de production d'une pièce en trois dimensions par stéréolithographie par photopolymérisation, ledit procédé comprenant une étape de solidification, couche par couche, de ladite pièce en trois dimensions dans un milieu liquide comprenant un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium, par exposition dudit milieu liquide au rayonnement ultraviolet.

8. Procédé de production d'une pièce en trois dimensions par impression en trois dimensions par photopolymérisation, ledit procédé comprenant une étape de solidification, couche par couche, de ladite pièce en trois dimensions par des étapes successives de :

- a) dépôt d'un milieu liquide comprenant un mélange d'une résine photopolymérisable et d'un alliage métallique complexe à base d'aluminium sur un support, et
- b) d'exposition dudit milieu liquide à un rayonnement ultraviolet.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel l'alliage métallique complexe à base d'aluminium est tel que défini dans la revendication 2 ou 3.

10. Procédé selon la revendication 7 à 9, dans lequel la résine photopolymérisable est telle que définie dans la revendication 4.

11. Pièce en trois dimensions obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10.

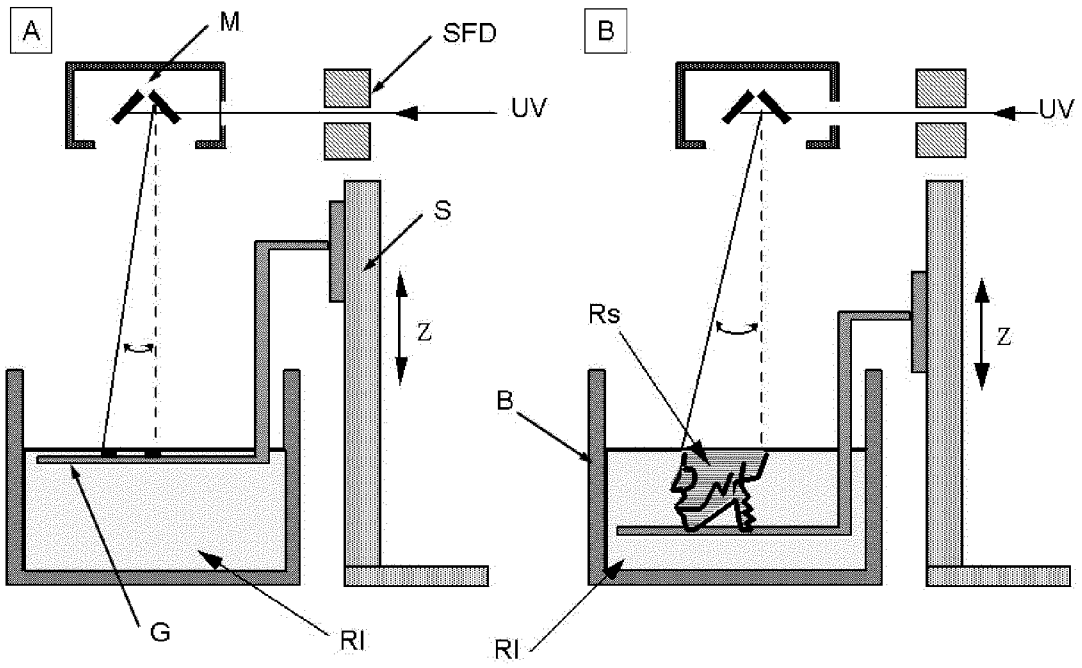


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/059095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B29C67/00 B22F3/105
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B29C B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 950 826 A1 (CENT NAT RECH SCI) 8 April 2011 (2011-04-08)	1-3,5,11
Y	the whole document	4,6-10
Y	WO 98/06560 A1 (STANFORD RES INST INT [US]) 19 February 1998 (1998-02-19) abstract page 2, line 3 - line 28 page 12, line 15 - page 13, line 2 page 13, line 29 - line 31 page 14, line 23 - page 15, line 17 figure 1	4,6-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 3 July 2013	Date of mailing of the international search report 11/07/2013
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lozza, Monica
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/059095

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2950826	A1	08-04-2011	FR 2950826 A1	08-04-2011
			WO 2011039469 A1	07-04-2011

WO 9806560	A1	19-02-1998	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/059095

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B29C67/00 B22F3/105 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B29C B22F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 950 826 A1 (CENT NAT RECH SCI) 8 avril 2011 (2011-04-08)	1-3,5,11
Y	le document en entier	4,6-10
Y	----- WO 98/06560 A1 (STANFORD RES INST INT [US]) 19 février 1998 (1998-02-19) abrégé page 2, ligne 3 - ligne 28 page 12, ligne 15 - page 13, ligne 2 page 13, ligne 29 - ligne 31 page 14, ligne 23 - page 15, ligne 17 figure 1 -----	4,6-10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 3 juillet 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/07/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lozza, Monica

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/059095

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2950826	A1	08-04-2011	FR 2950826 A1	08-04-2011
			WO 2011039469 A1	07-04-2011

WO 9806560	A1	19-02-1998	AUCUN	
