



**HAL**  
open science

# Optimisation du procédé d'impression par stéréolithographie de phosphate tricalcique bêta

Chloé Goutagny

► **To cite this version:**

Chloé Goutagny. Optimisation du procédé d'impression par stéréolithographie de phosphate tricalcique bêta. Matériaux. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2021. Français. NNT : 2021UPHF0035 . tel-03592842

**HAL Id: tel-03592842**

**<https://theses.hal.science/tel-03592842>**

Submitted on 1 Mar 2022

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

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

**Thèse de doctorat**  
**Pour obtenir le grade de Docteur de**  
**L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE – INSA HAUTS-DE-FRANCE**

**Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'École Doctorale est accréditée :**  
**Chimie des matériaux**

**Présentée et soutenue par Chloé GOUTAGNY**

Le 26/11/2021 à Maubeuge

**Ecole doctorale :**

Ecole Doctorale Polytechnique Hauts-de-France (ED PHF n°635)

**Equipe de recherche, Laboratoire :**

Centre de Recherche de l'Industrie Belge de la Céramique (CRIBC)

Laboratoire de Matériaux Céramiques et de Mathématiques (CERAMATHS)

**OPTIMISATION DU PROCÉDÉ D'IMPRESSON PAR  
STÉRÉOLITHOGRAPHIE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE  $\beta$**

**Composition du Jury**

**Président du jury**

- VAN GRIENSVEN Martin, Professeur, Maastricht University (NL)

**Rapporteurs**

- COMBES Christèle, Professeur, Toulouse INP
- COLOMBO Paolo, Professeur, Università di Padova

**Examineurs**

- DE BARRA Eamonn, Professeur, University of Limerick (IE)
- LASGORCEIX Marie, Maître de conférences, UPHF / LMCPA (FR)
- HAUTCOEUR Dominique, Docteur, CRIBC, Mons (BE)
- HOCQUET Stéphane, Docteur, CRIBC, Mons (BE)
- LERICHE Anne, Professeur, UPHF / LMCPA (FR)

**Membres invités**

- SAURWALT Jaco, COO Admatec (NL)
- THUAULT Anthony, Docteur, UPHF / LMCPA (FR)

**Directeur de Thèse :** LERICHE Anne, Professeur, UPHF / LMCPA (FR)

**Co-encadrant :** HOCQUET Stéphane, Docteur, CRIBC, Mons (BE)

## Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Centre de Recherche de l'Industrie Belge de la Céramique (CRIBC à Mons, Belgique) et en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux Céramique et Procédé Associés (LMCPA) de l'Université Polytechnique des Hauts de France (Maubeuge, France) et ont bénéficiés du financement européen H2020 sous le *grand agreement* Marie Skłodowska-Curie No 764935.

Je souhaite, dans un premier temps, remercier l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Je remercie Christelle Combes, professeur à l'université de Toulouse et Paolo Colombo, professeur à l'université de Padova pour avoir rapporté ce travail, ainsi que Eamonn De Barra, professeur à l'université de Limerick, Martin Van Griensven professeur à l'université de Maastrich, Marie Lasgorceix, maître de conférences à l'université Polytechnique des Hauts de France et Dominique Hautcoeur, chercheur au CRIBC qui ont acceptés de venir assister à ma soutenance.

Je tiens ensuite à remercier Mr Jacques Rennotte directeur du CRIBC pour son accueil au sein des laboratoires. Plus généralement, je voudrais remercier mes collègues au CRIBC pour leur accueil, leur bonne humeur et leur aide tout au long de ma thèse. Merci aussi à tous les membres du LMCPA qui m'ont accueilli et guidé lors de mes essais à l'université.

Je voudrais maintenant remercier tout particulièrement Anne Leriche, Professeur des Universités à l'Université Polytechnique Hauts-de-France pour avoir dirigé cette thèse. Malgré quelques petits désaccords tu étais là quand j'avais besoin d'aide et tu as su me guider jusqu'au bout. Merci aussi à Stéphane Hocquet, chercheur au CRIBC et co-encadrant de mes travaux. Enfin, je voudrais aussi remercier tous les membres fondateurs du projet DOC 3D PRINTING sans qui rien de tout ceci n'aurait été possible. Cette thèse a été une grande aventure avec ses hauts et ses bas et quelques lignes ne suffiront pas à exprimer correctement tous mes remerciements. Je vais donc tenter d'être brève mais mentionner tous ceux qui m'ont vraiment soutenue à travers ces trois ans et sans qui je ne serais peut-être pas arrivée au bout de ce projet.

Tout d'abord, merci à Sandra et Pascal pour leur accueil au sein de leur bureau, je n'aurais pas pu rêver meilleurs collègues avec qui partager cet espace de travail/discussion (oui, certains d'entre nous sont quand même très bavards). Ensuite, merci à mes collègues en

céramique : Maigane, Maxime et Florimond, sans nos soirées... euh team building je n'aurais pas pu profiter de cette expérience de la même façon ; vous m'avez aidée à m'installer à Mons et à finalement m'y sentir chez moi. Merci aussi à Nicolas Preux pour nous avoir appris qu'il est important de bien s'hydrater lorsque l'on mange des radis !

Faire partie du projet DOC 3D PRINTING, avec une équipe de 14 doctorants de nationalités différentes, était aussi initialement une opportunité pour voyager et rencontrer des personnes de tous les horizons. Et même si la situation sanitaire ne nous aura pas permis de profiter pleinement de cette expérience, tout ce que nous avons fait ensemble en première année restera gravé dans ma mémoire. L'équipe de Birmingham : Ambra, Nico, Giovanni, Eren, Qirong, Alejandro et Pedro, ce fut fantastique de vous rencontrer et il ne nous aura pas fallu bien longtemps avant que l'on agisse comme si l'on se connaissait depuis toujours ! Je vous remercie pour tout ce que nous avons pu partager et pour tout ce que j'ai découvert grâce à vous.

J'ai aussi une grosse pensée pour les 7 nains (non pas ceux de blanche neige mais ceux de Toulouse) : Alexandre, Sam, Valérie, Max, Sonia et Guillaume, sans qui ma vie ne serait pas ce qu'elle est ! Je suis contente que malgré notre éloignement géographique nous puissions continuer à nous voir aussi souvent, et si je n'avais eu personne avec qui partir en vacances et parfois râler sur ma thèse qui n'avancait pas comme je le voulais, comment aurais-je survécu ?

Merci aussi à Thomas, coloc sans qui je n'aurais pas pu arriver au bout de cette aventure. Eh oui je dois dire que tes gâteaux ça redonne quand même bien le moral ! Même si je dois avouer qu'il n'y a pas que la pâtisserie qui m'a aidé, ta gentillesse (et ta folie aussi) y ont bien contribué.

Merci aussi à Joey parce que lakalaka mich lakalaka michmich et laké loka mich !

Enfin, je voudrais remercier toute ma famille : mes parents, Alain et Virginie et mes deux merveilleuses sœurs Mathilde et Charlotte qui m'ont toujours soutenue à travers mes études et mes choix. Merci aussi à toi Léna (oui tu fais partie de ma famille maintenant) je n'ai pas besoin d'en dire plus, tu sais pourquoi.

# Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : État de l'art.....	4
A. Le tissu osseux et les biomatériaux pour l'orthopédie .....	4
1. Les os.....	5
2. Les biomatériaux.....	7
3. Les biocéramiques .....	9
B. Synthèse et frittage du $\beta$ -TCP .....	11
1. Synthèse du $\beta$ -TCP .....	11
2. Généralités sur le frittage .....	12
C. La fabrication additive .....	19
1. Généralités.....	19
2. Le procédé de stéréolithographie.....	21
3. Les résines photopolymères .....	24
4. Les suspensions.....	30
5. Mise en forme et post-traitements .....	36
D. Conclusion.....	40
Chapitre 2 : Procédé de mise en forme, choix des matières premières et préparation des suspensions .....	42
A. Le procédé de mise en forme : la stéréolithographie.....	42
B. Matières premières.....	44
1. Synthèse et caractérisation de la poudre de $\beta$ -TCP.....	44
2. Choix des monomères et caractérisation des résines .....	53
3. Formulation des suspensions.....	64
4. Construction du cycle de déliantage.....	69
C. Conclusion.....	73
Chapitre 3 : Mise en forme par SLA et optimisation des paramètres d'élaboration.....	75
A. Optimisation de la composition des suspensions.....	75
1. Caractérisation des résines et suspensions .....	75
2. Test d'impression, influence de la composition de la résine.....	81
3. Influence du taux de charge.....	91
B. Optimisation des paramètres d'impression.....	99
1. Les paramètres du projecteur : puissance et temps d'exposition.....	99
2. Épaisseur de <i>slice</i> .....	102

C. Conclusion.....	106
Chapitre 4 : Etude des propriétés biologiques des pièces en $\beta$ -TCP réalisées par SLA en présence de cellules .....	108
A. Introduction .....	108
B. Caractérisations biologiques.....	109
1. Tests préliminaires .....	110
2. Evaluation de la cytotoxicité des échantillons .....	115
3. Evaluation de la prolifération cellulaire .....	116
4. Etude de la différenciation cellulaire .....	118
C. Conclusion.....	122
Chapitre 5 : Perspectives d'amélioration des pièces SLA et essais préliminaires.....	123
A. Bilan de l'étude sur le procédé de mise en forme SLA .....	123
B. Déliantage au CO <sub>2</sub> supercritique.....	125
1. Rappel du principe .....	125
2. Résultats des essais exploratoires .....	127
C. Déliantage/frittage micro-onde .....	130
1. Rappels sur le chauffage micro-onde .....	130
2. Résultats des essais exploratoires .....	131
Conclusion générale.....	136
Bibliographie.....	139
Annexe.....	147
Résumés français et anglais.....	148

## Introduction générale

Dans la société actuelle, un accès facilité à des soins de santé de haute qualité a mené à une augmentation de la moyenne d'âge de la population, ce qui a entraîné une augmentation du pourcentage de personnes touchées par les maladies osseuses telles que l'ostéoporose [1]. La recherche autour du traitement de ces maladies et notamment de l'utilisation d'implants osseux s'est donc intensifiée et des solutions synthétiques pour pallier les différents inconvénients qu'amènent les implants naturels (issus du patient ou d'un donneur) sont en voie de développement [2]. Plusieurs recherches se sont orientées vers le phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP) et l'hydroxyapatite (HA) comme matériaux pour élaborer des implants osseux, car leur structure chimique est proche de celle de la partie minérale de l'os, qui est composée d'apatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [3]. Le  $\beta$ -TCP et l'HA possèdent des propriétés de biocompatibilité intéressantes : ce sont des matériaux stables et ostéoconducteurs, ce qui leur permet de supporter et de guider la repousse osseuse [4] et ainsi de faciliter la cicatrisation [2] [5]. Cependant, les procédés conventionnels de mise en forme ne sont pas les plus adaptés à la production d'implants osseux. En effet, les procédés tels que l'extrusion, le moulage par injection ou le coulage en moule n'apportent pas toujours la flexibilité requise et ne sont pas les plus appropriés pour la production d'objets en petite quantité. La fabrication additive, une technologie qui a émergé au 20<sup>ème</sup> siècle, est actuellement en plein développement et offre une alternative intéressante pour la production d'implants osseux. Cette technologie s'appuie sur la fabrication couche par couche d'objets en 3D à partir d'un modèle numérique et permet la production rapide d'objets de forme complexe [6]. Parmi les technologies de fabrication additive disponibles, la stéréolithographie (SLA), qui fonctionne grâce à la photopolymérisation d'une résine à l'aide d'un laser [7] ou d'un projecteur à traitement numérique de la lumière [8], apporte l'une des meilleures résolutions [9]. Cette technique a été appliquée à la mise en forme d'implants osseux en  $\beta$ -TCP ou HA à partir de suspensions de poudre céramique dispersée dans la résine [10]. L'obtention d'une suspension stable dépend de la taille des particules et du type de dispersant adsorbé sur les particules [11]. La résine photosensible est, quant à elle, composée de monomères, d'additifs et d'un photo-initiateur qui est à l'origine de sa sensibilité à la lumière [12]. La présence de résine amène une étape de déliantage, nécessaire pour éliminer le réseau photopolymère formé après l'impression et obtenir une pièce en céramique prête

à être densifiée. Bien que de nombreuses études soient en cours sur l'utilisation de la stéréolithographie pour la fabrication d'implants, il est encore difficile d'obtenir des pièces denses et sans défauts à partir des résines commerciales fournies ou conseillées par les concepteurs des équipements. Les défauts résiduels se forment souvent soit lors de l'impression soit lors du déliantage. De nombreux paramètres expérimentaux peuvent encore être optimisés afin d'obtenir des pièces de meilleure qualité. Le sujet de la thèse s'inscrit dans cette thématique avec comme objectif principal l'étude de l'optimisation du procédé de SLA couplé à une technologie de coulage en bande. La thèse a été financée par le projet européen Marie Skłodowska-Curie H2020 DOC 3D Printing sous le *grant agreement* N° 764935 et fait partie des 14 thèses du projet traitant toutes des techniques de fabrication additive des céramiques pour des applications biomédicales ou spatiales. Le travail expérimental a principalement été réalisé au Centre de Recherche de L'Industrie Belge de la Céramique (CRIBC), bénéficiaire du financement. Le LMCPA-UPHF, situé à Maubeuge (France) et le CER groupe, situé à Aye (Belgique) ont également contribué respectivement pour la synthèse des poudres et les caractérisations biologiques.

Les travaux ont porté sur :

- L'étude de la résine photosensible avec le choix des monomères, des additifs et du photo-initiateur.
- La réalisation de suspensions de poudres de  $\beta$ -TCP et de résine photosensible en utilisant un dispersant.
- L'optimisation des paramètres du projecteur lors de l'impression.
- L'étude de techniques de déliantage et de frittage alternatives.
- L'évaluation du comportement biologique d'échantillons de  $\beta$ -TCP produits par SLA.

Le manuscrit s'organise en 5 chapitres.

Le premier chapitre présente le domaine de l'orthopédie avec une introduction traitant des os et des biomatériaux en particulier des biocéramiques. L'attention est ensuite portée sur la synthèse et le frittage du  $\beta$ -TCP. Enfin, après quelques généralités sur la fabrication additive, un état de l'art est réalisé sur l'utilisation de la stéréolithographie et en particulier sur la formulation et l'étude des propriétés des résines photosensibles et des suspensions et les

cycles thermiques habituellement utilisés pour l'étape cruciale du déliantage des pièces imprimées par SLA. Le chapitre se termine par les objectifs de la thèse.

Le deuxième chapitre décrit tout d'abord le procédé de stéréolithographie disponible au CRIBC. Puis, les matières premières nécessaires à la préparation de suspensions sont détaillées, en mettant l'accent sur les analyses qui ont menées au choix des composants de la résine photosensible (monomères et additifs) dans le but d'obtenir des suspensions imprimables.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'optimisation des paramètres de mise en forme des suspensions. Le choix de la composition des suspensions a été réalisé à la suite de leurs caractérisations rhéologiques, des observations microscopiques et de la mesure de densité des pièces aux différents stades de la fabrication : après impression, après déliantage et après frittage. De ces caractérisations sont extraites les informations sur les quantités idéales de dispersant et de monomères pour avoir des pièces présentant le moins de défauts possible. Le cycle de déliantage a été déterminé à partir de l'étude de la dégradation thermique du réseau photopolymère formé après illumination. Une étude des paramètres d'impression directement liés à la photopolymérisation comme la puissance du projecteur et le temps d'exposition est détaillée. Enfin, les propriétés mécaniques de différentes pièces sont mesurées en flexion 3 points et comparées aux valeurs de la littérature pour des pièces en  $\beta$ -TCP mises en forme selon différents procédés ainsi qu'aux propriétés mécaniques des os.

Le quatrième chapitre porte sur les résultats de tests de cytotoxicité et de différenciation cellulaire réalisés sur les échantillons optimisés.

La discussion finale du manuscrit s'articule autour des différents avantages et inconvénients de la technologie SLA. Une étude préliminaire sur des techniques de déliantage et frittage alternatives (le déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique et le déliantage et frittage micro-onde) est présentée comme moyen de pallier certains inconvénients imposés par l'utilisation de la SLA.

# Chapitre 1 : État de l'art

## A. Le tissu osseux et les biomatériaux pour l'orthopédie

À l'époque actuelle, une part importante de la recherche scientifique dans le domaine médical s'intéresse aux implants osseux. L'évolution de l'intérêt porté à ces implants, et plus généralement au domaine de l'orthopédie, est liée à une demande de plus en plus élevée. En effet, grâce à un accès facilité à des soins de santé de haute qualité, la moyenne d'âge de la population a considérablement augmenté : l'Insee (Institut national de la statistique et des études économiques) relève une augmentation de celle-ci d'environ 4,5 % entre 2010 et 2020. Une telle augmentation de la moyenne d'âge entraîne une multiplication des cas d'ostéoporose étant donné que 39 % des femmes de plus de 65 ans sont touchées par cette maladie et 70 % des plus de 80 ans [1]. Environ 9 millions de fractures osseuses causées par cette maladie sont annuellement recensées dans le monde [13]. Or, que le problème osseux soit généré par la maladie ou par des blessures accidentelles, le défaut est souvent important, à un tel point que le processus naturel de remodelage osseux n'est plus assez performant pour le réparer [2]. Il est donc impératif d'utiliser une aide à la guérison et l'emploi d'implants osseux devient nécessaire. Les implants osseux naturels, issus des os du patient ou de ceux d'un donneur, paraissent être la solution la plus adéquate avec néanmoins plusieurs inconvénients : l'obtention du substitut osseux requiert une étape de chirurgie supplémentaire, il n'est disponible qu'en quantité limitée et les implants naturels exposent le patient à un risque élevé d'infection dans le site de greffe [2]. L'utilisation d'implants osseux en matériaux synthétiques se présente donc comme une alternative attrayante, car elle simplifie l'intervention : le patient évite une chirurgie supplémentaire pour le prélèvement. De plus, une large gamme de matériaux synthétiques incluant le titane, la zircone, les phosphates tricalciques, etc., est disponible pour la fabrication d'une grande variété d'implants. Ce type d'implants osseux a été de plus en plus développé dans les dernières années. Un exemple bien connu du développement d'un dispositif médical à base de matériaux synthétiques est celui des prothèses de hanche, qui ont vu le jour au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle. Des problèmes survenus après l'opération chirurgicale, tels que la douleur des patients, le descellement des prothèses, etc. ont poussé les scientifiques à trouver des solutions plus durables, impliquant notamment l'utilisation d'un couple

céramique/céramique dont l'idée est exploitée dès le début des années 2000 et est encore développée aujourd'hui [1], [14].

## 1. Les os

Les os sont des tissus vivants qui représentent la principale réserve d'ions calcium et phosphate utiles à notre développement et qui apportent un soutien mécanique à l'ensemble de notre corps. Ils supportent les muscles et les tendons et sont le siège de la synthèse des cellules du sang (globules rouges, plaquettes, etc.) au niveau de la moelle rouge, et des adipocytes (cellules spécialisées dans le stockage des lipides) au niveau de la moelle jaune. L'os est un matériau composite constitué d'une part de matière minérale, qui représente 65 à 75 % de la masse totale de la structure osseuse, et d'autre part de fibres en collagène [3] (Figure 1). La matière minérale est principalement composée de cristallites d'apatite en phosphate de calcium de formule stœchiométrique :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

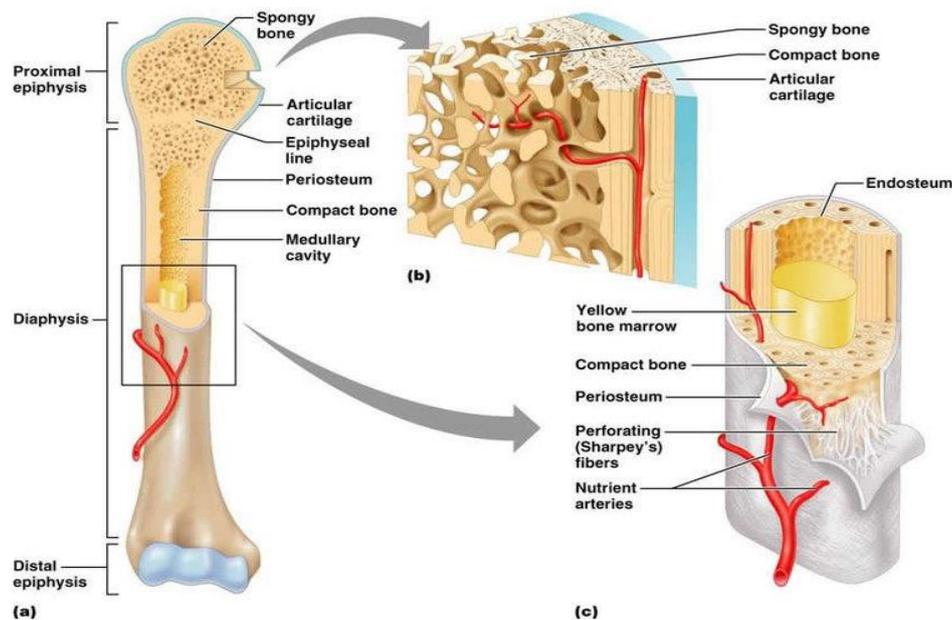


Figure 1 : Structure des Os (source : Pearson Education Inc)

L'ensemble du tissu osseux est divisée en deux structures distinctes qui présentent chacune différents taux de porosité [1] :

- L'os spongieux : constitue la couche interne et présente un taux de porosité entre 30 et 90 %.

- L'os compact : constitue la couche externe et présente un taux de porosité en moyenne plus faible : de 10 à 30 %.

Les différences entre les deux structures sont illustrées à la figure 2.

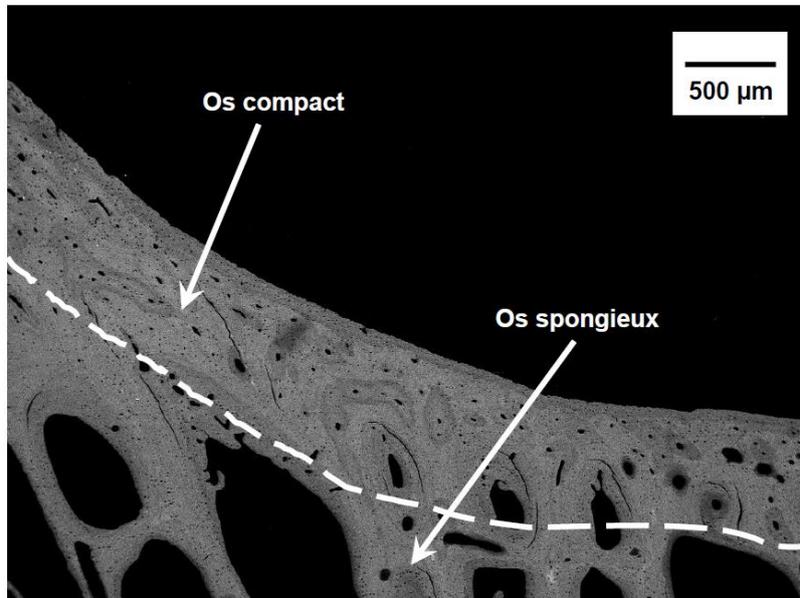


Figure 2 : Micrographie MEB d'une coupe d'os réalisée au laboratoire LIOAD [3]

Ces variations de porosité offrent des propriétés mécaniques très différentes à l'os spongieux et à l'os compact. L'implant synthétique idéal doit en tenir compte et donc disposer d'un gradient de porosité pour reproduire parfaitement les caractéristiques des os. Afin de faciliter la croissance tissulaire, une porosité ouverte et interconnectée est nécessaire. Elle doit comprendre une macroporosité, avec des pores de taille supérieure à 100 µm [15], et une microporosité, avec des pores de taille inférieure à 20 µm<sup>1</sup> [1]. Cette structure poreuse complexe est à la source du caractère ostéo-conducteur, c'est-à-dire de la capacité du matériau à servir de support à la repousse osseuse [16], recherché pour les implants. Les cellules ostéogéniques, ou pré-ostéoblastes, s'accumulent dans les macropores ce qui induit alors l'ostéogénèse dans les micropores, soit la transformation des cellules ostéogéniques en ostéoblastes pour recréer la matrice osseuse [17]. Une porosité totale de 30 à 60 % de l'implant est recommandée pour favoriser l'ostéointégration, c'est-à-dire la connexion entre

<sup>1</sup> Dans le cadre de ce manuscrit la définition de la taille des pores pour la macroporosité et la microporosité est basée sur la littérature et diffère de la définition donnée par l'IUPAC.

la surface de l'implant et l'os vivant [15]. De plus pour certains implants biodégradables, bénéficier d'une dégradation contrôlée est aussi impératif afin d'assurer correctement le transfert de charge aux tissus vivants adjacents [1]. Enfin, l'implant doit présenter une tenue mécanique suffisante, qui est essentielle tant pour la manipulation notamment lors des différentes étapes de stérilisation, que pour assurer un support optimal des contraintes inhérentes au corps humain. Les propriétés mécaniques des os du corps humain en termes de résistance en compression, module d'élasticité et résistance en flexion, sont présentées dans les tableaux 1 et 2.

*Tableau 1 : Propriétés mécaniques de l'os compact*

<b>Os compact</b>			
Référence	Résistance en compression (MPa)	Module d'élasticité (MPa)	Résistance en flexion (MPa)
[18]	100 – 180	12000 - 25000	
[3]	100 – 230	7000 – 30000	50 – 150

*Tableau 2 : Propriétés mécaniques de l'os spongieux*

<b>Os spongieux</b>			
Référence	Résistance en compression (MPa)	Module d'élasticité (MPa)	Résistance en flexion (MPa)
[19]	1-7		
[20]		0,5 – 15	
[3]	2 – 12	0,5 – 15	10-20

Les différences observées entre les propriétés mécaniques de l'os compact et de l'os spongieux peuvent s'expliquer par leur différence de porosité [18].

## 2. Les biomatériaux

Selon la définition donnée par la société européenne des biomatériaux, « *un biomatériau est un matériau conçu pour être en contact avec des systèmes biologiques dans le but d'évaluer,*

*traiter, augmenter ou remplacer un quelconque tissu, organe ou une fonction du corps humain » [3].*

La biocompatibilité d'un matériau est donc essentielle, mais cette propriété n'est pas toujours bien comprise. Dans son livre, Jonathan Black la définit et l'explique de cette manière : « *afin d'être biocompatible, un matériau doit avoir une performance biologique adaptée* » [21]. En se concentrant plus spécifiquement sur les implants, il décrit la performance biologique comme l'interaction entre le système vivant et le matériau, impliquant deux aspects :

- La réponse de l'hôte : pour avoir une biocompatibilité satisfaisante, la réponse immunitaire du corps humain, après implantation, doit être modérée. Le corps doit accepter l'implant et ne pas tenter de le rejeter [22].
- La réponse du matériau : pour une biocompatibilité optimale, l'implant doit pouvoir résister à l'activité des cellules à sa surface sans perdre son intégrité, ni ses propriétés mécaniques même dans le cas d'une infection [22].

Jonathan Black identifie trois catégories de biomatériaux synthétiques :

- Les matériaux bio-inertes, qui ne déclenchent qu'une réponse négligeable de l'hôte une fois implantés.
- Les matériaux bioactifs, qui induisent une réponse bénéfique de l'hôte, telle que l'adhésion, la croissance tissulaire etc.
- Les matériaux biorésorbables (ou biodégradables), qui sont aussi des matériaux bioactifs mais qui s'intègrent dans la structure osseuse et favorisent l'action des cellules sur le site d'implantation, de telle sorte que l'implant est traité par le corps humain comme un tissu vivant, ce qui déclenche sa dégradation ou son remodelage.

Dans l'histoire du traitement des défauts osseux à l'aide d'implants synthétiques, les premiers implants utilisés étaient constitués à partir d'alliages métalliques de type chrome-cobalt, titane et acier inoxydable [23]. Ces implants, bien que possédant des propriétés de résistance mécanique élevées, ne présentent pas des propriétés biologiques idéales. En effet, leur corrosion peut entraîner un relargage d'ions nocifs dans le corps humain [1],[24].

Par la suite, des implants polymères ont été considérés pour leur biocompatibilité, dégradabilité et facilité de mise en forme. Cependant, leurs propriétés mécaniques ne sont pas adaptées pour soutenir des charges importantes et certains de leurs produits de

dégradation (composés acides) peuvent conduire à un rejet de l'implant par le corps humain via des réactions inflammatoires localisées [25].

D'autres matériaux ont dû être envisagés et, considérant leur structure chimique, les biocéramiques sont apparues comme une bonne alternative à l'utilisation de métaux ou de polymères.

### 3. Les biocéramiques

Les biocéramiques sont à la source d'un grand nombre d'études dans le domaine de la médecine. Ces matériaux commencent à être utilisés dès le 18<sup>ème</sup> siècle à des fins de reconstruction dentaire et c'est à la fin du 19<sup>ème</sup> que les premiers comblements osseux en plâtre sont mis au point [16]. Puis, en 1965, la première prothèse de hanche en alumine est brevetée, c'est le premier implant céramique durable et suffisamment résistant pour remplacer un os dans le corps humain [16]. De nos jours, les biocéramiques sont largement utilisées comme substituts osseux, implants dentaires et prothèses orthopédiques. Elles peuvent être classées en trois catégories :

- L'alumine, de formule chimique  $Al_2O_3$  et la zircone :  $ZrO_2$ , qui sont des matériaux bio-inertes.
- L'hydroxyapatite (HA), de formule chimique  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , et bio-verres, qui sont bioactifs.
- Le phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP), de formule chimique  $Ca_3(PO_4)_2$ , qui est bioactif et biorésorbable [26].

Malheureusement, les technologies actuelles de fabrication d'implants osseux ne peuvent pas répondre à tous les critères et construire l'implant « parfait ». Il est nécessaire de réaliser des compromis entre les propriétés de résistance mécanique et les propriétés biologiques requises pour obtenir un implant optimal. Par exemple : la zircone yttrée possède une bonne ténacité, supérieure à la plupart des céramiques, mais son caractère métastable peut causer des problèmes de changement de phase non souhaités durant la vie de la prothèse. De plus, elle est bio-inerte. Au contraire, les produits en HA sont plus fragiles que la zircone ou l'alumine, mais sont bioactifs [16].

En mettant l'accent sur les propriétés de bio-activité, le  $\beta$ -TCP et l'HA apparaissent comme des matériaux de choix pour les implants osseux et en particulier pour le comblement osseux de défauts de petite taille. L'HA possèdent une structure apatitique constituée par l'agencement tridimensionnel de tétraèdres  $XO_4$  maintenus ensemble grâce aux cations Me, dont la formule générique est  $Me_{10}(XO_4)_6 Y_2$  (avec Me, cation métallique,  $XO_4$ , groupement anionique et Y anion). L'HA et le  $\beta$ -TCP ont l'avantage de présenter une composition chimique proche de celle de la partie minérale de l'os [27]. Ce sont des matériaux chimiquement stables (ils ont une bonne résistance au vieillissement en milieu physiologique), biocompatibles et ostéoconducteurs [28]. Leur propriété d'ostéoconduction leur permet de supporter et de guider la repousse osseuse [4], facilitant le processus naturel de remodelage osseux [2] [5].

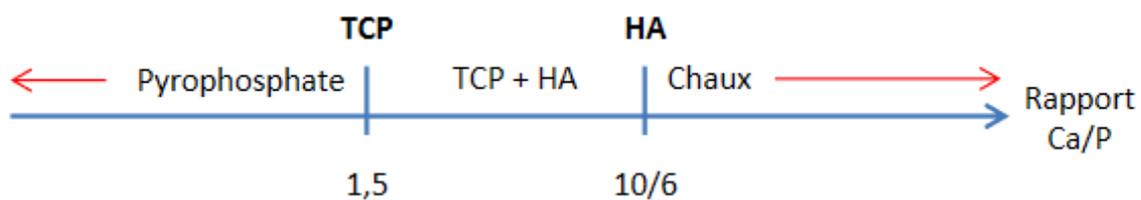


Figure 3 : Produits issus de la synthèse de phosphate de calcium en fonction du rapport Ca/P [29]

L'HA et le  $\beta$ -TCP peuvent être produits à partir des mêmes composés de départ. Cependant, en fonction des paramètres de synthèse et plus particulièrement du rapport atomique Ca/P la composition finale du produit de réaction sera différente [29]. Les différents produits de réactions, incluant le pyrophosphate et la chaux, qui peuvent être obtenus en fonction du ratio Ca/P sont présentés à la figure 3.

Enfin, le  $\beta$ -TCP présente une cinétique de dissolution dans le corps humain plus rapide que l'HA qui n'a qu'une capacité de biodégradabilité très limitée [18]. Barralet et al. qui comparent la solubilité *in vivo* de HA et  $\beta$ -TCP obtiennent des valeurs de perte de masse après implantation de 60 mg/m<sup>2</sup>/jour pour l'hydroxyapatite contre 520 mg/m<sup>2</sup>/jour pour le  $\beta$ -TCP [30].

Le travail réalisé dans cette étude a été porté sur le  $\beta$ -TCP pour ses propriétés biologiques qui en font un bon candidat pour le comblement osseux.

## B. Synthèse et frittage du $\beta$ -TCP

### 1. Synthèse du $\beta$ -TCP

Il existe plusieurs réactions de synthèse du  $\beta$ -TCP, réparties en deux voies [27]:

- La synthèse par voie sèche, ou en phase solide, qui regroupe quatre réactions possibles : la réaction entre du carbonate de calcium et du phosphate dicalcique à 1000°C pendant 24 h [31], la réaction entre du carbonate de calcium et du pyrophosphate de calcium à 1100°C pendant 12 h [32], le broyage mécanique de chaux et de pentoxyde de phosphore pendant 16 h suivi d'un traitement thermique [33] et enfin, la réaction entre le carbonate de calcium et de l'hydrogénophosphate de diammonium à 900°C [34].
- Les synthèses par voie humide : la précipitation en voie aqueuse, qui est la méthode la plus utilisée, consiste à mélanger une solution de nitrate de calcium et d'hydrogénophosphate de diammonium [35] ; et la technique sol-gel qui est basée sur la réaction entre du calcium métallique (en réaction avec de l'éthanol avant d'être utilisé) ou nitrate de calcium tetra-hydraté, et une solution d'acide phosphorique [36].

Lors de la synthèse du  $\beta$ -TCP, il est important de bien quantifier tous les réactifs. Effectivement, un taux de calcium trop faible entraîne la création de pyrophosphate alors qu'à l'inverse, un taux de calcium trop élevé conduit à la présence d'hydroxyapatite [27], ce qui modifie les propriétés finales du matériau obtenu. Cependant, un matériaux biphasique contenant du  $\beta$ -TCP et de l'HA possède aussi des avantages tels que : un meilleur contrôle de la cinétique de dissolution du matériau dans le corps humain [37] et une amélioration du frittage comparativement à un matériau en  $\beta$ -TCP pur [29], [38].

L'utilisation d'une voie de synthèse en phase solide à haute température rend difficile le contrôle de l'homogénéité du mélange des poudres et de leur réaction complète, ce qui implique alors une succession d'étapes de broyage ou de correction stœchiométriques supplémentaires, suivies de nouvelles cuissons. Une synthèse du  $\beta$ -TCP en voie aqueuse est donc plus adaptée pour la production de grandes quantités de poudre [39].

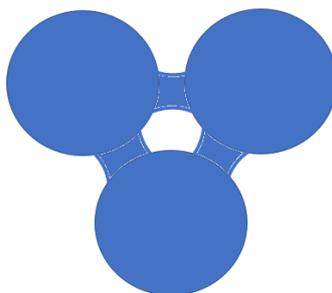
Le TCP présente différentes formes allotropiques en fonction de la température. Amorphe en dessous de 700°C, une structure cristalline stable de  $\beta$ -TCP est uniquement obtenue après

calcination. Une transformation de phase se produit au-delà de 1130°C avec la formation de la phase  $\alpha$ . Puis la phase  $\alpha'$  s'obtient pour des températures supérieures à 1470°C [40], [41], [42]. La phase  $\alpha$  est une phase métastable du TCP et le passage de  $\beta$  à  $\alpha$  s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille cristalline ce qui entraîne une dilatation des échantillons [43]. Dans le cas d'un traitement thermique appliqué à des pièces en  $\beta$ -TCP, le changement de phase de ce dernier en  $\alpha$  est à éviter car il peut causer des fissurations, des modifications de densité et une diminution des propriétés mécaniques [27]. Le frittage du  $\beta$ -TCP demande une attention particulière car 1130°C est une température relativement faible pour permettre la densification totale du matériau [38].

## 2. Généralités sur le frittage

Le frittage en phase solide d'un compact de poudre mène à la densification d'un compact pulvérulent en un matériau cohérent, sous l'action de la chaleur et sans passer par l'état de fusion [44].

La technique de frittage la plus connue consiste à placer l'échantillon dans un four, sous air ou atmosphère contrôlée et à augmenter la température jusqu'à densifier le compact. Un palier en température peut être envisagé pour favoriser une meilleure densification [45]. Aucune contrainte mécanique n'est appliquée pendant la montée en température, cette méthode de frittage est dite « naturelle ». La densification résultante du frittage découle d'un phénomène de diffusion à l'état solide entraînant la formation de cols entre les particules, tels qu'ils sont illustrés à la figure 4.



*Figure 4 : Formation de cols entre les particules durant le frittage*

S'en suivent différents mécanismes de diffusion, présentés à la figure 5, dont la cinétique dépend en partie de la taille des particules et de leur distribution granulométrique [46] :

- Les mécanismes qui favorisent la consolidation sans retrait de la pièce, et qui conduisent à un grossissement des grains et pour lesquels la matière est issue de la surface des grains : diffusion en surface (DS), diffusion en volume ( $DV_1$ ) et évaporation-condensation (EC).
- Les mécanismes qui rapprochent les centres des particules et sont à l'origine de la densification : diffusion en volume ( $DV_2$ ), diffusion aux joints de grain (DJG) pour lesquels la matière provient des joints de grain et diffusion plastique (DP).

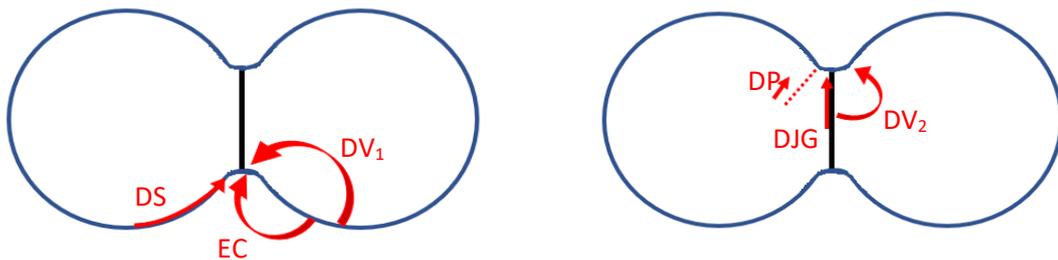


Figure 5 : Mécanismes de diffusion lors du frittage en phase solide

L'enchaînement de ces mécanismes amène progressivement la réduction de la porosité. Dans un premier temps, les liaisons entre les grains sont créées, la densité relative évolue jusqu'à 55 à 65 %. Puis, la porosité ouverte est éliminée, la densité augmente jusqu'à 92 à 94 %. Enfin la dernière étape mène à l'élimination de la porosité fermée du matériau et est déterminante pour sa microstructure. L'objectif est d'avoir une densité relative proche de 100 %. [47], [48].

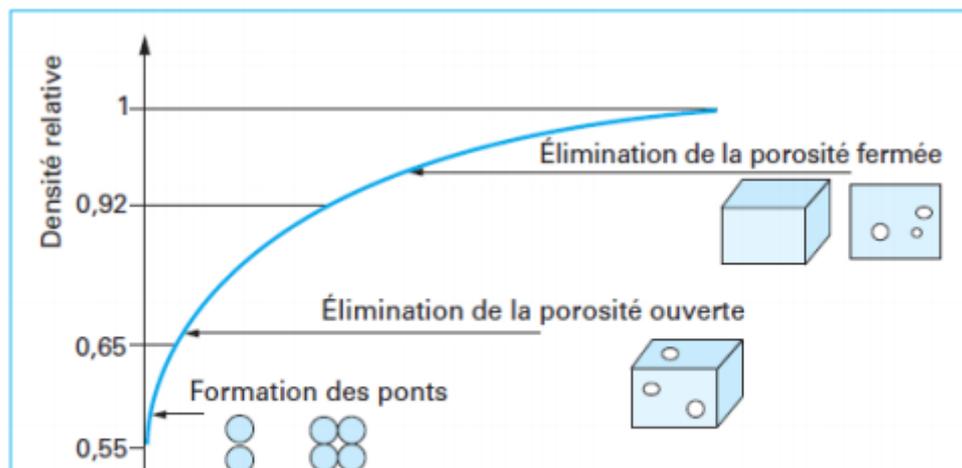


Figure 6 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de frittage en phase solide [45]

Les différentes évolutions de la densité tout au long du frittage sont représentées dans la figure 6.

### Cas Particulier du $\beta$ -TCP

Dans le cas du  $\beta$ -TCP, une densité supérieure à 80 % est difficile à atteindre par frittage naturel de poudres non-optimisées, notamment à cause de la limitation de la température de frittage due à la transformation de phase du  $\beta$ -TCP en  $\alpha$ -TCP [27]. L'optimisation du frittage pour ce matériau requiert un contrôle plusieurs paramètres, tels que la vitesse de la rampe de montée en température et la distribution granulométrique de la poudre. Plus une pièce reste à faible température, plus la porosité finale sera élevée, car à faible température le mécanisme de diffusion superficielle est favorisé par rapport aux autres et il ne s'accompagne pas d'une densification. Avec une montée en température rapide, le temps de maintien dans une zone de faible température est limité, la densité finale est donc augmentée [46]. La distribution granulométrique et la taille des particules de la poudre influencent aussi la densification du matériau. En effet, une distribution granulométrique multimodale permet d'avoir des particules de petite taille qui peuvent combler les vides laissés entre les particules de taille supérieure pour une meilleure compacité du matériau avant frittage [46]. Enfin, l'utilisation de poudres nanométriques favorise la densification. Dans le cas du  $\beta$ -TCP, il a été montré qu'un frittage conventionnel à 1100°C de particules nanométriques menait à l'obtention d'une haute densité relative, 99,54 %, alors que pour des particules d'une taille moyenne de l'ordre du micron une densité de seulement 95,66 % était obtenue avec une température de frittage de 1160°C [49].

Un autre paramètre influençant le frittage du  $\beta$ -TCP est le ratio Ca/P résultant de la synthèse de la poudre. En effet, bien que la phase  $\alpha$  puisse apparaître à haute température, Perera et al. [50], montrent qu'avec une poudre de  $\beta$ -TCP déficitaire en calcium avec un ratio Ca/P de 1,37 +/- 0,3 et des particules de taille moyenne 1,8 +/- 0,8  $\mu\text{m}$  la phase  $\alpha$  n'apparaît pas pour un frittage à 1200°C mais apparaît seulement pour un frittage à 1300°C, comme le montrent les diffractogrammes de la figure 8 et les micrographies MEB de la figure 9 pour lesquelles les microfissures associées à l'apparition de la phase  $\alpha$  sont présentes seulement pour les échantillons frittés à 1300°C. L'utilisation d'un frittage à 1200°C sans apparition de la phase  $\alpha$

mène alors à l'obtention d'échantillons plus denses que ceux frittés à 1100°C comme le montre la figure 7, ainsi qu'a des échantillons dont la dureté et le module d'élasticité sont plus élevés que pour ceux frittés à 1100°C et 1300°C.

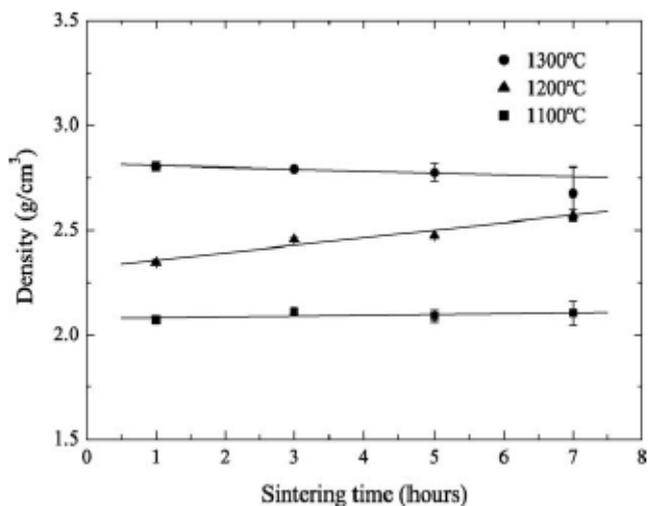


Figure 7 : Evolution de la densité en fonction du temps de frittage aux températures indiquées [50]

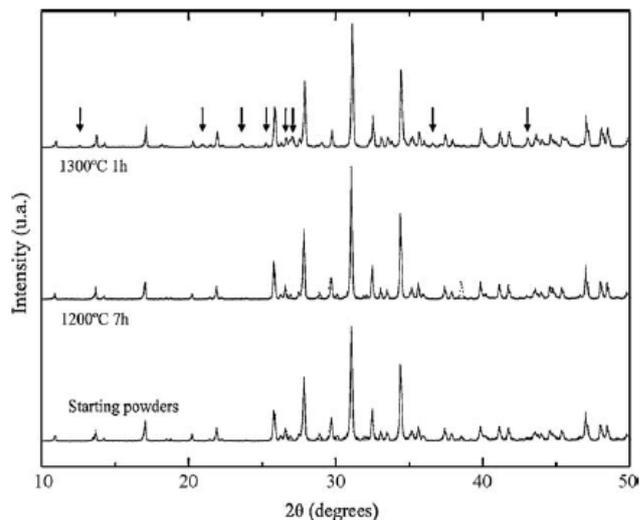


Figure 8 : DRX correspondant à la poudre de départ et à des échantillons frittés aux conditions indiquées. Aucune transformation de phase n'est observée avant 1300°C où des nouveaux pics (flèches), correspondant à la phase  $\alpha$ , apparaissent [50]

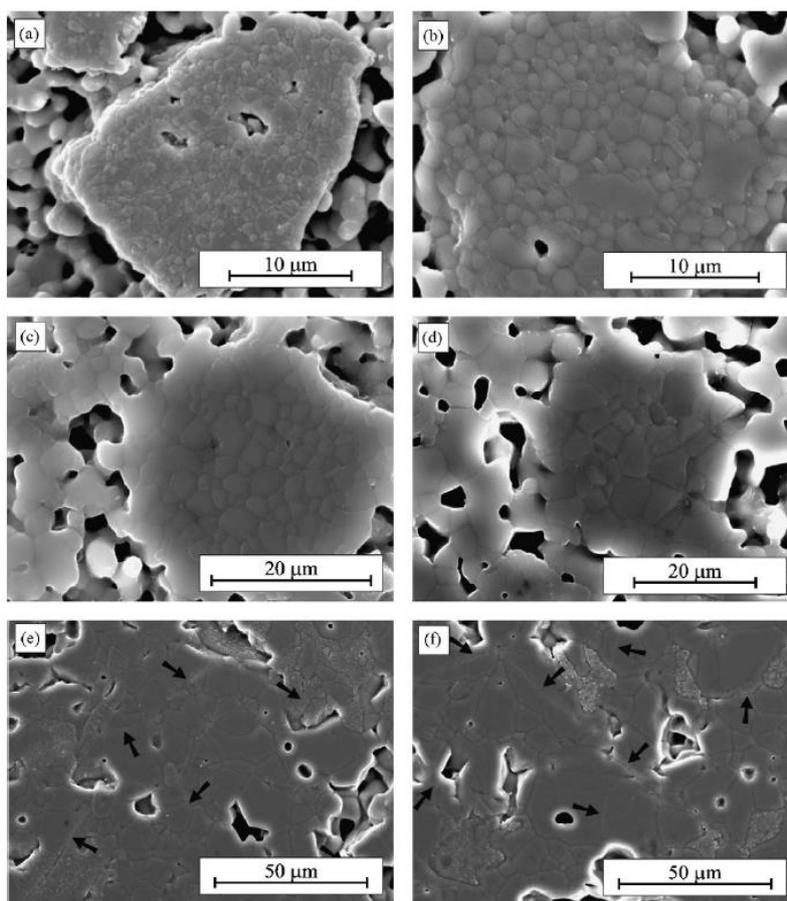


Figure 9 : Micrographie MEB montrant la structure d'échantillons frittés pendant 1 h (à gauche) et 7 h (à droite) à 1100°C (a et b), 1200°C (c et d) et 1300°C (e et f) (échelles différentes). Les flèches sur (e) et (f) montrent la présence de microfissures [50]

Néanmoins, le frittage reste une étape longue du procédé de production de pièces densifiées en  $\beta$ -TCP. À titre d'exemple, afin de fritter leurs pièces en  $\beta$ -TCP, Santos et al. utilisent une rampe de montée en température de 3°C/min de 20°C à 1100°C et obtiennent un cycle de plus de 9 h [19]. C'est pourquoi l'application de techniques de frittage alternatives, telles que le frittage micro-onde, le SPS (*Spark Plasma Sintering*) et le pressage isostatique à chaud (HIP *Hot Isostatic Pressing*) sont également étudiées pour diminuer la durée et/ou la température du traitement thermique [51], [52].

En ce qui concerne les biocéramiques de manière générale, plusieurs études détaillent l'utilisation de ces différentes techniques de frittage et leurs avantages. Par exemple, Descamps et al. parviennent à obtenir des pièces en  $\beta$ -TCP transparentes (donc parfaitement densifiées) en combinant un pré-frittage à 1000°C suivi de l'application d'un pressage isostatique à chaud (HIP) à la même température pendant une heure avec une pression de 150 MPa [53]. Grossin et al. utilisent le SPS pour consolider des échantillons produits à partir de poudre apatitiques nanocristallines en utilisant une pression de 100 MPa à des températures comprises entre 150 et 200°C [54]. Enfin, pour le frittage micro-onde, Vijayan et al. montrent qu'il est possible d'obtenir des échantillons en HA avec une densité relative de 98 % après un frittage de seulement 15 minutes [55]. Leurs travaux soulignent ici le gain de temps possible avec l'utilisation du frittage micro-onde. Veljovic et al. quant à eux montrent que des pièces en HA frittées pendant 15 minutes au micro-onde présentent une plus haute densité, dureté et ténacité que des échantillons frittés à partir de la même poudre, mais dans un four conventionnel pendant 2 h à la même température [56]. L'amélioration des propriétés mécaniques des échantillons frittés au micro-onde est aussi relevée dans une étude de Thuault et al. où ils évaluent l'influence des paramètres de frittage sur la microstructure d'échantillons en HA. Il est alors montré que l'utilisation du frittage micro-onde mène à des échantillons avec une microstructure plus fine qu'avec un frittage conventionnel. Or, une telle microstructure permet d'éviter la propagation de fissures et ainsi d'augmenter la dureté et le module d'élasticité des échantillons.

Le frittage micro-onde a aussi été appliqué au  $\beta$ -TCP par Tarafder et al. [57] pour la production de pièces macroporeuses pour implants osseux. Ils obtiennent un meilleur taux de densification avec le frittage micro-onde et une meilleure résistance à la compression pour un temps de frittage réduit comme le montrent le Tableau 3 et la Figure 11.

Tableau 3 : Porosité prévue sur le design imprimé et porosité ouverte calculée après frittage des pièces à différentes températures par frittage micro-onde ou frittage conventionnel [57]

Designed pore size	Sintering temperature	Sintering method	Bulk density (%)	Total open porosity (%)	Designed porosity
500 $\mu\text{m}$	1150 °C	CS	32.02 $\pm$ 2.28	57.87 $\pm$ 2.63	27%
		MW	38.67 $\pm$ 1.35	51.4 $\pm$ 3.1	
	1250 °C	CS	37.69 $\pm$ 0.63	54.11 $\pm$ 3.97	
		MW	42.95 $\pm$ 1.60	42.75 $\pm$ 0.99	
750 $\mu\text{m}$	1150 °C	CS	28.22 $\pm$ 1.19	63.1 $\pm$ 0.26	35%
		MW	33.95 $\pm$ 1.26	59.76 $\pm$ 1.42	
	1250 °C	CS	30.80 $\pm$ 0.29	58.61 $\pm$ 5.35	
		MW	39.97 $\pm$ 3.83	46.98 $\pm$ 5.24	
1000 $\mu\text{m}$	1150 °C	CS	32.91 $\pm$ 0.16	63.83 $\pm$ 5.17	41%
		MW	35.16 $\pm$ 0.86	57.74 $\pm$ 4.64	
	1250 °C	CS	26.89 $\pm$ 1.42	58.22 $\pm$ 0.39	
		MW	24.23 $\pm$ 1.35	54.27 $\pm$ 4.05	

Note: CS: conventional sintering, MW: microwave sintering.

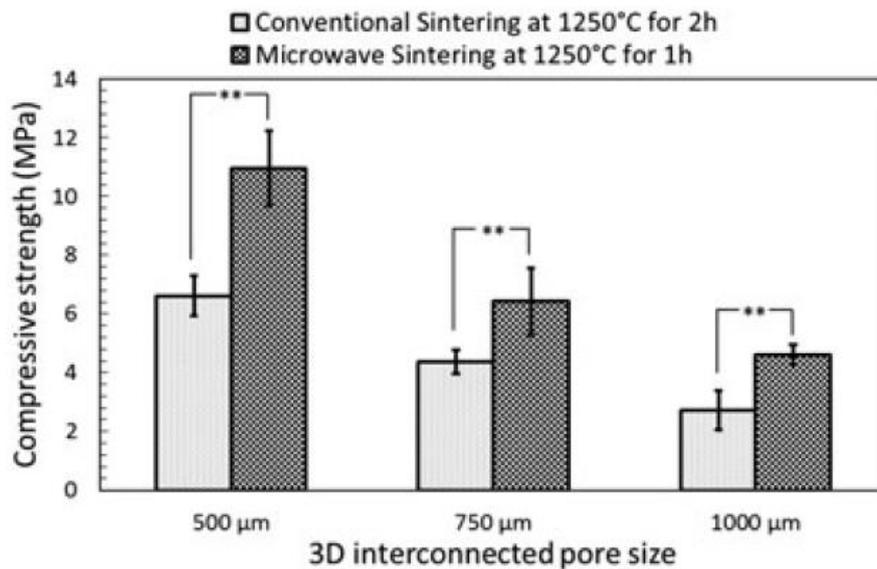
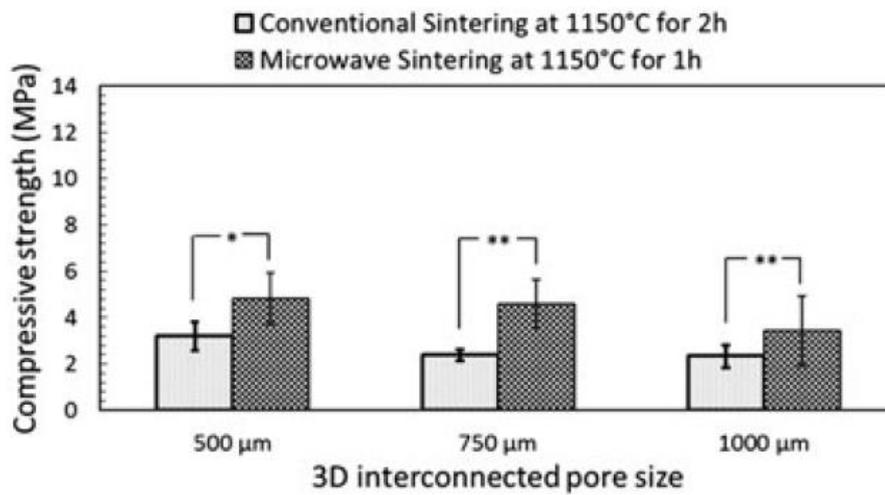


Figure 11 : Résistance en compression sur des structures frittées à 1150°C (a) et 1250°C (b) dans un four conventionnel et un four à micro-onde (\*\* $p < 0.05$ , \* $p > 0.05$ ,  $n = 10$ ) [57]

## C. La fabrication additive

Avant l'étape de frittage, il est nécessaire d'identifier des techniques fiables et reproductibles de mise en forme de biocéramiques à des visées de comblement osseux. Malgré leurs avantages tels que la simplicité, une bonne reproductibilité et un faible coût pour certains, les procédés conventionnels comme l'extrusion, le moulage par injection ou le coulage en moule sont des procédés peu flexibles qui requièrent souvent une intervention manuelle pendant la production [58]. De plus, ces divers procédés sont plus adaptés pour la production d'un grand nombre d'objets alors que la fabrication additive permet de produire des pièces uniques sans surcoût. Enfin, les pièces poreuses sont compliquées à construire à l'aide de ces procédés qui ne permettent pas un bon contrôle de l'épaisseur des parois, ni la fabrication d'objets de forme complexe et macroporeux qui seraient nécessaires pour une application de comblement osseux [11].

La diversité de formes et de porosités requises pour les implants osseux a mené à tester l'utilisation de nouvelles techniques de mise en forme dont la fabrication additive. En effet, celle-ci permet la production de formes complexes tout en réduisant l'outillage nécessaire et les étapes de fabrication, par rapport aux procédés conventionnels [6]. Mais, alors que de nombreux travaux détaillent la fabrication additive d'objets en alumine, zircone ou silice, peu de travaux concernent les céramiques phospho-calciques [2], [7].

### 1. Généralités

Découverte dans les années 1800 grâce à François Willème [59], puis Joseph E. Blather, la fabrication additive, aussi appelée impression 3D, a progressivement gagné en intérêt et a donc été beaucoup développée et industrialisée dans les dernières années. Cependant, bien que de nombreuses études soient en cours, il y a encore peu de connaissances et de mise en pratique de la fabrication additive de matériaux uniquement en céramiques comparativement à celle des matériaux métalliques, composites et polymères [2], [9], [60], alors que l'utilisation de céramiques trouve de nombreuses applications tant dans le domaine de l'ingénierie que dans celui de la médecine.

La fabrication additive est la construction couche par couche d'objets à partir de modèles numériques 3D. Ces modèles sont conçus grâce à des logiciels spécifiques de design 3D,

découpés et convertis en une succession d'images 2D (fichier STL) permettant la création des objets.

Il existe plusieurs méthodes de fabrication additive reportées dans le tableau 4.

*Tableau 4 : récapitulatif des principales techniques de fabrication additive.*

Technique	Principe	Matière	Forces
Impression par dépôt d'un filament fondu (FDM)	Un fil de matière est fondu et poussé à travers une buse	Filaments et pastilles thermoplastiques.	Peu couteux.
Photo-polymérisation	Suspension ou pâte contenant une résine photosensible photopolymérisée de façon sélective à l'aide d'une lumière UV	Résine photosensible = mélange de monomères et d'un photo-initiateur, mélangé ou non à différents types de poudres (céramique, métallique, etc.)	Haute résolution, surface extérieure lisse. Fabrication de pièces à température ambiante
Fusion sur lit de poudre	Une source thermique localisée est utilisée pour induire la fusion ou le frittage de particules de poudre selon un schéma défini. Regroupe le frittage sélectif par laser (SLS) et la fusion sélective par laser (SLM), la différence entre les deux étant l'énergie apportée par le laser et l'état physique des	Plastiques, métaux, et poudres céramiques.	La poudre agit comme un support pour l'objet construit.

	particules durant le procédé.		
Impression 3D par jet de matière	Des gouttes de résine photosensible sont pulvérisées en fonction de la forme à obtenir, puis polymérisées à l'aide d'une lumière UV.	Poudres plastiques, métaux, céramiques et verre.	Cette technique permet l'impression de multi matériaux sans interruption.
Impression 3D par jet de liant	Un liant est déposé selon une forme spécifique sur un lit de poudre	Photopolymères, polymères et cires.	Haute résolution, permet l'impression de multi matériaux.

Parmi toutes ces technologies, la stéréolithographie (SLA), qui fait partie des techniques de photopolymérisation, est celle qui offre la meilleure précision et la meilleure résolution [9]. Elle facilite la construction d'objets avec des détails d'une taille de l'ordre de 0,1 mm [61]. Il est mentionné que la SLA présente une résolution maximale sur le plan X/Y de 0,5 mm alors que la résolution est de 0,8 mm pour la technologie de SLS et 0,25 mm pour la FDM [62]. De plus, les pièces sont fabriquées à température ambiante, contrairement aux techniques de SLS et SLM qui impliquent la génération d'une source de chaleur. La SLA évite donc l'apparition de gradients thermiques qui peuvent induire des contraintes locales à l'intérieur de l'objet [63]. La SLA permet aussi un contrôle plus précis de la macroporosité des pièces et l'obtention de surfaces plus lisses [64]. Cependant, avant de parvenir à une pièce finale en céramique densifiée, des étapes de post-traitement : nettoyage, déliantage et frittage, sont nécessaires. Le déliantage est une étape critique de ce procédé ce qui rend difficile la production d'objets sans défauts et limite donc l'industrialisation de la SLA.

## 2. Le procédé de stéréolithographie

La SLA étant un procédé de photopolymérisation, elle requiert l'utilisation d'une résine photosensible, et il est donc nécessaire de préparer une suspension à partir d'un mélange de

cette résine et de la poudre de  $\beta$ -TCP [10]. L'objet mis en forme à partir de cette suspension est la pièce en cru (pièce avant frittage).

La source de lumière à l'origine de la photopolymérisation peut être un laser [7], ou provenir d'un vidéo projecteur à traitement numérique de la lumière (*Digital Light Processing* : DLP) [8].

Le DLP projette de la lumière de longueur d'onde située dans le domaine du visible [65], [66] qui produit une image complète et donc la construction de chaque couche en une seule illumination [67]. La plupart des équipements de SLA existants reposent sur l'utilisation d'un grand réservoir pour stocker la suspension et dans lequel la pièce est construite. Il existe ensuite deux types de machines (Figure 12) qui diffèrent par l'emplacement de la source de lumière :

- Les équipements avec un procédé descendant (dit « *top-down* »), pour lesquels la source de lumière est placée sous la zone de construction.
- Les équipements avec un procédé ascendant (dit « *bottom-up* »), pour lesquels la source de lumière est placée au-dessus de la zone de construction.

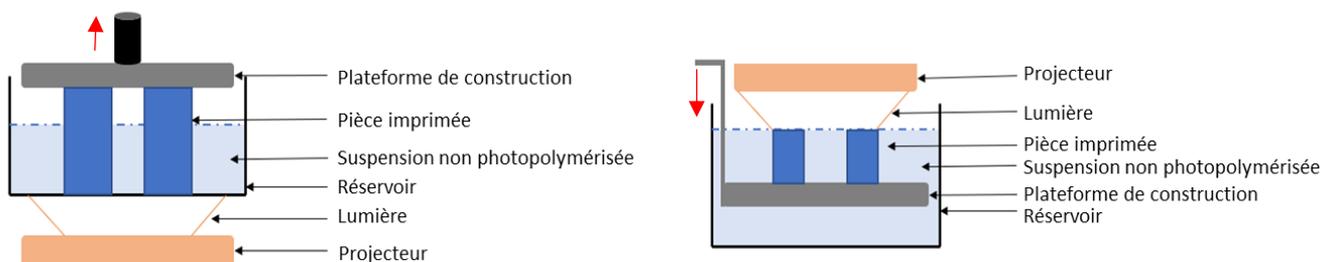


Figure 12 : Procédés de stéréolithographie descendante (ou *top-down*) à gauche et ascendante (ou *bottom-up*) à droite. Flèches rouges = sens de déplacement des plateformes de construction.

Le procédé descendant présente plusieurs avantages par rapport au procédé ascendant : pour une même pièce, une quantité de résine plus faible est nécessaire, la surface illuminée est toujours lisse et elle n'est pas exposée à l'atmosphère. Ceci limite les risques d'inhibition de l'initiation de la photopolymérisation causée par la réaction entre l'oxygène atmosphérique et les radicaux à base carbonée [9], [68].

Cependant, quelle que soit la technique employée, la capacité du réservoir nécessite une grande quantité de suspension ce qui peut accentuer le phénomène de sédimentation,

souvent observé dans le cas de suspensions céramiques, et causer une répartition hétérogène de la poudre dans les pièces en cru. De plus, quand la pièce est construite dans le réservoir, une viscosité de suspension très faible doit être maintenue, ce qui limite le taux de charge en poudre dans la suspension. Dans le cas de structures macroporeuses, selon la taille des pores, la suspension de poudre peut aussi se retrouver piégée à l'intérieur de la structure et rendre le nettoyage difficile. Une alternative à l'utilisation d'un grand réservoir est de combiner la SLA avec une technique de coulage en bande (Figure 13).

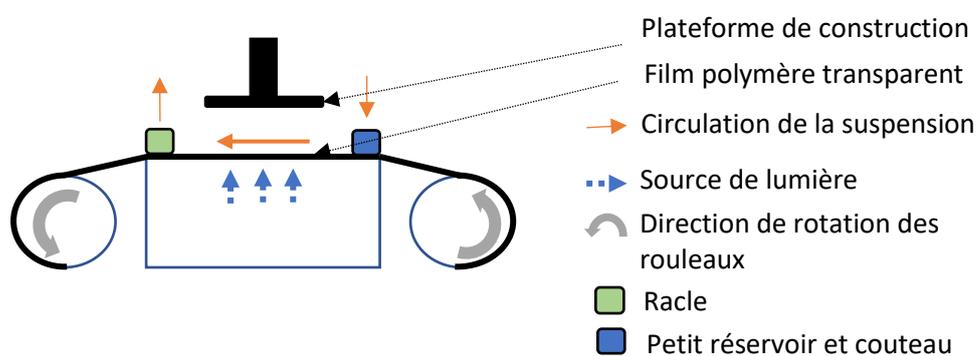


Figure 13 : Schéma simplifié d'un équipement de stéréolithographie combinée à du coulage en bande

L'équipement présenté sur la figure 13 permet l'utilisation d'un réservoir plus petit, ce qui évite la stagnation d'une trop grande quantité de suspension. La pièce est cette fois-ci construite en dehors du réservoir [69]. La suspension est répartie en une couche fine sur le film à l'aide d'un couteau. Ce procédé propose une bonne résolution et évite la présence importante de suspension dans les pores. Une racle associée à une pompe, rend possible la récupération de la suspension non polymérisée et son recyclage. A chaque couche, la plateforme de construction descend au contact de la suspension et est illuminée par en dessous. Les avantages de la technique descendante sont ainsi conservés. Avec cet équipement, des suspensions peuvent être utilisées dans une large gamme de viscosité et les paramètres d'illumination peuvent être adaptés en fonction de la réactivité du mélange employé [70].

Une fois la pièce en cru obtenue, où la poudre céramique est piégée dans la résine polymérisée, plusieurs étapes sont encore nécessaires avant d'obtenir la pièce finale. Dans

un premier temps la résine doit être éliminée : c'est le déliantage ; puis la pièce doit être frittée afin de conserver son intégrité et d'acquérir une résistance mécanique adéquate.

### 3. Les résines photopolymères

Afin d'obtenir une pièce en cru de bonne qualité, un mélangeur adapté doit être utilisé afin de permettre une mise en suspension optimale. A titre d'exemple, le SpeedMixer (Hauschild, Germany) est un mélangeur qui fonctionne sur l'utilisation d'une double force centrifuge, ce qui offre une solution rapide et efficace pour réaliser le mélange des différents composants d'une suspension [67], [71]. Un mélangeur rotatif tridimensionnel peut aussi être utilisé pour la mise en suspension [11].

Les caractéristiques principales de la suspension, qui sont en lien direct avec la qualité d'impression, sont : sa réactivité, sa viscosité et sa stabilité qui sont toutes dépendantes des caractéristiques de la poudre, de la résine et des interactions entre les deux.

Selon la plupart des travaux rapportés dans la littérature, la composition de base d'une résine photosensible est la suivante [12], [65], [72] :

- Un monomère, un co-monomère et/ou un agent de réticulation : bases du futur réseau polymère.
- Un photo-initiateur : catalyseur de la réaction de photopolymérisation.
- Un dispersant qui garantit la stabilité de la suspension une fois la résine mélangée à la poudre.

D'autres additifs, tels que des diluants, des plastifiants, etc. peuvent être ajoutés pour améliorer le comportement rhéologique de la suspension et également le comportement de dégradation thermique du réseau photopolymère, mais ne sont pas obligatoires [60]. Le polyéthylène glycol (PEG), par exemple, est utilisé dans plusieurs études afin de réduire la formation de défauts dans les pièces finales [6], [72].

La plupart des résines photosensibles sont préparées à partir de monomères multifonctionnels à faible poids moléculaire, ce qui permet la construction d'un réseau polymère hautement réticulé menant à des pièces en cru intègres et facilement manipulables [9].

Dans le cas de la SLA, les monomères les plus utilisés sont des acrylates [11] comme le rapporte le Tableau 5 présentant des exemples de systèmes résine/poudre céramique courants en SLA.

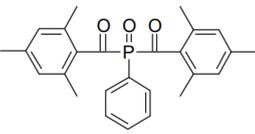
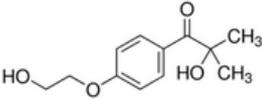
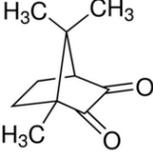
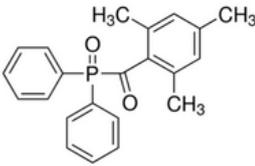
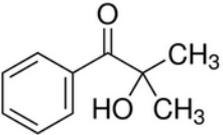
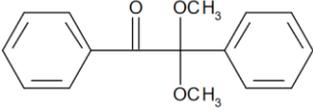
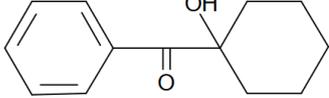
Tableau 5 : Exemples de résines présentées dans la littérature pour la fabrication par SLA de céramiques

Références	Monomères	Poudres
[72]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ethoxylated (2) 1,6-hexanediol diacrylate</li> <li>- Di(triméthylpropane) tetraacrylate</li> <li>- Dipentaerythriol penta-hexa-acrylate</li> </ul>	Alumine
[73]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acrylamide</li> <li>- 1,6-hexanediol diacrylate</li> <li>- Méthylènebis acrylamide</li> </ul>	Alumine Silice Nitrure de silicium
[74]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acrylamide</li> <li>- 1,6-hexanediol diacrylate</li> <li>- Méthylène bis acrylamide</li> </ul>	Alumine
[70]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1,6-hexanediol diacrylate</li> <li>- Polypropylène glycol 400</li> </ul>	Silice fondue
[75]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diacrylate monomers</li> </ul>	Alumine et Zircône
[10]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polyfonctionnel acrylate</li> </ul>	TCP and Silice
[76]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthylènebisacrylamide</li> </ul>	Hydroxyapatite
[67]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Di and monofonctionnel méthacrylate</li> </ul>	Zircône

La photopolymérisation implique la conversion de doubles liaisons C=C en simple liaisons [67]. C'est une réaction de photopolymérisation radicalaire déclenchée par la réaction entre le photo-initiateur et la lumière, qui crée des radicaux libres, catalyseurs de la polymérisation.

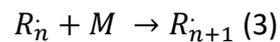
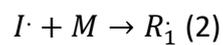
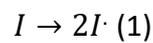
Le photo-initiateur doit être choisi en fonction de la longueur d'onde de la lumière produite par l'équipement de SLA. Un chevauchement entre le spectre d'émission de la lumière et le spectre d'absorption du photo-initiateur est nécessaire pour une photopolymérisation efficace [77]. Des exemples de photo-initiateur et de leurs gammes de longueurs d'onde d'absorption sont présentés au tableau 6.

Tableau 6 : Exemples de photo-initiateurs utilisés en SLA et leurs domaines d'absorption

Nom	Structure chimique	Pics d'absorption	Référence
Irgacure 819 bisphényl-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phosphine		Pics centrés sur 295, 370 nm	[65] [78]
Irgacure 2959 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-méthylpropiophénone		Pic d'absorption centré sur 276 nm	[78]
Camphorquinone		Pic d'absorption centré sur 470 nm	[65] [72]
Diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphineoxyde		Pics centrés sur 295, 368, 380, 393 nm	[78]
Darocure 1173 2-Hydroxy-2-méthylpropiophénone		Pics centrés sur 245, 280 et 333 nm	[78]
Irgacure 651 2,2-Diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one		Pics centrés sur 240 et 340 nm	[78]
Irgacure 184 1-Hydroxy-cyclohexyl-phényl-kéto		Pics centrés sur 246, 280, 433 nm	[78]

Avec la technologie DLP, la lumière émise étant dans le domaine du visible, aux alentours de 400 nm, les photo-initiateurs diphenyl (2,3,4-trimethylbenzoyl) de triphénylphosphine (TPO) et oxide de bis phényl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine (BAPO) sont généralement choisis [79]. Le tableau 6 révèle cependant que le TPO est le photo-initiateur qui possède le pic d'absorption le plus proche de 400 nm.

Lors de la première étape de la photopolymérisation, le photo-initiateur (I) réalise une photolyse : il absorbe des photons et libère des radicaux libres ( $I\cdot$ ) (équation 1). Les radicaux libres ainsi formés s'associent avec les monomères (M) composant la résine (équation 2), formant des chaînes radicalaires, qui peuvent alors réagir avec d'autres monomères (équation 3) [68], ce qui engendre la création du réseau photopolymère.



La première étape de la photopolymérisation est l'initiation [80], la deuxième étape est la propagation, qui est une réaction exothermique, et la dernière étape est la terminaison [81].

La quantité de photo-initiateur choisie est souvent entre 0,5 et 1,0 % massique par rapport à la poudre. Des exemples sont donnés dans le tableau 7, et il a été montré que des variations dans cette gamme de concentrations n'ont qu'un impact négligeable sur la réactivité de la suspension [82].

Tableau 7 : Taux de photo-initiateurs employés pour réaliser des suspensions destinées à l'impression par SLA

Nom	Taux de photo-initiateur (par rapport à la masse de poudre)	Longueur d'onde d'impression	Composition suspension	Références
Irgacure 651	0,3 à 1 % massique	351-364 nm	Résine acrylate, Zircane et Silice	[82]
Irgacure 819 Irgacure 2959 Camphorquinone	1 % massique	UV-light	Résine acrylate et hydroxyapatite	[60]
2,2'-dimethoxy-2-phenylacetophenone	1 % massique	351-365 nm	Acrylate et titanate zirconate de plomb	[83]
Diphényl (2,4,6-triméthylbenzoïne) phosphine oxide	1 % massique	405 nm	Acrylates et alumine	[84]
Diphényl (2,4,6-triméthylbenzoïne) phosphine oxide	1 % massique	405 nm	Acrylate et $\beta$ -TCP	[85]

En combinaison avec des photo-initiateurs tels que le TPO et le BAPO, les monomères acrylates, peu coûteux, apportent une réactivité élevée et de bonnes propriétés de réticulation, pour créer un réseau solide [7], [10], [68]. Cependant, en fonction de la longueur de leurs chaînes et de leur nombre de fonctions, tous les acrylates ne présentent pas les mêmes propriétés. Les acrylates trifonctionnels offrent une grande profondeur de polymérisation, alors que les méthacrylates, monofonctionnels, sont moins réactifs [12]. L'augmentation des groupes fonctionnels s'accompagne aussi d'une augmentation de la densité de réticulation et d'une gélification plus rapide de la résine [79], [86]. Toutefois, l'obtention d'un réseau trop dense trop rapidement peut être un désavantage : des doubles

liaisons peuvent rester piégées dans le réseau sans avoir réagi [68] et ainsi se comporter comme des plastifiants, ce qui altère les propriétés de dégradation thermique du réseau photopolymère et les propriétés mécaniques de la pièce finale [87].

Afin d'obtenir une pièce manipulable, le réseau polymère doit être suffisamment solide. Or, la conversion des monomères, à l'origine du réseau, sera plus élevée si l'indice de réfraction des poudres est proche de celui de la résine [88]. De plus, la poudre dans la suspension interagit avec la lumière ce qui cause sa diffraction, et se traduit par deux phénomènes : une réduction de l'intensité de la lumière à travers l'épaisseur de la couche illuminée et une sur-polymérisation autour de la zone initialement flashée ; ceci peut respectivement causer des problèmes d'adhérence entre les différentes couches [88] [89], et diminuer la précision d'impression sur le plan X/Y, comme le montrent les travaux de Mitteramskogler et al. pour une suspension de zircone chargée à 45 % volumique présentés à la figure 14 [67].

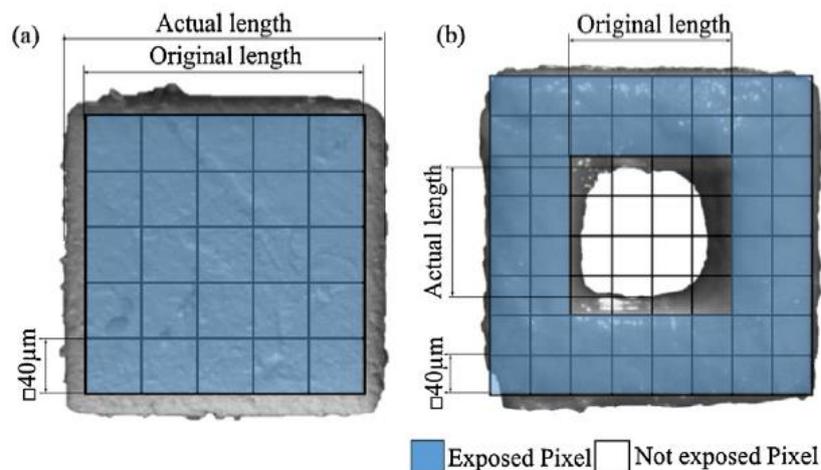


Figure 14 : Superposition du modèle flashé (pixel colorés) et des échantillons polymérisés ((a) enveloppe extérieure, (b) enveloppe intérieure) [67]

Il convient également de noter que des particules de petite taille amènent une augmentation des centres de dispersion de la lumière pour un même volume [67], [79]. Ceci implique que la granulométrie des particules de poudre dans la suspension influence sa réactivité, via ce phénomène de dispersion. Cependant, l'influence des particules de poudre sur la réactivité des suspensions n'est pas le facteur limitant. La caractéristique de la suspension la plus

susceptible de causer des difficultés de mise en œuvre est sa viscosité, qui dépend de la teneur en poudre et des interactions avec la résine.

La viscosité globale de la suspension n'influence pas la cinétique de polymérisation qui elle est déterminée uniquement par la viscosité de la résine [88]. Plus la viscosité de la résine est faible, plus la mobilité des radicaux est élevée, ce qui a pour effet d'accélérer la photopolymérisation. Le 1,6-hexandiol diacrylate (HDDA) est souvent utilisé comme diluant réactif dans ce but [90].

#### 4. Les suspensions

Le mélange entre la poudre et la résine en vue d'obtenir une suspension pour la SLA est une étape critique du procédé de fabrication. En effet, pour une même quantité de poudre, l'utilisation de particules fines, qui présentent une très grande surface spécifique, induit de nombreuses interactions particule-particule lors de la mise en suspension et donc une augmentation de la viscosité du mélange [91], [38]. D'un autre côté, des particules de taille plus importante ont une plus faible surface spécifique et permettent donc d'obtenir des suspensions de viscosité plus faible en évitant les agglomérats. Cependant, ces particules mènent aussi à une sédimentation plus rapide et peuvent alors être la cause d'une hétérogénéité de densité dans les pièces construites [92]. De plus, elles présentent une moins bonne aptitude au frittage. Des particules de petites tailles offrent davantage de surface spécifique et mènent donc à de meilleures densités pour un même cycle de frittage. Les caractéristiques de la poudre doivent donc être choisies en réalisant un compromis entre facilité de mise en suspension et capacité de densification [27]. La taille des particules recommandée pour le frittage permet tout de même d'avoir une large gamme de choix avec des diamètres allant de 10 nm à 10  $\mu\text{m}$  [93].

Deux étapes vont contrôler la surface spécifique de la poudre : la calcination et le broyage. La surface spécifique diminue avec la température de calcination [92], mais augmente avec le temps de broyage [27]. Ainsi, en choisissant consciencieusement ces paramètres, il est possible d'obtenir une poudre avec des caractéristiques favorables à la mise en suspension et à la densification des pièces.

Dans le cas d'un équipement de SLA combiné avec une technique de coulage en bande, il convient de tenir compte également des limitations rhéologiques. La suspension est répartie

sur le film en mouvement à l'aide d'un couteau d'une hauteur définie, supérieure à l'épaisseur de la couche à photopolymériser, son comportement rhéologique doit donc permettre d'obtenir un étalement homogène. Ce type d'écoulement peut être assimilé à un écoulement entre deux plaques parallèles, ou encore à un écoulement entre un cône et une plaque et le taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) peut être approximé avec le calcul présenté à l'équation (4) [94].

$$\dot{\gamma} = v / e \quad (4)$$

Avec  $v$  = vitesse de déplacement et  $e$  = épaisseur de suspension.

Bien que les limitations soient différentes en fonction des technologies, pour la plupart des techniques de stéréolithographie, un comportement rhéofluidifiant, indépendant du temps, et une faible viscosité à de faibles taux de cisaillements sont les paramètres idéaux pour favoriser l'étalement d'une couche de suspension homogène sur le film [60], [95], [71]. Dans leurs travaux, Dufaud et al. [83] étudient le comportement rhéologique d'une suspension de PZT destinée à être utilisée en stéréolithographie avec une machine *bottom-up* associée à un réservoir. Dans leur cas, le comportement rhéologique de la suspension a été étudié grâce à un rhéomètre en configuration cône/plan pour des taux de cisaillement de 0,1 à 300 s<sup>-1</sup>. La viscosité dynamique ( $\eta$ ) de la suspension a été déterminée en traçant l'évolution de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) en fonction du taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) reliés selon l'équation (5) :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

La figure 15 illustre l'augmentation de la viscosité dynamique de la suspension avec le taux de charge.

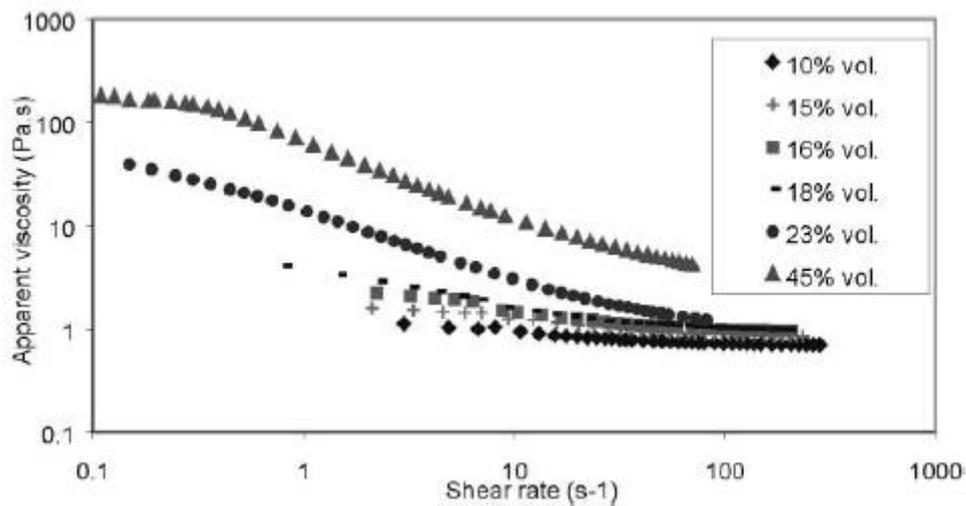


Figure 15 : Viscosité apparente de suspensions de PZT à un taux de cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$  [83]

En raison de cette augmentation de la viscosité avec le taux de charge, un dispersant est souvent utilisé afin de permettre l'ajout d'une quantité suffisante de poudre tout en évitant l'apparition de trop nombreux agglomérats [11]. Une quantité de poudre de 50 % volumique est souvent indiquée dans la préparation des suspensions utilisées en SLA, pour permettre une certaine proximité des particules de poudre et donc une densité supérieure à 97-98 % du matériau après frittage [88], [95].

Le dispersant est souvent considéré comme un composant de la résine. Mais plusieurs études montrent qu'il est plus efficace de traiter la poudre préalablement avec du dispersant plutôt que de le mélanger au reste des organiques [11], [84]. Le traitement consiste à adsorber le dispersant autour des particules de poudre. L'une des méthodes utilisées, et présentée dans les travaux de Li et Zhao [84], est de réaliser dans un premier temps une suspension contenant un solvant, choisi en fonction de sa miscibilité avec le dispersant et ne solubilisant pas la poudre de  $\beta$ -TCP, le dispersant, la poudre à traiter et des billes de zircone de 2 mm de diamètre comme média de broyage. La suspension est ensuite agitée afin de casser les agglomérats et de bien homogénéiser le mélange, avant de finalement retirer le solvant par évaporation. Le produit obtenu est de la poudre avec du dispersant adsorbé à sa surface qui peut alors avoir deux types d'effet. Premièrement, si l'ancrage du dispersant sur les particules

est suffisamment fort et si la taille de la chaîne de molécules du dispersant est supérieure à 10 nm, le dispersant présente un effet d'encombrement stérique, empêchant physiquement les particules de se rapprocher les unes des autres. Quelques exceptions sont à relever : des molécules de tailles plus courtes telles que l'acide oléique ou l'acide stéarique peuvent prodiguer une stabilisation stérique, ou encore semi-stérique en milieu organique, bien que leurs chaînes soient plus courtes [96].

Dans un deuxième temps, après leur adsorption, les molécules de dispersant peuvent être dissociées via une réaction acide/base à la surface de la poudre, à l'origine de l'apparition d'une charge autour des particules et donc d'une répulsion électrostatique entre elles. Enfin lorsque les deux effets sont présents en même temps on parle d'un comportement électro-stérique [96].

L'efficacité d'un dispersant peut être évaluée par des mesures de viscosité. Komissarenko et al. par exemple évaluent l'efficacité de quatre dispersants pour des suspensions de zircone mélangées à des résines acrylates et utilisées en SLA [71] (Figure 16).

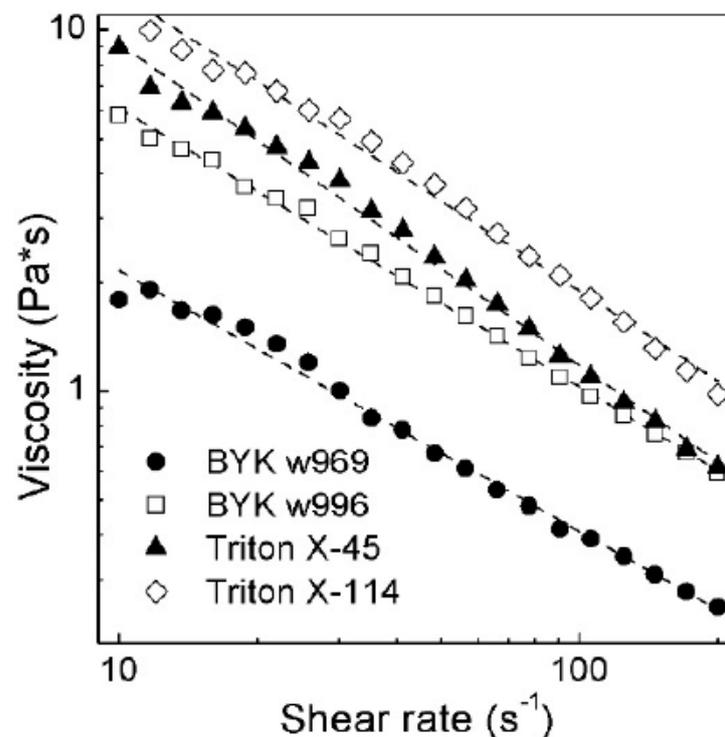


Figure 16 : Influence du type de surfactant sur la viscosité de suspensions HDDA et zircone, chargées à 20 % vol en fonction du taux de cisaillement [71]

La figure 16 met en avant la diminution de la viscosité des mélanges avec l'augmentation du taux de cisaillement, caractéristique d'un comportement rhéofluidifiant. L'efficacité du dispersant, quant à elle, est traduite par la diminution de la viscosité de la suspension. Le dispersant qui apporte les meilleures propriétés rhéologiques est le BYK w969 qui présente les valeurs de viscosité les plus faibles sur toute la gamme de taux de cisaillement étudiée.

Il est aussi important de noter que, bien que l'ajout de dispersant réduise la viscosité de la suspension, un ajout excessif aurait un effet négatif sur le mélange. La présence d'une quantité trop élevée de dispersant dans une suspension peut entraîner l'apparition d'un comportement rhéologique rhéoépaississant [90], ce qui rend la suspension plus difficile à imprimer. Ce phénomène peut être causé par la présence de molécules de dispersant non adsorbées, ce qui crée des enchevêtrements et favorise l'apparition d'agglomérats [84].

Une valeur de 5 à 10 Pa.s est un exemple d'ordre de grandeur d'une viscosité adéquate pour une suspension utilisée en stéréolithographie couplée avec le coulage en bande. Cela permet la construction de structures denses aussi bien que de structures poreuses, où la suspension accumulée dans les pores doit être de faible viscosité afin d'être facilement éliminée lors du nettoyage de la pièce [10]. Une viscosité trop faible de la suspension peut aussi avoir des inconvénients et entraîner une sédimentation plus rapide de la poudre et donc une diminution de la stabilité de la suspension dans le temps [83]. Le rôle du dispersant est donc d'optimiser la stabilité de la suspension, ce qui peut être évalué à travers des mesures de potentiel zêta [92], tel que le font Wang et al. pour déterminer la quantité de dispersant optimale à ajouter pour une suspension aqueuse d'hydroxyapatite [91] (Figure 17).

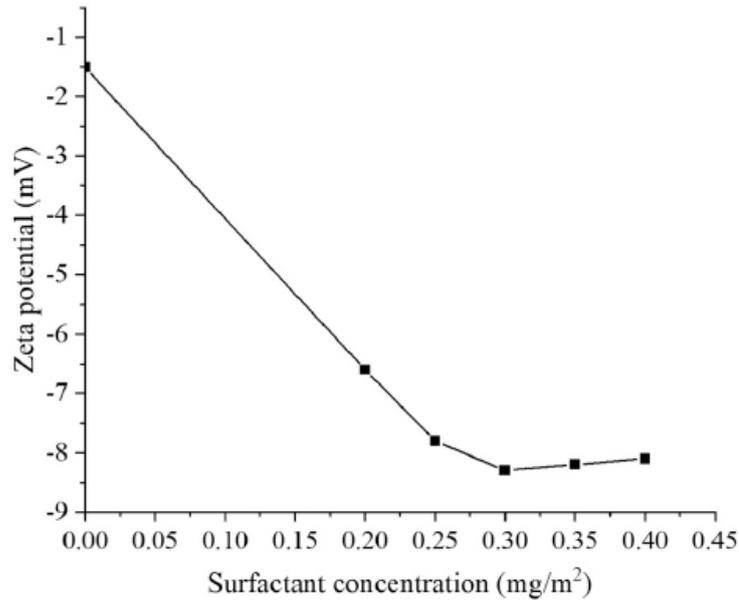


Figure 17 : Mesures de potentiel zêta en fonction de la concentration de dispersant pour une suspension d'HA chargée à 52 % volumique [91]

La quantité de dispersant optimale dans le cadre de leurs travaux est de  $0,30 \text{ mg/m}^2$  (masse de dispersant en fonction de la surface spécifique de la poudre). Il est mis en avant sur la figure 17 qu'une première augmentation de la quantité de dispersant, de 0 à  $0,3 \text{ mg/m}^2$ , permet une amélioration de la stabilité de la suspension : la valeur du potentiel zêta s'éloigne de 0. Puis, pour des valeurs de concentration de surfactant supérieures à  $0,3 \text{ mg/m}^2$ , la valeur du potentiel zêta se rapproche de 0 ce qui signifie qu'un ajout trop important de dispersant cause une légère diminution de la stabilité de la suspension.

Les caractéristiques de la poudre ne sont pas les seuls facteurs qui influencent la viscosité de la suspension. La viscosité de la résine, ainsi que sa composition chimique sont déterminantes pour le comportement rhéologique des mélanges [88]. En fonction de sa structure moléculaire, chaque monomère est plus ou moins capable d'interagir avec la poudre en formant des liaisons hydrogènes [97]. De plus, bien que les monomères à faible viscosité semblent être un choix attractif pour réduire la viscosité de la suspension, de tels monomères sont souvent des monomères à faible nombre de fonctionnalité, qui mènent alors à la construction d'un réseau polymère peu rigide [88]. Or, un degré de conversion élevé de la résine est requis pour obtenir une pièce crue avec une tenue mécanique suffisante [98]. L'utilisation d'un diluant dans la résine peut réduire la viscosité globale de la suspension pour mener à un taux de charge plus élevé, ou encore influencer la dégradation thermique du

réseau photopolymérisé et ainsi améliorer la qualité des pièces finales. En effet une dégradation trop rapide dans une gamme de température étroite peut induire la formation de défauts dans la pièce déliantée. Par exemple, le polyéthylène glycol avec une masse molaire de 400 g/mol, qui se dégrade à de faibles températures, peut amener une élimination progressive du liant et ainsi réduire les contraintes induites par le déliantage, et rendre ainsi possible la fabrication de pièces avec moins de risque de formation de défauts (fissures, délaminations) et moins de porosité résiduelle [72]. Cependant, certains diluants entraînent une augmentation du taux de retrait lors de la polymérisation et donc une augmentation de la fragilité des pièces [69].

## 5. Mise en forme et post-traitements

### a) Paramètres de mise en forme

Comme mentionné précédemment, le type d'équipement utilisé pour cette étude est un équipement de SLA couplé à une technologie de coulage en bande, s'appuyant sur la projection de lumière via DLP et la photopolymérisation de toute une couche en une seule fois [67]. Les principaux paramètres du procédé directement liés à la qualité de mise en forme sont la puissance de la lumière et le temps d'exposition [98]. D'autres paramètres tels que la vitesse de déplacement du film, la vitesse de déplacement de la plateforme et les temps d'attente avant et après illumination influencent aussi l'impression mais ne seront pas étudiés dans ces travaux. En modifiant la puissance de la lumière et le temps d'exposition, il est possible d'influencer la profondeur de polymérisation et, de ce fait, de réduire la présence de défauts tels que des délaminations dans la pièce finale. En effet, certains défauts sont causés par les contraintes internes générées durant la conversion de double liaison C=C en simples liaisons covalentes. Une intensité lumineuse initiale plus faible donne plus de temps au réseau polymère pour s'adapter durant la photopolymérisation, ce qui permet d'obtenir un réseau plus linéaire et moins fragile [67]. La modification des paramètres d'illumination influence la dose énergétique envoyée sur la suspension et donc l'intégration des couches les unes avec les autres, ainsi que la précision d'impression. La sur-polymérisation tend à augmenter avec des paramètres d'illumination hautement énergétiques : temps d'exposition long et forte puissance. Un temps d'exposition trop court ou une puissance lumineuse trop faible induisent une mauvaise intégration entre les couches et sont donc source de délaminations [67]. Dans les travaux de Schmidt et al. [53], où une suspension de précéramique polysiloxane est mise

en forme selon le design présenté à la figure 18, il est montré qu'avec un temps d'exposition trop faible les parties les plus fines de la structure ne se sont pas construites (Figure 19 a),

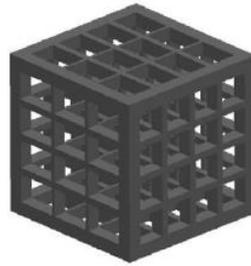


Figure 18 : Modèle 3D [53]

tandis qu'une meilleure précision est obtenue pour un temps d'exposition plus long (Figure 19 d).

L'épaisseur de la couche photopolymérisée, combinée aux paramètres d'illumination, joue un rôle important dans la qualité des pièces finales. Pour avoir une adhésion optimale entre les couches, la profondeur de polymérisation doit être supérieure à l'épaisseur de la couche flashée, comme le montrent Johansson et al. [72] qui impriment par SLA deux pièces identiques en alumine dont les couches ont une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ , mais dont l'une est

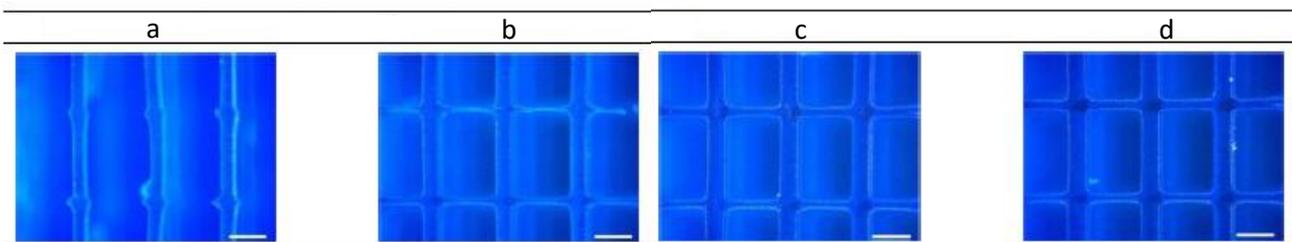


Figure 19 : Optimisation du temps d'exposition pour des échantillons de RC711 (précéramique polysiloxane) mis en forme avec différents temps d'exposition (échelle 0,5  $\mu\text{m}$ ); a = 2 s, b = 3 s, c = 3,5 s, d = 4 s [53]

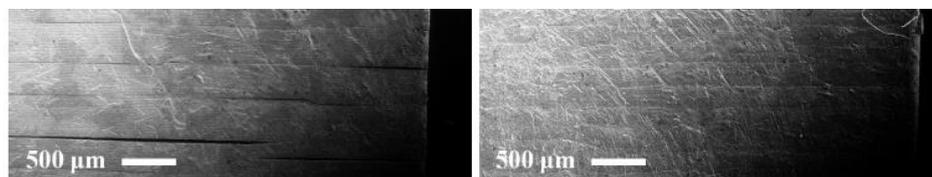


Figure 20 : Micrographies MEB d'échantillons frittés en alumine, mis en forme par SLA en utilisant des profondeurs de polymérisation de (gauche) 50  $\mu\text{m}$  et (droite) 150  $\mu\text{m}$  [72].

flashée avec des paramètres peu énergétiques qui mènent à une profondeur de photopolymérisation de 50  $\mu\text{m}$ , et l'autre avec des paramètres plus énergétiques qui permettent d'atteindre une profondeur de 150  $\mu\text{m}$  (Figure 20).

L'observation des images MEB de la tranche des pièces mises en forme par SLA montre que pour une couche de 25  $\mu\text{m}$ , une profondeur de photopolymérisation de 50  $\mu\text{m}$  n'est pas suffisante pour assurer une bonne adhérence entre les couches et des délaminations apparaissent (flèche blanche sur la figure 20); tandis qu'une profondeur de photopolymérisation de 150  $\mu\text{m}$  permet d'obtenir une bonne intégrité de la pièce.

Une fois la pièce mise en forme par SLA, avant de passer aux différentes étapes de traitement thermique qui mèneront à une pièce en céramique densifiée, celle-ci doit être nettoyée afin d'éviter la présence de suspension non polymérisée. La présence de tels résidus peut entraîner l'apparition de défauts lors des étapes de déliantage et de frittage, dus à l'apparition de contraintes mécaniques suite à l'activation thermique de la polymérisation de la suspension non nettoyée [99]. Plusieurs solvants peuvent être utilisés afin de procéder au nettoyage des pièces après impression, mais Johansson et al. soulignent que tous n'ont pas les mêmes propriétés et le même impact sur la qualité des pièces finales [72]. Parmi les solvants testés (acétone, éthanol, mélange d'ester dibasiques, octan-1-ol et polyéthylène glycol 200) pour nettoyer leurs pièces imprimées à partir d'une suspension d'alumine, seul le mélange d'ester dibasique présentait une bonne capacité nettoyante et évitait l'apparition de délaminations.

Suite au nettoyage des pièces, l'étape de déliantage, essentielle au procédé de SLA, est l'une des étapes les plus critiques, car l'élimination de la phase organique (liant) est source de nombreuses contraintes qui apparaissent au sein de la pièce, ce qui cause des fissures et des délaminations [100], [99].

#### b) Déliantage

La voie de déliantage la plus utilisée pour des pièces fabriquées en SLA est le déliantage thermique [101]: la pièce est placée dans un four et la température est augmentée progressivement pour retirer le réseau photopolymère (partie organique de la pièce). Lors de la montée en température, la résine polymérisée se décompose progressivement et passe en phase gazeuse, ce qui induit une augmentation de volume, qui peut causer l'apparition de défauts dans les pièces. L'élimination du liant doit donc être contrôlée, c'est pourquoi l'augmentation de la température est effectuée par paliers successifs: différents paliers de températures sont définis à partir d'analyses thermogravimétriques (ATG) ou de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), réalisées sur des échantillons en cru. Le but est de définir un

cycle de déliantage permettant d'éviter l'évaporation trop brutale des polymères [15]. La construction d'un cycle de déliantage est, par exemple, détaillée par Liu et al. dans leur article traitant de la fabrication additive de structures en hydroxyapatite via DLP [15]. L'analyse des courbes ATG et DSG (Figure 21) réalisées à 20°C/min montre une faible perte de masse (5 %) entre 100°C et 200°C, avant une perte de masse brutale (40 %) entre 200°C et 500°C. Les deux pics correspondant aux pertes de masse les plus importantes apparaissent sur la courbe dérivée de l'ATG à 310°C et 420°C. A partir de ces données, leur cycle de déliantage a donc été construit en incluant 3 plateaux à 310°C, 420°C et 500°C avec, entre chaque plateau, une montée en température de 2°C/min, avant de monter jusqu'à 1100°C, température de frittage, maintenue pendant 3 h [15].

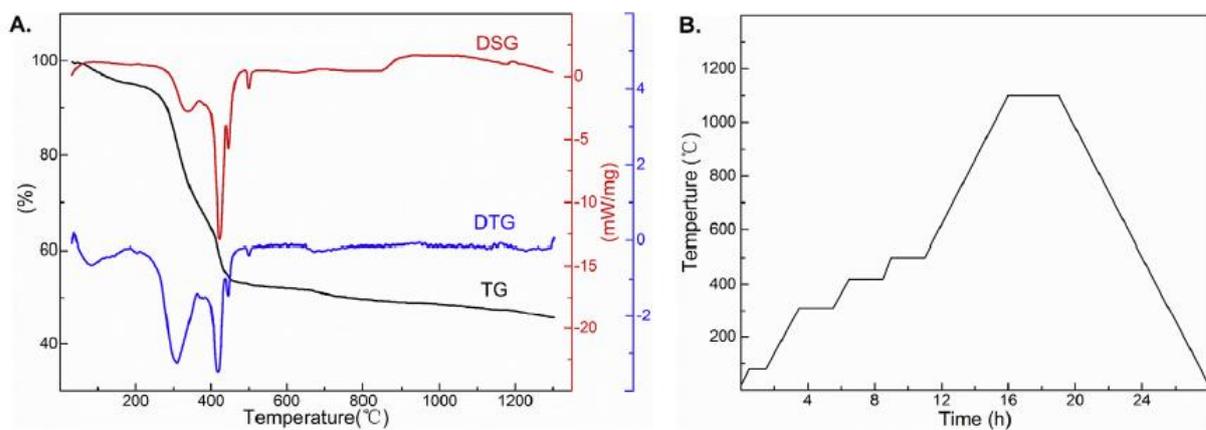


Figure 21 : Courbes ATG et DSG (A) d'une pièce en cru et cycle de déliantage/frittage (B) [15]

D'autres études telles que celle de Putlyaev et al. [102] suggèrent une élimination du réseau photopolymère à une vitesse de 0,1 % massique/min afin de procéder au déliantage de pièces en phosphate de calcium mises en forme par SLA.

Malgré les optimisations réalisées sur les conditions de déliantage, il reste difficile d'obtenir des pièces sans aucun défaut, surtout dans le cas d'objets aux parois d'une épaisseur supérieure à 5 mm. D'autres techniques ont donc été développées afin de faciliter le déliantage, souvent en le réalisant en deux étapes. Le procédé thermique peut être couplé avec différentes méthodes de déliantage par solvant détaillées ci-après [101] :

- L'extraction : les pièces sont plongées dans un solvant qui dissout au moins un des composants du réseau polymère [101].

- La catalyse : les pièces en cru sont placées en présence d'un catalyseur qui dégrade le liant en petites particules monomères volatiles [46].
- Le déliantage ou extraction au CO<sub>2</sub> supercritique : l'échantillon est placé dans une enceinte où le CO<sub>2</sub> est amené dans son état supercritique via des conditions spécifiques de pression et de température.

## **D. Conclusion**

La technologie d'impression 3D par stéréolithographie (SLA) est une technique de fabrication additive rapide dotée d'une grande résolution (0,5 mm) qui permet la production d'objets de forme complexe. Cette technologie est donc tout à fait adaptée pour la fabrication d'objets tels que les implants osseux. En effet, les os sont des matériaux composites dont la partie minérale présente une structure unique avec des gradients de porosité. Étant donné que ces implants synthétiques doivent également posséder une bio-activité nécessaire à la reconstruction osseuse, les phosphates de calcium tels que l'HA et le  $\beta$ -TCP sont des matériaux fortement étudiés dans ce domaine pour leurs propriétés biologiques ainsi que pour leur composition chimique proche de l'os.

L'objectif de ce travail est d'étudier et d'optimiser la fabrication d'objets en  $\beta$ -TCP par SLA.

Actuellement, peu d'études détaillent la préparation de suspensions incorporant du  $\beta$ -TCP qui soient adaptées à l'impression par SLA. A la date de début de cette thèse aucune suspension commerciale d'HA ou de  $\beta$ -TCP n'était disponible. La préparation des résines photosensibles est peu abordée dans la littérature et la plupart des suspensions disponibles (contenant de la zircone, alumine, etc.) sont vendues par les firmes qui développent et commercialisent leurs équipements de SLA. L'un des axes d'étude de ce travail a donc été de détailler la préparation de suspensions en expliquant le choix des différents composants. L'objectif était dans un premier temps de réaliser une résine adaptée à la poudre de  $\beta$ -TCP produite, puis, dans un second temps d'évaluer les paramètres à considérer afin de préparer des résines en fonction de la poudre à imprimer. La composition des suspensions n'est cependant pas le seul paramètre qui influence la qualité des pièces finales. L'état de l'art indique également que la puissance du projecteur de l'équipement de SLA, le temps d'exposition à la lumière et le cycle de déliantage appliqué sont critiques et peuvent être à l'origine de la formation de défauts dans les pièces. En effet, la puissance du projecteur et le

temps d'exposition, qui constituent la dose énergétique envoyée sur la suspension, ont un impact sur la photopolymérisation. Une intensité lumineuse faible permet d'éviter une photopolymérisation trop brutale qui piègerait les monomères et induirait des contraintes internes dans la pièce en cru ; mais une dose énergétique trop faible conduit à une faible épaisseur photopolymérisée et donc à une mauvaise intégration entre les différentes couches de la pièce, ce qui peut causer des délaminations. Enfin, durant le cycle de déliantage, de nombreux défauts résultent de l'élimination du réseau photopolymère et il est donc nécessaire de déterminer un cycle adapté à la résine utilisée. Tout ceci constitue logiquement un second axe d'étude dans ce manuscrit avec pour but la production de pièces aux parois « épaisses », de l'ordre de 5 mm, avec une densité relative supérieure à 98 %.

## Chapitre 2 : Procédé de mise en forme, choix des matières premières et préparation des suspensions

### A. Le procédé de mise en forme : la stéréolithographie

Comme présenté au chapitre 1-C.2, le procédé de mise en forme par stéréolithographie s'appuie sur la fabrication couche par couche d'un objet 3D à partir d'une suspension de poudre dans une résine photosensible. L'équipement utilisé est l'Admaflex 130 qui provient de l'entreprise Admatec et la suspension contient de la poudre de  $\beta$ -TCP. Cet équipement, présenté en figure 24, fonctionne avec un projecteur DLP qui émet de la lumière à une longueur d'onde de 405 nm. L'un des avantages de l'utilisation d'un DLP, par rapport à un équipement de SLA fonctionnant avec un laser, est que l'intégralité de la couche est projetée en une seule fois, ce qui permet un temps d'impression rapide quelle que soit la complexité de la forme souhaitée [15].



Figure 24 : Equipement de stéréolithographie : Admaflex 130

L'équipement Admaflex 130 comprend un logiciel complet qui permet un contrôle total du procédé d'impression ainsi que la lecture de fichier 3D et leur découpe en une succession d'images 2D. Chaque image représente une couche, aussi appelée *slice*, et l'épaisseur de celle-ci peut être choisie en modifiant les paramètres de « découpe » grâce au logiciel de traitement des modèles numériques.

L'Admaflex 130 est une machine couplant la stéréolithographie avec le *tape-casting* ou coulage en bande comme illustré par la figure 25.

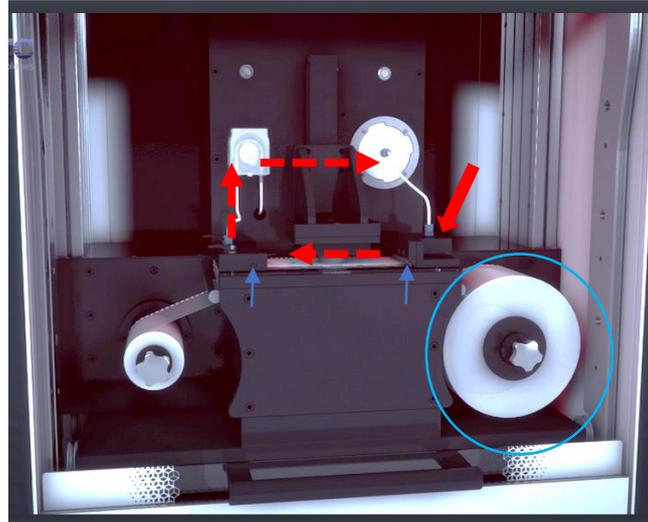


Figure 25 : Intérieur de l'Admaflex 130. Les flèches en pointillés représentent le trajet de la suspension, la flèche pleine épaisse désigne le réservoir où la suspension est introduite avant l'impression, la flèche pleine fine à droite désigne le couteau permettant d'étaler la suspension et celle de gauche désigne la racle. Le cercle bleu entoure la bobine de film nécessaire au coulage en bande.

La suspension est placée dans le réservoir avant l'impression. Elle est ensuite étalée sur un film polymère à l'aide d'un couteau avant d'être récupérée par une racle et recyclée grâce à un système de pompe. Une base recouvrant la totalité de la zone d'impression doit être imprimée, à partir de la pâte utilisée, afin de permettre une bonne adhésion des pièces sur la plaque de construction. Suite à une succession d'expériences d'impression de pièces de différentes tailles, il est apparu qu'une impression de deux couches de base était suffisante pour réaliser une large gamme de constructions.

Certains paramètres de construction, autres que ceux liés à la photopolymérisation et à l'épaisseur des couches de suspensions imprimées, ont été fixés pour cette étude : la vitesse de transport du film est de  $15000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'impression de la base et  $20000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'impression des pièces. La vitesse de descente et de montée de la plateforme de construction est de  $1500 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la base et  $2000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les pièces. Les paramètres qui seront étudiés dans les chapitres suivants pour l'optimisation de la mise en forme sont : l'épaisseur de couche sous la plateforme, soit les *slices* de construction, la puissance de la lampe et le

temps d'exposition. Enfin, un couteau permettant d'obtenir une bande d'une épaisseur de 120  $\mu\text{m}$  est sélectionné.

## B. Matières premières

La technique de fabrication additive par stéréolithographie nécessite l'utilisation d'une pâte composée d'un mélange de poudre et d'une résine photosensible. La poudre choisie dans cette étude est le  $\beta$ -TCP. La résine est constituée d'un mélange de monomères et d'un photo-initiateur. Les deux composants de la pâte doivent d'abord être préparés séparément avant de pouvoir être mélangés.

### 1. Synthèse et caractérisation de la poudre de $\beta$ -TCP

La poudre de  $\beta$ -TCP utilisée pour cette étude a été synthétisée par précipitation en solution aqueuse de phosphate de di-ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (98,0 – 100,0 %, Carlo Erba, France) ajoutée à une solution de nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (> 98,0 %, Honeywell, Allemagne) dans un réacteur à double parois présenté à la figure 26 [103].

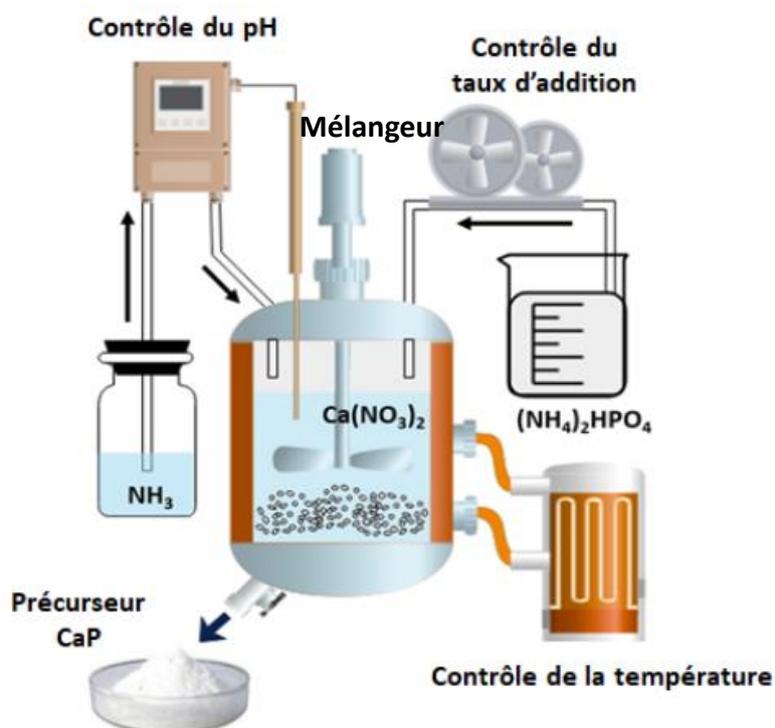
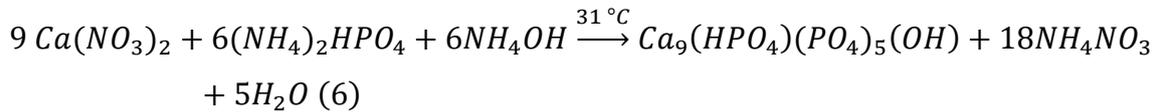


Figure 26 : Schéma du procédé de synthèse du précurseur apatitique [106]

La vitesse d'addition de la solution de phosphate de di-ammonium, le pH et la température sont contrôlés tout au long du procédé. Le pH est maintenu à une valeur de 6,7 par ajout d'hydroxyde d'ammonium (solution d'ammoniaque 30 %, Carlo Erba, France) et la température est fixée à 31°C [104]. La principale réaction chimique à l'origine de la synthèse du  $\beta$ -TCP est reportée dans l'équation 6.



Le précipité ainsi obtenu est extrait, filtré, séché et calciné à 850°C durant 3 h selon le cycle présenté à la figure 27.

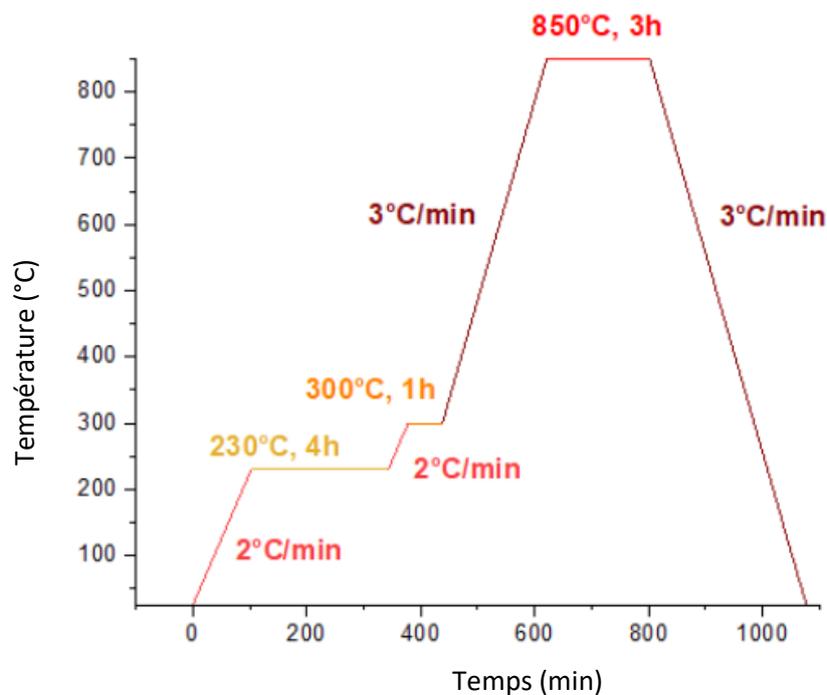
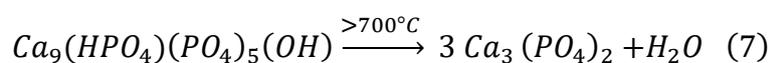


Figure 27 : Cycle de calcination du précurseur apatitique afin d'obtenir du  $\beta$ -TCP

Durant la calcination, la poudre de  $\beta$ -TCP passe de l'état amorphe à l'état cristallisé selon l'équation 7.



Un pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340, Microeritics® a été utilisé pour mesurer la densité de la poudre. Cinq mesures ont été réalisées et une moyenne a été calculée. La poudre de  $\beta$ -TCP brute après calcination présente une densité de  $3,28 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ .

La taille des particules et leur distribution granulométrique ont été analysées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 3000. Cette technologie s'appuie sur la mesure de l'intensité de la lumière diffractée lors du passage d'un échantillon de particules dispersées au travers d'un faisceau laser. Le Mastersizer 3000 fonctionne avec un banc optique combiné à une série de détecteurs qui mesurent l'intensité de la lumière dispersée par les particules sur une large gamme d'angles. Il est ainsi possible d'évaluer la taille des particules de 10 nm à 3,5 mm.

Les mesures ont été réalisées en voie humide dans de l'éthanol. Afin de casser les agglomérats, la poudre est d'abord désagglomérée aux ultrasons (20 kHz) pendant trente secondes, les résultats sont présentés en figure 28.

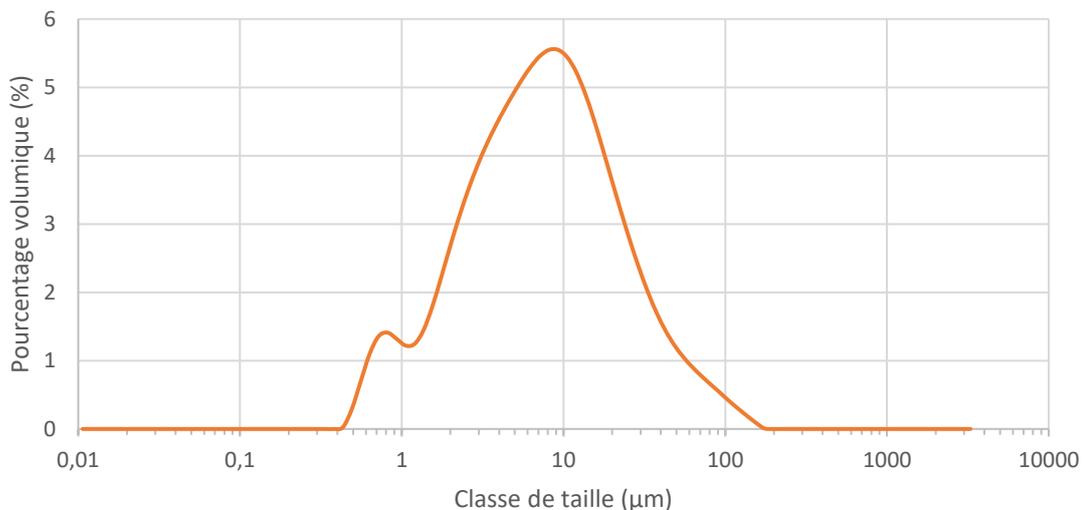


Figure 28 : Distribution granulométrique de la poudre de  $\beta$ -TCP "brute" : après calcination

Une distribution granulométrique bimodale très large avec des particules de taille allant de 0,4 à 200  $\mu\text{m}$  a été observée. La répartition des particules en fonction des différents diamètres est présentée dans le tableau 8 :

Tableau 8 : Répartition des particules de poudre de  $\beta$ -TCP brute en fonction de leur diamètre

Nom	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )
-----	----------------------------

Dv(10)	1,7
Dv(50)	7,4
Dv(90)	30,0

La surface spécifique des particules a été mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) 8 points avec un analyseur Micromeritics Flowsorb III, USA. Les poudres sont séchées à 250°C pendant 20 h afin d'éliminer l'eau adsorbée en surface ainsi que d'éventuels résidus. La valeur de la surface spécifique est ensuite obtenue à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption de diazote à -196,15°C (température du diazote liquide) et est de 4,6 +/- 0,4 m<sup>2</sup>/g.

Des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à différents grossissements et sont présentées en figure 29.

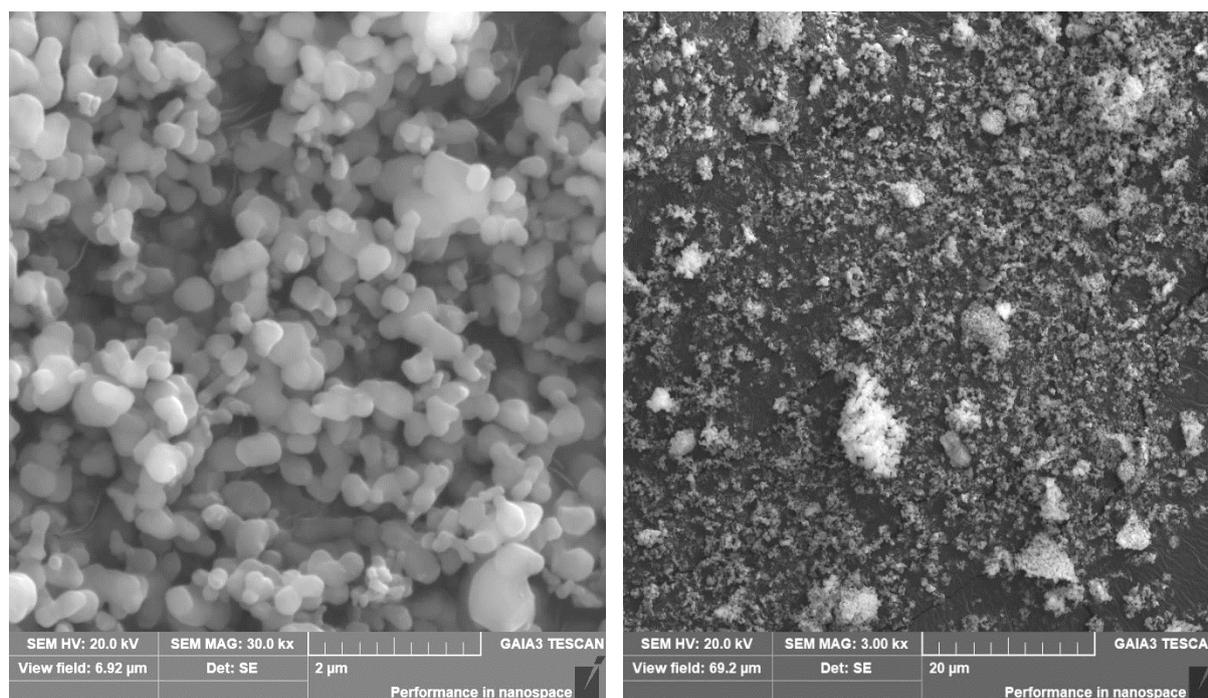


Figure 29 : Micrographies de poudre de  $\beta$ -TCP brute après calcination (x30 000 (gauche) et x3000 (droite))

A fort grossissement (figure 29 gauche x30 000) des grains d'une taille de l'ordre de 400 nm en moyenne sont observables. Cependant, avec un grossissement plus faible (figure 29 droite x3 000) des agglomérats de plus grande taille sont visibles, ce qui concorde avec les résultats de granulométrie laser (figure 28).

Enfin, la composition minéralogique de la poudre brute après calcination a été contrôlée grâce à une analyse par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique s'appuie sur le fait que la structure cristalline tridimensionnelle particulière de chaque matériau engendre une diffraction des rayons X incidents selon des angles caractéristiques. Ces derniers sont fonction des distances inter-réticulaire entre les différents plans cristallographiques de la structure du matériau. Par la suite, l'analyse du diagramme de diffraction, notamment l'indexation des pics (mesure de l'angle en  $2\theta$ ) et le calcul de leur intensité, permet de déterminer la nature et la proportion de chacune des phases cristallines contenues dans le matériau.

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre RIGAKU Miniflex 600 (goniomètre  $\theta/2\theta$ ) avec les conditions d'analyse suivantes :

- 40 kV, 15 mA (Tube Cuivre)
- Fentes de divergence  $0,625^\circ$
- Fente d'anti-diffusion ouverte
- Détecteur rapide D/teX Ultra, Filtre Ni
- Pas de  $0,02^\circ$

Les mesures ont été réalisées pour des angles  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $60^\circ$  et les pics ont été indexés selon les fiches de l'ICCD (International Center for Diffraction Data) [104], [105]. Le diffractogramme de la poudre brute de  $\beta$ -TCP après calcination est présenté en figure 30.

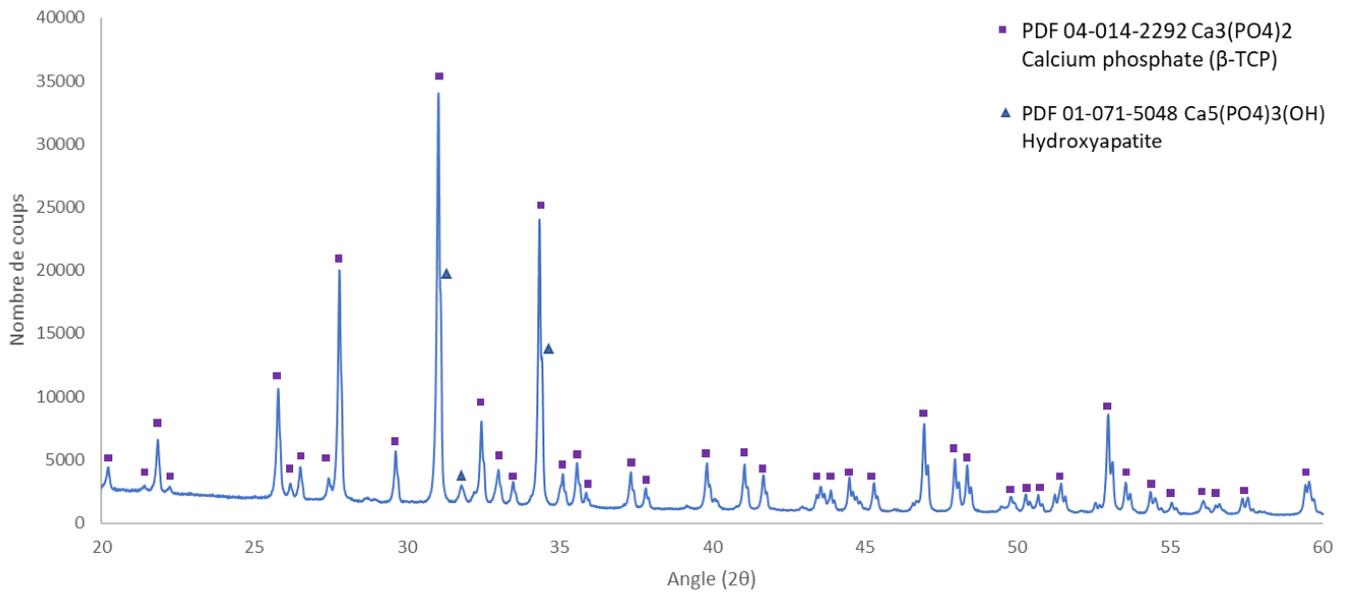


Figure 30 : Diffractogramme de la poudre de  $\beta$ -TCP brute en sortie de calcination

A partir du diffractogramme de la poudre, une analyse semi-quantitative des différentes phases présentes a été réalisée. Elle s'appuie sur la considération du diffractogramme de rayons X d'une composition multiphasée comme une combinaison linéaire des diffractogrammes produits par les phases pures et l'utilisation de la relation de Klug & Alexander présentée à l'équation 8.

$$I_i = \sum_{j=1}^n X_j I_{ijp} \mu_j^x / \mu_0^x \quad (8)$$

Avec  $I_i$  l'intensité absolue du pic 1 du diffractogramme mesuré,  $I_{ijp}$  l'intensité absolue du pic correspondant dans le diffractogramme de la phase pure  $j$ ,  $X_j$  la proportion massique de  $j$ , et  $\mu_j^x$  et  $\mu_0^x$  respectivement les coefficients d'absorption massique de la phase  $j$  et du mélange.

Un développement mathématique de l'équation précédente, présenté à l'équation 9 permet de transformer les intensités absolues en intensités relatives et d'introduire les ratios des intensités de référence (RIR) (*Reference Intensity Ratio*) pour pouvoir utiliser les intensités données dans les fiches ICDD.

$$F_i = \sum_{j=1}^n X_j F_{ij} C_j \quad (9)$$

$C_j = RIR_j / RIR$  par définition et  $F_i$ ,  $F_{ij}$  sont les intensités relatives. Les facteurs  $RIR_j$  sont connus ou peuvent être facilement déterminés pour chaque phase et le facteur  $RIR$  du mélange peut

être calculé avec une analyse élémentaire de ce dernier. Enfin, les proportions de chaque phase sont déterminées au moyen d'une régression linéaire multivariable [106].

L'analyse semi-quantitative du diffractogramme de la poudre de  $\beta$ -TCP calcinée (figure 30) révèle une présence majoritaire de la phase  $\beta$ -TCP mais également la présence de 15 % d'HA [105]. Dans le cadre de l'étude, il n'est pas nécessaire de chercher à obtenir une poudre de  $\beta$ -TCP pure, de plus la présence de HA permet de faciliter le frittage [27].

A partir de la poudre de  $\beta$ -TCP calcinée, des échantillons obtenus par pressage isostatique ont été préparés afin d'analyser le comportement au frittage du  $\beta$ -TCP et de déterminer le cycle de frittage adéquat pour la densification des pièces. La mesure de dilatométrie a été réalisée sur un cylindre de 8 mm de diamètre pressé à 1 tonne pendant 15 secondes. Un dilatomètre NETZCH a été utilisé pour ces essais. Un chauffage sous air jusqu'à une température de 1250°C a été appliqué avec une rampe de montée en température de 3°C/min. Les résultats sont présentés en figure 31.

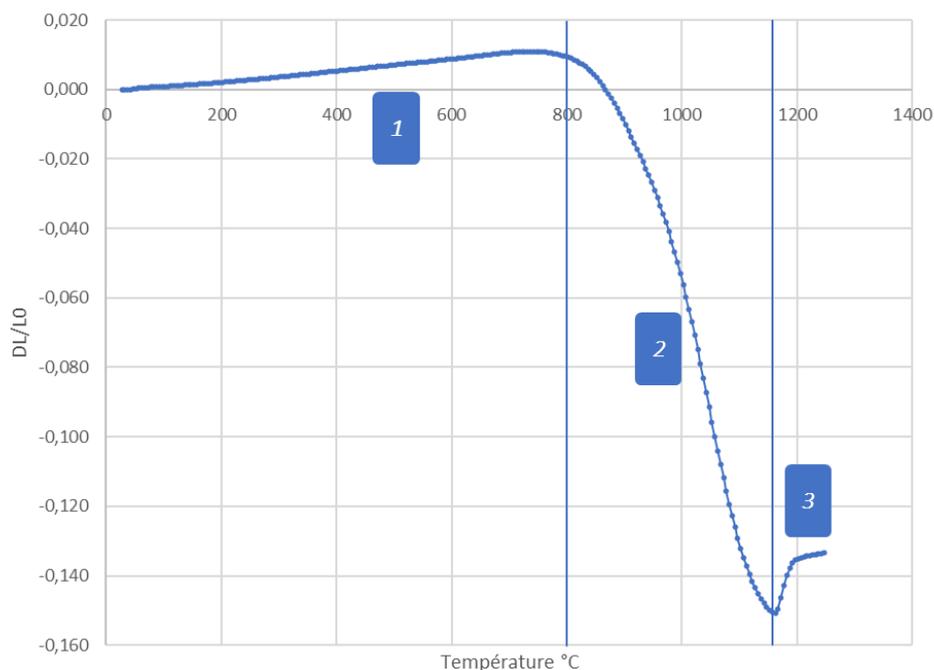


Figure 31 : Mesure dilatométrique (variation relative de la longueur de l'échantillon DL/LO en fonction de la température) entre 20 et 1250°C avec une montée en température de 3°C/min d'un cylindre de TCP pressé isostatiquement

L'analyse de la courbe de dilatométrie présentée en Figure 31, met en évidence 3 zones différentes :

- 1 : la taille de l'échantillon augmente avec la température, seule l'expansion thermique de l'échantillon entre en jeu.
- 2 : la taille de l'échantillon diminue avec la température. Ici, l'expansion thermique du matériau est compensée et dépassée par le phénomène de retrait associé au frittage, la vitesse de retrait de l'échantillon est rapide.
- 3 : le frittage est terminé, l'augmentation de la taille de l'échantillon est, dans le cas du  $\beta$ -TCP étudié ici, probablement associé au passage de la phase  $\beta$  à la phase  $\alpha$  qui s'accompagne d'une augmentation de volume [27], [43].

Le changement de phase prédit par l'analyse de la courbe de dilatométrie est confirmé par la présence majoritaire d' $\alpha$ -TCP sur le diffractogramme DRX réalisé sur la pastille après traitement thermique (figure 32).

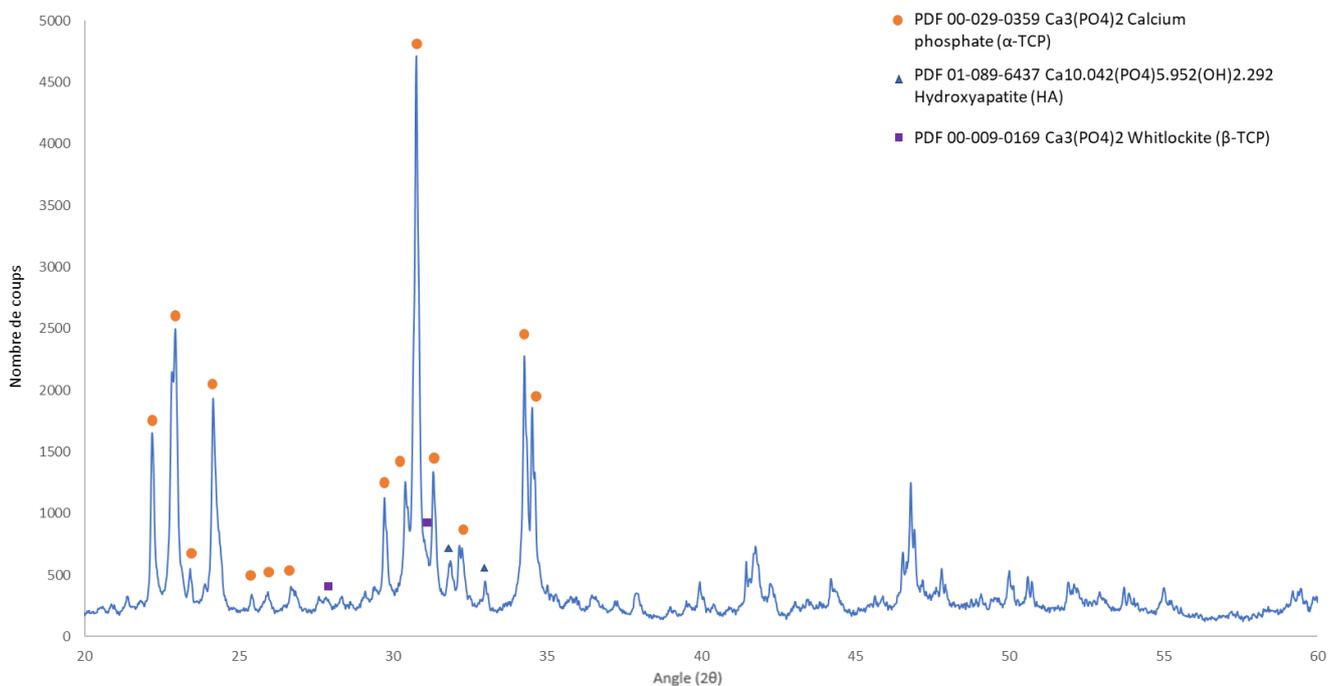


Figure 32 : Diffractogramme DRX d'une pastille de  $\beta$ -TCP après l'essai dilatométrique (3°C/min jusqu'à 1250°C)

Pour la fabrication d'échantillons en  $\beta$ -TCP, il est nécessaire d'éviter la transition de phase  $\beta$  vers la phase  $\alpha$  car cette dernière est métastable [43], et la transformation de phase lors du frittage pourrait causer l'apparition de défauts au sein de l'échantillon [27]. La température de frittage doit donc être inférieure à 1160°C (qui correspond à la température à la jonction entre les zones 2 et 3) (figure 31) et être suffisamment élevée pour permettre une bonne densification [38]. Une température de 1100°C a donc été choisie pour le cycle de frittage en

combinaison avec une montée en température de 3°C/min couramment utilisée dans la littérature pour le frittage de pièces céramiques [19] et un palier de 3 h. Des pastilles de  $\beta$ -TCP de 20 mm de diamètre ont été préparées par pressage isostatique (2 tonnes, 10 secondes) et ont été frittées. La densité des échantillons obtenus a été mesurée par la pesée d'Archimède (une moyenne sur 5 échantillons a été réalisée) et leur microstructure a été observée au MEB après polissage au papier SiC de granulométries : 220, 500, 800, 1200, 2000 et 4000. Les micrographies sont reportées à la figure 33.

La densité moyenne des pastilles de  $\beta$ -TCP est de 99,3 % (+/- 0,5 %). Cette valeur de densité est en accord avec l'absence de porosité visible sur la micrographie présentée en figure 33. La taille des grains a été mesurée avec un logiciel de traitement d'image (ImageJ), 3 images ont été utilisées et 100 grains par image ont été mesurés, une taille moyenne de 1,62 +/- 0,65  $\mu\text{m}$  a été obtenue. La microstructure témoigne d'un frittage total de l'échantillon, le cycle de frittage choisi permet donc bien de densifier des pièces en  $\beta$ -TCP.

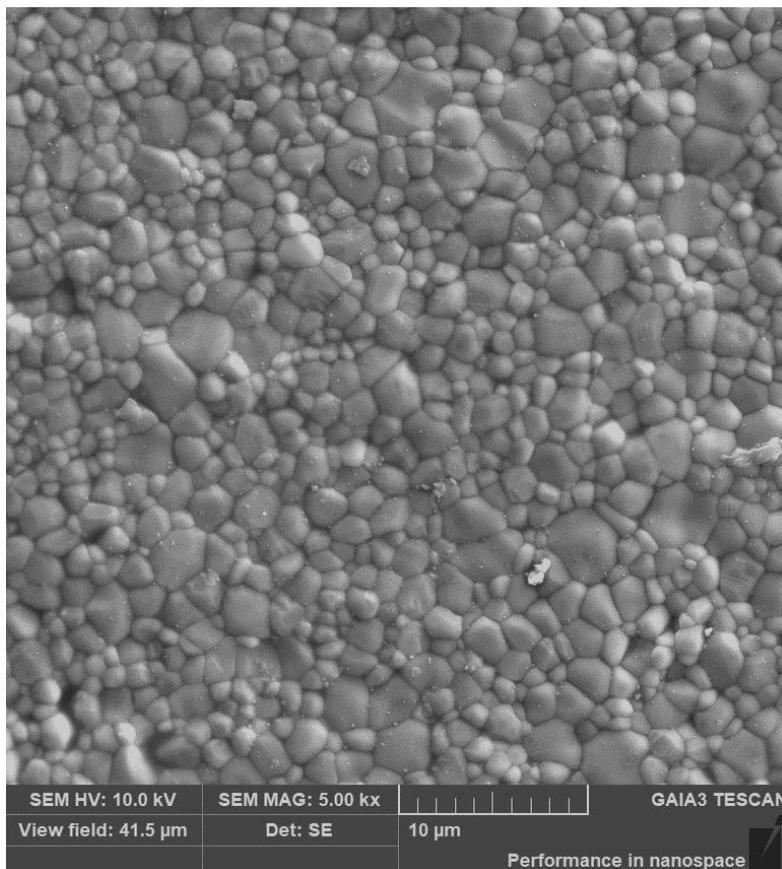
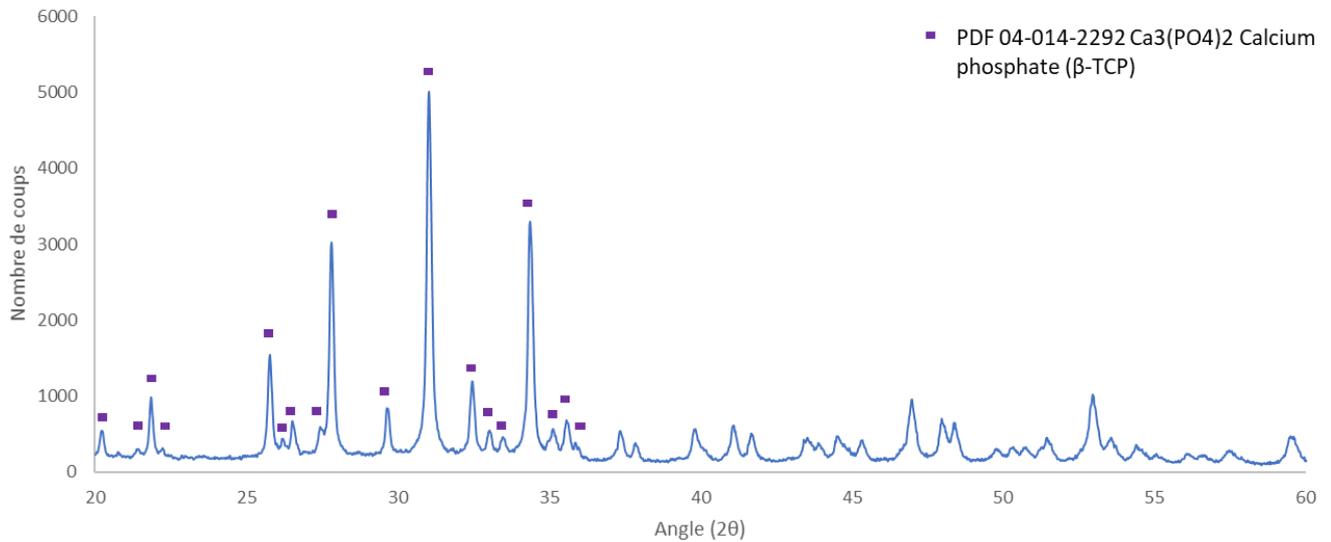


Figure 33 : Micrographie MEB d'une pastille de  $\beta$ -TCP frittées à 1100°C pendant 3 h

Une analyse DRX de l'échantillon pressé et fritté à 1100°C a aussi été réalisée et les résultats sont présentés à la figure 34.



Le diffractogramme révèle que seule la phase  $\beta$ -TCP est présente dans l'échantillon. Le cycle de frittage est donc adapté pour une densification des échantillons sans apparition d'autres phases que le  $\beta$ -TCP.

## 2. Choix des monomères et caractérisation des résines

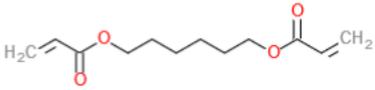
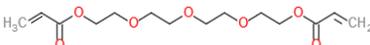
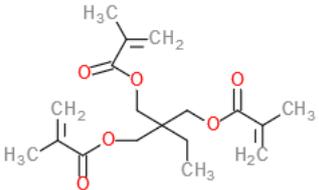
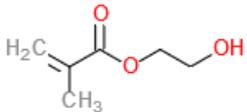
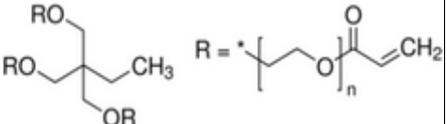
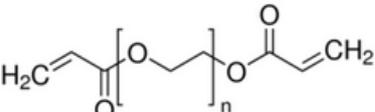
Le deuxième constituant principal, relatif au procédé de Stéréolithographie étudié, est la résine photosensible. Elle est composée d'une combinaison de monomères et d'additifs, et d'un photo-initiateur responsable de sa sensibilité à la lumière. Dans le but d'analyser l'influence de la composition de la résine sur la mise en suspension et la mise en forme par SLA, plusieurs acrylates avec différentes fonctionnalités ont été sélectionnés, et le polyéthylène glycol (PEG) a été sélectionné comme additif.

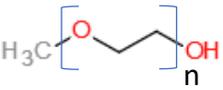
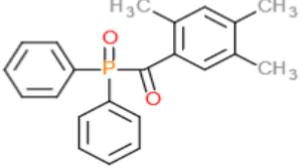
Le photo-initiateur choisi pour cette étude est le diphényle (2,3,4-triméthylbenzoyl) phosphine oxide (TPO) qui possède une bonne réactivité à la longueur d'onde de la lumière produite par le projecteur de l'équipement de SLA utilisé (405 nm) [79].

Les différents composants sélectionnés pour la préparation de résines photosensibles sont présentés dans le tableau 9. Afin d'évaluer l'impact de la composition de la résine sur le

procédé d'impression des acrylates de différentes fonctionnalités (méthacrylate, diacrylate et triacrylate) et poids moléculaires ont été sélectionnés suite à une étude bibliographique des monomères les plus utilisés avec la SLA.

Tableau 9 : Monomères et photo-initiateurs sélectionnés pour la préparation de la résine

Nom	Formule et type	Masse moléculaire	Fournisseur
1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) (Monomère)	Diacrylate 	Mn = 226,3	Sigma Aldrich
Tetraethylene glycol diacrylate (TGDA) (Monomère)	Diacrylate 	Mn = 302,3	Sigma Aldrich
Triméthylpropane triméthacrylate (TTA) (Monomère)	Triméthacrylate 	Mn = 338,4	Sigma Aldrich
2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) (Monomère)	Méthacrylate 	Mn = 130,1	Sigma Aldrich
Triméthylpropane étoxylate triacrylate (TMETA) (Monomère)	Triacrylate 	Mn = 428	Sigma Aldrich
Poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) (Monomère)	Diacrylate 	Mn = 250	Sigma Aldrich

Polyethylene glycol 200 (PEG 200) (additif)		Mn = 200	Sigma Aldrich
diphenyl (2,3,4-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO) (Photo-initiateur)		Mn = 348,37	Sigma Aldrich

En s'appuyant sur les résultats présentés dans la littérature pour la préparation de suspensions destinées à la SLA [84], la teneur en TPO à ajouter à chaque mélange a été fixée à 1 % massique par rapport à la masse totale des monomères composant la résine. Cette teneur est identique pour tous les mélanges de résine et toutes les suspensions présentées dans cette étude. En effet, selon des recherches antérieures [79] [84], il a été démontré que des variations de quantité de TPO sont négligeables par rapport à l'influence des autres composants sur le mécanisme de photopolymérisation et la mise en suspension des poudres dans la résine.

Dans un premier temps, une étude de la réactivité et de la viscosité des monomères a été réalisée afin de sélectionner les monomères les plus adéquats au procédé d'impression par stéréolithographie. Chaque monomère a été mélangé au TPO à l'aide d'un agitateur rotatif, pendant quinze minutes, à l'abri de la lumière.

Une goutte de chaque mélange a été déposée sur un film transparent et illuminée avec le projecteur de l'Admaflex 130 à une puissance de 85 %, soit  $53,7 \text{ mWcm}^{-2}$ , pendant 2,5 secondes. Les observations réalisées sur les échantillons après illumination sont reportées dans le tableau 10. L'épaisseur photopolymérisée de l'échantillon a été mesurée avec un pied à coulisse quand cela était possible.

Tableau 10 : étude préliminaire de la réactivité des monomères. Illumination avec le projecteur à une puissance de 53.7 mWcm<sup>-2</sup> pendant 2,5 secondes

Mélange	Observations après illumination	Épaisseur de l'échantillon photopolymérisé
TGDA + TPO	Forte polymérisation exothermique (échantillon chaud)	Non mesurable à cause de la forme de l'échantillon
HDDA + TPO	Forte polymérisation exothermique (échantillon chaud)	Non mesurable à cause de la forme de l'échantillon
HEMA + TPO	Aucune polymérisation, l'échantillon reste liquide	Non mesurable (absence d'échantillon)
TTA + TPO	Polymérisation moyenne, pas de dégagement de chaleur visible	Entre 1 et 2 mm
TMETA + TPO	Forte polymérisation exothermique (échantillon chaud)	Non mesurable à cause de la forme de l'échantillon
PEGDA + TPO	Polymérisation moyenne, pas de dégagement de chaleur visible	Entre 1 et 2 mm

Il apparait que les monomères les plus réactifs sont le TGDA, le HDDA, et le TMETA. Le TTA et le PEGDA permettent quant à eux une photopolymérisation moyenne et le HEMA ne polymérise pas du tout.

Le comportement rhéologique de chacun des mélanges a aussi été évalué à l'aide d'un rhéomètre HAAKE MARS III (ThermoFischer scientific) en configuration cône plan  $\alpha = 1^\circ$  et un espacement de 0,52 mm.

Les mesures ont été réalisées en mode rotationnel avec contrôle du taux de cisaillement. Le taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) est augmenté de 0 à 600  $s^{-1}$  et la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) est mesurée. Les rhéogrammes sont présentés à la figure 35.

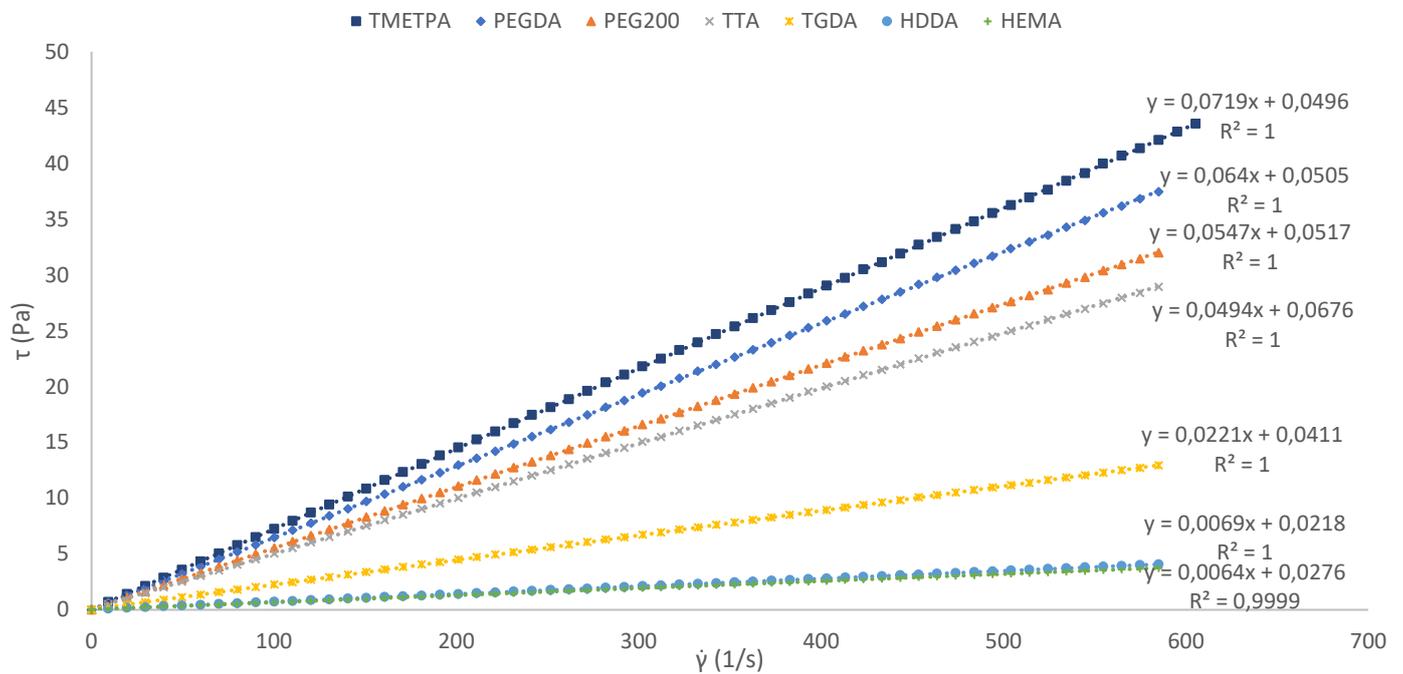


Figure 35 : Rhéogramme des différents monomères destinés à la préparation de la résine photosensible

La régression linéaire appliquée à chaque mesure pour chaque monomère est une droite passant quasiment par l'origine, caractéristique du comportement newtonien des liquides étudiés. La pente de cette droite indique la viscosité moyenne du monomère. Les valeurs de viscosité des monomères sont reportées dans le tableau 11 et classées par ordre décroissant, la valeur de la viscosité de la résine commerciale utilisée par Admatec a également été reportée.

Tableau 11 : Viscosité moyenne des monomères étudiés et de la résine commerciale d'Admatec

Échantillon	Viscosité (mPas) (+/-1)
TMETPA	72
PEGDA	64
Résine Admatec	56
PEG 200	55
TTA	50
TGDA	22
HDDA	7
HEMA	6

Les monomères les plus visqueux sont le TMETPA et le PEGDA qui ont des viscosités supérieures à la résine commerciale. Le TTA et le PEG ont des viscosités assez proches de la résine Admatec alors que le TGDA, le HDDA et le HEMA sont beaucoup plus fluides.

Le but de la préparation d'une suspension imprimable étant d'obtenir un mélange de faible viscosité mais possédant une bonne réactivité, ce travail préliminaire aide à présélectionner les monomères à étudier. A partir des résultats présentés au tableau 10, il semble que la réactivité du TMETPA est équivalente à celle du TGDA et du HDDA et que celle du PEGDA est équivalente à celle du TTA. Cependant, les viscosités du TMETPA et du PEGDA étant supérieures à celle de la résine commerciale d'Admatec (Tableau 11), ces monomères ne seront pas utilisés dans la suite de l'étude. Les monomères PEG 200, TTA, HDDA, TGDA et HEMA constituent donc les monomères pré-sélectionnés pour la suite de ce travail.

Une étude plus précise de la réactivité des monomères acryliques pré-sélectionnés a donc ensuite été réalisée. 1 g de chaque mélange de monomère et photo-initiateur a été pesé sur un film transparent et illuminé à l'aide du projecteur de l'Admaflex 130 à une puissance de 50 %, soit  $38,5 \text{ mWcm}^{-2}$ , pendant 1,5 secondes. Les échantillons photo-polymérisés ont ensuite été nettoyés à l'éthanol, afin d'enlever les restes de résine n'ayant pas réagi, puis ont été pesés. Pour évaluer la réactivité du mélange, le pourcentage de masse photopolymérisée a été calculé. La dureté des échantillons a aussi été mesurée par le test de dureté shore de type A effectué avec un duromètre digital. Les résultats sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Etude de la réactivité de différents monomères mélangés à 1 % massique de TPO et illuminés avec une puissance de 38.5 mWcm<sup>-2</sup> pendant 1,5 seconde

TGDA	HDDA	TTA	HEMA	TPO (g)	Pourcentage de masse photopolymérisé (%) (+/- 5 %)	Dureté shore A
100 %				0.05	65	77
	100 %			0.05	59	91
		100 %		0.05	78	Non mesurable : échantillon friable se perce au moment du passage de la pointe
			100 %	0.05	0	Non mesurable : Pas d'échantillon polymérisé

Les paramètres du projecteur utilisés dans cet essai ainsi que dans le précédent ne permettent pas la photopolymérisation du monomère HEMA. Le TTA est, quant à lui, le monomère possédant le pourcentage de masse photopolymérisé le plus élevé suivi par le TGDA puis le HDDA. Cependant, le TTA mène à un échantillon friable alors que le TGDA et le HDDA donnent des échantillons solides dont les duretés sont mesurables. Les structures chimiques des monomères, présentées dans le tableau 9, révèlent que TTA est le monomère qui possède le degré de fonctionnalité le plus élevé, avec 3 groupes fonctionnels sur chaque molécule alors que le TGDA et le HDDA n'en possèdent que deux et le HEMA qu'un seul.

Malgré sa faible viscosité, l'absence de réactivité du HEMA fait que ce monomère n'est pas un bon candidat pour la préparation de résines photosensibles. Les essais ont donc été poursuivis uniquement avec le TTA, le TGDA et le HDDA.

Lors de la préparation des résines photosensibles, l'utilisation d'une combinaison de monomères permet un meilleur contrôle des propriétés de viscosité, de réactivité et de dégradation thermique du réseau photopolymère [68], [88], [86]. Une étude de la réactivité a donc été réalisée sur des mélanges préparés à partir des monomères sélectionnés. Une masse de 0,2 g des différents mélanges a été placée au-dessus du projecteur et illuminée avec une puissance 38,5 mWcm<sup>-2</sup> pendant 1,5 secondes. Pour chaque mélange une moyenne des mesures sur 5 échantillons a été calculée. Les résultats sont présentés dans le tableau 13.

Dans un souci de comparaison, étant donné que la masse de résine étudiée ici est de 0,2 g, l'expérience a aussi été réitérée avec chaque monomère.

Les compositions des différents mélanges ont été choisies afin d'évaluer l'influence de chaque additif ou co-monomère sur la réactivité du mélange, le PEG a donc aussi été ajouté bien que ce composant ne participe pas à la réaction de photopolymérisation.

Tableau 13 : évaluation de la photopolymérisation de mélanges de monomères illuminés avec une puissance de lampe de  $38.5 \text{ mWcm}^{-2}$  pendant 1,5 secondes

Nom	38,5 mWcm <sup>-2</sup> pendant 1,5 s					
	Composition de la résine (%massique)					Pourcentage de masse photopolymérisée (%) (+/- 5 %)
	TGDA	HDDA	TTA	PEG	TPO	
1	100 %				1 %	75
2		100 %			1 %	75
3			100 %		1 %	80
4	90 %	10 %			1 %	77
5	70 %	10 %	20 %		1 %	52
6	75 %	8 %		17 %	1 %	94
7	58 %	8 %	17 %	17 %	1 %	49
8	55 %	9 %	18 %	18 %	1 %	48

En raison de la forte réactivité des monomères seuls, une masse de 0,2 g ne permet pas de réellement différencier le TTA, le TGDA et le HDDA (tableau 13) qui polymérisent presque totalement. Cependant une masse de 1 g (Tableau 12) permet de tirer des conclusions plus précises et d'obtenir le pourcentage de masse polymérisé « réel » non limité par la quantité de résine. Le TTA est donc bien le monomère qui présente le plus haut pourcentage de masse photopolymérisée.

Une comparaison entre les mélanges 1 et 4 indique que l'ajout de HDDA au TGDA ne modifie que très faiblement le pourcentage de masse photopolymérisée. Alors que le mélange 5 montre que l'ajout de TTA au mélange TGDA + HDDA diminue la quantité de résine photopolymérisée. Les mélanges 5, 7 et 8, contenant du TTA, sont d'ailleurs les mélanges présentant les pourcentages de masse photopolymérisée les plus faibles. Le mélange 6, contenant du TGDA du HDDA et du PEG 200, présente la quantité de résine photopolymérisée

la plus élevée. En l'absence de TTA, la présence de PEG permet donc d'augmenter la réactivité du mélange.

À partir des résultats obtenus, il a été montré que le monomère ayant le taux de photopolymérisation le plus haut, quand il est utilisé seul, est le TTA qui possède aussi le degré de fonctionnalité le plus élevé. Ceci est corroboré par la littérature qui mentionne qu'un degré de fonctionnalité plus élevé, ou encore un plus grand nombre de doubles liaisons, implique une plus forte réactivité [68]. Plusieurs études ont aussi montré que les méthacrylates présentent une moins bonne réactivité que les acrylates [68], [70], ce qui peut expliquer l'absence de réactivité du HEMA qui, en plus d'être un méthacrylate, ne possède qu'un seul groupe fonctionnel.

Cependant, la viscosité des monomères, qui est en lien direct avec la mobilité des molécules, influence aussi leur réactivité [90]. Plusieurs études montrent que les résines avec les viscosités les plus élevées sont celles qui présentent le plus faible taux de photopolymérisation [68], [88]. En effet, une viscosité élevée réduit la mobilité des molécules et limite donc la réaction de photopolymérisation à travers l'échantillon. Ceci semble en contradiction avec les résultats présentés dans le tableau 12 mais peut justifier la diminution de la réactivité des mélanges du tableau 13 lors de l'ajout de TTA, qui est le monomère le plus visqueux.

D'un autre côté, il a aussi été relevé qu'une réaction de photopolymérisation trop rapide pouvait risquer de piéger des radicaux libres dans le réseau photopolymère formé [98]. Ceci peut alors expliquer les résultats obtenus lors de la première étude de réactivité effectuée sur les monomères seuls (tableau 12). Il est possible qu'aux conditions de réalisation de l'essai, l'énergie transmise par la lumière ait été suffisante pour que la photopolymérisation du TTA ne soit pas limitée par sa viscosité. C'est alors son nombre de doubles liaisons C=C plus élevé qui pourrait avoir conduit à un taux de photopolymérisation plus élevé [68]. Alors que pour les mélanges réalisés à partir de TGDA et de HDDA, qui donnent des échantillons rigides après photopolymérisation, leur faible viscosité combinée à une réaction de photopolymérisation rapide a pu limiter leur taux de photopolymérisation après illumination à cause d'une gélification précoce qui aurait piégé des radicaux libres [68].

Ces explications sont aussi en accord avec les résultats présentés dans le tableau 13. En effet, le mélange 6 contenant du TGDA, du HDDA et du PEG 200 présente une réactivité plus élevée que le mélange 4, contenant uniquement du TGDA et du HDDA, alors que le PEG 200 ne réagit pas. C'est donc la viscosité plus élevée du PEG 200 en comparaison à celles du TDGA et du HDDA qui pourrait permettre d'augmenter la viscosité du mélange et ainsi d'éviter le phénomène d'emprisonnement de radicaux libres dans un réseau photopolymère trop vite formé.

Afin de confirmer ces hypothèses, des mesures de spectroscopie infra-rouges ont été réalisées sur chaque monomère avant et après illumination. Les spectres sont présentés à la figure 36.

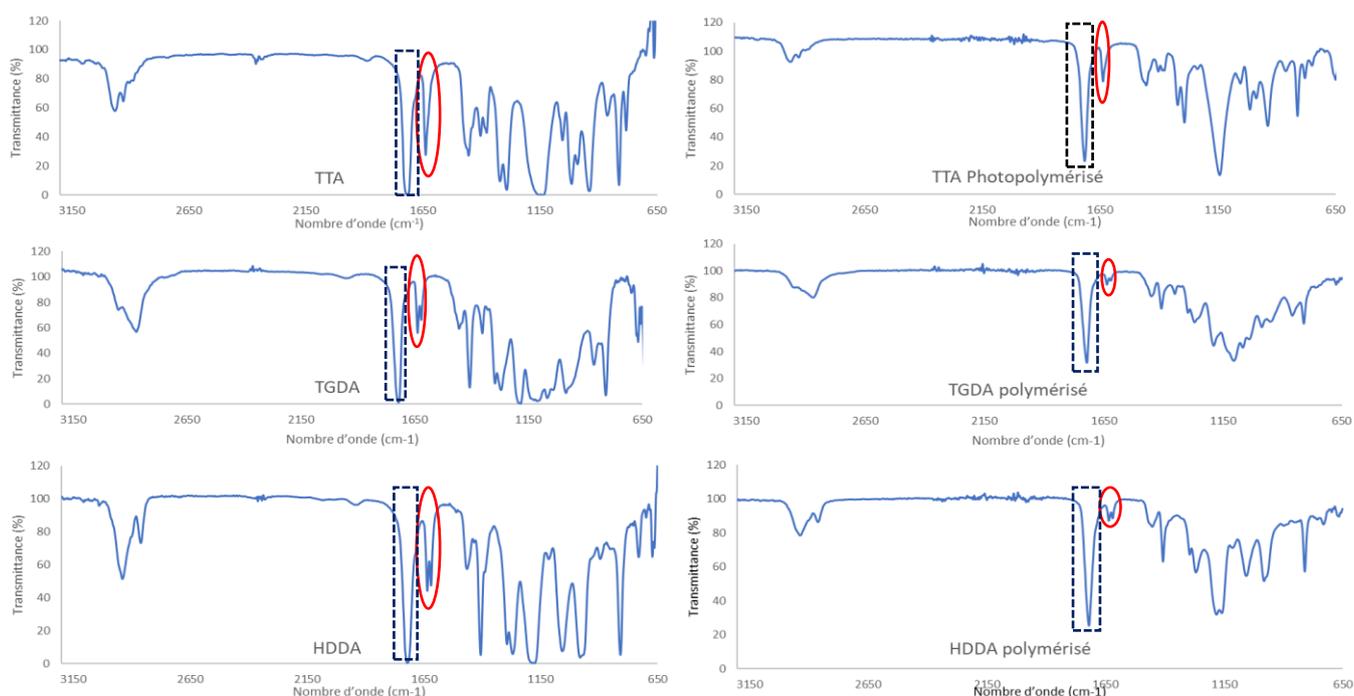


Figure 36 : Spectres infra-rouge des monomères avant et après illumination (cercle rouge = pic entre 1600 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons C=C) (pointillés noirs : pics entre 1650 et 1780  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux doubles liaisons C=O)

Pour évaluer la réactivité des monomères à partir des spectres infrarouges, une méthode de calcul s'appuyant sur l'étude de Chartier et al. [98] dans leur article sur l'évaluation de l'influence des paramètres d'irradiation sur la polymérisation de suspensions céramiques en SLA, a été utilisée. Les pics entre 1600 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  et 1650 et 1780  $\text{cm}^{-1}$  ont été identifiés comme correspondant respectivement aux liaisons C=C des acrylates et aux liaisons C=O des groupes carbonyles. La photopolymérisation résultant de la conversion des liaisons C=C en

simple liaison, le calcul de l'aire du pic correspondant avant et après illumination communique une information sur le degré de conversion des monomères. Les liaisons C=O quant à elles ne sont pas influencées par la photopolymérisation et peuvent donc servir de pic de référence afin de comparer les spectres infrarouges. A l'aide de l'équation 10, utilisée par Chartier et al., il est donc possible de calculer les pourcentages de conversion des monomères.

$$C_{FTIR}(\%) = \frac{\frac{A_0^{1620}}{A_0^{1750}} - \frac{A_{end}^{1620}}{A_{end}^{1750}}}{\frac{A_0^{1620}}{A_0^{1750}}} \times 100 \quad (10)$$

Avec  $A_0$  les aires des pics avant photopolymérisation,  $A_{end}$  les aires des pics après photopolymérisation et 1620 désignant le pic associé aux liaisons C=C et 1750 le pic associé aux liaisons C=O.

Les résultats obtenus à partir des spectres présentés à la figure 36 sont reportés dans le tableau 14.

*Tableau 14 : Coefficients de conversion des doubles liaison C=C après illumination calculé pour chaque monomère*

Monomères	Coefficient de conversion (%) (+/- 3 %)
TGDA	64
HDDA	64
TTA	46

Le TGDA et le HDDA présentent des taux de conversion plus élevés que le TTA. Ceci appuie les hypothèses émises précédemment : conformément à la littérature, les monomères TGDA et HDDA ont une réactivité plus élevée que le TTA, leur pourcentage de masse photopolymérisée inférieur à celui du TTA dans le cas de l'illumination d'un gramme de résine peut donc bien s'expliquer par une réaction trop rapide qui piège des radicaux libres. Ceci explique aussi pourquoi les différences visibles entre les pourcentages de masse photopolymérisée pour chaque monomère lors de la première expérience avec 1 g de résine s'estompaient lors de l'étude de 0,2 g de résine. Ces expériences ne permettent pas d'évaluer la réactivité et le taux de photopolymérisation au sens propre puisque le taux de conversion

des liaisons C=C ne peut pas être calculé, mais donnent une information sur la quantité de résine qui peut photopolymériser suite à l'illumination à une certaine dose énergétique.

En tenant compte de la réactivité propre de la résine et de la dureté des échantillons formés, les monomères qui apparaissent comme les plus adéquats pour la formulation d'une résine sont le TGDA, le HDDA et le PEG 200. Ce sont donc ces monomères qui seront utilisés dans la suite de l'étude.

### 3. Formulation des suspensions

Afin de préparer une suspension optimisée de poudre de  $\beta$ -TCP dans la résine photosensible, il est nécessaire d'utiliser un dispersant pour éviter les agglomérats et la sédimentation du mélange [11]. Le dispersant sélectionné pour cette étude est un ester phosphorique, le Zelec P312, fourni par Stepan, combinant des effets de répulsion stérique et électrostatique qui permettent de stabiliser la suspension.

Pour la préparation des suspensions, le mélange des différents composants est réalisé dans un SpeedMixer Dac 600, Hauschild dont le principe de fonctionnement est illustré à la figure 37. Le volume du contenant choisi pour les expériences est de 250ml.

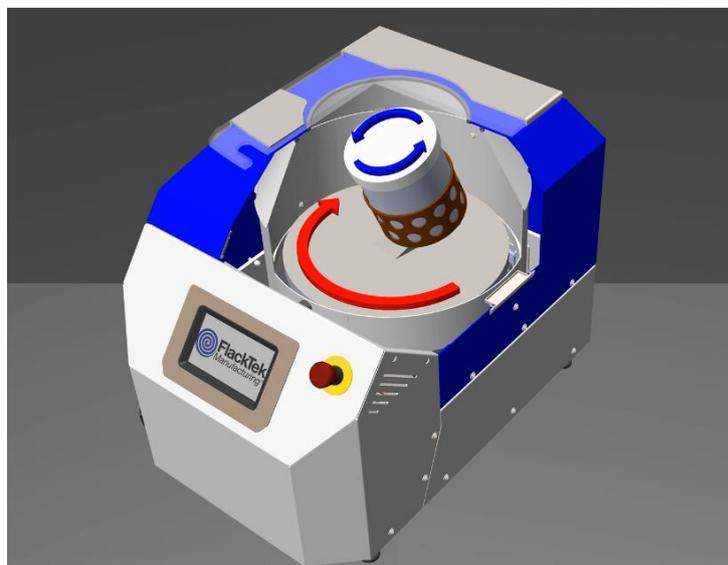


Figure 37 : Speedmixer DAC 600, Hauschild [24]

Ce mélangeur repose sur l'utilisation d'une double force centrifuge asymétrique (DAC). L'une permet la rotation du pot incliné dans le sens horaire autour d'un axe central (flèches bleues),

tandis que de l'autre applique une contre-rotation du pot autour de son axe propre (flèche rouge). Ce procédé permet l'obtention d'un mélange homogène en éliminant à la fois les agglomérats et la plupart des bulles d'air en un temps très court.

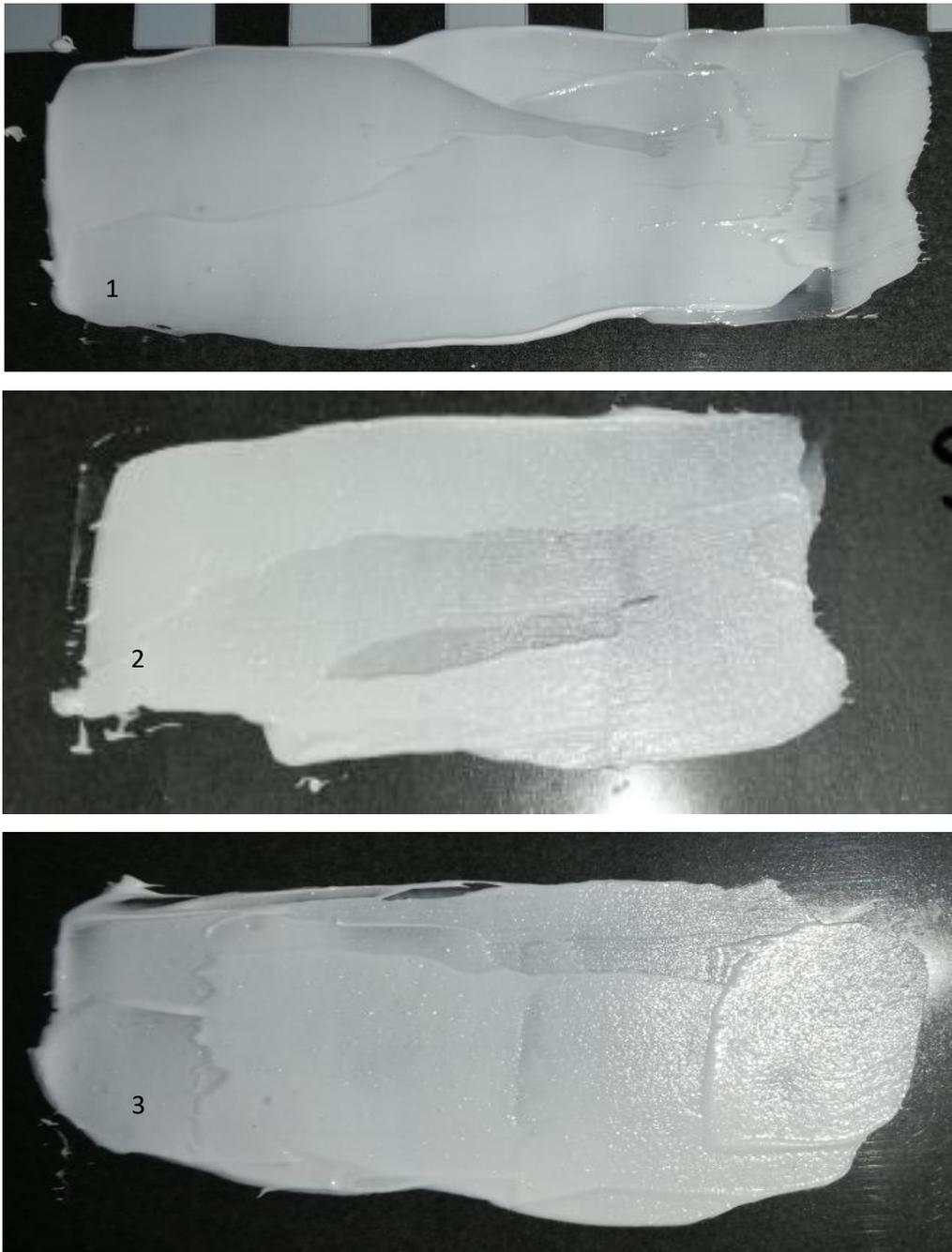
Pour déterminer la meilleure manière d'ajouter le dispersant lors de la préparation des suspensions, plusieurs expériences ont été réalisées :

- 1) Ajout du dispersant lors de la désagglomération de la poudre, puis ajout progressif de la résine dans la poudre ainsi obtenue et mélange au SpeedMixer.
- 2) Ajout de dispersant directement avec la poudre déjà désagglomérée puis ajout progressif de la résine et mélange au SpeedMixer.
- 3) Mélange du dispersant dans la résine à l'aide d'un agitateur rotatif. Ajout progressif de la résine mélangée avec le dispersant dans la poudre déjà désagglomérée et mélange au SpeedMixer.

Pour réaliser la désagglomération de la poudre, une suspension chargée à 50 % volumique de poudre de  $\beta$ -TCP dans de l'éthanol a été préparée. Des billes de zircone de 2 mm de diamètre d'une masse totale égale à la masse de la poudre ont ensuite été ajoutées à la suspension et le tout a été mélangé dans un agitateur rotatif tri-dimensionnel (Turbula) pendant 24 h. Enfin, l'éthanol a été retiré par évaporation, en utilisant un évaporateur rotatif, et la poudre a été séchée à l'étuve à 110°C pendant 2 h avant d'être récupérée (la température de dégradation thermique du dispersant se trouve aux alentours de 230°C).

Pour la technique 1, l'ajout de dispersant avec la poudre dans la suspension d'éthanol lors de la désagglomération permet de réaliser une adsorption des molécules de dispersant autour des particules de poudre plus efficacement que les méthodes 2 et 3.

Pour les mélanges au SpeedMixer, les paramètres ont été fixés à 1500 rpm pendant 20 secondes entre chaque ajout de résine. 1/10 de la masse totale de la résine est ajouté entre chaque mélange. Avant de commencer l'ajout des organiques, la poudre est mélangée seule. Les trois suspensions réalisées ont un taux de charge de 47 % volumique et la résine est préparée à partir des monomères TGDA, HDDA et PEG 200 sélectionnés. Une petite quantité de chaque mélange a été étalée sur un film afin d'en contrôler l'homogénéité. Les résultats sont présentés à la figure 38.



*Figure 38 : Images de l'étalement de suspensions préparées de différentes façons : 1 = poudre de  $\beta$ -TCP traitée au dispersant, ajout de résine progressif dans la poudre. 2 = poudre de  $\beta$ -TCP non traitée au dispersant, ajout de dispersant dans la poudre puis ajout progressif de résine. 3 = Poudre de  $\beta$ -TCP non traitée au dispersant, mélange du dispersant dans la résine puis ajout progressif de la résine dans la poudre.*

L'observation des textures des différentes suspensions révèle que la suspension préparée avec la poudre traitée au dispersant (Figure 38-1) est lisse alors que les suspensions préparées avec la poudre non traitée (Figure 38-2 et 3) sont granuleuses avec de petits agglomérats. Le traitement préliminaire de la poudre au dispersant (méthode 1) est donc la méthode sélectionnée pour poursuivre cette étude.

Plusieurs suspensions ont été préparées avec le même taux de charge et la même résine mais différents taux de dispersant : 0,2 %, 0,35 %, 0,5 % et 0,7 % (pourcentages massiques par rapport à la masse de poudre). Le comportement rhéologique de ces suspensions a été analysé et les valeurs des viscosités dynamiques ( $\eta$ ) pour des taux de cisaillement de  $100\text{ s}^{-1}$  et  $200\text{ s}^{-1}$  ont été relevées. Les résultats sont présentés à la figure 39.

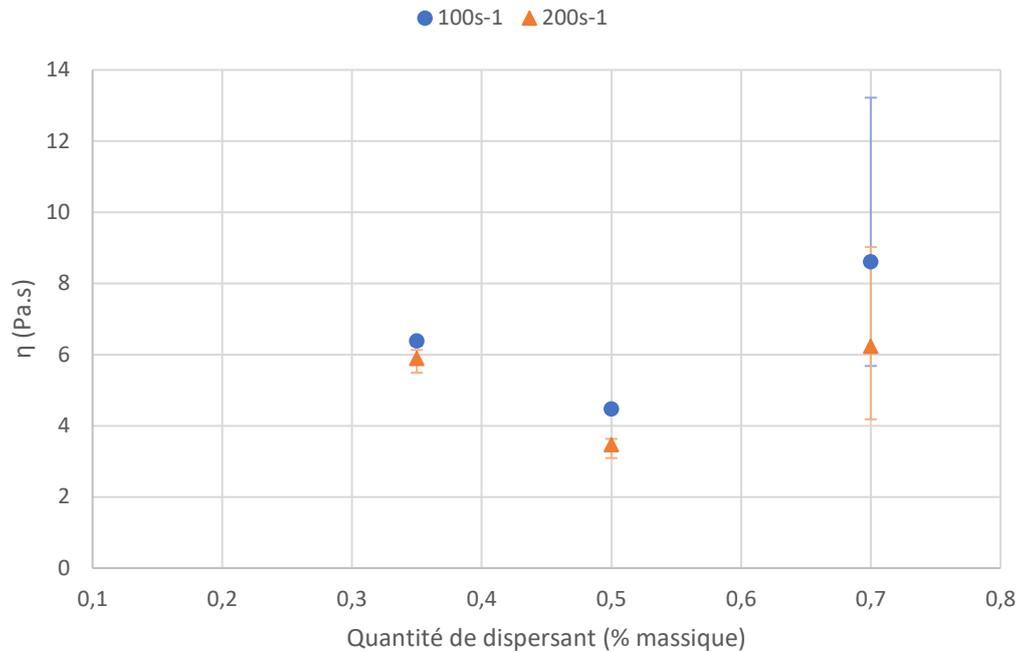


Figure 39 : Etude de la viscosité à  $100\text{ s}^{-1}$  et  $200\text{ s}^{-1}$  de suspensions préparées avec différents taux de dispersant

Le comportement rhéologique de la suspension préparée avec 0,2 % massique de dispersant n'a pas pu être analysé en raison d'une viscosité trop élevée. La suspension préparée avec 0,5 % massique de dispersant présente la viscosité la plus faible. L'ajout de dispersant entre 0,2 % et 0,35 % puis 0,5 % a permis une diminution de la viscosité de la suspension alors que la viscosité augmente lorsque l'on passe de 0,5 % à 0,7 %.

Le taux de dispersant de 0,5 % massique est donc le plus adapté pour la préparation de suspensions destinées à être imprimées en SLA.

De la poudre de  $\beta$ -TCP traitée avec 0,5 % massique de dispersant a donc été préparée et analysée. Des analyses de distribution granulométrique ainsi que des observations MEB ont été réalisées afin de comparer la poudre brute de  $\beta$ -TCP après calcination et la poudre  $\beta$ -TCP

traitée au dispersant. Les résultats des mesures granulométriques sont présentés à la figure 40 et les micrographies MEB à la figure 41.

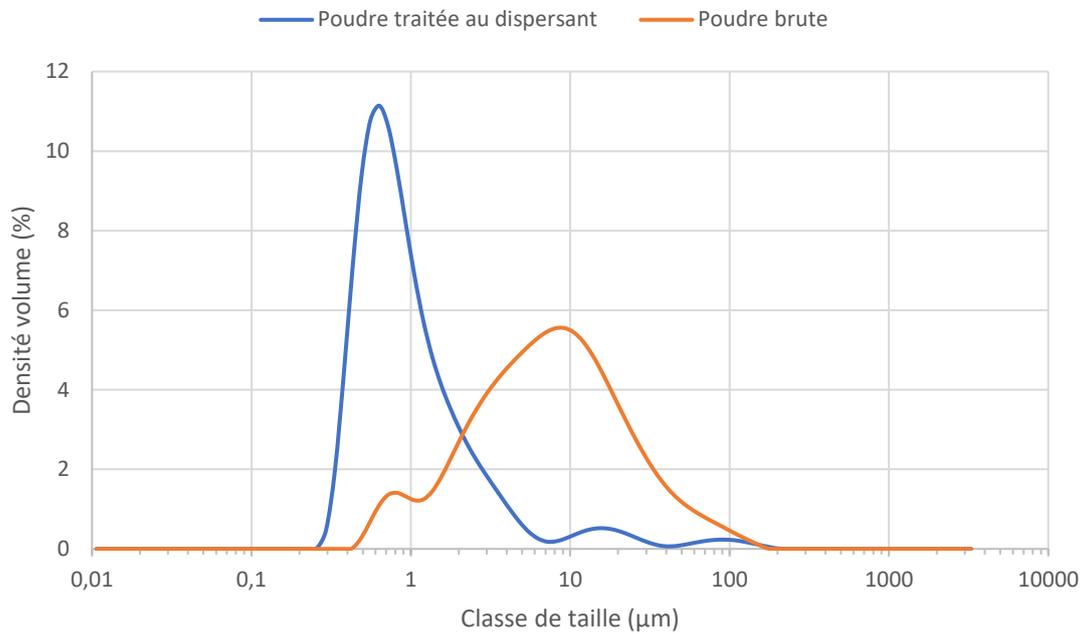


Figure 40 : Distribution granulométrique de poudre de  $\beta$ -TCP brute et de poudre de  $\beta$ -TCP traitée au dispersant, mesure réalisée dans de l'éthanol avec un granulomètre laser Malvern 3000

La distribution granulométrique de la poudre traitée au dispersant est plus resserrée que celle de la poudre brute après calcination et la taille moyenne des particules est plus faible :  $Dv(10) = 0,45 \mu\text{m}$  ,  $Dv(50) = 0,81 \mu\text{m}$  et  $Dv(90) = 2,98 \mu\text{m}$ .

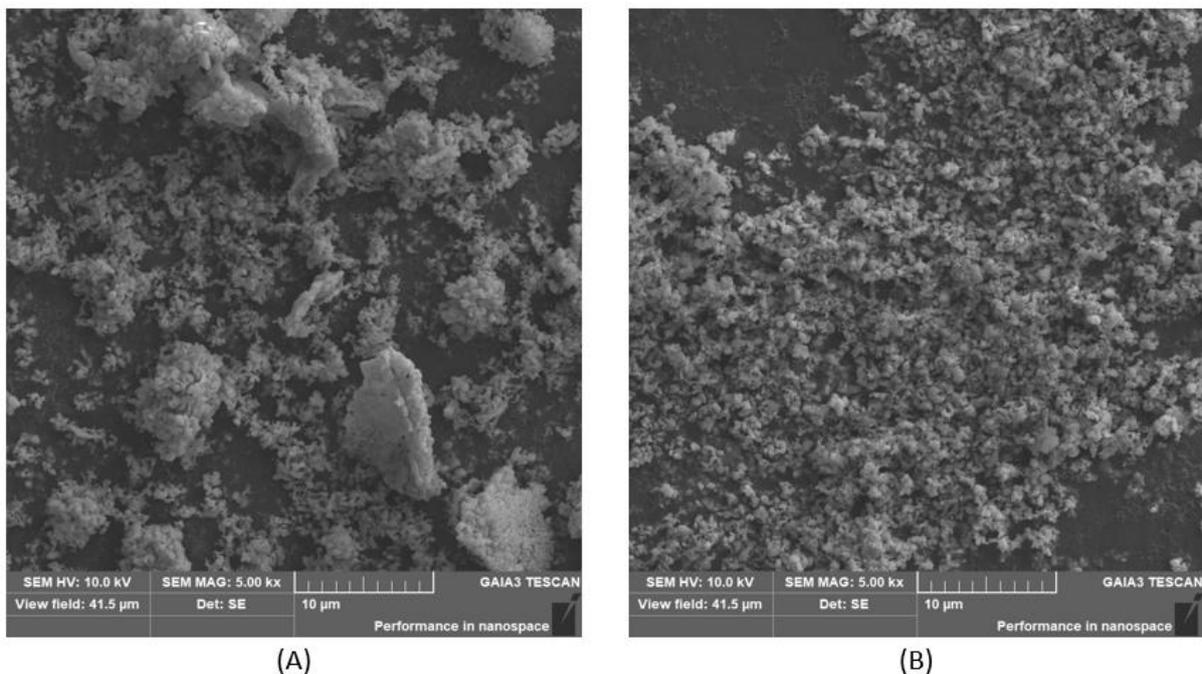


Figure 41 : Micrographies MEB (x5000) de la poudre de  $\beta$ -TCP brute (A) et de la poudre de  $\beta$ -TCP traitée au dispersant (B)

Les micrographies MEB quant à elles montrent une forte présence d'agglomérats dans le cas de la poudre brute (Figure 41-A) au contraire de la poudre traitée au dispersant (Figure 41-B). La présence d'agglomérats sur les micrographies MEB explique donc la plus grande proportion de particules de grande taille sur la distribution granulométrique de la poudre brute (figure 40). Le traitement au dispersant évite donc bien l'agglomération des particules de poudre ce qui est nécessaire à la préparation d'une suspension stable et rhéofluidifiante [92].

Cette poudre de  $\beta$ -TCP avec 0.5 % massique de dispersant est la poudre qui sera utilisée pour la préparation des suspensions dans le reste de l'étude.

#### 4. Construction du cycle de déliantage

D'après les informations obtenues dans la littérature et présentées dans le chapitre 1, la construction d'un cycle de déliantage découle de l'analyse thermogravimétrique du réseau photopolymère. Les mécanismes qui entrent en jeu lors de l'élimination du liant par traitement thermique dépendent du réseau photopolymère formé, et donc de la composition de la résine [107]. Grâce aux résultats obtenus et présentés au point 2, trois monomères semblent les plus adéquats pour la réalisation de suspensions : le TGDA, le HDDA et le PEG 200. Cependant pour l'étude et la construction du cycle de déliantage, le HEMA a aussi été utilisé lors de la préparation de résines. Quatre résines photosensibles ont été préparées :

- 1 = 100 % massique de TGDA
- 2 = 70 % massique TGDA + 30 % massique HDDA
- 3 = 50 % massique TGDA + 40 % massique HDDA + 10 % massique PEG 200
- 4 = 45 % massique TGDA + 40 % massique HDDA + 15 % massique HEMA

Chacune de ces résines a ensuite été utilisée pour réaliser des suspensions chargées à environ 70 % massique de  $\beta$ -TCP. Ces suspensions ont ensuite été photopolymérisées à l'aide de l'Admaflex 130 avec une puissance de lampe de 35 % soit  $28.5 \text{ mWcm}^{-2}$  et un temps d'exposition de 2 secondes. La dégradation thermogravimétrique des échantillons ainsi obtenus a été analysée. Les résultats sont présentés à la figure 42.

L'appareil de mesure utilisé est un LINSEIS STA. Les échantillons sont placés dans un creuset en alumine et portés à une température de 550°C avec une rampe de 10°C/min sous un flux d'air de 100 sccm/s. La perte de masse est mesurée sur la gamme de température de 25°C à 550°C.

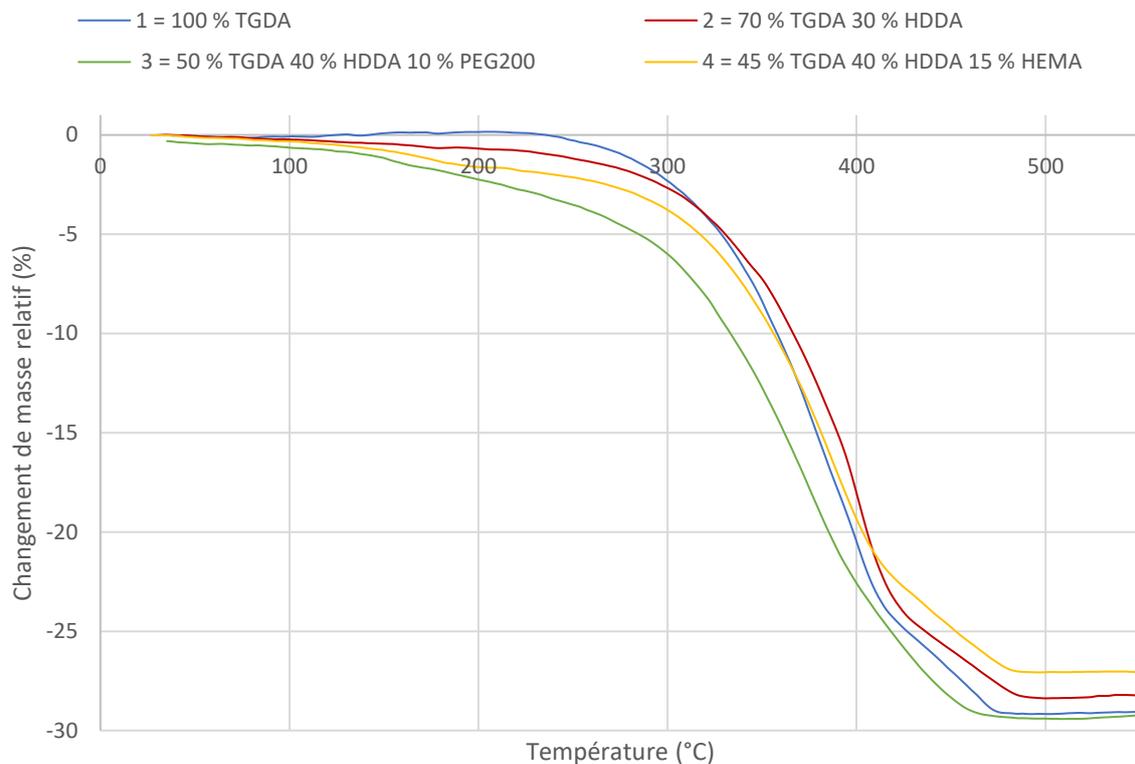


Figure 42 : Analyse thermogravimétriques d'échantillons préparés à partir de suspensions de compositions différentes et photopolymérisés avec une puissance de projecteur de 35 % pendant 2 secondes

La figure 42 révèle différents schémas de dégradation thermique obtenus en fonction de la composition de la résine. Pour tous les échantillons trois zones de dégradations thermiques sont observables : une zone de perte de masse lente jusqu'à environ 300°C, puis une zone de perte de masse brutale avant un nouveau ralentissement aux alentours de 400°C. L'échantillon préparé avec une résine contenant uniquement du TGDA présente une perte de masse brutale à partir de 250°C. Alors que pour les échantillons 2, 3 et 4 où le TGDA est mélangé à d'autres additifs, la perte de masse commence à des températures plus faibles que 250°C avec un minimum aux alentours de 120°C pour l'échantillon 3 qui contient du TGDA, du HDDA et du PEG 200.

Le mélange du TGDA avec d'autres additifs permet donc d'obtenir une dégradation thermique du liant plus progressive, avec une vitesse de dégradation lente dans les faibles températures, ce qui pourrait ainsi faciliter le déliantage [108]. En effet, le but lors du déliantage est d'éviter que la vitesse de dégradation thermique des composés soit plus rapide que la vitesse de diffusion des gaz au sein de la pièce [108]. Ici, le mélange contenant du TGDA du HDDA et du PEG 200 semble alors le plus prometteur.

Le choix de la composition de la résine n'est cependant pas le seul facteur permettant de construire un cycle de déliantage adéquat, il est également important de définir une vitesse de montée en température lente, afin d'éviter l'apparition de trop de contraintes internes dans les pièces au moment de l'élimination du liant (réseau photopolymère), et d'ajouter des paliers de températures [15].

En utilisant la composition de l'échantillon 4 qui semble la plus prometteuse, l'influence de la vitesse de montée en température a alors été étudiée. Plusieurs échantillons ont été préparés à l'aide de l'Admaflex 130 et des mesures d'ATG ont été réalisées à des vitesses de chauffe de 10°C/min, 5°C/min, 3°C/min et 0.5°C/min. Les résultats sont présentés à la figure 43.

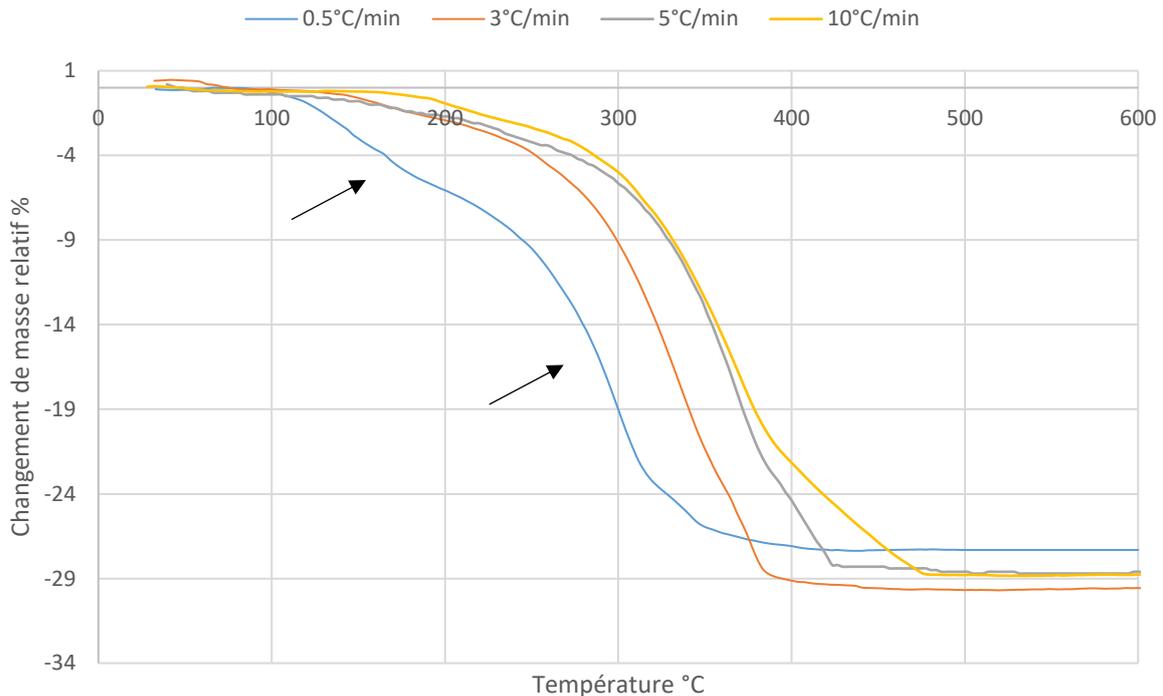


Figure 43 : Comparaison d'ATG réalisées à quatre vitesses de chauffe différents : 10°C/min, 5°C/min, 3°C/min et 0.5°C/min d'une suspension contenant 50 % de TGDA, 40 % de HDDA, 10 % de PEG pour la résine et chargée à environ 70 % massique en B-TCP (flèches noires = zones de dégradation thermique pour une vitesse de chauffe de 0.5°C/min)

La figure 43 révèle que lorsque la vitesse de chauffe est plus faible, les températures de début et de fin d'élimination du liant sont plus faibles. Avec une vitesse de 0,5°C/min il est possible d'obtenir une élimination du liant plus progressive que pour 3, 5 et 10°C/min. 0,5°C/min est donc la vitesse choisie pour le déliantage. En s'intéressant alors de plus près à la courbe de dégradation à 0,5°C/min deux zones de dégradation thermiques principales apparaissent : entre 100 et 250°C et entre 250 et 360°C. La résine est complètement éliminée à partir de 400°C. L'utilisation d'une vitesse de chauffe de 0,5°C/min accompagnée de deux paliers à 185°C et 350°C semble donc adaptée afin d'obtenir une élimination progressive du liant en deux temps. Enfin l'ajout d'un palier de 15 min à 400°C permet de s'assurer de l'élimination complète de la résine avant d'augmenter la température de chauffe pour passer à l'étape de frittage. Le cycle de déliantage ainsi construit est présenté à la figure 44.

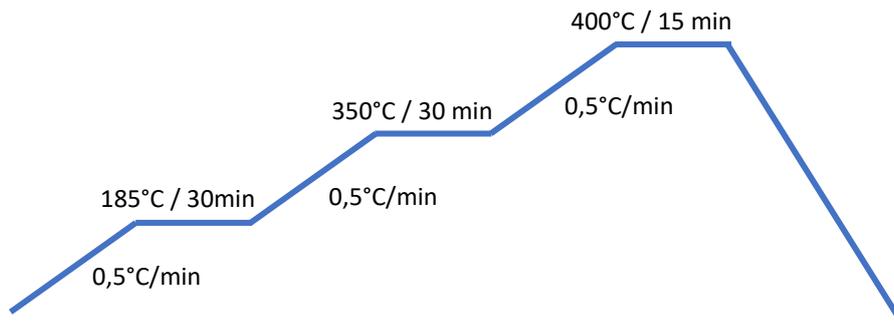


Figure 44 : Cycle de déliantage utilisé de 25°C à 400°C avec une vitesse de montée en température de 0,5°C/min

À noter que plusieurs résines seront imprimées dans la suite de cette étude et, bien que pour certaines résines certains paliers ne soient pas nécessaires à une bonne élimination du liant, le cycle de déliantage déterminé ici sera utilisé pour tous les échantillons dans le but de faciliter leur comparaison.

## C. Conclusion

L'équipement utilisé pour la mise en forme par SLA a été présenté. Il combine la SLA et une technique de coulage en bande et requiert l'utilisation d'une suspension composée d'une résine photosensible et de la poudre. La poudre de  $\beta$ -TCP, synthétisée par voie humide, a été caractérisée, elle contient 15 % d'HA et possède une densité de  $3,28 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  avec une distribution granulométrique large et un  $D_v(50)$  de  $7,4 \mu\text{m}$ . Une analyse dilatométrique a permis de déterminer son comportement thermique et de définir un cycle de frittage. Les composants principaux de la résine photosensibles ont été identifiés et un photo-initiateur : le TPO a été choisi à partir de la longueur d'onde du projecteur de l'équipement de SLA. Plusieurs monomères acrylates ont été évalués en termes de réactivité et de rhéologie. Les monomères qui semblent a priori les plus adaptés pour la préparation de suspensions de  $\beta$ -TCP imprimables en SLA sont le TGDA, le HDDA et le PEG. Le mélangeur utilisé pour la préparation des suspensions est un SpeedMixer®. Une étude préliminaire sur le mélange entre la poudre et la résine a permis de définir les paramètres optimaux de mélange et de mettre en avant la nécessité de réaliser un traitement préliminaire de la poudre avec du dispersant. Enfin, un cycle de déliantage qui précèdera l'étape de densification, a été construit à partir d'une étude de la dégradation thermique du réseau photopolymère.

Pour la suite de cette étude, il va être question d'optimiser l'impression par SLA en s'intéressant tout d'abord à la composition des suspensions et à l'évaluation des interactions entre la poudre et les monomères, qui peuvent exercer une influence sur la mise en forme par SLA. L'impact de la composition des suspensions sur les pièces finales sera ensuite étudié à partir de tests d'impressions et les paramètres d'impression propres à l'équipement de SLA pourront être déterminés.

## Chapitre 3 : Mise en forme par SLA et optimisation des paramètres d'élaboration

### A. Optimisation de la composition des suspensions

Cette partie porte sur l'évaluation de l'impact de la composition des suspensions sur la mise en forme par stéréolithographie. Les paramètres d'impression sont donc fixés : l'épaisseur de *slice* est fixée à 40  $\mu\text{m}$ , le couteau choisi pour le coulage en bande permet de réaliser une bande d'une épaisseur de 120  $\mu\text{m}$ , la puissance du projecteur est de 35 % soit 28,5  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et le temps d'exposition est de 2 secondes.

#### 1. Caractérisation des résines et suspensions

L'une des caractéristiques parmi les plus importantes pour la préparation de suspensions imprimables par SLA est leur comportement rhéologique. Or, l'ajout de poudre dans une résine entraîne une importante modification du comportement rhéologique du mélange. Nature, forme, distribution granulométrique des particules de poudre et taux de matière sèche, sont autant de caractéristiques qui ont un impact sur la viscosité des suspensions. Bien que la viscosité de la résine seule ne soit pas modifiée [109], le comportement rhéologique d'une suspension s'éloigne d'un comportement newtonien.

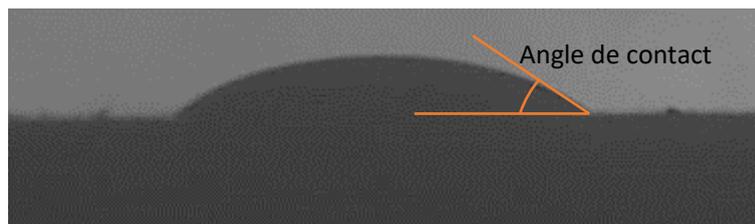
Les caractéristiques de la poudre de  $\beta$ -TCP étant bien déterminées (chapitre 2), ce sont donc les interactions entre la poudre et la résine, en fonction de sa composition, qui induiront les modifications du comportement rhéologique. Le but est alors de choisir une résine permettant d'obtenir une suspension suffisamment chargée dont le comportement rhéologique est adapté à l'impression par SLA avec la machine Admaflex 130. La caractérisation de pâtes commerciales fournie par Admatec aide à identifier les caractéristiques rhéologiques compatibles avec la machine : une viscosité inférieure à 600 Pa.s pour un taux de cisaillement de 0,1  $\text{s}^{-1}$  et une viscosité inférieure à 10 Pa.s pour des taux de cisaillement de 10 à 300  $\text{s}^{-1}$  à température ambiante [110]. De plus, un comportement rhéofluidifiant est recherché pour une plus grande facilité de mise en œuvre avec le coulage en bande [60].

Les études réalisées dans chapitre 2 révèlent que le TGDA et le HDDA possèdent une réactivité élevée qui mène à une photopolymérisation des échantillons en objets solides, ce qui est

nécessaire pour la manipulation des pièces imprimées. Ces monomères, en association avec du PEG 200, semblent alors les plus adaptés pour la réalisation de suspensions imprimables en SLA. Cependant dans ce chapitre, le HEMA a aussi été utilisé pour évaluer son impact sur la qualité des suspensions et des pièces imprimées<sup>2</sup>.

Des pastilles de 20 mm de diamètre de la poudre de  $\beta$ -TCP traitée avec du dispersant, ont été pressées à 2 tonnes pendant 1 minute. Une pastille de  $\beta$ -TCP sans dispersant a aussi été pressée selon le même protocole.

Afin d'évaluer l'influence du dispersant, une goutte de TGDA a été déposée sur le dessus de deux pastilles différentes : l'une avec dispersant et l'autre sans dispersant. La capacité du polymère à mouiller les pastilles a ensuite été observée par une mesure de l'angle de contact. La mesure est illustrée à la figure 45 et les résultats sont présentés à la figure 46.



*Figure 45 : Exemple de mesure d'angle de contact d'une goutte de PEG sur une pastille de  $\beta$ -TCP pressée*

---

<sup>2</sup> Des résultats complémentaires sur l'étude de la composition des suspensions ont été publiés dans un article d'Open Ceramics. Cet article est présenté en annexe 1.

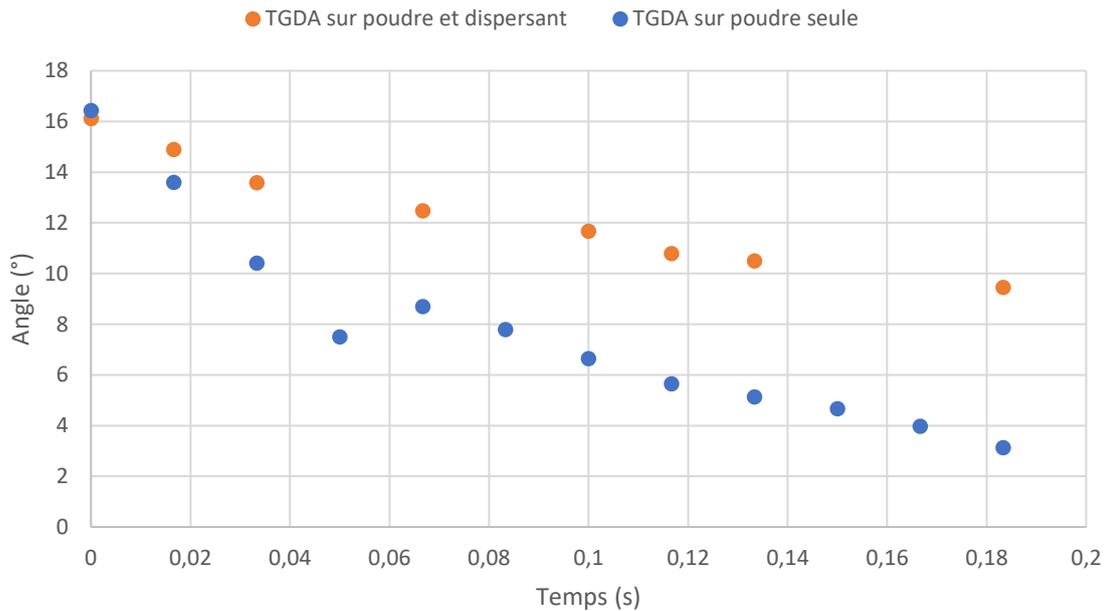


Figure 46 : Mesures d'angles de contact en fonction du temps pour une goutte de TGDA placée sur une pastille de  $\beta$ -TCP seul et sur une pastille de  $\beta$ -TCP et dispersant

L'angle de contact du TGDA sur la pastille de  $\beta$ -TCP sans dispersant semble plus faible que celui sur la pastille de  $\beta$ -TCP avec du dispersant, en particulier après 0,1 s. Ceci peut s'expliquer par le fait que la présence de dispersant oblige la résine à se répartir à la surface de la pastille alors que sans dispersant la résine est absorbée dans l'échantillon. Les différences d'angle de contact constatées entre les pastilles avec et sans dispersant semblent donc confirmer que l'utilisation du dispersant modifie l'état de surface des particules et donc leurs interactions avec les monomères de la résine.

Chaque monomère étudié a ensuite été déposé sur le dessus de pastilles contenant du dispersant. Les résultats sont présentés à la figure 47.

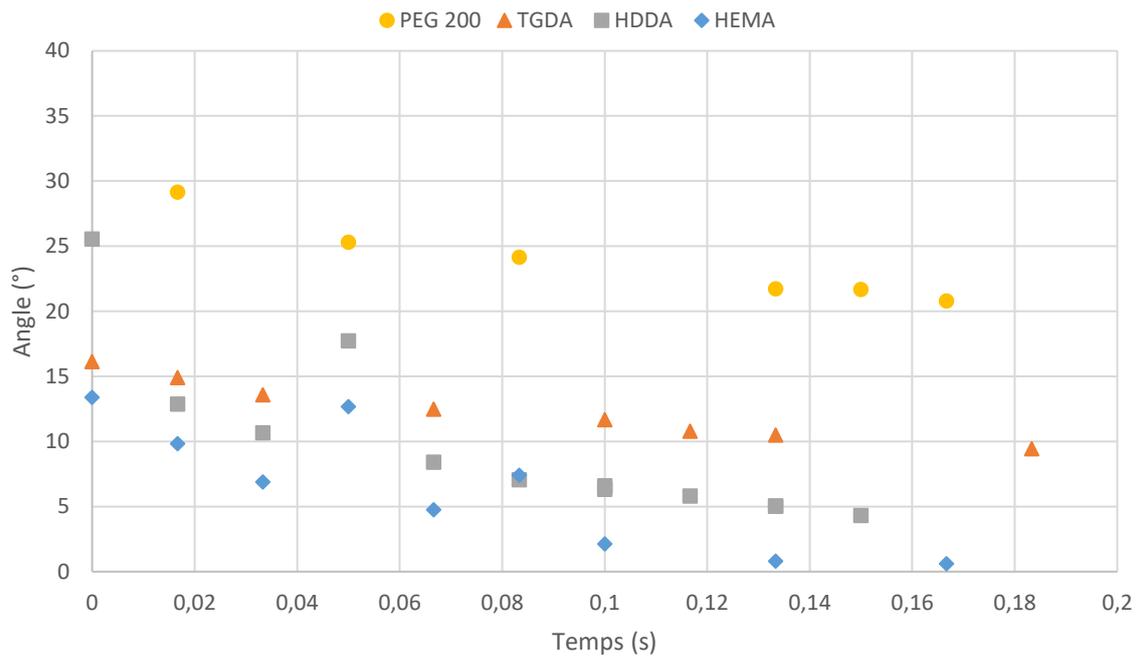


Figure 47 : Mesure d'angles de contact en fonction du temps de différents monomères sur des pastilles de TCP pressées

Tous les monomères testés ont un comportement mouillant vis-à-vis de la poudre de  $\beta$ -TCP. Le monomère qui présente la meilleure mouillabilité sur la pastille de poudre de  $\beta$ -TCP est le HEMA. Puis le TGDA et le HDDA, qui ont des angles de contact relativement faibles, et enfin le PEG 200 qui présente les angles de contact les plus élevés.

A partir des résultats des mesures de viscosité réalisées dans le chapitre précédent sur les monomères seuls, il apparaît que les monomères qui présentent les angles de contact les plus faibles sont les monomères les plus visqueux.

Des suspensions de poudre de  $\beta$ -TCP chargées à 47 % volumique (70.6 % massique) ont été préparées à partir de plusieurs résines. Le taux de photo-initiateur présent dans les résines est toujours de 1 % massique par rapport à la masse des monomères. Les différentes compositions étudiées sont présentées dans le tableau 15.

Tableau 15 : Composition des résines étudiées pour évaluer l'influence des monomères sur la qualité des suspensions

	TGDA (%massique)	HDDA (%massique)	PEG 200 (%massique)	HEMA (%massique)
1	60	40	0	0
2	50	50	0	0
3	60	30	10	0
4	60	20	10	10
5	45	35	20	0
6	45	25	20	10
7	45	40	15	0
8	45	30	15	10
9	40	40	20	0

Une étude rhéologique des suspensions présentées dans le tableau 15 a été réalisée.

Pour rappel, dans le cas du coulage en bande, le taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) appliqué sur la suspension par le couteau peut-être approché avec l'équation (4) (présentée dans le chapitre 1) [94] :

$$\dot{\gamma} = v / e \quad (4)$$

Avec  $v$  la vitesse de déplacement du film et  $e$  l'épaisseur de couche.

Avec une vitesse de déplacement du film fixée à 20 mm/s et un couteau permettant d'obtenir des bandes de 120  $\mu\text{m}$ , le taux de cisaillement appliqué à la suspension est de 160  $\text{s}^{-1}$ . Les mesures rhéologiques ont donc été relevées de 0 à 200  $\text{s}^{-1}$ . Les résultats sont présentés à la figure 48.

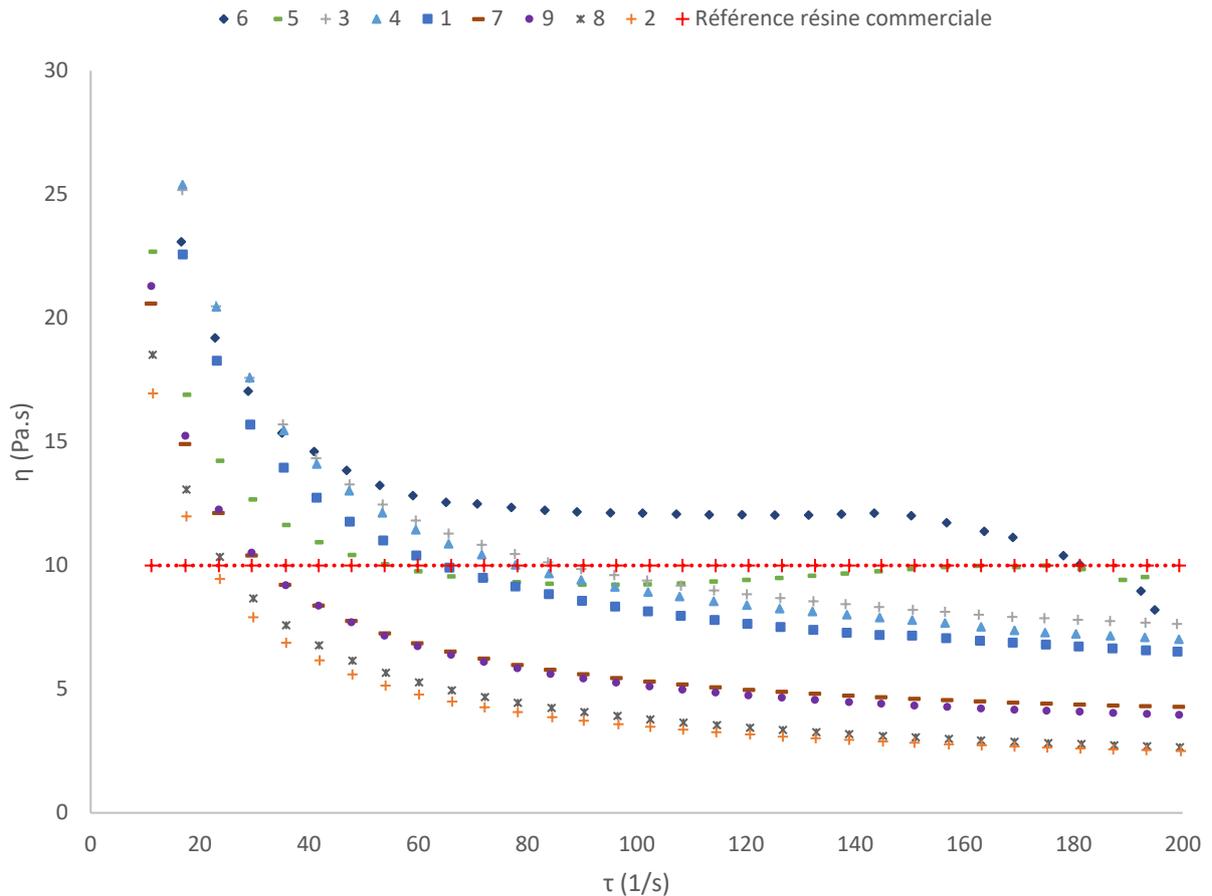


Figure 48 : Etude du comportement rhéologique de plusieurs suspensions préparées avec différentes résines (les pointillés rouges représentent la limite de viscosité fixée par Admatec)

Toutes les suspensions présentent une diminution de leur viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement, rapide entre  $0 \text{ s}^{-1}$  et  $60 \text{ s}^{-1}$  puis, plus lente entre  $60 \text{ s}^{-1}$  et  $200 \text{ s}^{-1}$ , ceci traduit leur comportement rhéofluidifiant. La suspension 6 est celle qui possède la viscosité la plus élevée entre  $60 \text{ s}^{-1}$  et  $200 \text{ s}^{-1}$ , suivie par les suspensions 3, 4, 5 et 1 dont la viscosité moyenne entre  $60 \text{ s}^{-1}$  et  $200 \text{ s}^{-1}$  est proche de la viscosité maximale de référence recommandée par Admatec. Les suspensions 9, 7, 8 et 2 sont, quant à elles, les moins visqueuses entre  $60 \text{ s}^{-1}$  et  $200 \text{ s}^{-1}$ . De plus, leur viscosité passe en dessous de la viscosité maximale de référence indiquée par Admatec pour les taux de cisaillement les plus faibles : entre  $30 \text{ s}^{-1}$  et  $40 \text{ s}^{-1}$ . Ces suspensions sont donc celles qui présentent le comportement rhéologique le plus favorable à une utilisation avec l'équipement Admaflex 130.

Enfin pour un taux de cisaillement de  $160 \text{ s}^{-1}$ , qui correspond au taux de cisaillement appliqué par le couteau sur la suspension, il est possible de classer les suspensions par ordre croissant de viscosité :  $2 < 8 < 9 < 7 < 1 < 4 < 3 < 5 < 6$ .

A partir des compositions des résines présentées dans le tableau 15, il est possible de constater que les suspensions préparées à partir de résines contenant 60 % de TGDA sont les plus visqueuses. Il semble donc qu'une quantité de TGDA inférieure à 60 % soit nécessaire afin de réaliser des suspensions d'une viscosité plus faible. Cependant, étant donné que la suspension la plus visqueuse contient seulement 45 % de TGDA alors que la moins visqueuse contient 50 % de TGDA, les autres monomères utilisés entrent aussi en jeu et il est donc probable que leurs interactions influencent la viscosité globale des suspensions.

## 2. Test d'impression, influence de la composition de la résine

Des tests d'impression préliminaires ont été effectués avec chacune des suspensions. Des pastilles de 12 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur ont été imprimées. Plusieurs paramètres d'illumination ont été testés : 25 % soit  $21,1 \text{ mW.cm}^{-2}$  pendant 1,0 s, 1,5 s ou 2,0 s ; 35 % soit  $28,5 \text{ mW.cm}^{-2}$  pendant 1 s ou 2 s.

A partir des suspensions 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9, des pastilles entières ont pu être imprimées et nettoyées. Les pastilles obtenues à partir des suspensions 1, 3, 4, 5 et 6 sont cependant celles qui présentent le plus de défauts visibles à l'œil nu à cause d'un mauvais étalement sur le film. Enfin, la suspension 2 n'a pas permis l'impression de pièce entière en raison d'une mauvaise adhésion entre les couches.

Il apparait ici que les suspensions 1, 3, 4, 5 et 6, qui sont celles présentant le plus de défauts d'étalement sur le film lors de l'impression, sont aussi les suspensions plus visqueuses au taux de cisaillement appliqué par le couteau. Les défauts qui apparaissent sur les pièces finales sont donc probablement liés à la viscosité trop élevée de ces suspensions à  $160 \text{ s}^{-1}$ . La suspension 2 est la suspension la moins visqueuse. L'impossibilité d'imprimer des pièces entières à partir de cette suspension n'est donc peut-être pas uniquement liée à sa viscosité. La composition de la résine photosensible utilisée pour préparer la suspension 2 est 50 % de TGDA et 50 % de HDDA sans aucun autre additif. Avec la suspension 1, ce sont les seules suspensions qui ne contiennent pas de PEG. Il est donc possible que l'absence de PEG combinée à la faible viscosité de la suspension 2 ait conduit à une mauvaise adhésion entre

les couches et donc à l'impossibilité de construire des pièces entières. Les tests n'ont alors pas été poursuivis avec la suspension 2.

D'autres tests d'impression ont été réalisés sur les suspensions 1, 3, 4, 5, 6, 7 et 8. Après impression, les pièces ont été nettoyées à l'éthanol puis déliantées et frittées en suivant les cycles présentés dans le chapitre précédent. L'influence de la composition des résines a été étudiée à partir des design 3D présentés à la figure 49.

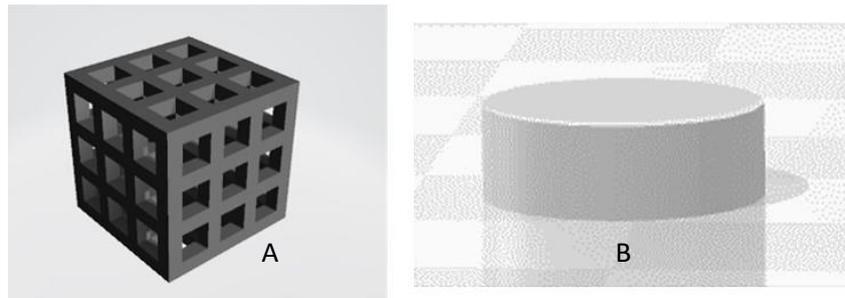


Figure 49 : Design 3D des pièces imprimées. A = cube macroporeux de 12 mm de côté, avec des pores de 2,4 mm de côté. B = Pastille de 12 mm de diamètre

La forme des pastilles est choisie afin d'obtenir un matériau non macroporeux d'une épaisseur entre 2 et 5 mm dont la microporosité peut être évaluée facilement. Le cube, quant à lui, permet d'avoir un design macroporeux plus facilement déliantable.

Après frittage, des observations sont réalisées sur les pièces avec un microscope 3D VR-3000, KEYENCE (grossissement x12 et x50). Les images sont présentées à la figure 50. Pour chaque composition, 3 pièces ont été observées.

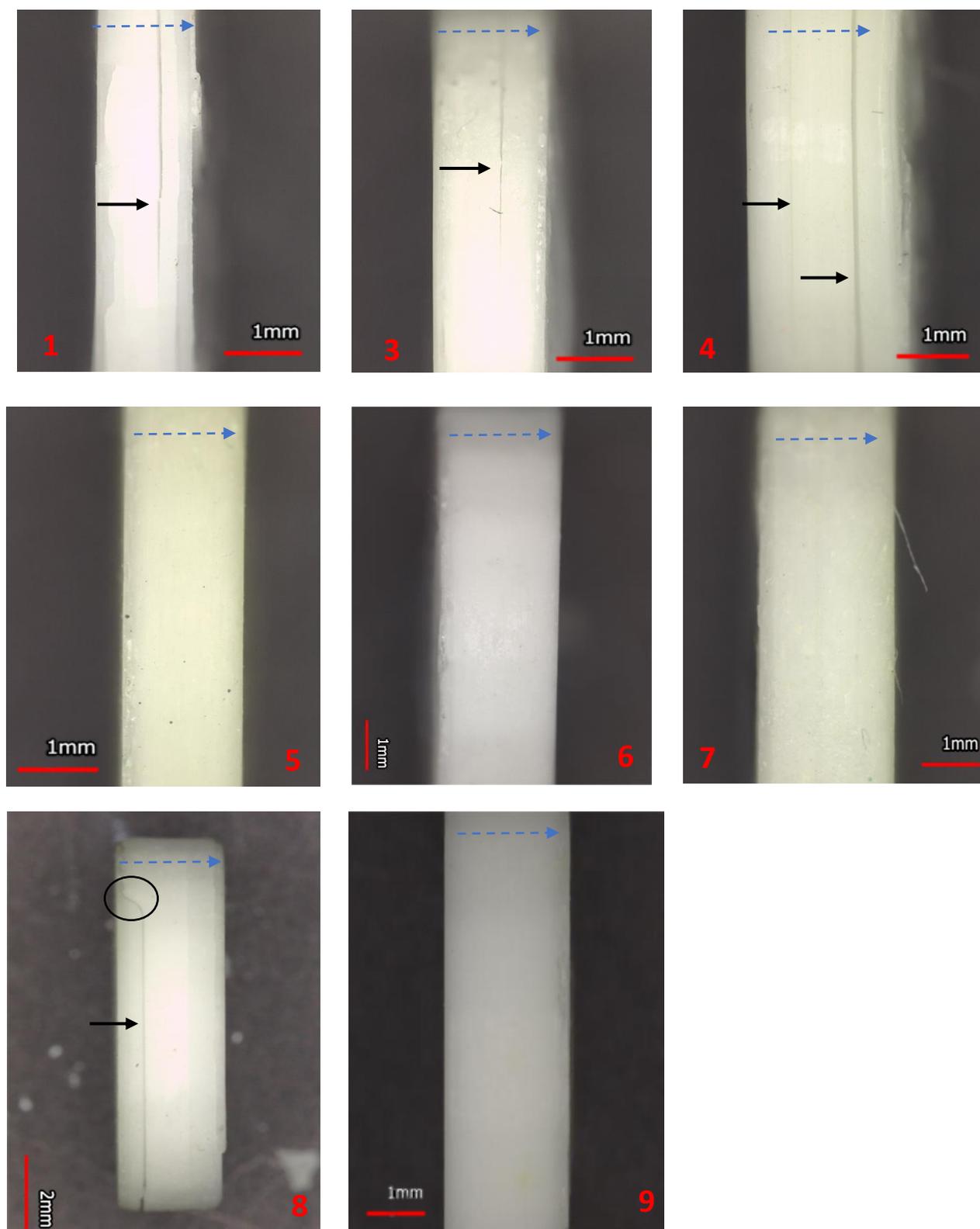


Figure 50 : Observations réalisées au microscope 3D (x25) et (x12 pastille 7) de pastilles imprimées en SLA à partir de suspensions de différentes compositions après frittage (les flèches bleues en pointillées indiquent la direction d'impression des pièces, les flèches noires indiquent les plus importantes délaminations et le cercle noir met en évidence une fissure). Chaque image correspond à une pastille produite avec une suspension, numéroté de 1 à 9 en fonction de la composition de la résine.

En observant la partie latérale des pastilles imprimées à partir des différentes suspensions, il apparaît que pour un grossissement de x50 aucun défaut n'est visible sur les pastilles 5, 6, 7 et 9. Ces pastilles présentent une surface en apparence lisse et sans délamination. En revanche, des délaminations sont clairement visibles sur les pastilles obtenues à partir des suspensions 1, 3, 4 et 8. Des fissures viennent aussi s'ajouter aux délaminations pour la pastille 8. Ces défauts apparaissant sur les pastilles frittées peuvent résulter de l'étape de construction ou de l'étape de déliantage. Il n'apparaît pas ici de corrélation directe entre la présence de défauts et la viscosité des suspensions. La composition de la résine doit donc aussi avoir un impact sur la qualité des pièces imprimées. En effet, les suspensions 1, 3, 4 et 8, qui sont celles qui présentent les plus importantes délaminations, sont aussi celles dont la résine contient le moins de PEG. Seule la suspension 7 semble alors faire exception car elle contient autant de PEG que la suspension 8 mais les pièces construites avec la suspension 7 sont de meilleure qualité, celle-ci ne contient cependant pas de HEMA à la différence de la suspension 8. Il se pourrait donc que le HEMA nuise à la qualité des pièces finales.

Pour observer l'état de surface des échantillons et l'intégration entre les différentes couches, des analyses MEB sur les faces latérales des cubes ont été réalisées. La zone observée sur chaque échantillon est présentée à la Figure 51.

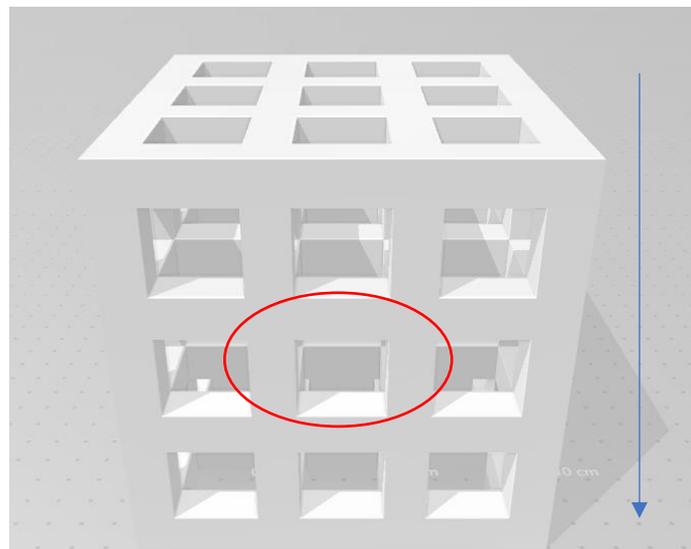


Figure 51 : Zone du cube observée au MEB : cercle rouge, sens d'impression : flèche bleue

Les observations ont été réalisées grâce à un MEB de table JCM-6000, JEOL, avec une gamme de grandissement allant de x10 à x10 000. Les tensions applicables sont 5, 10 et 15 kV. Les échantillons ont été métallisés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'une fine couche de platine pour rendre leur surface conductrice. Les micrographies MEB des faces latérales des cubes imprimés avec les compositions de résines 1 à 9, déliantés et frittés sont présentées en figures 52 et 53.

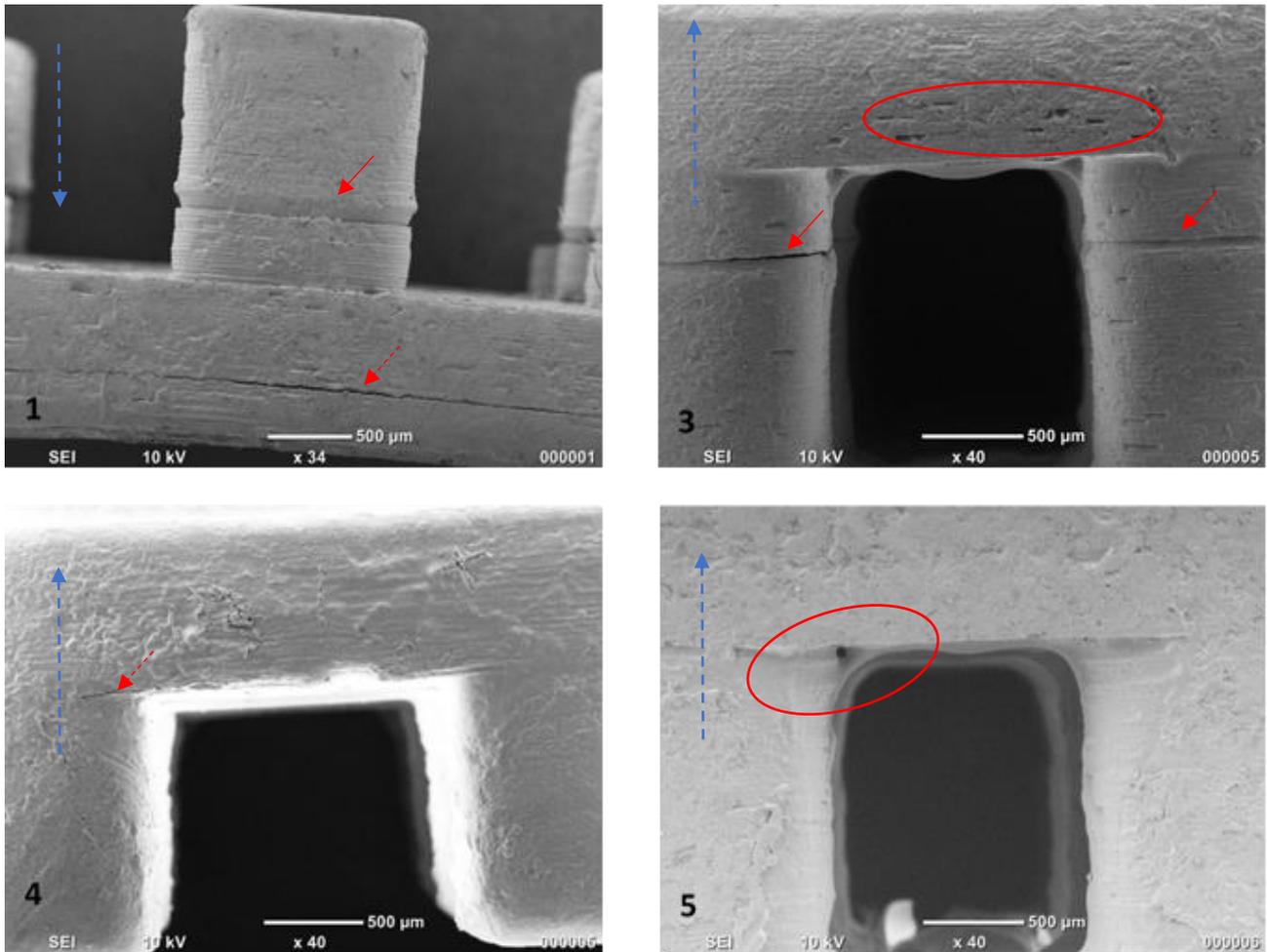


Figure 52 : Micrographies MEB de cubes imprimés à partir de suspensions de différentes compositions (1 à 5). Principaux défauts mis en avant par des cercles rouges, flèches rouges : délaminations, flèches en pointillé : fissures. Flèche bleue pointillée : direction d'impression des pièces.

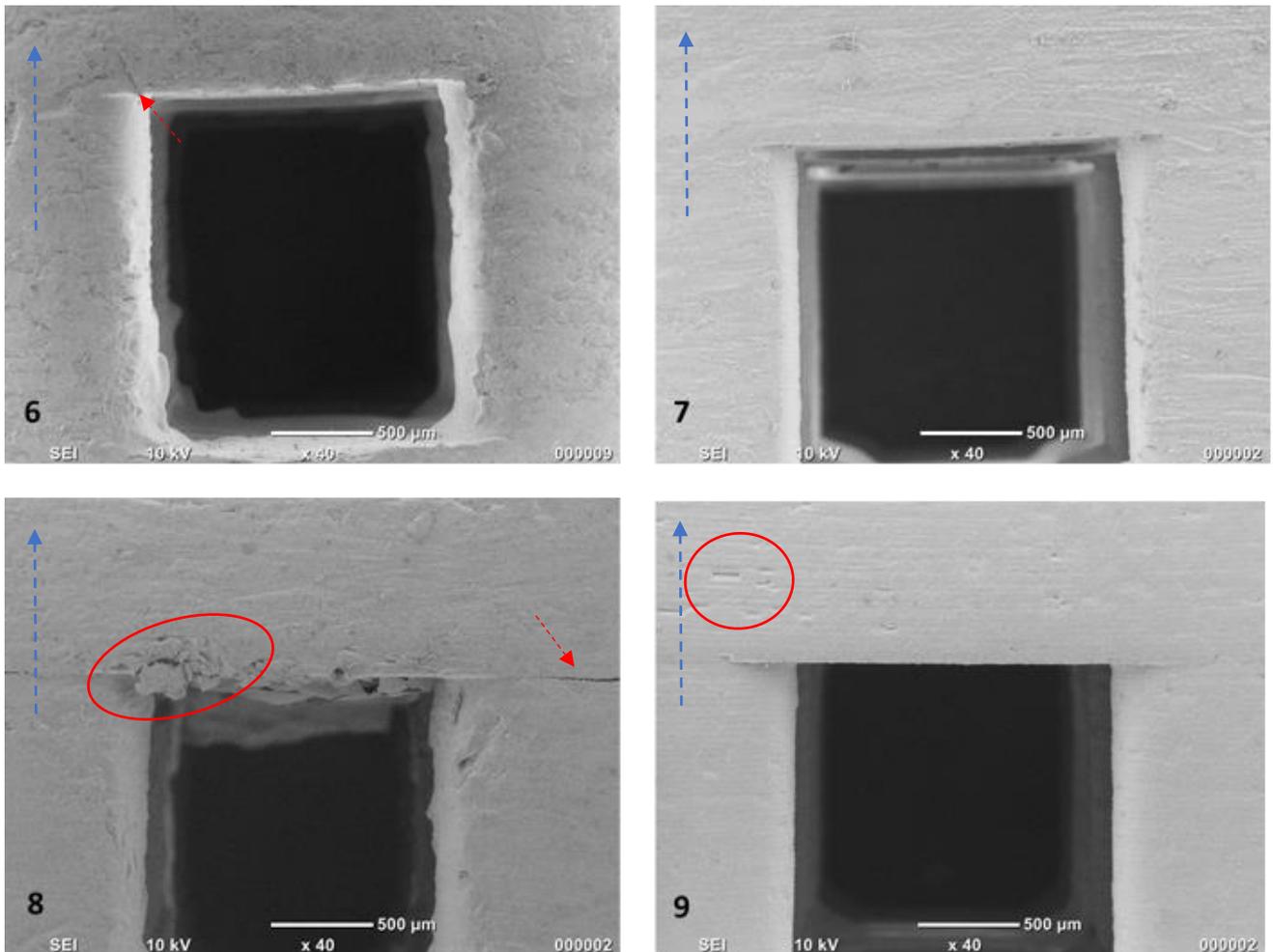


Figure 53 : Micrographies MEB de cubes imprimées à partir de suspensions de différentes compositions (6 à 9). Flèche bleue pointillée : direction d'impression. Principaux défauts mis en avant par des cercles rouges, flèches rouges : délaminations, flèches en pointillé : fissures.

Les micrographies MEB révèlent la présence de nombreux défauts de surface et des délaminations pour les pièces 1, 3 et 4. Les pièces 6, 5 et 8 quant à elles présentent des surfaces plus lisses malgré quelques défauts toujours visibles notamment à la jonction entre les colonnes et la base. Enfin, les pièces, 7 et 9 ont peu de défauts et une définition satisfaisante dans les angles.

Les pièces 5 et 6 qui semblaient de bonne qualité à partir des observations effectuées au microscope 3D présentent finalement des défauts visibles sur les micrographies MEB et une mauvaise précision. La pièce 6 ayant été obtenue à partir d'une résine qui contenait du HEMA, ceci pourrait dans un premier temps confirmer que la présence de HEMA dans la résine accentue la présence de défauts dans les pièces finales. La composition de la suspension à l'origine de la pièce 5 n'est cependant pas très éloignée des compositions des suspensions

utilisées pour les pièces 7 et 9. Ici, il est donc possible que ce soit la viscosité plus élevée de la suspension 5 par rapport aux suspensions 7 et 9 qui soit à l'origine des différences observées entre les pièces finales 5, 7 et 9.

Afin de compléter les observations microscopiques, une mesure de la densité des échantillons non macroporeux a été conduite. Les masses volumiques des échantillons frittés ont été déterminées par pesée hydrostatique selon la méthode d'Archimède.

Les échantillons frittés ont été placés dans une étuve à 110°C pendant une nuit. Après pesée de la masse sèche  $m_s$ , les échantillons ont été placés sous vide puis immergés dans de l'eau durant 2 h. Suite à cela, la masse sous eau a été mesurée ( $m_{se}$ ) ainsi que la masse humide ( $m_h$ ). Le taux de porosité ouverte ( $P_0$ ) a alors pu être déterminé selon la relation (11). Un pourcentage de densité ( $P$ ) a ainsi été calculé à partir de la porosité ouverte suivant l'équation (12). Les résultats des mesures de densité des échantillons frittés sont présentés à la Figure 54.

$$P_0 = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_{se}} \times 100 \quad (11)$$

$$P = 100 - P_0 \quad (12)$$

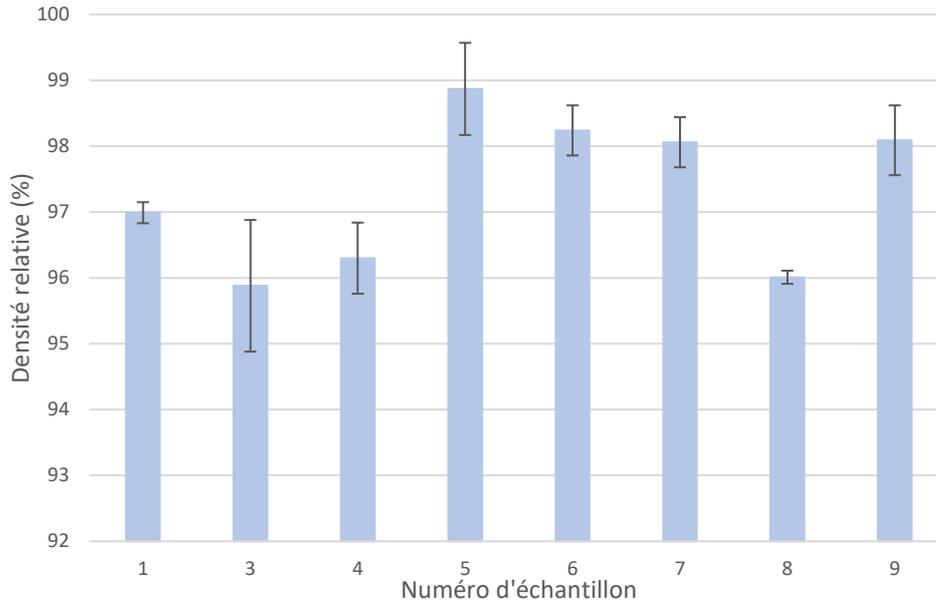


Figure 54 : Densité apparente des échantillons 1 à 9 imprimés déliantés, frittés et séchés

Les échantillons qui présentent les meilleures densités sont les échantillons 5, 6, 7 et 9.

Les premières observations au Microscope 3D (figure 50) révèlent que les pièces 5, 6, 7 et 9 sont celles qui présentent le moins de défauts aux grossissements employés alors que d'importantes délaminations sont remarquables sur les pièces 1, 3 et 8. Les analyses des micrographie MEB (figures 52 et 53) viennent compléter ces observations : les pièces 1 et 3 présentent d'importantes délaminations et défauts de surface, les pièces 4, 5, 6 et 8 ont des surfaces plus lisses malgré quelques défauts et une mauvaise précision d'impression observable à la jonction entre les colonnes et la base, enfin les pièces 7 et 9 sont de meilleure qualité avec peu de défauts et une définition satisfaisante dans les angles. Les résultats des mesures de densité (figure 54) sont globalement cohérents avec les observations microscopiques. Les échantillons qui présentent les meilleures densités (5, 6, 7 et 9) sont ceux qui possèdent le moins de défauts visibles sur les micrographies MEB.

A partir de ces résultats, il apparaît que les pièces de meilleure qualité 5, 6, 7 et 9 sont celles dont la résine contient le plus de PEG (15 ou 20 %). Ceci pourrait s'expliquer par la capacité du PEG à atténuer le phénomène de retrait lors de la photopolymérisation, ce qui réduit donc les contraintes au sein de la pièce. De plus, le PEG modifie aussi la décomposition thermique du réseau photopolymère formé lors de l'impression ce qui diminue alors la formation de délaminations et fissures lors du déliantage. C'est ce que présentent Johansson et al. [72]

dans leurs travaux où ils étudient l'influence de la composition de la résine sur la formation des défauts dans les pièces finales et montrent que des pièces possédant moins de défauts ont pu être imprimées à partir d'une suspension qui contenait 14.3 % de PEG comparativement à une suspension qui n'en contenait pas. De plus, les suspensions 7 et 9 font aussi partie des suspensions les moins visqueuses et qui présentent un meilleur étalement sur le film ce qui génère moins de défauts pendant l'impression.

La suspension 8 fait cependant exception car elle est peu visqueuse et contient aussi 15 % de PEG mais les pièces obtenues avec cette suspension sont de moins bonne qualité. Il est donc possible que la présence de HEMA soit défavorable pour l'impression. Ceci pourrait être dû à sa très faible réactivité qui empêcherait une bonne adhésion entre les couches lors de l'impression et donc une bonne cohésion au sein de la pièce.

L'échantillon 5 est celui qui possède la meilleure densité mais il ne présente pas un excellent état de surface ni une très bonne précision sur les micrographies MEB probablement à cause de la viscosité élevée de la suspension, alors que les échantillons 7 et 9 dont la densité est proche de 98 % ont été imprimés avec une meilleure précision et leur surface apparaît plus lisse. Les compositions 45 % TGDA 40 % HDDA 15 % PEG 200 (7) et 40 % TGDA 40 % HDDA 20 % PEG 200 (9) semblent donc les plus prometteuses pour une impression de qualité.

La composition 9 a donc été choisie pour réaliser la suite des essais. Une nouvelle pastille a été imprimée, déliantée et frittée. Une autre pastille de  $\beta$ -TCP a aussi été produite par pressage isostatique (2 tonnes pendant 10 secondes) et a été frittée dans les mêmes conditions que la pastille construite par SLA (montée en température à 3°C/min et un palier de 2 h à 1100°C). Des observations MEB des microstructures des deux pastilles ont ensuite été effectuées et comparées. Les micrographies sont présentées à la figure 55.

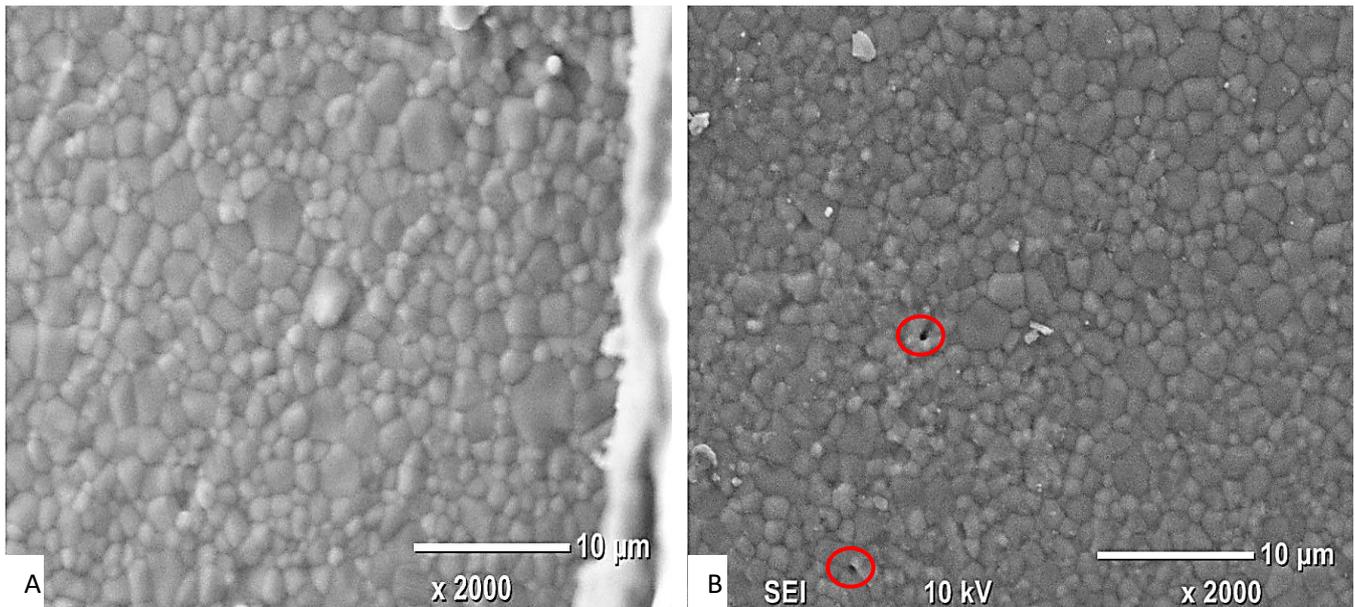


Figure 55 : Micrographie MEB d'une pastille de 2cm de diamètre, pressée à 2 tonnes pendant 10 secondes et frittée à 1100°C pendant 3 h avec une montée en température de 3°C/min (A) et d'une pastille imprimée à partir d'une suspension de B-TCP contenant 40 % TGDA 40 % HDDA 20 % PEG 200 chargée à 48 % volumique déliantée et frittée dans les mêmes conditions (B). Cercle rouge = pores.

Des analyses DRX réalisées sur les deux échantillons après frittage confirment qu'il n'y a pas de différence de composition entre la pièce pressée et les pièces imprimées par SLA. Une mesure de densité par la méthode d'Archimède indique que la pastille pressée a une densité de 99 % comme le montre l'absence de pores sur la figure 55-A. La pastille imprimée quant à elle présente une porosité de 98 % avec la présence de pores intergranulaires comme le montre la figure 55-B. En analysant ces images à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (ImageJ), on obtient, pour 100 grains aléatoirement choisis sur 3 images différentes, une estimation de la moyenne de taille de grain : 1,62 +/- 0,65 μm pour les échantillons pressés et 1,53 +/- 0,61 μm pour les échantillons imprimés en SLA. Les deux échantillons ont donc des tailles de grains quasiment similaires ce qui indique que la fabrication par SLA n'impacte pas le frittage du β-TCP.

### 3. Influence du taux de charge

Afin d'évaluer l'impact du taux de charge sur la qualité des pièces imprimées, la composition de la résine a été fixée à partir des résultats obtenus dans la partie précédente : 40 % massique de TGDA, 40 % massique de HDDA et 20 % massique de PEG 200. Trois suspensions ont été préparées avec différents taux de charge : 70,6 % massique, 72,7 % massique et 73,3 % massique. Une analyse du comportement rhéologique de ces suspensions a été effectuée. Les résultats sont présentés à la figure 56.

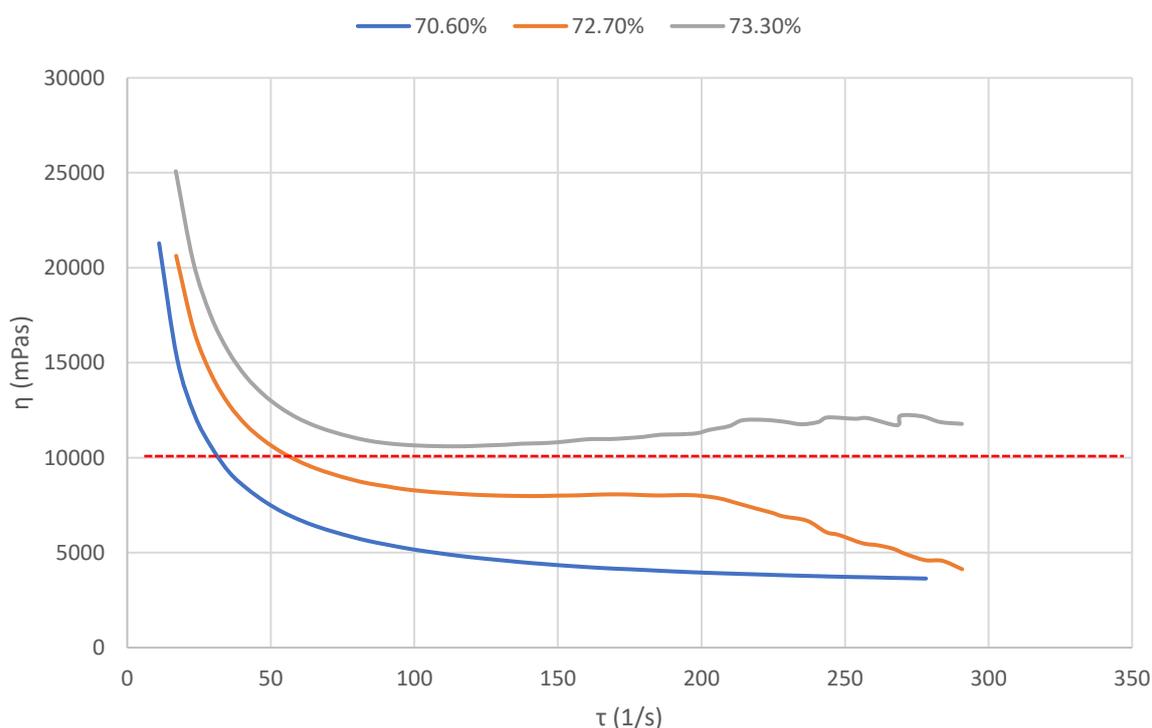


Figure 56 : Mesure de viscosité de 3 suspensions préparées à partir de la même résine (résine 9 tableau 15) mais contenant 70,6 %, 72,7 % et 73,3 % massique de poudre (ligne rouge pointillée = viscosité maximale recommandée par Admatec)

L'analyse des résultats révèle que l'augmentation du taux de charge entraîne une augmentation de la viscosité des suspensions. Il n'a d'ailleurs pas été possible de préparer des suspensions homogènes avec un taux de charge supérieur à 73,3 % massique de poudre.

La suspension chargée à 70,6 % massique possède la viscosité la plus adaptée pour éviter les défauts d'étalement sur le film. Cependant à partir de  $60 s^{-1}$ , la suspension chargée avec 72,7 % massique se trouve elle aussi en dessous de la valeur de référence.

Des tests d'impression ont ensuite été réalisés à partir des 3 suspensions. Les paramètres d'impression utilisés sont les mêmes que précédemment. Des défauts d'étalement sur le film sont apparus lors de l'impression de la suspension chargée avec 73,3 % massique de  $\beta$ -TCP dus à sa viscosité élevée et il a été nécessaire de mélanger plusieurs fois le réservoir en cours d'impression. Des pastilles de 12 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur ont été imprimées, ainsi que des barrettes de 3x4x25 mm afin de réaliser des mesures de densité/porosité et des essais de flexion 3 points. Les échantillons ont été déliantés et frittés selon le cycle déterminé dans le chapitre 2.

Les mesures de densité/porosité ont été réalisées sur 5 échantillons. Les résultats sont présentés à la figure 57.

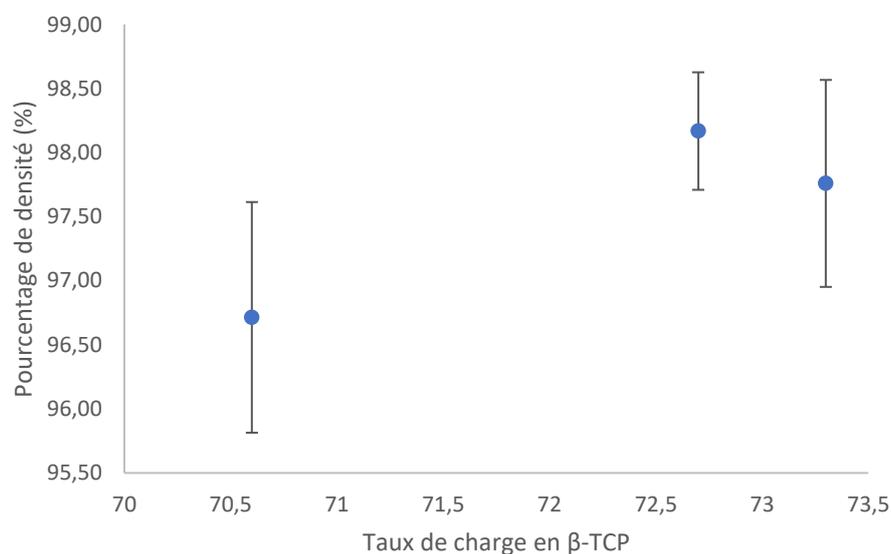


Figure 57 : Densité relative des pastilles imprimées en SLA à partir de suspensions présentant trois taux de charge différents : 70,6 %, 72,7 % et 73,3 % massique.

La plus haute densité relative de l'échantillon chargé à 72,7 % par rapport à l'échantillon chargé à 70,6 % massique peut s'expliquer par un taux de charge plus élevé, qui implique une plus grande concentration de poudre ce qui peut favoriser une meilleure densification lors du frittage [69]. La densité moyenne des échantillons chargé à 73,3 % massique de poudre est plus faible que celle des échantillons chargés à 72,7 %, cependant le chevauchement des écart-types ne permet pas de conclure à une différence significative entre les deux échantillons.

Les mesures de flexion 3 points ont été réalisées selon la norme NF EN 843-1. Les faces supérieure et inférieure des barrettes (figure 58) ont été polies sur papier SIC.

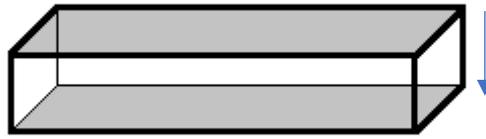


Figure 58 : Barrettes de flexion 3pts, faces grisées = faces polies, flèche = direction d'impression

L'essai de flexion (figure 59) a été réalisé sur une machine ZWICK Z100 équipée d'une cellule de traction/compression de 10 kN, avec un entraxe de 15 mm et une vitesse de déplacement de la traverse de 0,5 mm.s<sup>-1</sup>.

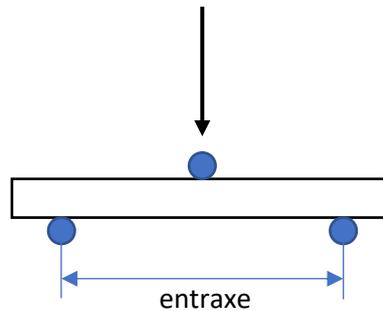


Figure 59 : Essai de flexion 3pts, flèche noire = mouvement de la traverse

La résistance à la flexion a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma_f = \frac{L \times F}{b \times h^2}$$

Avec :

- $\sigma_f$  = résistance à la flexion (MPa)
- L = entraxe (mm)
- F = force appliquée à la rupture et mesurée par la ZWICK (N)
- b = largeur de la barrette (mm)
- h = hauteur de la barrette (mm)

Les valeurs de résistance à la flexion des matériaux sont présentées dans la figure 60, les résultats sont obtenus à partir d'une moyenne réalisée sur 6 échantillons.

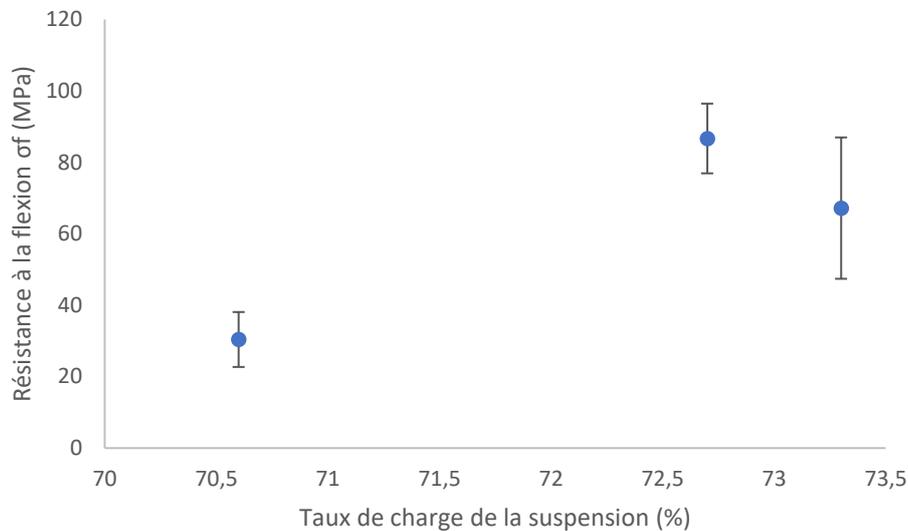


Figure 60 : Résultats des mesures de flexion 3 points sur des barrettes imprimées à partir de suspensions de différents taux de charge

Dans le cadre de cette thèse, l'étude de l'influence de la direction d'impression sur les propriétés mécaniques, évaluée dans certains articles de la littérature [111], ne fait pas partie des objectifs principaux, les tests ont donc tous été réalisés uniquement sur des barrettes ayant été imprimées horizontalement (Figure 58).

Une augmentation de la résistance à la flexion entre les échantillons imprimés avec une suspension chargée à 70,6 % massique et ceux imprimés à partir d'une suspension chargée à 72,7 % massique est observable. Ces résultats concordent avec les mesures de densités. Les échantillons les plus denses sont ceux qui présentent la meilleure résistance à la flexion. La résistance à la flexion moyenne des échantillons chargés à 73,3 % est plus faible que celle des échantillons chargés à 72,7 % mais il n'est toujours pas possible de conclure sur ces résultats en raison de l'incertitude de mesure.

Des observations MEB des faciès de rupture ont ensuite été réalisées sur les échantillons cassés en flexion 3 points. Les images sont présentées aux figures 61, 62 et 63 à différents grossissements.

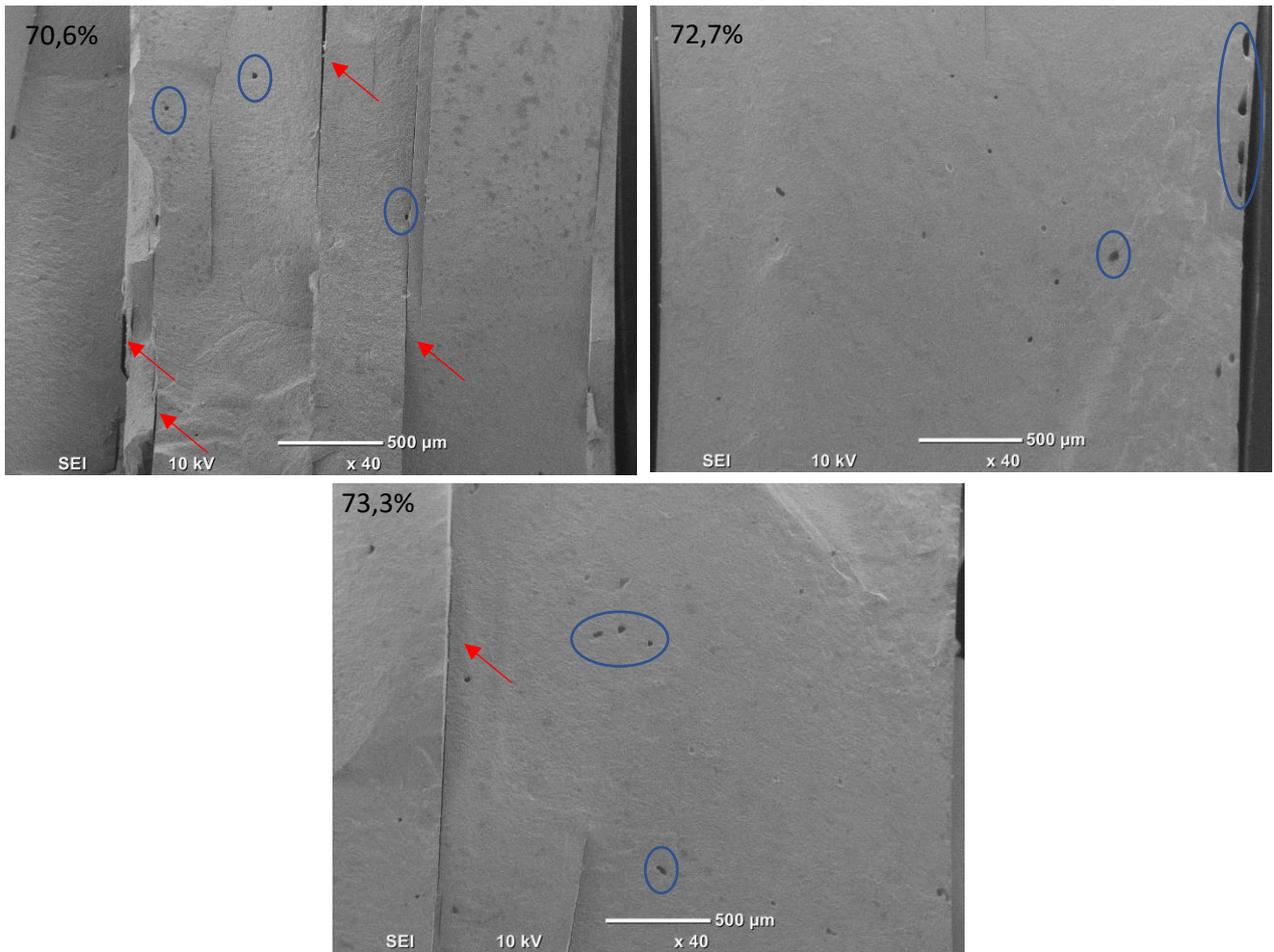


Figure 61 : Images MEB du faciès de rupture en flexion 3 points de barrettes imprimées à partir de suspensions avec différents taux de charge (x40) flèche : délamination, cercle : pores

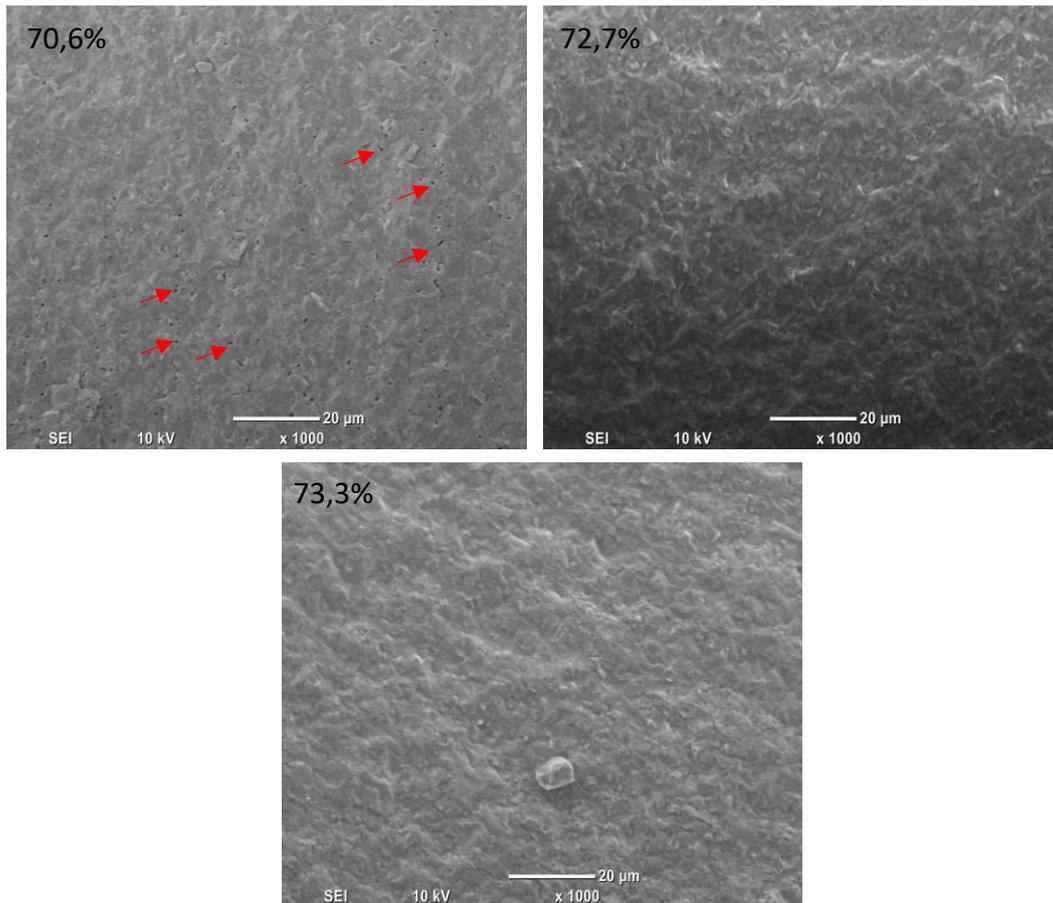


Figure 62 : Images MEB du faciès de rupture en flexion 3 points de barrettes imprimées à partir de suspensions avec différents taux de charge (x1000) flèche : pores

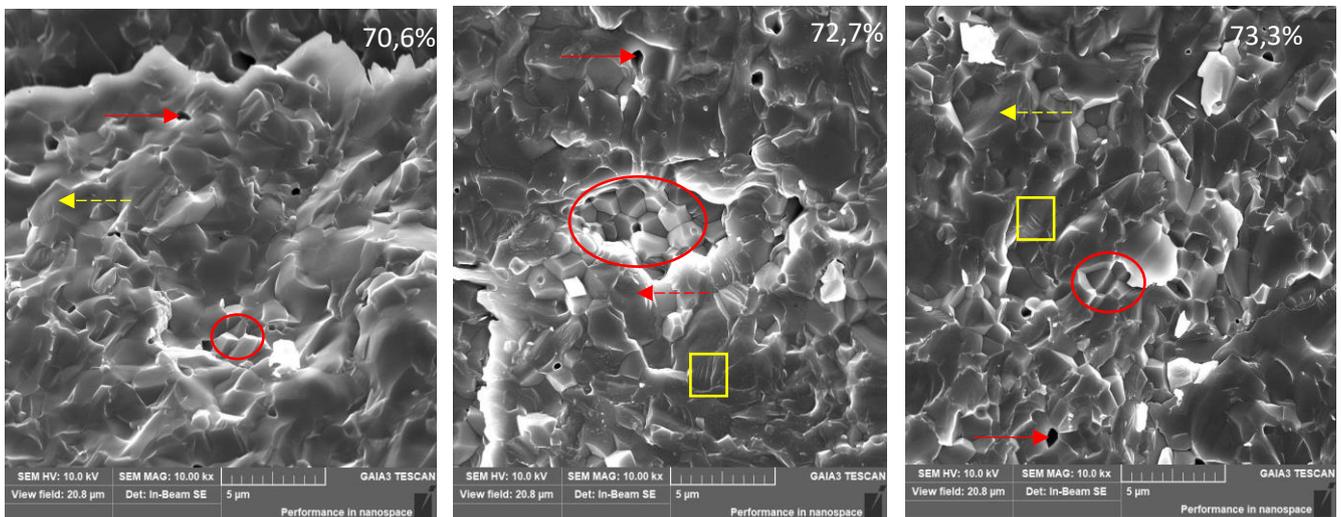


Figure 63 : Images MEB (x10 000) de faciès de rupture de flexion 3 points de barrettes obtenues à partir de suspensions avec différents taux de charge. Flèches rouges = pores, Flèche pointillés jaune = Rupture Trans granulaire. Cercles rouge = rupture intergranulaire. Rectangle jaune = rivières de clivage.

A faible grossissement (Figure 61), une présence plus importante de délaminations pour la suspension chargée avec 70,6 % massique de poudre est constatée, ce qui peut expliquer sa

résistance à la flexion plus faible (Figure 60). Par ailleurs, aucune délamination n'est visible pour l'échantillon avec un taux de charge de 72,7 % massique qui présente également la résistance à la flexion la plus haute. Ces observations sont aussi en accord avec les mesures de densité relative. En effet, les délaminations observées pour l'échantillon chargé avec 70,6 % massique de poudre causent une importante porosité ouverte, ce qui explique sa faible densité relative (figure 57). A plus fort grossissement (Figure 62), il semble que l'échantillon préparé avec la suspension la moins chargée possède plus de microporosités. Cependant, des porosités apparaissent finalement pour tous les échantillons au grossissement (x10 000) (figure 63). Ces pores restent cependant isolés indiquant que le frittage est quasi-total pour tous les échantillons. Les différences de densité observées à la figure 57 et les différences de résistance à la flexion présentées à la figure 60 sont donc principalement dues aux délaminations présentes ou non sur les échantillons et donc à la porosité ouverte.

Pour chaque échantillon testé, les faciès de rupture sont caractéristiques de ruptures fragiles et deux types de mécanismes sont identifiables :

- Tout d'abord les ruptures intergranulaires, visibles avec la présence bien définie des arêtes des grains à plusieurs endroits, qui résultent d'un mécanisme de décohésion des grains.
- Mais aussi des zones caractéristiques de ruptures trans-granulaires avec des rivières de clivage surtout visibles pour l'échantillon obtenu à partir de la suspension chargée à 72,7% massique.

Les micrographies obtenues possèdent des similitudes avec les micrographies présentées dans les travaux de Pecqueux [3] sur l'étude de mécanismes de rupture du  $\beta$ -TCP en fonction de différentes conditions de frittage. Dans ces travaux, il est expliqué qu'une rupture mixte est caractéristique des céramiques phosphocalciques denses, avec une augmentation de la proportion des ruptures trans-granulaires avec l'augmentation de la densité du matériau.

En conclusion, bien que les échantillons préparés à partir de la suspension avec le taux de charge le plus élevé contiennent plus de poudre, les défauts d'impression dus à l'importante viscosité de la suspension et à la diffraction de la lumière UV diminuent légèrement les propriétés physiques et mécaniques des échantillons finaux. Ceci peut être dû au fait qu'un

taux de charge important entraîne une réduction de la profondeur de photopolymérisation de la résine à cause de la diffraction de la lumière qui est amplifiée lorsque la concentration de particules de poudre est plus importante [88]. Ceci peut donc causer l'apparition de défauts de construction dans les pièces (visibles sur les micrographies de la figure 62) et entraîner une diminution de leur densité finale. De plus, la suspension la plus chargée possède une viscosité bien supérieure aux deux autres suspensions et supérieure à la limite indiquée par Admatec. Une telle viscosité peut causer l'apparition de défauts durant l'impression, qui peuvent donc être la source de défauts sur les pièces finales. Un taux de charge de 72,7 % massique est alors le plus approprié pour obtenir des échantillons sans délamination et avec peu de porosité ouverte possédant une résistance à la flexion élevée.

D'une manière plus générale, la résistance à la flexion des échantillons préparés avec des taux de charges de 72,7 % massique et 73,3 % massique est, en moyenne, de respectivement 87 MPa et 67 MPa ce qui se trouve dans la gamme des valeurs de résistance à la flexion de l'os compact présenté dans la littérature qui est de 50 à 150 MPa [112].

A partir des travaux de E. Rguiti-Constantin [113], où des valeurs de résistance à la flexion obtenues pour des échantillons de  $\beta$ -TCP mis en forme de différentes façons sont présentés, il est possible de comparer la SLA aux autres techniques de mise en forme. Il apparaît alors que les valeurs obtenues pour le pressage isostatique et le gel casting, qui sont de 55 MPa et 93 MPa, sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour les pièces fabriquées en SLA. Le coulage en moule et le pressage uni-axial restent cependant les techniques qui permettent d'obtenir les valeurs de résistance à la flexion les plus élevées avec 173 MPa et 199 MPa.

## B. Optimisation des paramètres d'impression

### 1. Les paramètres du projecteur : puissance et temps d'exposition

Une nouvelle suspension d'une composition similaire à l'une de celles étudiées dans la partie précédente a été préparée et utilisée pour évaluer l'impact des paramètres d'impression sur la qualité des pièces finales. La suspension sélectionnée est chargée à 70 % massique de poudre de  $\beta$ -TCP et contient une résine avec 40 % massique de TGDA, 40 % massique de HDDA et 20 % massique de PEG 200 à laquelle est ajouté 1 % massique de photo-initiateur par rapport à la masse totale de résine.

Des cubes macroporeux de 12 mm de côté et avec des cavités de 2,4 mm sont imprimés avec différents paramètres d'illumination présentés au tableau 16.

*Tableau 16 : Vue d'ensemble des différents paramètres du projecteur testés dans le cadre de l'étude de l'évolution de la précision d'impression sur les échantillons en fonction de la densité d'énergie lumineuse*

Puissance du projecteur	Temps d'exposition	Échantillons
35 % = 28,5 mWcm <sup>-2</sup>	1000 ms	A
30 % = 24,9 mWcm <sup>-2</sup>	1000 ms	B
25 % = 21,1 mWcm <sup>-2</sup>	1000 ms	C
45 % = 35,4 mWcm <sup>-2</sup>	500 ms	D
35 % = 28,5 mWcm <sup>-2</sup>	500 ms	E
25 % = 21,1 mWcm <sup>-2</sup>	500 ms	F
20 % = 17,3 mWcm <sup>-2</sup>	500 ms	G
10 % = 9,4 mWcm <sup>-2</sup>	1500 ms	H

Les échantillons obtenus sont observés au microscope 3D. Les images sont présentées à la figure 64.

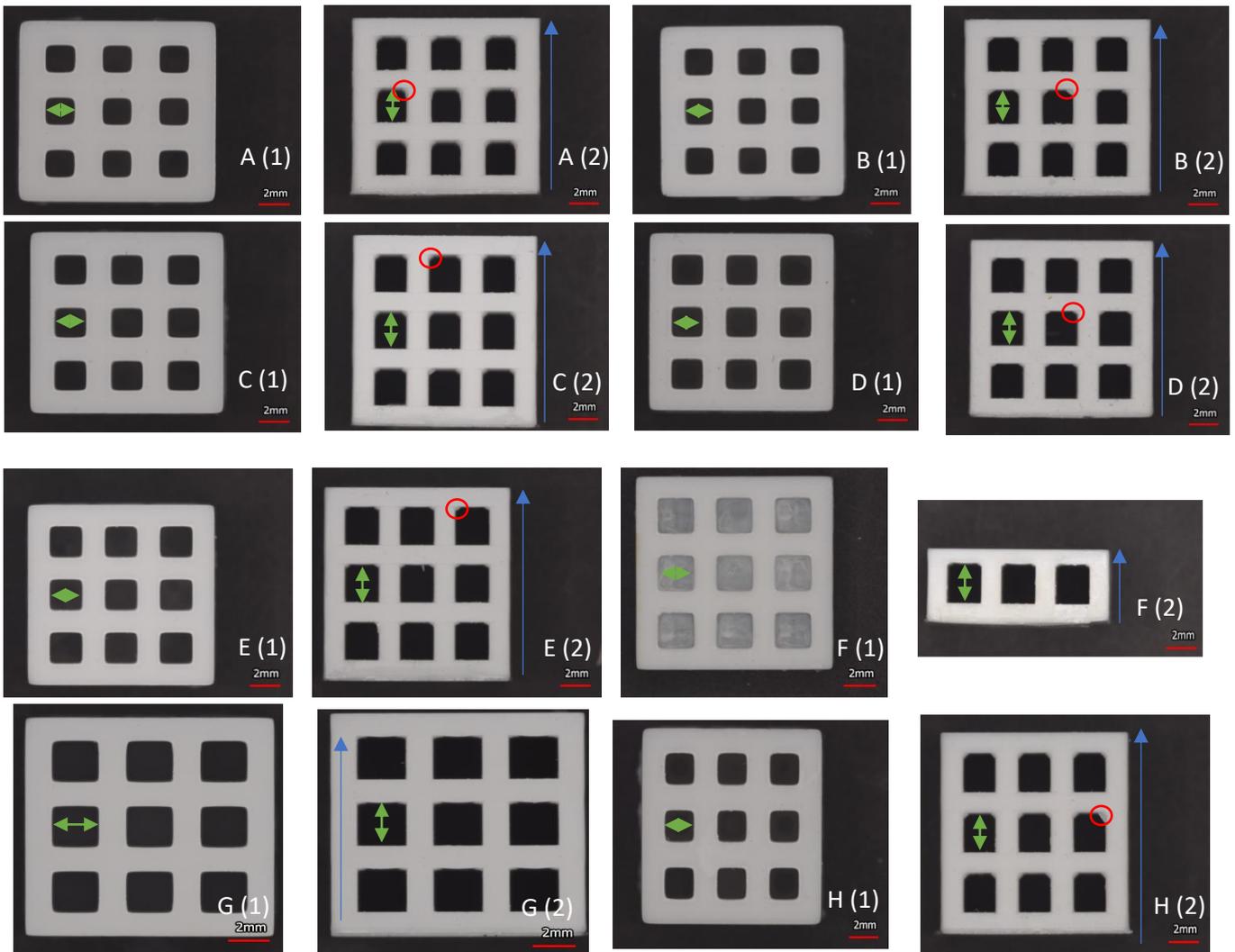


Figure 64 : Image au microscope 3D de cube de 12 mm de côté en cru, imprimés avec différents paramètres lumière ((1) = face supérieure, (2) = face latérale, flèche bleue = direction d'impression, flèche verte = sens de mesure des macropores, cercles rouge = défauts de construction)

Les images présentées à la figure 64 mettent en avant les différences de tailles de cavités entre les faces supérieures des cubes et les faces latérales. Sur pratiquement toutes les images, les trous présents sur les faces supérieures sont plus petits que ceux des faces latérales. De plus, les trous des faces latérales semblent plus hauts que larges. Ceci suggère une différence de précision d'impression entre le plan X/Y et le plan Y/Z. La précision d'impression semble moins bonne sur le plan X/Y que selon l'axe Z. Des défauts de construction sont aussi visibles, en particulier sur les images A (2), B (2), C (2), D (2), E (2) et H (2) au niveau des jonctions entre les colonnes et leur base. L'image G est celle qui semble avoir été imprimée avec la meilleure précision, ses cavités sont carrées et de dimension

quasiment équivalente sur les deux faces. La figure 64 révèle donc aussi que des différences de précision d'impression sont visibles en fonction des paramètres du projecteur utilisés. Enfin, l'image F ne présente qu'un seul étage à cause d'un problème lors de l'impression. Il est tout de même possible d'observer la précision d'impression avec la pièce produite et de la comparer aux autres.

Afin de confirmer ces observations, la taille des macropores est mesurée à partir des images de la figure 64 sur la face supérieure du cube (plan X/Y lors de l'impression) et sur les faces latérales (selon les flèches vertes). La moyenne des mesures sur toutes les cavités est relevée pour chaque image. Les résultats sont présentés à la figure 65.

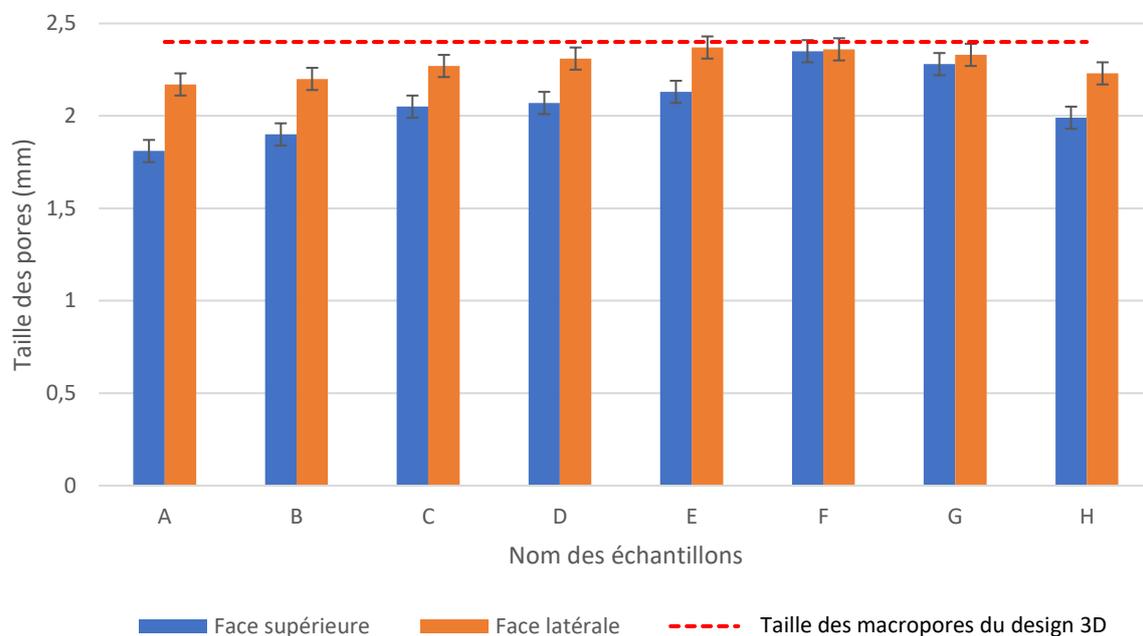


Figure 65 : Résultats de mesures des pores au microscope 3D de pièces en cru imprimés avec différents paramètres lumière

L'analyse des résultats des mesures de la taille des cavités confirme que pour tous les échantillons, la précision d'impression est meilleure selon l'axe Z que sur le plan X/Y. La taille des cavités mesurée selon l'axe Z sur les faces latérales des cubes est plus proche de la valeur du design 3D (2,4 mm) que la taille des cavités mesurée sur le plan X/Y. Les échantillons qui ont été imprimés avec la plus haute précision sur les deux faces du cube sont les échantillons F et G, avec une taille de cavité aux alentours de 2,35 mm dans les deux directions pour l'échantillon F et une taille de 2,28 mm sur le plan X/Y et de 2,33 mm selon l'axe Z pour

l'échantillon G. Ces deux échantillons ont été imprimés avec les paramètres de projecteur les moins énergétiques (plus faible puissance et plus faible durée d'exposition). En comparant les échantillons A, B et C, il est possible de constater que pour un même temps d'exposition (1000 ms), la précision sur le plan X/Y diminue avec l'augmentation de la puissance du projecteur : la taille des cavités s'éloigne de 2,4 mm pour une puissance plus élevée. Enfin, les échantillons A et E ainsi que C et F mettent en avant que pour une même puissance (respectivement 28,5 mWcm<sup>-2</sup> et 21,1 mWcm<sup>-2</sup>), la précision sur le plan X/Y diminue avec l'augmentation de la durée d'exposition. Ceci est en accord avec les résultats présentés par Mitteramskogler et al. [67] qui précisent que la sur-polymérisation tend à augmenter avec la durée d'exposition. Plusieurs travaux mentionnent que la dose énergétique, ou densité d'énergie, transmise par le projecteur dépend non seulement de la puissance des LED, mais aussi du temps d'exposition [70], [98], [114]. De plus, il est montré dans la littérature qu'une haute densité d'énergie transmise par le projecteur à chaque couche peut mener à une réaction de polymérisation trop rapide, réduisant alors la mobilité des chaînes polymères et des radicaux libres et menant à la formation d'un réseau photopolymère fragile, dont le degré de conversion décroît rapidement avec l'épaisseur [98]. Or, dans le cas des mesures présentées à la figure 65, une plus faible dose énergétique mène à une meilleure précision et pourrait donc aussi permettre d'éviter de fragiliser le réseau photopolymère. Cependant, alors que la sur-polymérisation est à éviter sur le plan X/Y, elle est nécessaire selon l'axe Z afin de permettre l'intégration entre les différentes couches et obtenir une résistance mécanique suffisante pour la manipulation des pièces [9]. Il va donc être nécessaire de s'assurer que l'obtention d'une précision adéquate sur le plan X/Y n'empêche pas de conserver une bonne intégration des couches les unes avec les autres, auquel cas une solution pourrait être de modifier l'épaisseur des couches lors du découpage du fichier 3D.

## 2. Épaisseur de *slice*

Les résultats présentés ci-dessus indiquent que les paramètres 25 % (21,1 mWcm<sup>-2</sup>) de puissance de lampe et 500 ms de temps d'exposition sont ceux qui permettent d'obtenir la meilleure précision d'impression pour la suspension étudiée. A partir de ces paramètres et d'une suspension de composition similaire, de nouveaux essais d'impression ont donc été

conduits pour évaluer l'influence de l'épaisseur de *slice* sur la qualité des pièces. 3 épaisseurs de *slices* ont été testées : 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$ .

Des images MEB de pastilles imprimées avec les différentes épaisseurs de *slice* ont été réalisées. Les surfaces latérales de pastilles non polies (Figure 66) et polies (Figure 67) ont été observées après frittage.

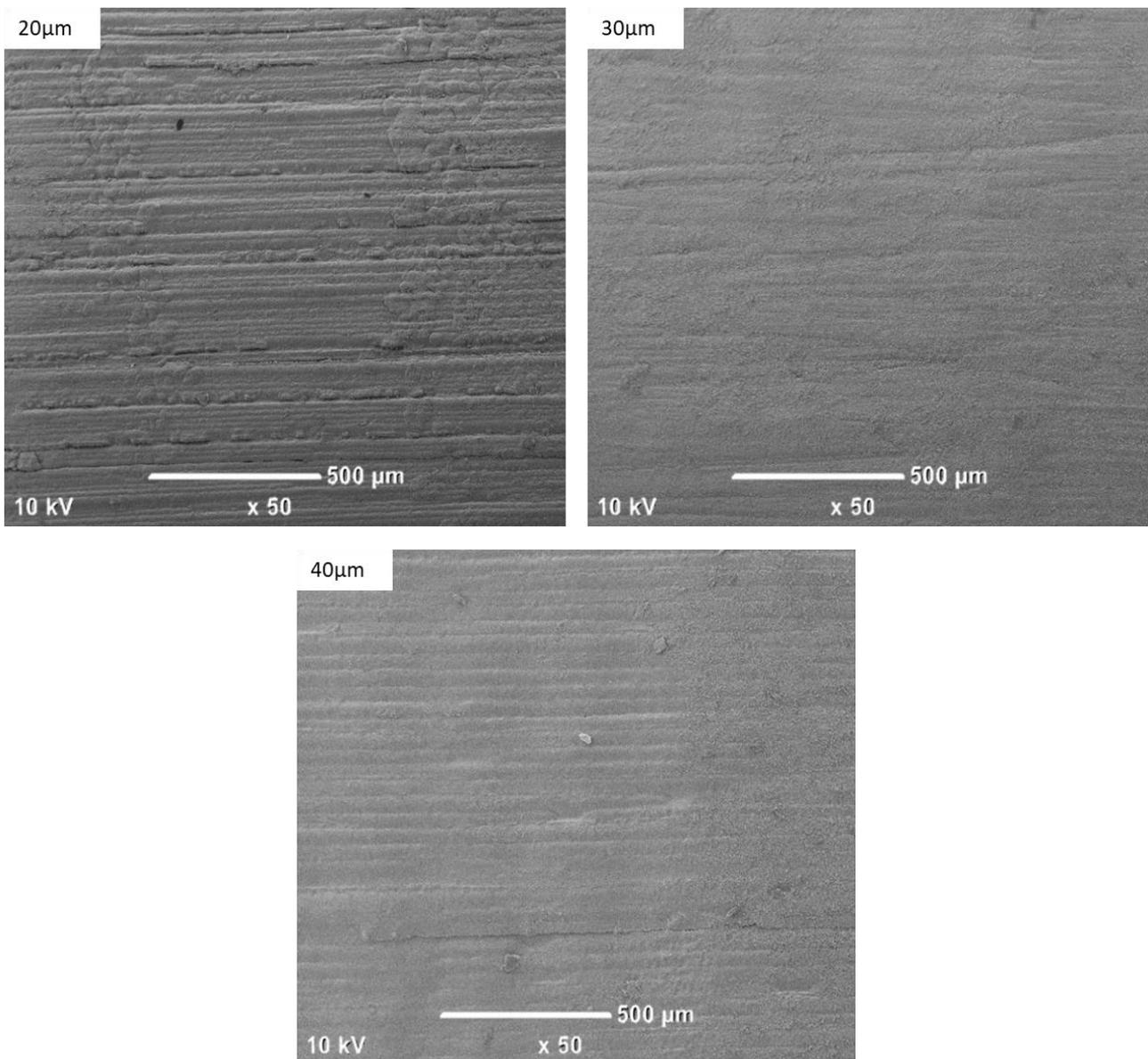


Figure 66 : Micrographies MEB d'un côté de pastilles imprimées, déliantées et frittées à partir de la même suspension mais avec différentes épaisseurs de couche lors de l'impression

Dans le cas des pastilles non polies, la pastille imprimée avec une épaisseur de couche de 20  $\mu\text{m}$  présente plus d'irrégularités de surface que les pastilles imprimées avec des épaisseurs de couche de 30  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$ .

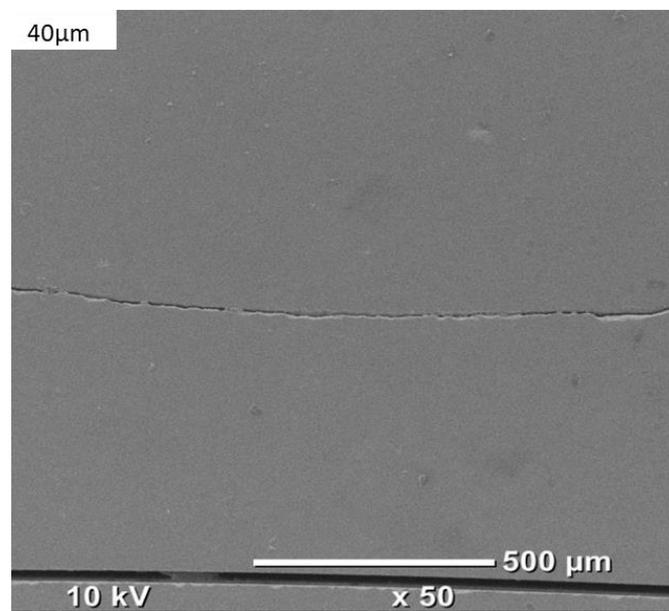
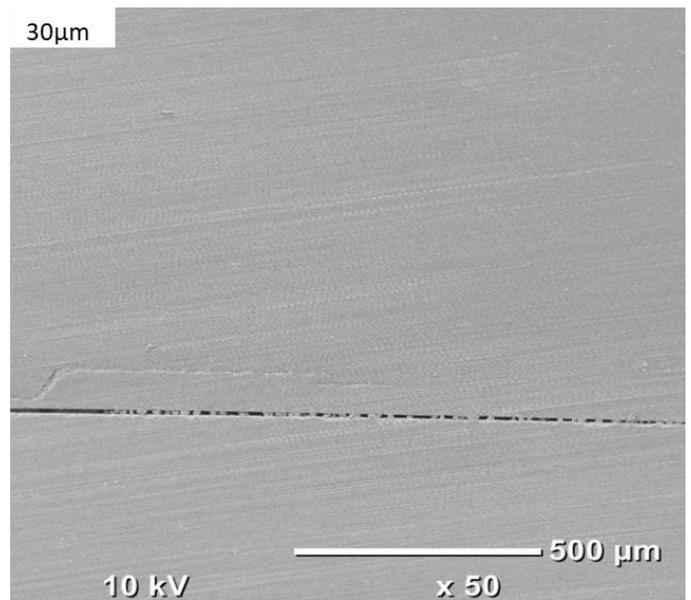
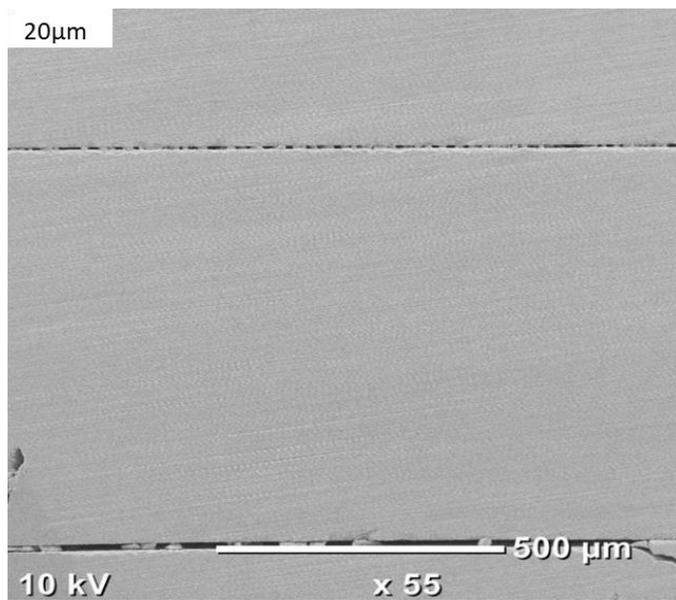


Figure 67 : Micrographies MEB après polissage de pastilles imprimées, déliantées et frittées à partir de la même suspension mais avec différentes épaisseurs de couche lors de l'impression

Comme le montre la figure 67, les pastilles polies, quant à elles, ne présentent pas de différence notable entre les états de surface interne des échantillons. Les couches semblent bien adhérer les unes aux autres à l'exception de quelques défauts présents pour les trois épaisseurs de couches testées. Les défauts engendrés par la différence d'épaisseur de couche se trouvent donc principalement à la surface des échantillons. Afin de quantifier ces défauts, des mesures de rugosité ont ensuite été réalisées sur les échantillons frittés avec un rugosimètre 3D sans contact Keyence, VK-X250, suivant la norme ISO4288:96. La rugosité moyenne arithmétique a été relevée après une moyenne de rugosité sur 10 lignes pour chaque échantillon tel que le montre la figure 68. Trois échantillons de chaque type ont été testés et les mesures sont présentées à la figure 69.

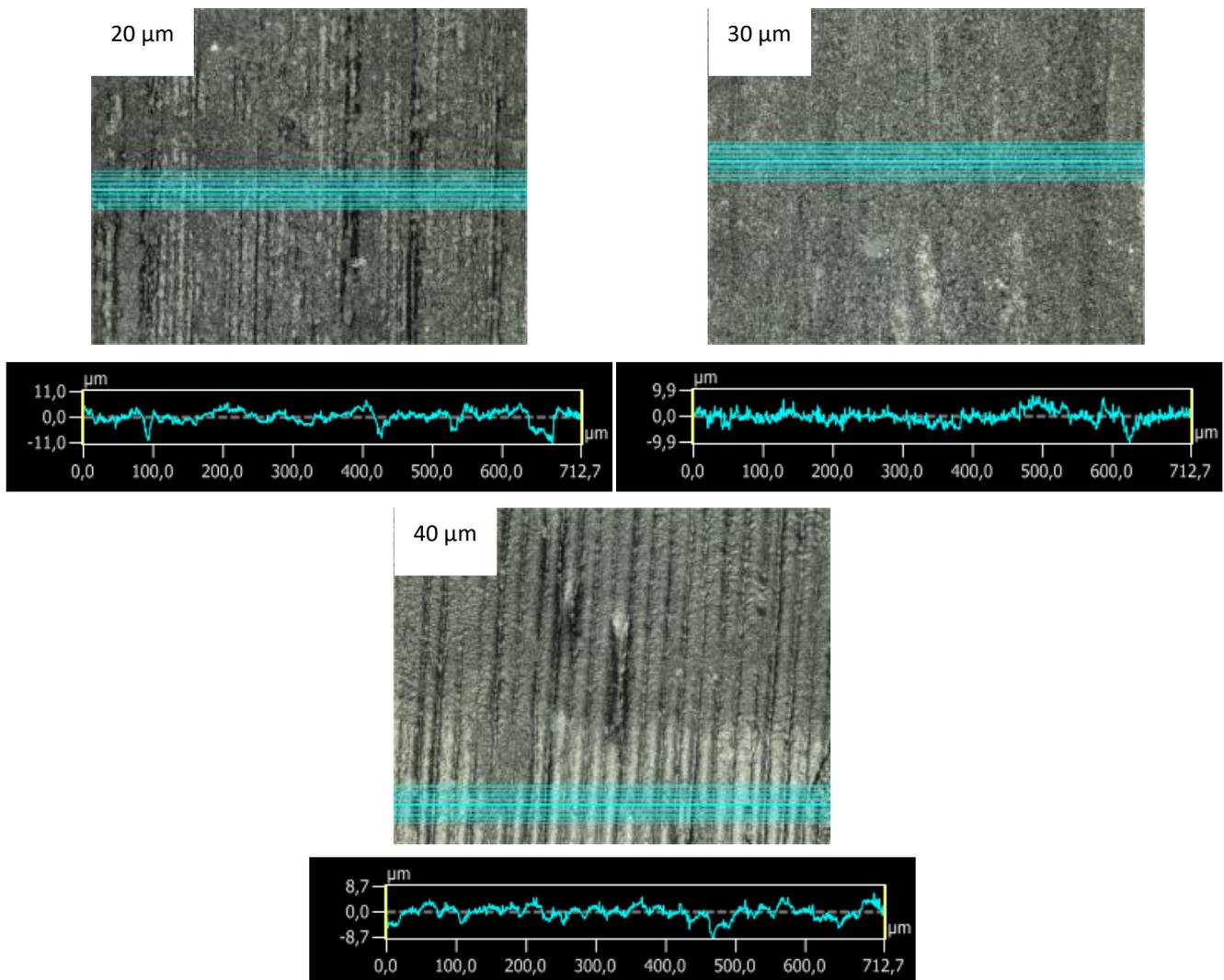


Figure 68 : Mesures de rugosité sur des échantillons imprimés en SLA avec différentes épaisseurs de couche, déliantés et frittés, et leurs profils de rugosité correspondants

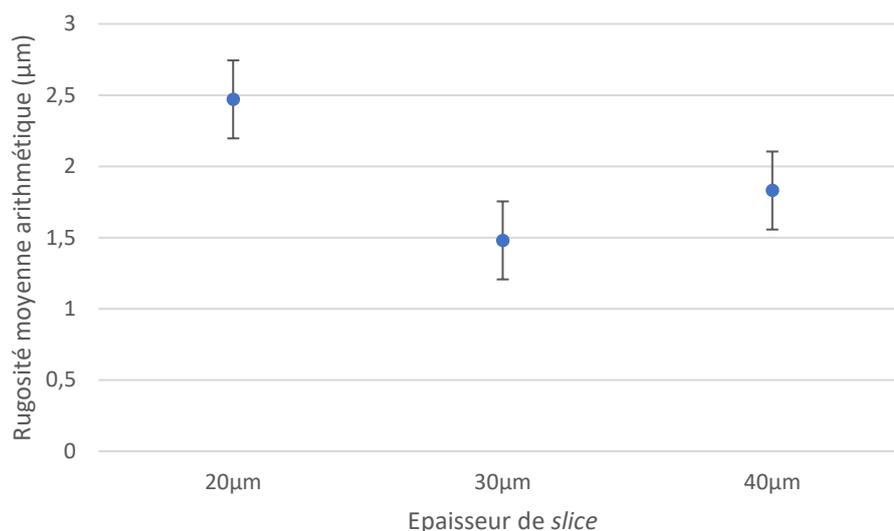


Figure 69 : Rugosité des échantillons imprimés à partir d'une même suspension mais avec 3 épaisseurs de slice différentes.

Les échantillons imprimés avec une épaisseur de *slice* de 20 µm sont les échantillons dont la rugosité est la plus élevée tandis que ceux imprimés avec une épaisseur de *slice* de 30 µm ont la rugosité la plus faible.

Ces mesures sont cohérentes avec les observations réalisées au microscope et, bien qu'il soit difficile de différencier les mesures dans le cas des échantillons imprimés avec 30 et 40 µm d'épaisseur de *slice*, les résultats semblent suggérer qu'une épaisseur de 30 µm est plus adaptée afin d'éviter les défauts de surface pour l'impression de la suspension utilisée ici.

### C. Conclusion

A travers ce chapitre, divers paramètres permettant l'optimisation de l'impression de β-TCP par stéréolithographie ont été évalués.

Dans un premier temps l'intérêt a été porté sur la composition des suspensions. Il a été montré que tous les monomères n'interagissent pas de la même façon avec la poudre en fonction de leur viscosité, qui leur confère des mouillabilités différentes, et de leur structure moléculaire. Ces deux paramètres interviennent lors du mélange entre la résine photosensible et la poudre et mènent donc à des suspensions de viscosités différentes. Les suspensions dont la viscosité est la plus faible (inférieure à 10 Pa.s) sont celles qui sont les

plus aisées à mettre en forme avec la technologie de SLA. De telles suspensions peuvent être plus facilement obtenues à partir de résines contenant moins de 60 % de TGDA, mélangé à du HDDA et du PEG 200. Des tests d'impression et l'analyse des pièces frittées ont permis de confirmer que les monomères TGDA, HDDA et PEG 200 étaient les plus adaptés à la production de pièces par SLA. Les suspensions réalisées avec ces monomères mènent à des échantillons d'une densité relative de plus de 98 % après frittage et dont la microstructure témoigne d'un frittage quasi-total. De plus, l'emploi d'un taux de charge de 72,7 % massique a permis l'obtention de pièces possédant une bonne résistance à la flexion, avec une valeur de 87 MPa, qui se trouve dans la gamme de valeur de résistance à la flexion de l'os compact [112].

Dans un deuxième temps l'influence des paramètres d'impression liés à l'équipement de SLA Admaflex 130 a été évaluée. La puissance du projecteur, le temps d'exposition à la lumière ainsi que le découpage du fichier 3D par le logiciel ont été modifiés. Pour la suspension utilisée, une dose énergétique faible avec une puissance de  $17,3 \text{ mWcm}^{-2}$  appliquée pendant 500 ms a mené à la meilleure précision d'impression, ce qui se traduit par un faible écart (moins de 0,2 mm) entre les dimensions de la pièce en cru et celles du fichier 3D. Une épaisseur de *slice* de  $30 \mu\text{m}$  est aussi apparue comme la plus adaptée pour éviter les défauts de surface. Les échantillons ainsi produits présentent une bonne intégration entre les couches avec peu de délaminations.

Il a donc été possible de déterminer une composition de suspension et des paramètres d'impression idéaux pour la production de pièces en  $\beta$ -TCP par stéréolithographie.

Le chapitre suivant explore les propriétés biologiques des pièces produites afin d'envisager une potentielle utilisation *in vivo* pour traiter des problèmes osseux.

## Chapitre 4 : Etude des propriétés biologiques des pièces en $\beta$ -TCP réalisées par SLA en présence de cellules

### A. Introduction

L'intérêt de pouvoir produire par fabrication additive des objets en  $\beta$ -TCP réside dans leur potentielle utilisation comme implant osseux. La technologie d'impression 3D apporte une flexibilité qui permettrait de produire des implants adaptés à chaque patient et à chaque type de défaut osseux [115].

Cependant, pour une utilisation *in vivo*, un implant osseux synthétique doit respecter certains critères de biocompatibilité. Il doit servir de support physique et permettre aux cellules de migrer, d'adhérer, de proliférer et de se différencier. La différenciation cellulaire est le processus par lequel une cellule peut changer sa morphologie et se spécialiser en un type cellulaire particulier. Les ostéoblastes et les ostéoclastes sont, par exemple, deux types cellulaires qui jouent un rôle clé pour le développement de la matrice osseuse. Il est donc important que les cellules environnantes à l'implant, telles que les cellules mésenchymateuses (cellules souches) et les monocytes (globules blancs), puissent se différencier respectivement en ostéoblastes et ostéoclastes. Ces cellules, présentes à l'intérieur des os, sont à l'origine de l'ostéogénèse qui est le procédé par lequel le tissu osseux s'élabore et se régénère, afin de s'adapter aux différentes sollicitations biomécaniques auxquelles il est confronté. Toutes les cellules impliquées dans ce mécanisme de renouvellement du tissu osseux communiquent entre elles via des protéines « signales », dont des facteurs de croissance qui circulent dans la matrice extracellulaire.

Le  $\beta$ -TCP étant un matériau dégradable, l'intérêt de son utilisation est de pouvoir être remplacé par de l'os à terme. Dans ce cadre, l'ensemble des cellules impliquées dans l'ostéogénèse doivent pouvoir proliférer et coloniser l'implant.

Pour évaluer ces propriétés de prolifération et de différenciation, deux types de cellules ont été utilisées afin de représenter *in vitro* l'environnement et le processus de réparation qui s'effectue dans le corps humain :

- Les MC3T3 qui sont des cellules murines pré-ostéoblastiques [11] [116].
- Les Raw264.7 qui sont des cellules murines monocytaires pré-ostéoclastiques [117].

*In vivo*, la différenciation des cellules en ostéoblastes est amorcée par deux facteurs de croissance : les protéines WNT (*wingless intergration site*) et les BMP (*bone morphogenic protein*) [118]. Différentes études *in vitro* présentes dans la littérature ont montré que l'acide ascorbique peut également être utilisé comme substitut pour induire la différenciation cellulaire [116]. En ce qui concerne les ostéoclastes, leur différenciation *in vivo* s'effectue sous l'influence de CFS (facteurs de stimulation des colonies macrophages) et du facteur de transcription RANKL (*Receptor activator of nuclear factor kappa-B ligand*). Le RANKL est aussi utilisé pour l'étude de ces cellules *in vitro* [118]. L'utilisation de l'acide ascorbique et du RANKL permet d'initier la différenciation cellulaire *in vitro* afin d'évaluer par la suite l'expression des gènes caractéristiques des cellules différenciées tels que le TRAP et le Cathepsin K pour les ostéoclastes, ainsi que l'OPG et le PDGFA pour les ostéoblastes. L'évaluation de l'expression de ces gènes communique une information sur la capacité du matériau à favoriser la différenciation cellulaire en aidant les cellules à communiquer entre elles.

## **B. Caractérisations biologiques**

Cette étude a été menée en collaboration avec le centre de recherche : CER groupe situé au Novalis Park à Aye en Belgique et spécialisé dans les services liés aux domaines de l'agriculture et de la santé. Les échantillons ont été produits au CRIBC et les caractérisations biologiques ont été réalisées dans les laboratoires du CER groupe.

Afin d'évaluer le comportement biologique des pièces produites en  $\beta$ -TCP par SLA, des pastilles de 6 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur ont été imprimées avec et sans macropores, déliantées et frittées (figure 70). En s'appuyant sur les résultats présentés dans les chapitres précédents, la suspension qui a été choisie pour ces impressions contenait un taux de charge de  $\beta$ -TCP de 72.7 % massique et une résine composée de 40 % de TGDA, 40 % de HDDA et 20 % de PEG.

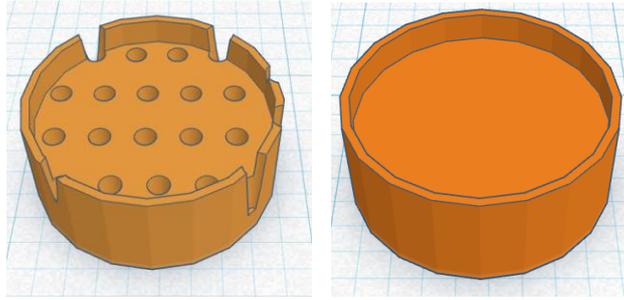


Figure 70 : Pastilles de  $\beta$ -TCP imprimées par SLA pour les caractérisations biologiques (gauche : macroporeuse, droite : dense). Épaisseur du centre = 2 mm diamètre = 6 mm, diamètre des pores = 0.8 mm

Des pastilles d'alumine, qui est un matériau bio-inerte et non cytotoxique [119], sans macropores et aux dimensions similaires, ont également été imprimées par SLA à partir de la suspension commerciale d'Admatec et déliantées et frittées afin de servir d'échantillons de référence. Les cultures cellulaires nécessitant de travailler sur des matériaux stériles, toutes les pastilles ont été préalablement stérilisées dans un autoclave SYSTEC série VX/VE à une température de 121°C pendant 20 minutes.

Afin de caractériser les échantillons dans un modèle cellulaire, des pré-ostéoblastes (MC3T3) et pré-ostéoclastes (Raw264.7) ont été cultivées respectivement en  $\alpha$ -MEM complet (*Alpha minimum essential medium*) supplémenté de 2 mM L-glutamine, 1 mM de pyruvate de sodium et 10 % de sérum de veau fœtal (FBS) et en DMEM complet (*Dulbecco's modified Eagle's medium* supplémenté de 10 % de FBS) sur les pastilles d'alumine et de  $\beta$ -TCP. La prolifération cellulaire, la cytotoxicité et la différenciation des cellules ont été évaluées après deux et cinq jours de culture.

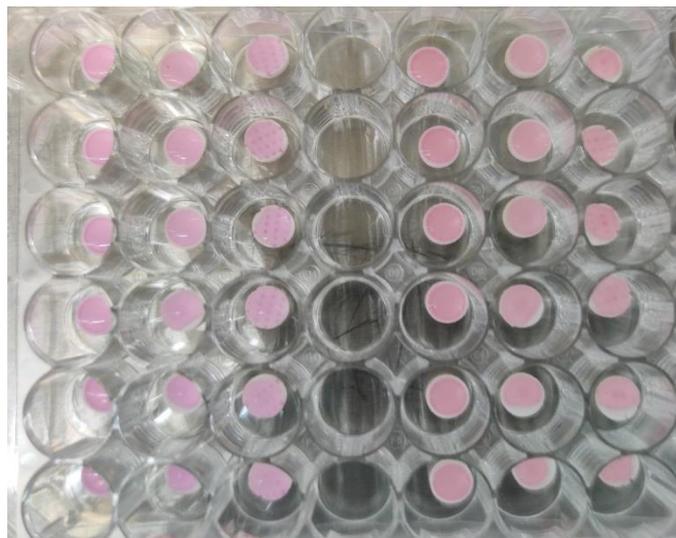
Pour chaque test, une goutte de suspension cellulaire a d'abord été déposée sur les échantillons et incubée à température ambiante sous une hotte pendant 30 minutes pour permettre aux cellules d'adhérer aux pastilles. Ensuite, 800  $\mu$ l de milieu de culture supplémentaires ont été ajoutés et le tout a été incubé pendant 2 et 5 jours à 37°C sous atmosphère humide à 5 % de CO<sub>2</sub>.

## 1. Tests préliminaires

Dans un premier temps, il a été nécessaire d'effectuer des tests d'ensemencement sur les différents échantillons afin de vérifier que les protocoles de mesure mis en place par le CER

groupe sont compatibles avec les échantillons. Les échantillons produits par SLA différant des échantillons habituellement étudiés, il a fallu s'assurer que les pastilles permettaient une bonne répartition de la goutte de dépôt et n'entravaient pas l'utilisation des techniques de mesure de l'ARN.

25 000 cellules Raw264.7 ou 20 000 cellules MC3T3 ont étéensemencées sur les deux types d'échantillons : 6 pastilles en  $\beta$ -TCP produite par SLA et 6 pastilles en alumine. Pour ensemencer les cellules, les échantillons ont été déposés dans les puits d'une plaque 48-puits « stérile non traitée » spécifique pour la culture cellulaire. Une goutte de suspension cellulaire a été déposée sur chaque pastille et incubée pendant 30 minutes afin de permettre aux cellules d'adhérer à l'échantillon (Figure 71). 800  $\mu$ l de milieu de culture adapté pour chaque type cellulaire ont ensuite été ajoutés dans les puits.



*Figure 71 : Photographie des échantillons après ensemencement des suspensions cellulaire en gouttes de 34  $\mu$ l.*

En observant la figure 71, il est possible de constater que les gouttes de suspensions cellulaires restent bien sur les échantillons ce qui garantit un ensemencement reproductible et homogène sur l'ensemble des échantillons.

Ensuite, afin d'observer la répartition des cellules sur les différents échantillons, des colorations au bleu de toluidine ont été effectuées sur deux pastilles de chaque type. Le bleu de toluidine est un colorant non spécifique basique qui possède donc une bonne affinité avec

les structures acides telles que les acides nucléiques. Il se colore alors en bleu lorsqu'il interagit avec le cytoplasme des cellules et permet ainsi d'observer leur répartition au microscope. Les images sont reportées aux figures 72 et 73.

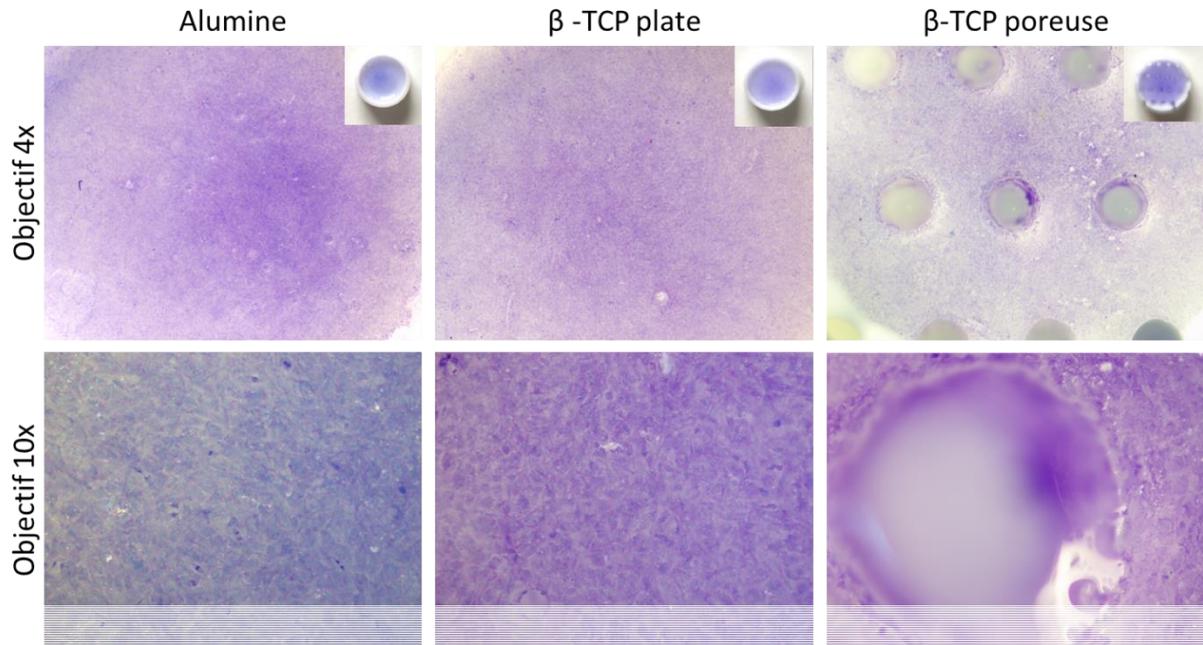


Figure 72 : Photographie représentative des cellules MC3T3 ensemencées sur les pastilles et colorées au bleu de toluidine. Grossissement 4x.

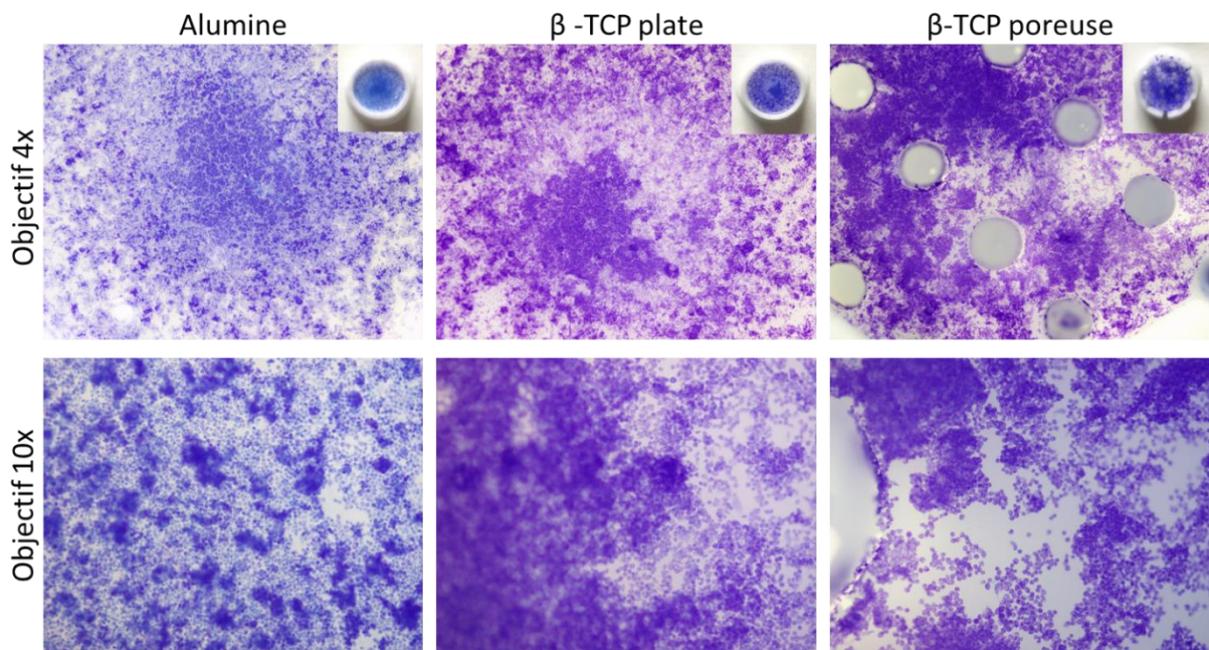


Figure 73 : Photographie représentative des cellules Raw264.7 ensemencées sur les pastilles et colorées au bleu de toluidine. Grossissement 4x.

Les images révèlent une répartition homogène des cellules à la surface des pastilles pour l'alumine comme pour le  $\beta$ -TCP. De plus, dans le cas des pastilles poreuses, les cellules ont migré à l'intérieur des pores.

Afin d'évaluer le comportement de différenciation cellulaire, l'expression des gènes sera évaluée en contrôlant l'expression des gènes de différenciation. Cette expression des gènes est mesurée par la quantification des ARN messagers (ARNm) issus de la transcription de ces gènes dans les cellules. Il est donc important d'extraire l'ARN total des échantillons de manière reproductible et équivalente entre les différents matériaux. Or les méthodes d'extraction peuvent être gênées par la présence des matériaux produits par SLA. C'est pourquoi il a d'abord été vérifié que l'extraction d'ARN était reproductible entre les différents matériaux. Pour cela, deux types de méthode d'extraction ont été utilisés en suivant les instructions des fournisseurs :

- Extraction sur colonne purification (silice) (High pure RNA isolation kit, Roche 11 828 665 001)
- Extraction par billes magnétiques (Magmax-96 RNA isolation kit, ThermoFisher, AM1830)

Un dosage par spectrophotométrie UV à 260 et 280 nm a ensuite été réalisé. Les acides nucléiques comme l'ARN ou l'ADN possèdent des cycles aromatiques purines et pyrimidines qui absorbent à 260 nm tandis que les protéines absorbent à 280 nm du fait de la présence d'acide aminé aromatiques. Les résultats sont présentés au tableau 17.

Les rapports A260/230 et A260/280 donnent une indication sur la pureté de l'ARN extrait :

- Le rapport A260/230 donne une indication sur une possible contamination par des sels de guanidine.
- Le rapport A260/280 est modifié en cas de contamination par des protéines (qui absorbent à 280 nm).

Tableau 17 : Dosage spectrophotométrique de l'ARN extrait de cellules cultivées sur des pastilles en alumine et  $\beta$ -TCP

Cellules	Méthode d'extraction	Matériau	Acide Nucléique (ng/ $\mu$ L)	A260/A280	A260/A230
Raw264.7	Extraction sur colonne de purification	Alumine	191,163	2,121	2,327
		$\beta$ -TCP	275,112	2,130	2,272
	Extraction par billes magnétiques	Alumine	30,499	2,170	2,659
		$\beta$ -TCP	31,431	2,146	2,666
MC3T3	Extraction sur colonne de purification	Alumine	124,416	2,117	2,123
		$\beta$ -TCP	102,705	2,122	2,087
	Extraction par billes magnétiques	Alumine	20,641	2,228	0,155
		$\beta$ -TCP	5,778	2,423	0,079

Il a donc été possible de cultiver des cellules sur les pastilles produites en SLA et d'en extraire l'ARN avant de le doser. Les résultats obtenus montrent des quantités semblables d'ARN extraits dans l'ensemble des échantillons, même s'il existe une différence entre les deux méthodes. Les quantités d'acide nucléique extraites sont suffisantes pour l'alumine comme pour le  $\beta$ -TCP dans tous les cas, excepté pour l'extraction par billes magnétiques de MC3T3 dans le cas du  $\beta$ -TCP. De même, aucune différence significative n'est observée entre les échantillons d'alumine et ceux de  $\beta$ -TCP pour les rapports A260/230 et A260/280 sauf dans le cas de l'extraction par billes magnétiques de MC3T3 sur les échantillons en  $\beta$ -TCP. L'extraction par colonne de purification permet donc d'obtenir le même type de réponse pour les deux matériaux testés et sera alors utilisée pour l'évaluation du comportement biologique des pièces produites dans le reste de l'étude.

Les différents tests suivants ont été réalisés sur un total de 40 pastilles de  $\beta$ -TCP et 40 pastilles d'alumine. Pour chaque essai, 4 à 7 pastilles de chaque type ont été utilisées. Afin de stimuler la différenciation cellulaire, les cellules Raw264.7 et MC3T3 ont été cultivées respectivement en présence de RANKL (100 ng/ml) et d'acide ascorbique (50 ng/ml) [118]. Pour chaque

mesure des échantillons contrôles (sans RANKL ou acide ascorbique) et des échantillons appelés « différenciés » (avec RANKL ou acide ascorbique) sont présentés. Cette étude constitue un travail préliminaire étant donné que les mesures n'ont été réalisées qu'une seule fois, mais il permet tout de même d'avoir une idée du comportement *in vivo* des pièces produites par SLA en  $\beta$ -TCP.

## 2. Evaluation de la cytotoxicité des échantillons

Après 2 et 5 jours de culture, la cytotoxicité des échantillons a été détectée par un dosage colorimétrique de l'activité de lactate déshydrogénase (LDH) dans le surnageant. Cette enzyme est relarguée lors de la lyse (mort) cellulaire. En effet, cette enzyme est présente à une concentration suffisante dans le cytoplasme et la mort cellulaire conduit à la destruction des membranes et donc au relargage de cette enzyme dans le milieu extracellulaire. Il est alors possible de doser la LDH indirectement en utilisant un réactif : le sel de tétrazolium, qui réagit avec le produit de réaction de la LDH, le pyruvate pour créer du formazan qui absorbe à 500 nm. Le dosage a été réalisé deux fois sur 100  $\mu$ l de surnageant cellulaire. Les résultats sont présentés à la figure 74.

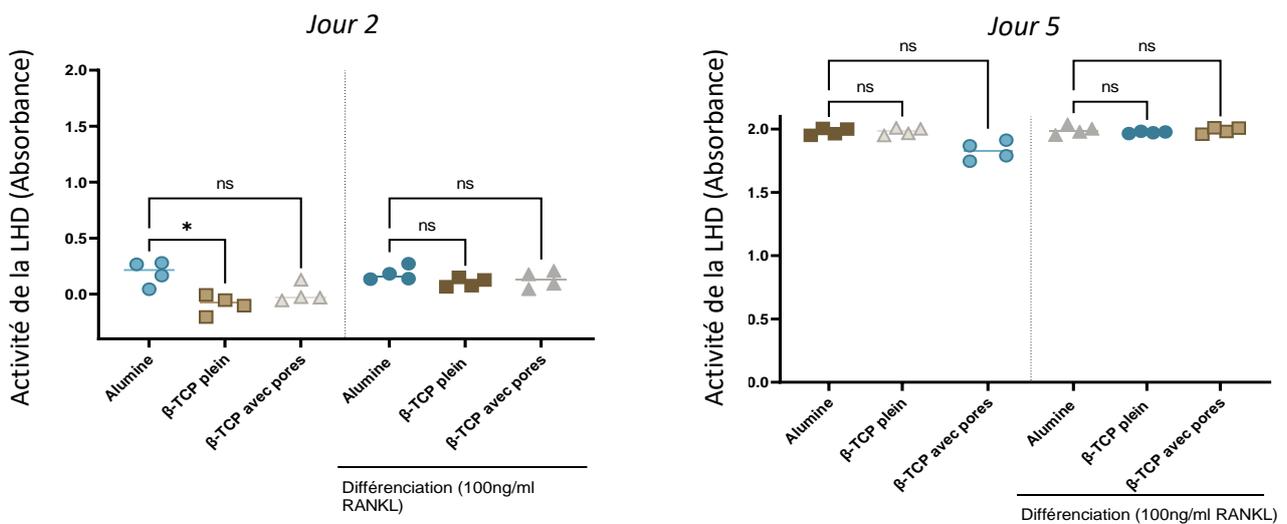


Figure 74 : Contrôle de la cytotoxicité sur les cellules MC3T3 pour les échantillons d'alumine et de  $\beta$ -TCP après 2 Jours et 5 Jours Une analyse statistique globale a été réalisée par un test non paramétrique Kruskal-Wallis :  $p=0,0109$  à jour 2 et  $p=0,0634$  (non significatif) à jour 5. Des analyses statistiques ont été réalisées en comparant les différents types d'échantillons (test de Dunn), ns signifie que la différence entre les échantillons est non significative, pour les différences significatives : \* :  $p<0,05$  ; \*\* :  $p<0,01$  ; \*\*\* :  $p<0,001$ . Le graphique de gauche présente les résultats obtenus pour les échantillons de contrôles et pour les échantillons différenciés après 2 jours de culture, le graphique de droite présente les résultats après 5 jours de culture.

L'analyse de l'activité des LDH après 2 et 5 jours de culture ne révèle aucune différence significative entre les échantillons de  $\beta$ -TCP et ceux d'alumine. L'alumine étant connue comme matériau non cytotoxique [119], il est possible d'en déduire que les pastilles de  $\beta$ -TCP imprimés par SLA ne conduisent pas à la mort des cellules.

### 3. Evaluation de la prolifération cellulaire

La prolifération cellulaire a été analysée après 2 et 5 jours de culture en incubant des cellules pendant 3 h avec de la résazurine, un marqueur bleu non fluorescent. Ce marqueur est réduit de façon irréversible par les enzymes déshydrogénases présentes dans les cellules métaboliquement actives (donc vivantes) ; il devient alors de la résorufine de couleur rose et hautement fluorescente.

Après 3 heures d'incubation, 100  $\mu$ L de surnageant sont transférés dans une plaque de 96 puits et la fluorescence émise par la résorufine est ensuite détectée par un lecteur multimodal (ID5, Molecular Device). Le test est réalisé en triplicat. Les résultats sont présentés à la figure 75.

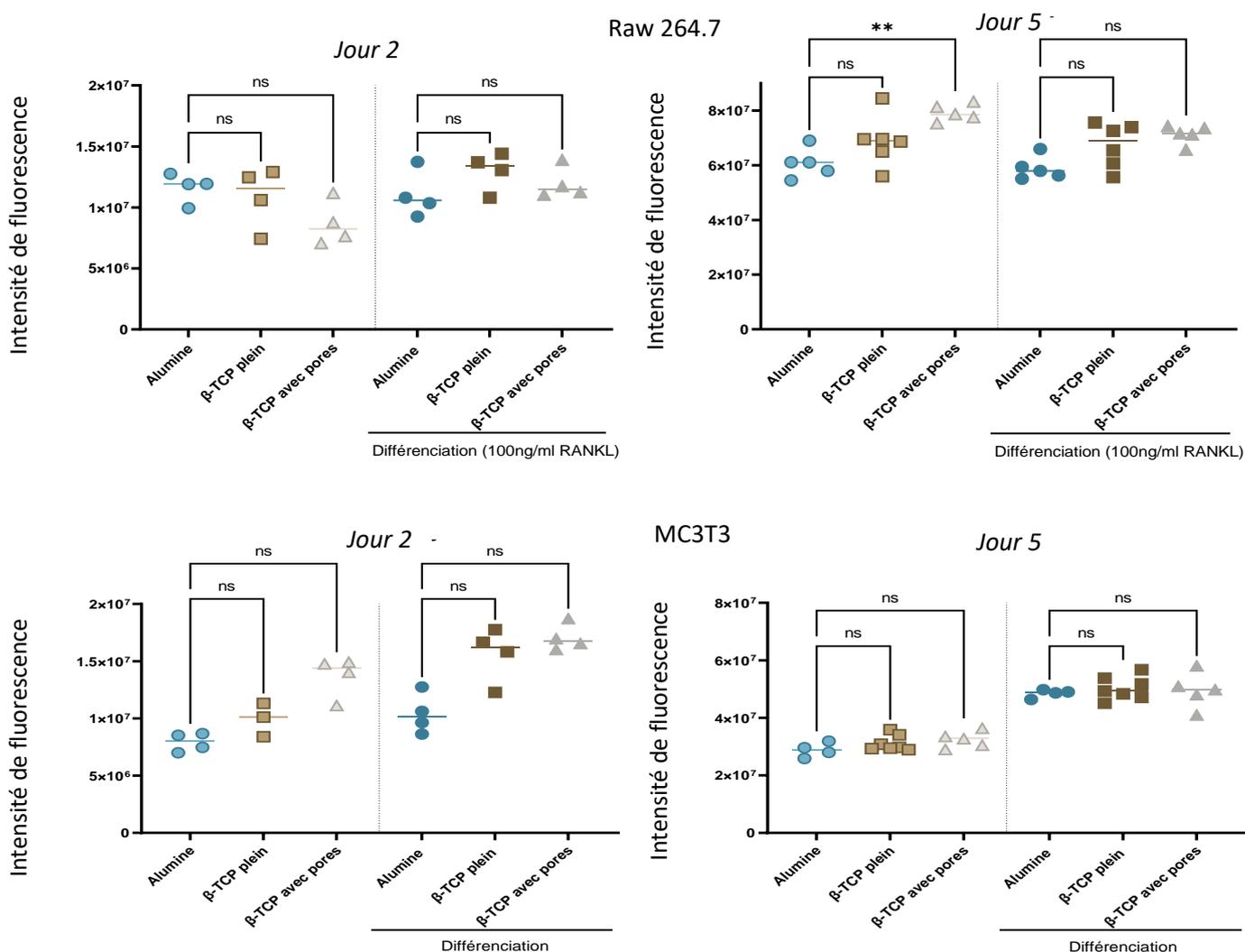


Figure 75 : Evaluation de la prolifération cellulaire de deux types de cellules : Raw264.7 et MC3T3 sur des échantillons de  $\beta$ -TCP imprimés par SLA et des échantillons d'alumine. Une analyse statistique globale a été réalisée par un test non paramétrique Kruskal-Wallis :  $p=0,137$  (non significatif) à jour 2, et  $p=0,0036$  à jour 5. Des analyses statistiques ont été réalisées en comparant les différents types d'échantillons (test de Dunn), ns signifie que la différence entre les échantillons est non significative, pour les différences significatives : \* :  $p<0,05$  ; \*\* :  $p<0,01$  ; \*\*\* :  $p<0,001$ . Le graphique de gauche présente les résultats obtenus pour les échantillons de contrôles et pour les échantillons différenciés après 2 jours de culture, le graphique de droite présente les résultats après 5 jours de culture.

Les deux types de cellules ont proliféré après 5 jours de culture sur les échantillons d'alumine et sur les échantillons en  $\beta$ -TCP. Aucune différence significative n'est observable entre les échantillons d'alumine et ceux en  $\beta$ -TCP avec ou sans macropores pour les MC3T3. Pour les Raw 264.7 la prolifération des cellules semble supérieure sur les échantillons en  $\beta$ -TCP poreux par rapport aux échantillons en alumine.

Les pastilles produites en  $\beta$ -TCP par stéréolithographie permettent donc bien le développement des cellules à leur surface, ce qui est une propriété indispensable pour pouvoir être utilisées en tant qu'implant osseux [17].

#### 4. Etude de la différenciation cellulaire

Afin d'évaluer la différenciation cellulaire des cellules Raw264.7, l'activité de la phosphatase acide, qui est un marqueur de différenciation en ostéoclaste, a été mesurée par un dosage enzymatique (*acid phosphatase assay kit*, CS0740, Sigma-Aldrich) dans le surnageant de culture. Les résultats sont présentés à la figure 76.

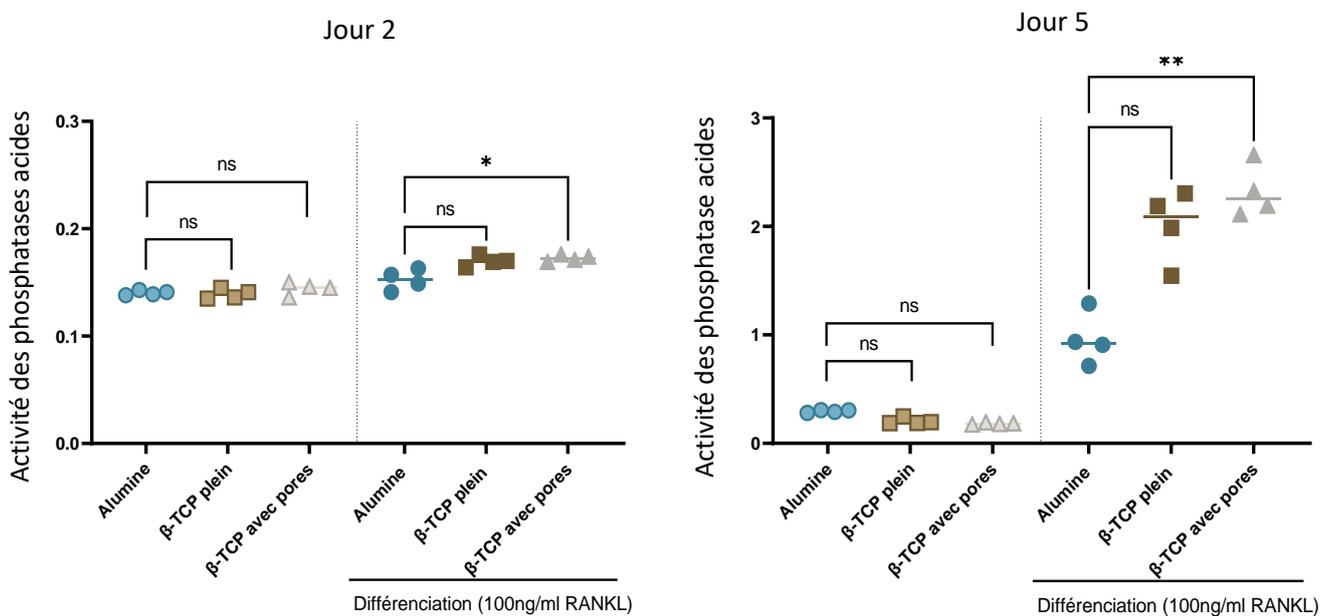
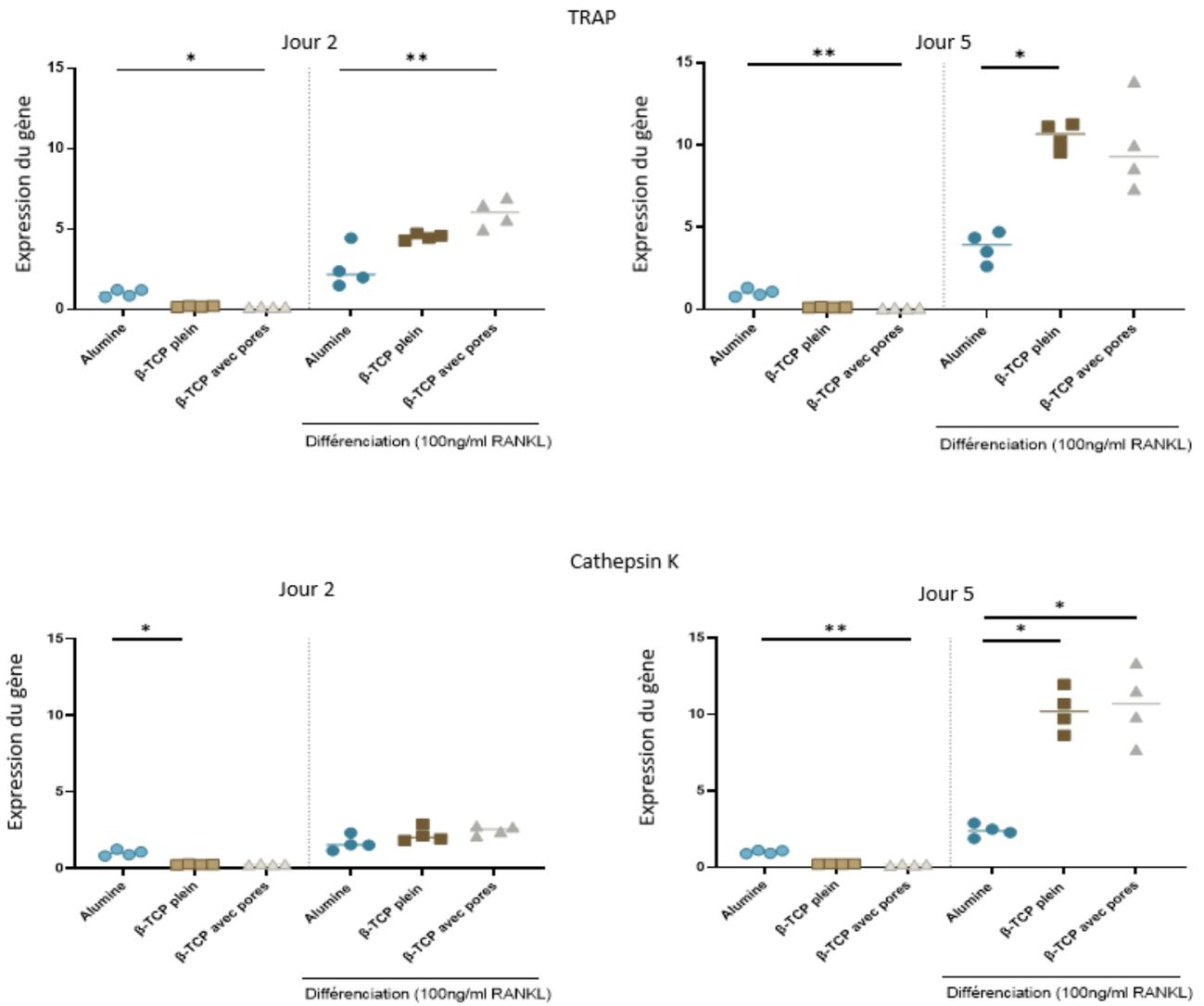


Figure 76 : Mesure de l'activité de la phosphatase acide pour évaluer la différenciation cellulaire des cellules Raw264.7 en ostéoclastes sur des échantillons d'alumine et des échantillons de TCP fabriqués par SLA. Une analyse statistique globale a été réalisée par un test non paramétrique Kruskal-Wallis :  $p=0,0026$  pour le jour 2 et  $p=0,0006$  pour le jour 5. Des analyses statistiques ont été réalisées en comparant les différents types d'échantillons (test de Dunn), ns signifie que la différence entre les échantillons est non significative, pour les différences significatives : \* :  $p<0,05$  ; \*\* :  $p<0,01$  ; \*\*\* :  $p<0,001$ . Le graphique de gauche présente les résultats obtenus pour les échantillons de contrôles et pour les échantillons différenciés après 2 jours de culture, le graphique de droite présente les résultats après 5 jours de culture.

Dans le cas des échantillons en  $\beta$ -TCP avec des macropores, une augmentation de l'activité de la phosphatase acide par rapport aux échantillons d'alumine est visible après deux et cinq jours de culture. Dans le cas des pastilles pleines, aucune différence significative ne peut être observée. Les mesures suggèrent tout de même que l'activité des phosphatases acides est

plus importante sur l'échantillon en  $\beta$ -TCP plein. Des mesures supplémentaires seraient nécessaires afin de confirmer cette tendance. Les pastilles en  $\beta$ -TCP contenant des macropores, quant à elles, permettent une différenciation cellulaire des cellules Raw 264.7 en ostéoclastes plus importante que les échantillons en alumine.

Une deuxième méthode a aussi été employée pour évaluer la différenciation cellulaire pour les cellules Raw264.7 et MC3T3. Une analyse par RT-qPCR (*Real time quantitative polymerase chain reaction*) a été réalisée à partir de l'ARN extrait des cellules cultivées. Pour les cellules Raw264.7, l'expression des gènes TRAP (*Tartrate-resistant acid phosphatase*) et Cathepsin K qui sont des marqueurs de différenciation en ostéoclaste, a été quantifiée. Pour les cellules MC3T3, ce sont les expressions des gènes OPG et PDGFA, marqueurs de la différenciation en ostéoblastes, qui ont été contrôlées. Les résultats sont présentés aux figures 77 et 78. L'expression relative de chaque gène par rapport à un gène ubiquitaire (HMBS) a été calculée par la méthode delta-delta Ct et normalisée par rapport à la condition contrôle (cellules non différenciées ensemencées sur pastille d'alumine).



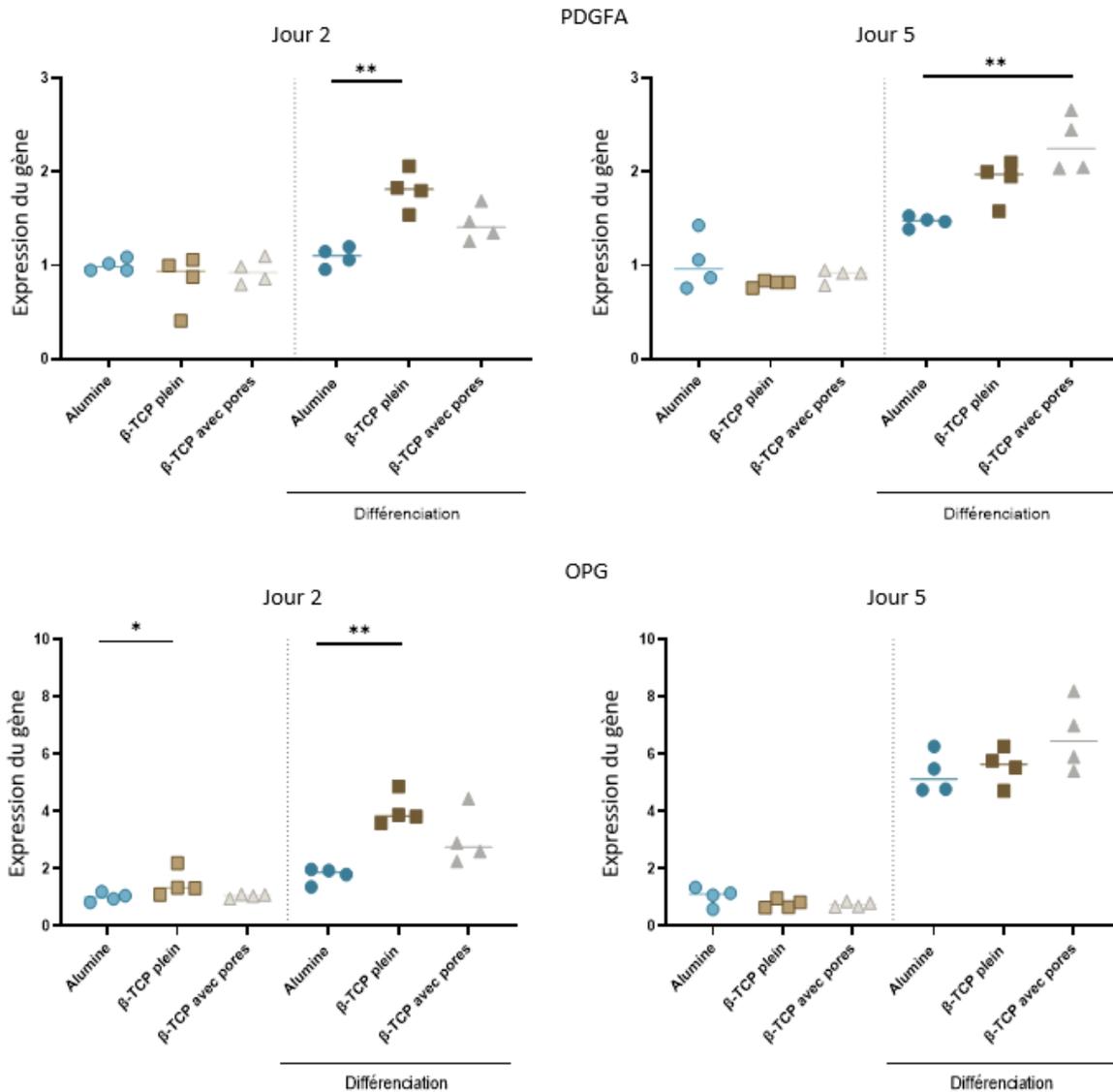


Figure 78 : Evaluation de la différenciation cellulaire par dosage RT-qPCR pour des cellules MC3T3 sur des échantillons d'alumine et de β-TCP. Chaque point représente l'analyse RT-qPCR d'ARN extrait de cellules provenant de 2 pastilles. Les analyses statistiques ont été réalisées par un test non paramétrique (Kruskal-Wallis et Dun's), pour les différences significatives : \* :  $p < 0,05$  ; \*\* :  $p < 0,01$  ; \*\*\* :  $p < 0,001$ . Les graphiques de gauche présentent les résultats obtenus pour les échantillons de contrôles et pour les échantillons différenciés après 2 jours de culture, les graphiques de droite présentent les résultats après 5 jours de culture.

La figure 77 révèle une expression plus importante des gènes Cathepsin K et TRAP pour les échantillons en β-TCP sans macropores par rapport aux échantillons en alumine après 5 jours de culture. Ce même résultat est observable pour les échantillons avec des macropores mais uniquement pour le cathepsin K. La différenciation cellulaire des cellules Raw264.7 semble donc être favorisée sur les échantillons en β-TCP.

Dans le cas de l'étude de l'expression du gène OPG, alors qu'une différence significative est présente entre les échantillons en  $\beta$ -TCP plein et l'alumine après 2 jours de culture, cette différence disparaît après 5 jours de culture. Les échantillons en  $\beta$ -TCP plein permettent donc d'activer la différenciation cellulaire plus rapidement que les échantillons d'alumine, mais cette différence s'estompe avec le temps.

Pour le PDGFA en revanche une expression plus élevée du gène est présente sur les deux types d'échantillons en  $\beta$ -TCP après 5 jours de culture. La différenciation cellulaire des MC3T3 en ostéoblastes a donc été favorisée sur les échantillons en  $\beta$ -TCP par rapport aux échantillons en alumine.

### **C. Conclusion**

Les premiers essais ont prouvé que des échantillons fabriqués en  $\beta$ -TCP par SLA n'étaient pas cytotoxiques et permettaient la prolifération des cellules. Ces résultats sont encourageants pour une utilisation *in vivo* de pièces en  $\beta$ -TCP fabriquées par SLA. De plus, les essais de différenciation cellulaire ont montré que, pour cinq marqueurs de différenciation observés (acide phosphatase, TRAP, cathepsin K, PDGFA et OPG), quatre ont permis de mettre en évidence un écart entre la différenciation cellulaire sur les échantillons en alumine et ceux en  $\beta$ -TCP avec ou sans macropores. A partir des résultats présentés dans ce chapitre, il n'est pas possible de conclure quant à un quelconque effet de la présence de macropores sur les propriétés biologiques des échantillons. Globalement les échantillons en  $\beta$ -TCP induisent une différenciation cellulaire plus élevée que les échantillons en alumine. A la différence de l'alumine qui est bio-inerte [119], les échantillons en  $\beta$ -TCP produits par SLA conservent donc les propriétés de bio-activité de ce matériau et permettent de créer une interface biologique intéressante avec des cellules différenciées en ostéoclastes et ostéoblastes qui composent la matrice osseuse. Des expériences supplémentaires sont à conduire pour confirmer les tendances mises en évidence dans ce chapitre. De plus, la structure des échantillons pourrait aussi être modifiée afin d'optimiser les interactions avec les cellules. Enfin, des essais sur un plus long terme : 15 jours ou 21 jours et avec d'autres types de cellules, telles que les cellules sanguines, sont aussi à envisager pour une étude complète du comportement biologique des pièces produites par SLA.

## Chapitre 5 : Perspectives d'amélioration des pièces SLA et essais préliminaires

### A. Bilan de l'étude sur le procédé de mise en forme SLA

Ces travaux ont confirmé que la fabrication additive par SLA est une technique de fabrication prometteuse pour la construction d'objets biocompatibles personnalisés en  $\beta$ -TCP avec une haute résolution et précision. Une grande variété de fichiers 3D peut en effet être chargée dans le programme des équipements de SLA et mener à la production rapide d'objets de forme complexe.

De plus, il a été montré qu'il est possible de préparer une suspension homogène de poudre micronique de  $\beta$ -TCP pour la fabrication de pièces d'une densité relative atteignant 98 % pour une épaisseur de paroi de 3 mm. Une telle suspension peut alors être utilisée pour imprimer des pièces macroporeuses avec une porosité définie par un design 3D spécifique. A titre d'exemple, une pièce possédant un gradient de porosité produite en SLA avec l'Admaflex 130 à partir d'une suspension optimisée est présentée à la figure 79. La base de la pièce est complètement dense sur environ 0,8 mm et des pores de différentes tailles allant de 0,2 mm à 4 mm de largeur sont aussi visibles.

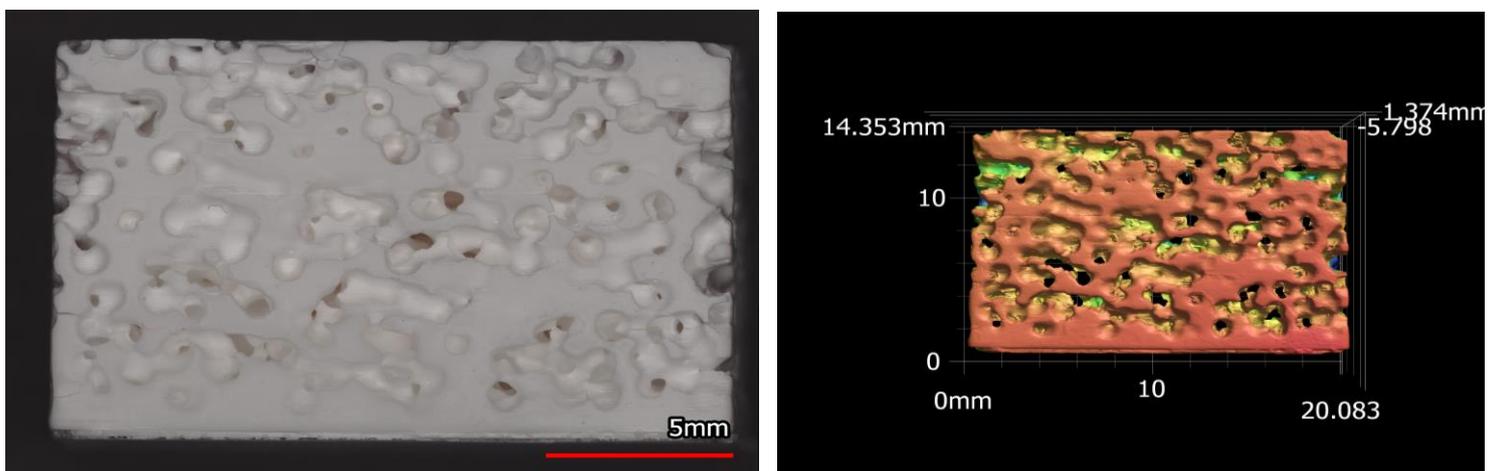


Figure 79 : Image d'une pièce imprimée avec l'Admaflex 130 à partir d'une suspension de  $\beta$ -TCP.

La possibilité de produire par la technologie SLA des pièces avec un contrôle précis de la taille et de la forme de la porosité rend cette technologie tout à fait adéquate pour la fabrication d'implants osseux de petites tailles (quelques cm). En effet, la maîtrise de la porosité d'un

implant est un élément clé pour son utilisation *in vivo* étant donné l'impact de la taille des pores et de leurs interconnexions sur sa capacité de vascularisation et de résorption [4]. De plus, la porosité d'un implant détermine son aptitude à induire l'ostéoinduction en impactant le comportement des cellules. Une étude de Hadjicharalambous et al. montre d'ailleurs qu'il est possible d'améliorer les propriétés biologiques de la zircone (habituellement bio-inerte) grâce à une porosité adaptée qui favorise l'adhésion et la prolifération de cellules pré-ostéoblastes MC3T3 [119].

Les suspensions préparées dans ce travail contiennent une résine photosensible constituée de trois monomères et d'un dispersant qui ont été choisis et adaptés pour l'utilisation de la poudre de  $\beta$ -TCP. La méthodologie de préparation et l'étude de la composition des suspensions peuvent donc être transférables à d'autres types de poudres et ainsi apporter une plus grande flexibilité. Une poudre d'hydroxyapatite, par exemple, a pu être imprimée avec l'Admaflex 130 à partir d'une résine composée de 50 % de TGDA, 40 % de HDDA et 10 % PEG 200. Des images des pièces produites avant et après frittage sont présentées à la figure 80.

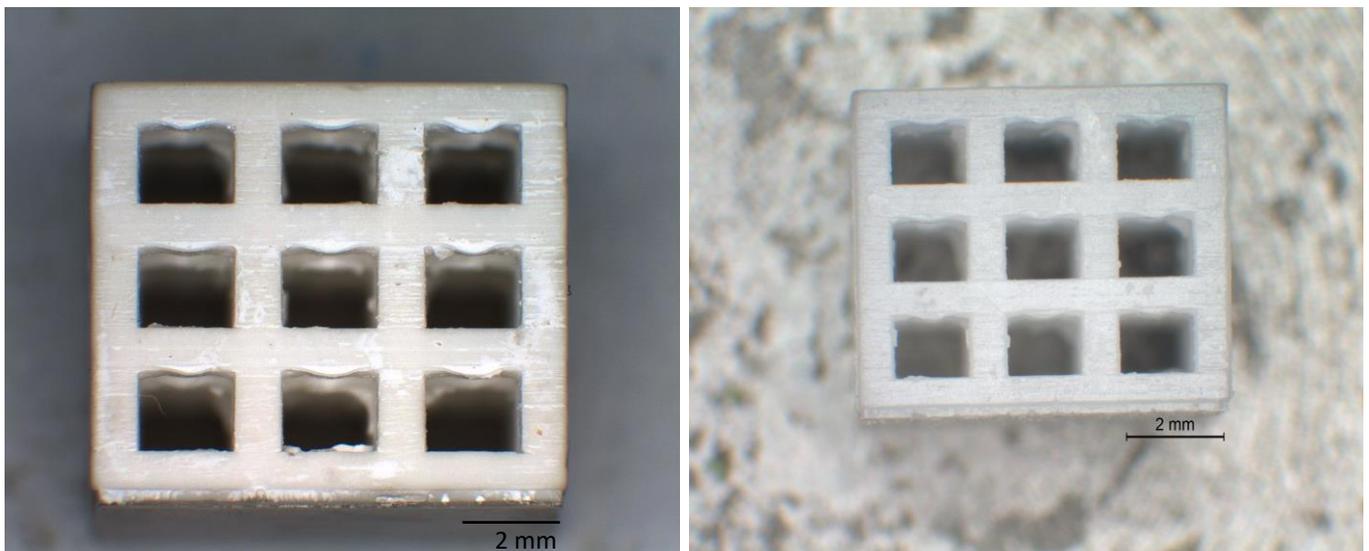


Figure 80 : Image d'une pièce imprimée avec l'Admaflex 130 à partir d'une suspension de HA. Image de gauche = pièce en cru. Image de droite = pièce frittée

La poudre brute d'HA avait une granulométrie large et bimodale avec un  $Dv(10) = 0,848 \mu\text{m}$ ,  $Dv(50) = 3,99 \mu\text{m}$  et  $Dv(90) = 16,3 \mu\text{m}$ . Un mélange en présence de dispersant, similaire à celui utilisé avec la poudre de  $\beta$ -TCP, a été appliqué à cette poudre d'HA avant la mise en suspension. Ceci a mené à la préparation d'une suspension chargée à 47 % volumique avec

une viscosité adéquate (inférieure à 10 Pa.s pour des taux de cisaillement de 2 à 250 s<sup>-1</sup>) pour l'impression. Les paramètres du projecteur ont dû être adaptés à la poudre d'HA. L'impression a été réalisée à une puissance de 50 % soit 38,5 mWcm<sup>-2</sup> et une durée d'illumination de 2 secondes.

Cependant, les caractéristiques de la poudre ont été fixées lors de cette étude. Or, une granulométrie différente, qui aurait pu être obtenue en modifiant le broyage de la poudre, peut influencer la mise en suspension ainsi que le déliantage et le frittage du β-TCP. Une optimisation complète de la suspension devrait donc aussi passer par une optimisation de la morphologie et de la taille des grains de la poudre.

Enfin, l'optimisation des paramètres d'impression : puissance du projecteur et temps d'exposition est spécifique à la résine employée. Les résultats rejoignent les conclusions d'autres travaux de la littérature qui mentionnent l'impact important de la dose énergétique transmise par le projecteur à la suspension sur la qualité des pièces finales [15], [98], [9].

Malgré les avantages de la SLA, sa mise en œuvre reste compliquée à cause des étapes de déliantage et frittage qui sont la source de nombreux défauts dans les pièces finales en plus d'être très chronophages. Il a été confirmé qu'il est difficile d'obtenir des pièces en β-TCP sans défauts après déliantage et densification. De plus, les cycles de déliantage et frittage thermique employés avaient une durée totale supérieure à 35 heures. Ces problématiques font toujours l'objet d'études complémentaires, incluant notamment le recours à des technologies « alternatives » telles que le déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique ou le déliantage/frittage micro-onde. Une étude préliminaire réalisée dans le cadre de cette thèse permet de mettre en perspective les avantages de ces deux technologies. Les paragraphes suivants décrivent les premiers résultats de cette étude.

## **B. Déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique**

### **1. Rappel du principe**

Le CO<sub>2</sub> supercritique, initialement utilisé pour réaliser des extractions ou purifications de divers composés, a vu son utilisation se développer dans le domaine de la mise en forme de matériaux à haute performance dans de nombreux secteurs industriels, avec notamment l'utilisation d'un déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique [120]. Chartier et al. présentent dès 1995

une étude sur l'utilisation d'un tel déliantage dans le cadre de la fabrication de pièces en céramique par moulage par injection [121] et détaillent le système utilisé (Figure 81).

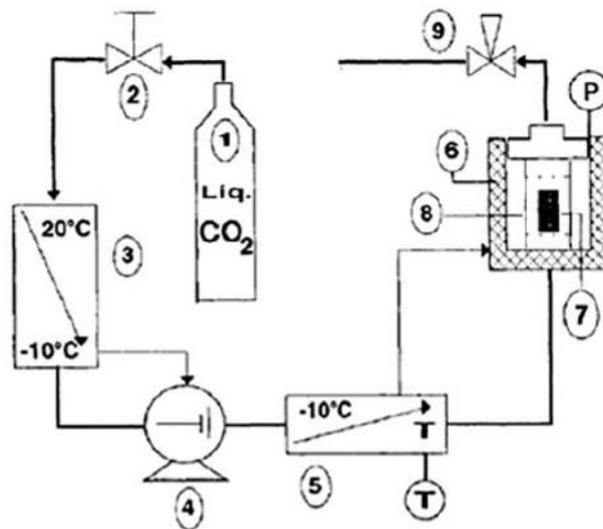


Figure 81 : Schéma d'un équipement utilisé pour le déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique. (1) CO<sub>2</sub> à l'état gazeux, (2) valve, (3) système de refroidissement, (4) pompe, (5) échangeur thermique, (6) autoclave, (7) échantillons à délianter, (8) thermocouples [89].

L'observation du diagramme de phase du CO<sub>2</sub> (Figure 82) permet de définir les conditions d'utilisation du CO<sub>2</sub> afin de réaliser un déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique. Sur ce diagramme, le point critique indique les conditions de pression et de température au-delà desquelles le CO<sub>2</sub> se trouve dans son état supercritique. Un fluide dans son état supercritique possède les propriétés à la fois d'un liquide et d'un gaz ce qui améliore son pouvoir solvant [122]. Dans le cas du CO<sub>2</sub>, la température critique est :  $T_c = 31,1^\circ\text{C}$  et la pression critique est :  $P_c = 7,38 \text{ MPa}$ .

Ces conditions relativement basses facilitent la mise en œuvre du CO<sub>2</sub> supercritique. Dans le cadre du déliantage appliqué à la fabrication additive par SLA, le CO<sub>2</sub> supercritique peut être utilisé comme un solvant permettant de retirer une partie du liant avant de pouvoir fritter la pièce imprimée. Cette étape pourrait être plus rapide qu'un déliantage thermique et ainsi permettre un gain de temps considérable sur le procédé global de fabrication additive par SLA

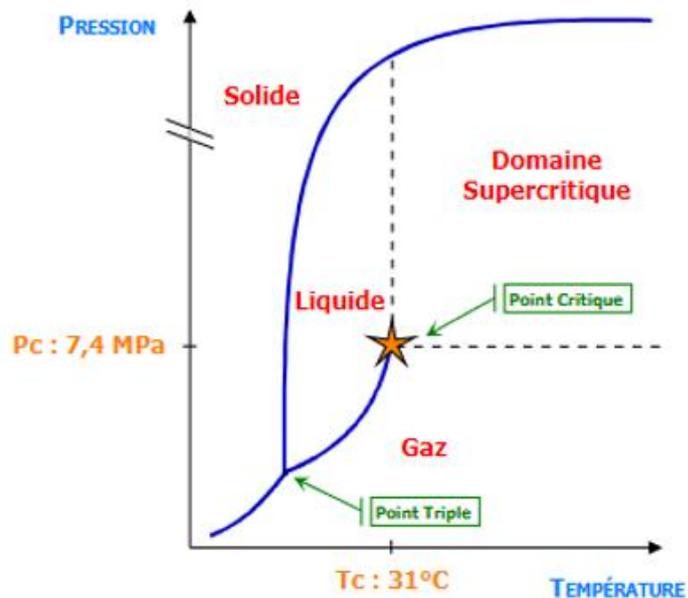


Figure 82 : Diagramme de phase du CO<sub>2</sub> [91].

## 2. Résultats des essais exploratoires

Plusieurs pastilles de 12 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur ont été imprimées en SLA à partir d'une même suspension. Toutes les pastilles ont été nettoyées à l'éthanol avant d'être déliantées. Les déliantages appliqués sont les suivants :

- Déliantage thermique
- Déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique

Le déliantage thermique a été effectué suivant le cycle thermique présenté au chapitre 2 avec une montée en température de 0,5°C/min et trois paliers à 185°C, 350°C et 400°C et dont la durée totale est de 13 h 45 min.

Le déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique a été réalisé en statique à une température de 90°C et une pression de 6000 psi pendant une heure avant une purge pendant une heure pour revenir à pression atmosphérique.

Les pastilles ont ensuite été frittées avec une montée en température de 3°C/min jusqu'à 1100°C et un palier de 3 h avant un refroidissement à 10°C/min.

Afin de comparer les deux techniques de déliantage, les échantillons déliantés et non-déliantés ont été observés après frittage par microscopie optique et leur densité apparente a été mesurée par la méthode d'Archimède. Les images pour les trois échantillons sont présentées à la figure 83 et les résultats des mesures de densité sont repris à la figure 84.

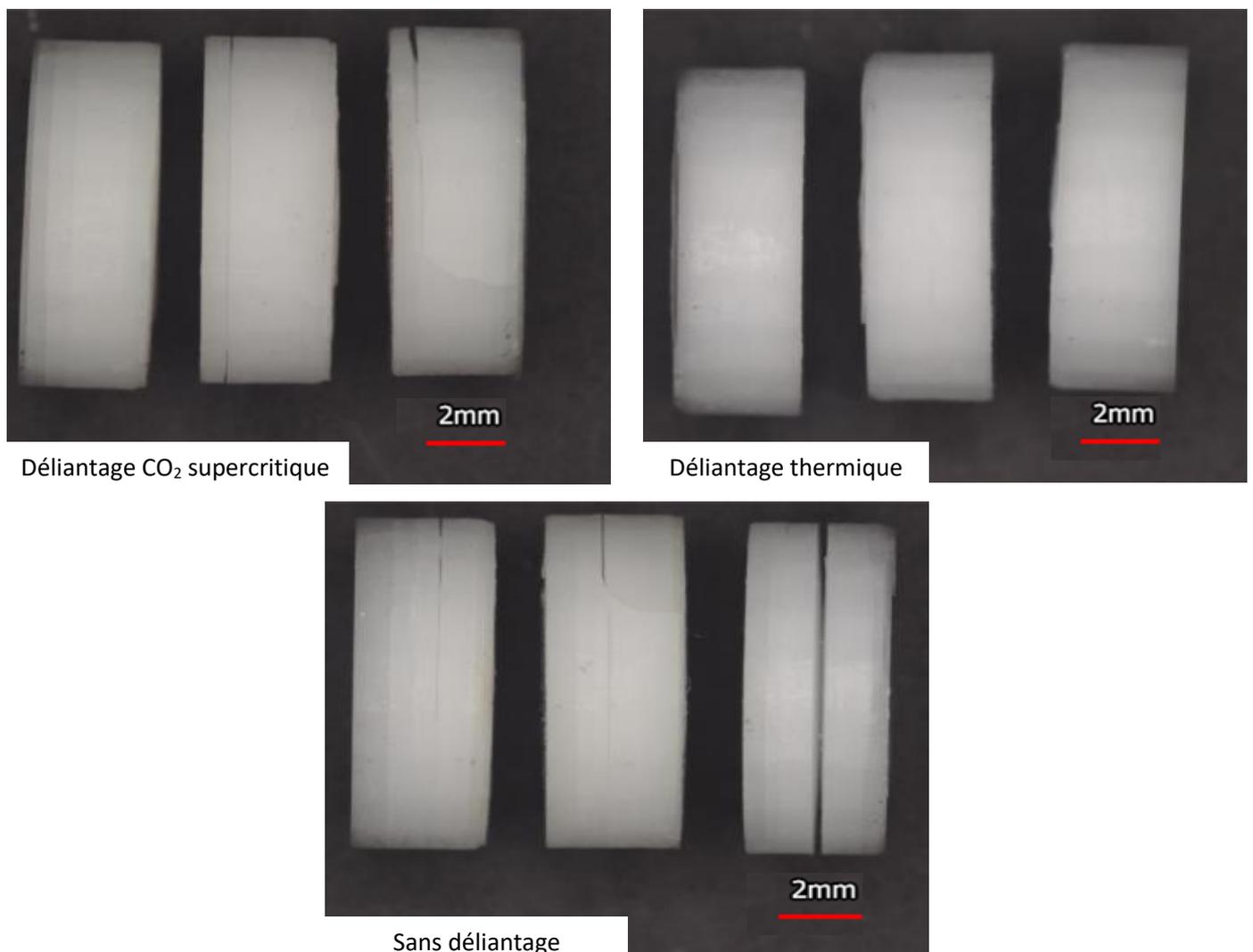


Figure 83 : Images de pastilles frittées ayant subies différents types de déliantage : déliantage thermique, déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique et pas de déliantage

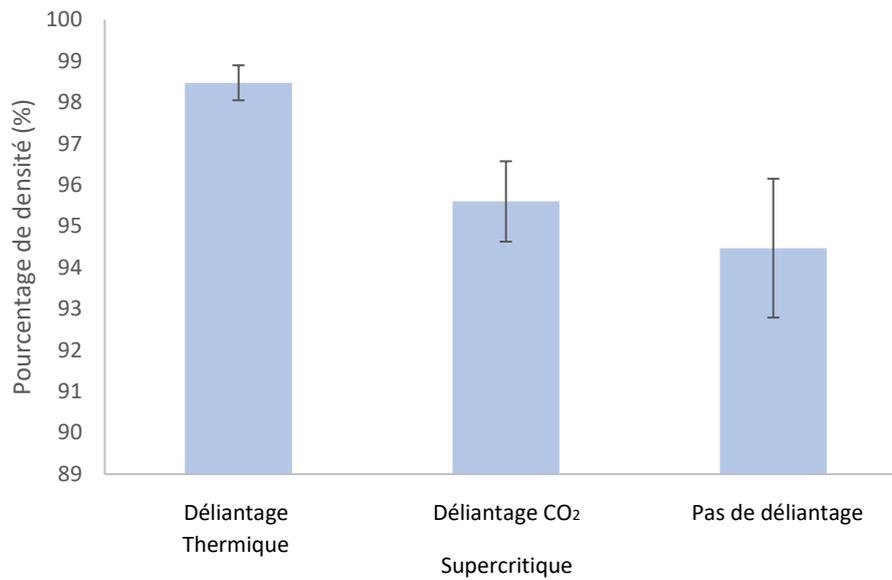


Figure 84 : Mesures de densité de pastille frittées produite par SLA avec différents types de déliantage : thermique, CO<sub>2</sub> supercritique et pas de déliantage

Les images présentées à la figure 83 révèlent une présence importante de délaminations au niveau des interfaces entre les couches dans le cas des pièces non déliantées. Cependant, le même phénomène est visible dans le cas des pièces déliantées au CO<sub>2</sub> supercritique bien que la quantité de défauts et leur taille semblent plus faibles que dans le cas des pièces non déliantées. Les pièces déliantées thermiquement, quant à elles, ne présentent pas de défauts visibles à ce grossissement.

Les mesures de densité (figure 84) sont en adéquation avec ces observations : les échantillons dont la densité relative est la plus élevée sont ceux déliantés thermiquement. Ces échantillons présentent moins de défauts et donc moins de porosité ouverte par rapport aux échantillons non déliantés ou déliantés au CO<sub>2</sub> supercritique. L'écart-type obtenu sur les mesures de densité ne permet pas de conclure sur la tendance des résultats à suggérer que le déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique puisse améliorer légèrement la densité relative des pastilles après frittage par rapport aux pastilles non déliantées. De plus, la densité des échantillons déliantés au CO<sub>2</sub> supercritique est inférieure à 96 %, ce type de déliantage ne pourrait donc pas, à lui seul, remplacer le déliantage thermique.

## C. Déliaantage/frittage micro-onde

### 1. Rappels sur le chauffage micro-onde

Alors que le procédé de frittage conventionnel repose sur des phénomènes de conduction et de convection thermique, le frittage micro-onde, quant à lui, s'appuie sur la production de radiations électromagnétiques de 300 MHz à 300 GHz [123]. Les transferts de chaleur effectués par conduction et convection dans le cas du frittage conventionnel vont, dans le cas du frittage micro-onde, résulter de la mise en mouvement de charges mobiles qui convertissent l'énergie absorbée par le matériau en chaleur directement au cœur des échantillons. Le frittage par micro-onde résulte donc plus d'une conversion d'énergie (électromagnétique en thermique) que d'un transfert de chaleur et, étant donné que les micro-ondes pénètrent au cœur de l'échantillon, mène donc à un chauffage volumétrique [124]. Le procédé du frittage micro-onde est illustré en figure 85.

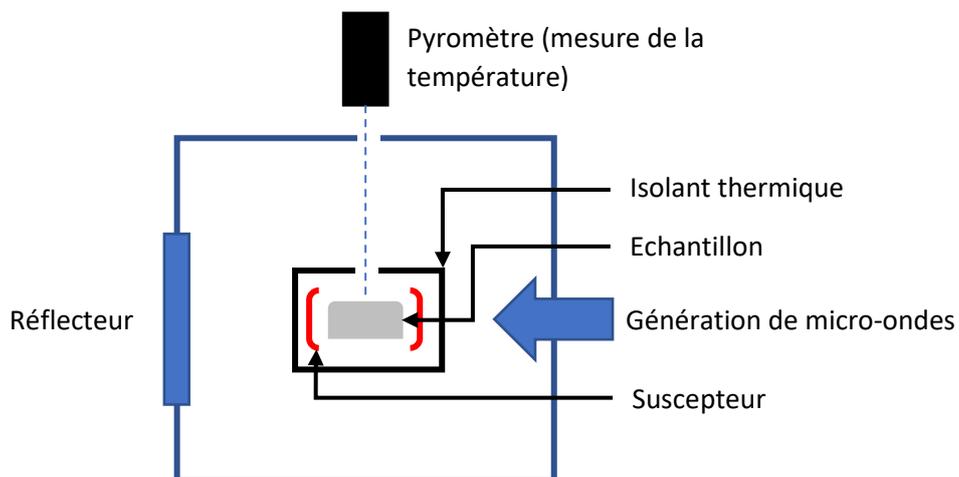


Figure 85: Fonctionnement du micro-onde

Il existe différents systèmes de génération de micro-ondes en fonction de la fréquence des ondes produites et de la puissance souhaitée, couplés avec des applicateurs qui assurent le transfert du rayonnement électromagnétique jusqu'à l'échantillon à chauffer. On retrouve principalement deux types d'applicateurs :

- Les applicateurs multimodes, surtout utilisés pour les pièces de grandes dimensions, où l'onde incidente est réfléchiée par les parois de la cavité.

- Les applicateurs monomodes où une onde stationnaire est créée suite à la réflexion des micro-ondes grâce au phénomène de résonance.

Un matériau peut se comporter de trois façons différentes lorsqu'il est irradié par une onde électromagnétique : soit il est transparent et il transmet l'onde sans perte d'énergie, soit il est absorbant et il absorbe une fraction plus ou moins importante de l'onde, soit il est opaque et il réfléchit l'onde. Ces différents comportements sont directement liés à la capacité des charges mobiles et fixes du matériau à s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. Le chauffage du matériau se produit ensuite par la dégradation de l'énergie contenue dans l'onde électromagnétique en chaleur à partir des pertes diélectriques ou des pertes par conduction qui résultent de la mise en mouvement des charges [125].

Comme cité dans le chapitre de l'état de l'art, le chauffage micro-onde a déjà été appliqué au frittage de poudre phosphocalcique et a permis de réduire la durée de frittage. En revanche, à la connaissance de l'auteure, aucune référence bibliographique ne mentionne son utilisation pour l'étape de déliantage.

## 2. Résultats des essais exploratoires

L'idée est ici d'évaluer si un traitement de déliantage/frittage micro-onde peut remplacer les cycles thermiques en four conventionnel. Pour cela, de nouvelles pastilles de 12 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur ont été imprimées avec l'équipement de SLA. La combinaison avec le déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique est également abordée.

Le déliantage et frittage micro-onde ont été réalisés selon le cycle présenté à la figure 86.

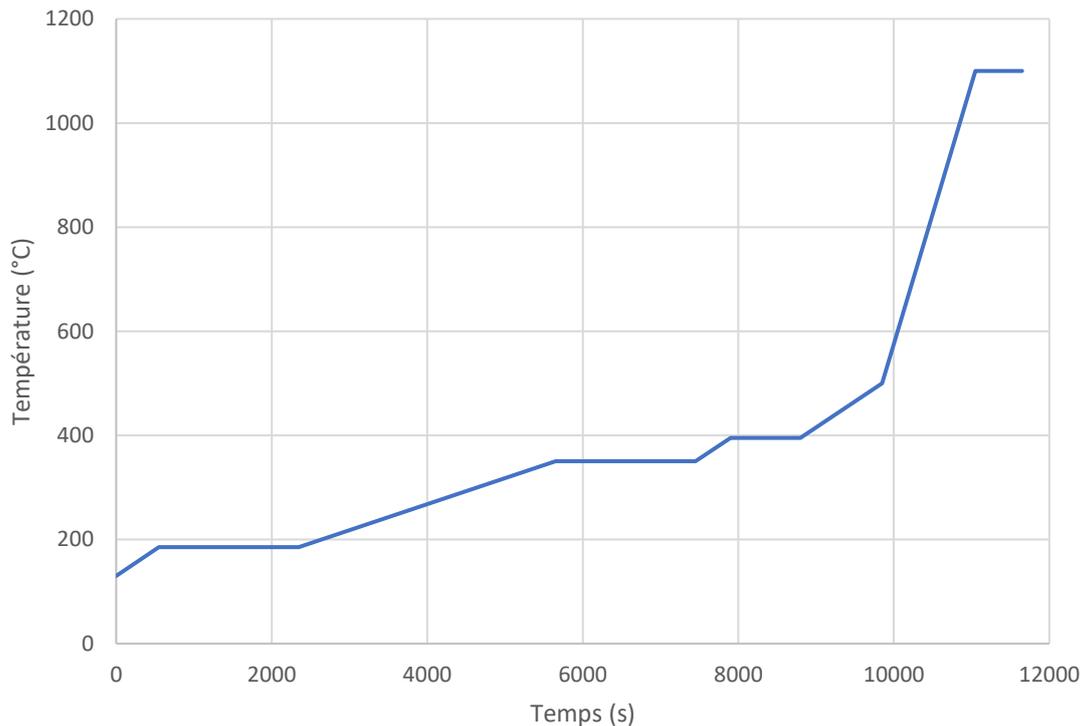


Figure 86 : Cycle de déliantage et frittage micro-onde.

En ce qui concerne le déliantage, le protocole suivi était :

- Injection d'une puissance inférieure à 40 W pour atteindre doucement 110°C (limite basse du pyromètre où la température est stable).
- Montée lente à 0,1°C/s jusqu'à 185°C.
- Palier de 30 min à 185°C.
- Rampe plus lente à 0,05°C/s jusqu'à 350°C.
- Palier de 30 min.
- Montée à 395°C avec une rampe de 0,1°C/s
- Palier à 395°C pendant 15 min.

Ce cycle a été déterminé à partir des analyses thermogravimétriques présentées dans le chapitre 3. La rampe de montée en température la plus lente a été choisie pour les températures auxquelles l'élimination du réseau photopolymère est la plus violente.

Le cycle de frittage utilisé était ensuite :

- Montée en température jusqu'à 500°C avec une rampe de 0,1°C/s, pour éliminer les dernières traces de résines.
- Montée jusque 1100°C avec une rampe de 0,5°C/s.
- Palier de 10 min à 1100°C.
- Refroidissement naturel.

Les différentes pastilles produites ont donc été déliantées et frittées de deux façons différentes :

- Déliantage et frittage micro-onde sans pré-déliantage
- Pré-déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique suivi d'un déliantage et d'un frittage micro-onde.

Pour cette étude préliminaire, deux pastilles ont été produites pour chaque condition. Des images au microscope optique sont présentées à la figure 87 pour les échantillons n'ayant pas subi de pré-déliantage et à la figure 88 pour les échantillons pré-déliantés au CO<sub>2</sub> supercritique.

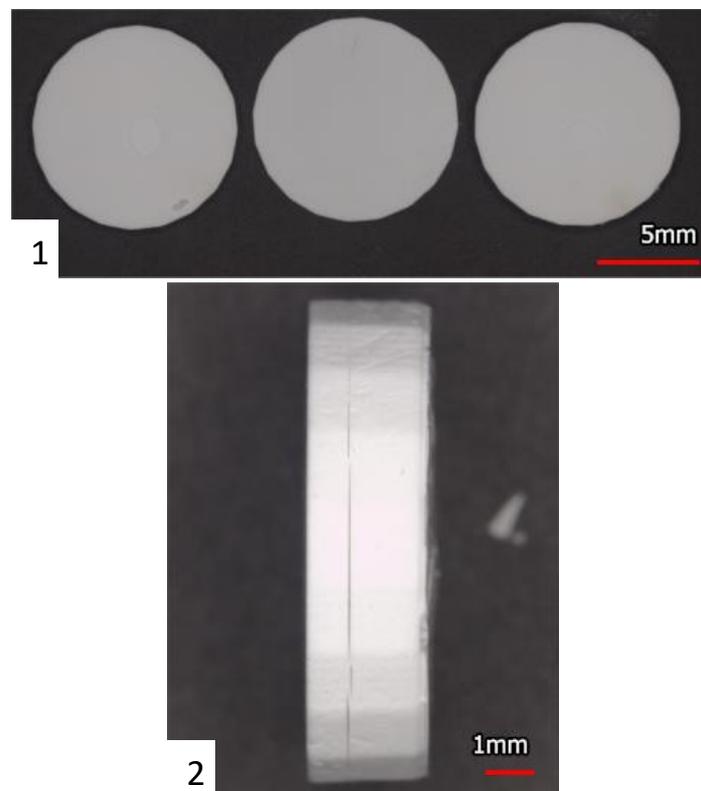
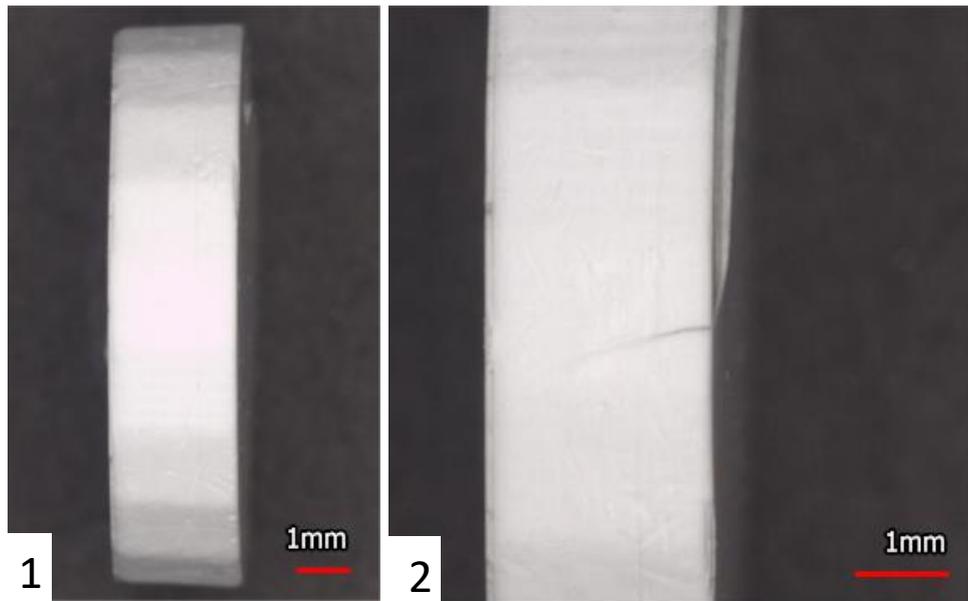


Figure 87 : Images des échantillons fabriqués en SLA puis déliantés et frittés au micro-onde. 1 = la pastille s'est délaminiée en trois parties trop fines pour être posées sur la tranche. 2 = la pastille présente une grande délamination mais est restée entière



*Figure 88 : Images des échantillons ayant subi un prédéliantage au CO<sub>2</sub> supercritique avant un déliantage/frittage micro-onde*

Des délaminations importantes observées sur les échantillons non pré-déliantés sont visibles à la figure 87. Sur la figure 87-1, les délaminations ont causé la séparation de l'échantillon en trois parties lors de la manipulation. En revanche, aucune délamination n'est visible à la figure 88 pour les échantillons pré-déliantés au CO<sub>2</sub> supercritique. Une fissure est visible sur l'image 88-2, cependant cette fissure était déjà présente à la suite de l'étape de pré-déliantage. En comparaison aux échantillons non pré-déliantés, les échantillons déliantés au CO<sub>2</sub> supercritique sont donc restés plus cohésifs suite au traitement thermique par micro-onde.

Après polissage des pastilles au papier SiC, les microstructures des échantillons déliantés et frittés selon les différentes conditions ont été observées au MEB et comparées à la microstructure d'un échantillon délianté et fritté thermiquement. Les micrographies sont présentées à la figure 89.

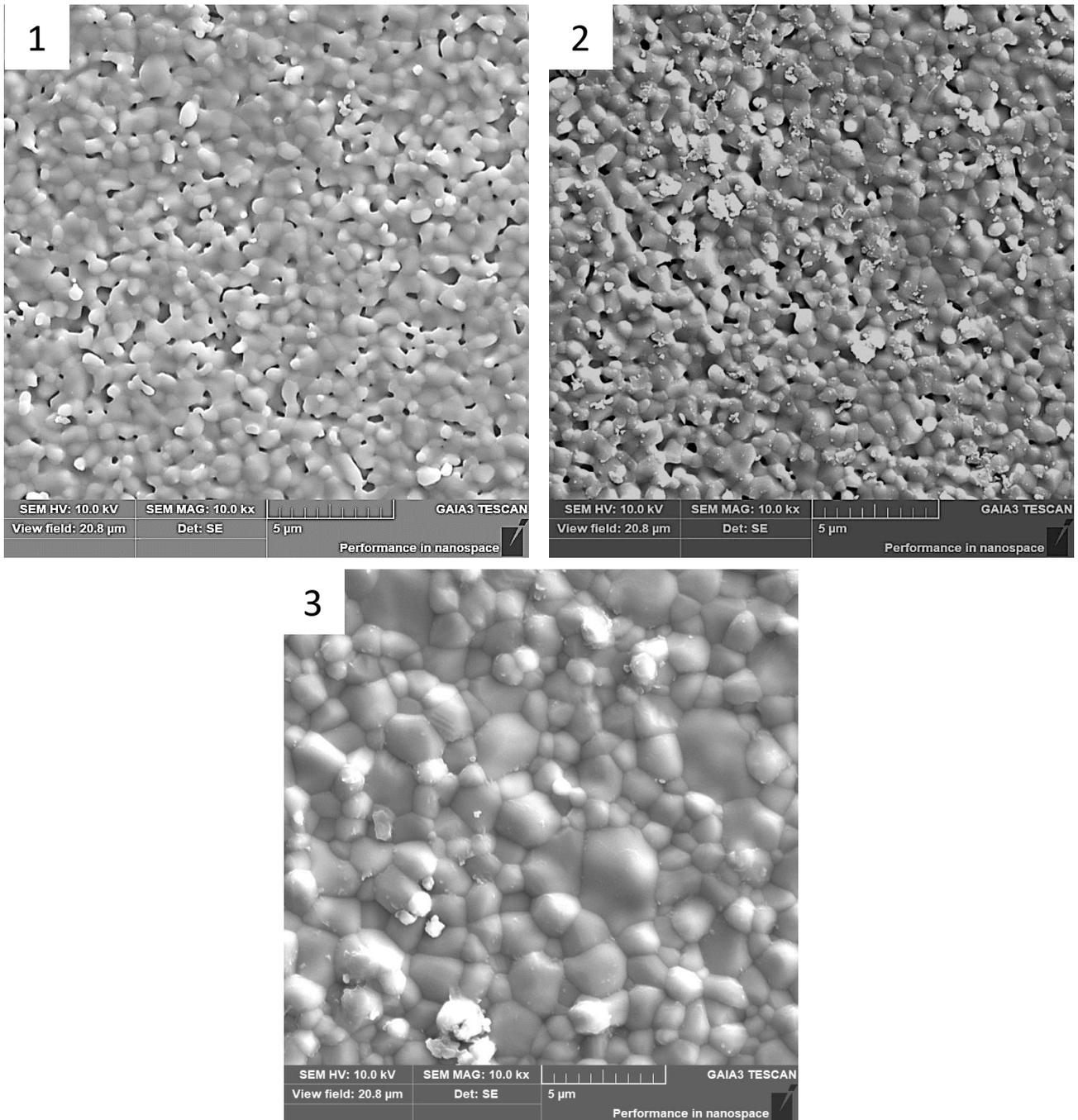


Figure 89 : Micrographies MEB des pastilles imprimées en SLA, 1 = prédéliantage au CO<sub>2</sub> supercritique + déliantage/frittage micro-onde, 2 = Déliantage/frittage micro-onde, 3 = Déliantage/frittage thermique

Les micrographies MEB montrent une importante porosité et une faible taille de grains pour les échantillons déliantés et frittés au micro-onde, que ce soit avec ou sans pré-déliantage. A ce stade, il n'est donc pas possible de conclure sur les effets du pré-déliantage au CO<sub>2</sub> supercritique. D'autres tests sont nécessaires pour déterminer les conditions des cycles de déliantage et de frittage au micro-onde et/ou au CO<sub>2</sub> supercritique. De plus, le volume de

porosité pourrait peut-être être réduit en augmentant le temps de palier du frittage micro-onde. L'obtention d'une plus faible taille de grain avec le frittage micro-onde sans présence de porosité pourrait alors permettre d'augmenter la résistance mécanique du  $\beta$ -TCP, comme le mettent en avant dans leur article Thuault et al. [126]. Dans leurs travaux la possibilité d'obtenir des échantillons d'HA densifiés par chauffage micro-onde, avec une microstructure fine (taille des grains de l'ordre de 1  $\mu$ m) permet d'obtenir une résistance à la compression d'une valeur de 531,3 +/- 42,2 MPa, ce qui est supérieur aux valeurs relevées dans la littérature qui sont de l'ordre de 430 +/- 95 MPa pour des échantillons de HA frittés de manière conventionnelle. De plus l'utilisation du frittage micro-onde pour des échantillons produits par stéréolithographie pourrait permettre un gain de temps conséquent.

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'optimiser la fabrication additive par SLA d'objets en  $\beta$ -TCP. Pour cela, différents paramètres liés au procédé d'impression par stéréolithographie ont été étudiés. A partir d'une poudre synthétisée par voie humide au LMCPA composée de 15 % d'HA et de 85 % de  $\beta$ -TCP avec une granulométrie large et bimodale et un  $Dv(50)$  de 7,4  $\mu\text{m}$ , plusieurs suspensions ont été préparées et leur comportement rhéologique a été évalué.

Pour la préparation de la résine photosensible, différents monomères avaient été choisis à partir d'une étude de la littérature. Ces monomères ont été évalués en fonction de leur viscosité et de leur réactivité. Trois monomères semblaient appropriés pour l'impression de pièces par SLA : le TGDA, le HDDA et le PEG 200. Ces monomères mènent à une faible viscosité tout en conservant une réactivité adaptée à l'impression par SLA de pièces en  $\beta$ -TCP, notamment grâce à l'utilisation du PEG 200 qui agit comme un plastifiant non réactif et permet d'éviter une formation trop brutale du réseau photopolymère.

Pour la mise en suspension, la poudre de  $\beta$ -TCP a été mélangée au préalable avec un dispersant spécifiquement choisi. Des observations de l'étalement des suspensions ont prouvé que le traitement de la poudre au dispersant avant le mélange entre la poudre et la résine était nécessaire pour l'obtention d'une suspension lisse et homogène. Cette étape de mélange entre la poudre et le dispersant s'effectue dans une suspension d'éthanol avec la présence d'un médium de broyage et mène, après séchage, à l'obtention d'une poudre de granulométrie plus resserrée et avec un  $Dv(50)$  de 0,81  $\mu\text{m}$ . Des mesures de viscosité ont montré que 0,5 % massique de dispersant par rapport à la masse de poudre permettait de produire les suspensions avec la viscosité la plus adéquate pour des taux de charge de 48 % volumique. Ainsi, des mélanges homogènes entre la poudre et la résine photosensible ont pu être réalisés à l'aide d'un SpeedMixer®.

Plusieurs suspensions ont été préparées avec différentes compositions de résines photosensibles. La rhéologie des suspensions a été évaluée et, bien que toutes les suspensions préparées présentent un comportement rhéofluidifiant, seules quelques compositions de résines photosensibles ont permis d'obtenir des suspensions d'une viscosité inférieure à 10 Pa.s, préférable pour l'utilisation de l'équipement de SLA. Des tests d'impressions ont aussi été réalisés à partir des différentes suspensions et un cycle de

déliantage a été construit grâce aux analyses thermogravimétriques d'échantillons imprimés. Des pièces déliantées ont été obtenues et ensuite été frittées selon le cycle déterminé suivant l'analyse de dilatométrie d'un cylindre de  $\beta$ -TCP. Les pièces densifiées ont été étudiées afin d'observer l'influence de la composition des suspensions sur la qualité des pièces finales, soit sur la présence ou non de défauts tels que des fissures et des délaminations. Grâce à ces résultats des compositions idéales de suspensions : 45 % de TGDA, 40 % de HDDA et 15 % de PEG 200 ou 40 % de TGDA, 40 % de HDDA et 20 % de PEG 200, ont été définies pour faciliter l'impression et réduire le nombre de défauts dans les pièces densifiées. Les pièces imprimées à partir de ces compositions et avec un taux de charge de 48 % volumique présentaient une densité relative d'environ 98 %. L'une de ces compositions a alors pu être utilisée pour définir les paramètres d'impression les plus adaptés : puissance du projecteur et temps d'exposition. Il est apparu que des puissances de projecteur de 25 % soit  $21,1 \text{ mWcm}^{-2}$  ou de 20 %, soit  $17,3 \text{ mWcm}^{-2}$  appliquées pendant 500 ms menaient à la formation de pièces avec la meilleure précision, comparativement à des pièces produites avec une puissance de projecteur plus importante ou un temps d'exposition plus long. Le dernier paramètre d'impression étudié était l'épaisseur de *slice*, soit l'épaisseur de chaque couche découpée sur le design 3D par le logiciel de l'équipement de SLA. Trois épaisseurs ont été testées : 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$  et il a été montré qu'une épaisseur de *slice* de 30  $\mu\text{m}$  menait à une bonne intégration entre les différentes couches ainsi qu'à une bonne définition de surface, avec une faible rugosité des échantillons dans le sens d'impression.

Enfin, comme les pièces en  $\beta$ -TCP peuvent être utilisées comme implants osseux, une évaluation préliminaire du comportement biologique des échantillons imprimés a été conduite. Les résultats suggèrent que les pièces imprimées ne sont pas cytotoxiques et favorisent la prolifération et la différenciation cellulaire, ces propriétés étant capitales pour une utilisation *in vivo*.

De plus, la flexibilité apportée par la technologie d'impression 3D et les propriétés de la suspension de  $\beta$ -TCP préparée ont mené à l'impression d'une pièce complexe présentant un gradient de porosité. Cette structure peut se révéler utile pour une utilisation *in vivo*. Il a aussi été possible d'imprimer des pièces en HA à partir d'une des compositions de résines photosensibles utilisées pour le  $\beta$ -TCP. Le même dispersant a été utilisé et les paramètres du projecteur ont été adaptés. Ceci ouvre la possibilité d'appliquer le protocole de préparation

des suspensions détaillé dans ces travaux à des poudres biphasiques d'HA et de  $\beta$ -TCP dont les propriétés mécaniques et biologiques peuvent être intéressantes, ou encore à d'autres poudres (alumine, zircone, etc.) en vérifiant les granulométries obtenues après mélange avec le dispersant, la rhéologie et la réactivité des suspensions qui peuvent dépendre respectivement de la densité des poudres et de leur indice de réfraction. Des techniques de déliantage et de frittage alternatives ont aussi été présentées dans le dernier chapitre comme perspectives pour la poursuite de ces travaux. Ces techniques mèneraient à une réduction conséquente du temps de déliantage et de frittage et à la production de pièces avec des microstructures plus fines et donc une meilleure résistance mécanique.

## Bibliographie :

- [1] S. Bose, M. Roy, et A. Bandyopadhyay, « Recent advances in bone tissue engineering scaffolds », *Trends Biotechnol.*, vol. 30, n° 10, p. 546-554, 2012, doi: 10.1016/j.tibtech.2012.07.005.
- [2] Y.-J. Seol, D. Y. Park, J. Y. Park, S. W. Kim, S. J. Park, et D.-W. Cho, « A new method of fabricating robust freeform 3D ceramic scaffolds for bone tissue regeneration », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 110, n° 5, p. 1444-1455, 2013, doi: 10.1002/bit.24794.
- [3] F. Pecqueux, « Elaboration et propriétés mécaniques de biocéramiques macroporeuses pour la substitution osseuse », Université de Nantes, 2009.
- [4] « Réparer l'os. La bioingénierie au secours de notre squelette ». <https://www.inserm.fr/information-en-sante/dossiers-information/reparer-os> (consulté le févr. 19, 2021).
- [5] F. Barrère, C. A. van Blitterswijk, et K. de Groot, « Bone regeneration: molecular and cellular interactions with calcium phosphate ceramics », *Int. J. Nanomedicine*, 2006, p. 16.
- [6] Z. Xing, W. Liu, Y. Chen, et W. Li, « Effect of plasticizer on the fabrication and properties of alumina ceramic by stereolithography-based additive manufacturing », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 16, p. 19939-19944, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.259.
- [7] V. K. Popov, A. V. Evseev, A. L. Ivanov, V. V. Roginski, A. I. Volozhin, et S. M. Howdle, « Laser stereolithography and supercritical fluid processing for custom-designed implant fabrication », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 15, n° 2, p. 123-128, 2004, doi: 10.1023/B:JMSM.0000011812.08185.2a.
- [8] J. Schmidt et P. Colombo, « Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 1, p. 57-66, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033.
- [9] F. P. W. Melchels, J. Feijen, et D. W. Grijpma, « A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering », *Biomaterials*, vol. 31, n° 24, p. 6121-6130, 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.04.050.
- [10] M. Pfaffinger, M. Hartmann, M. Schwentenwein, et J. Stampfl, « Stabilization of tricalcium phosphate slurries against sedimentation for stereolithographic additive manufacturing and influence on the final mechanical properties », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 14, n° 4, p. 499-506, 2017, doi: 10.1111/ijac.12664.
- [11] M. Lasgorceix, « Mise en forme par microstéréolithographie et frittage de céramiques macro-micro-poreuses en hydroxyapatite silicatée et évaluation biologique », Université de Limoge, 2014. doi: 10.13140/rg.2.1.1895.8484.
- [12] K. Kowsari, B. Zhang, S. Panjwani, Z. Chen, H. Hingorani, S. Akbari, N. X. Fang et Q. Ge, « Photopolymer formulation to minimize feature size, surface roughness, and stair-stepping in digital light processing-based three-dimensional printing », *Addit. Manuf.*, vol. 24, p. 627-638, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.10.037.
- [13] N. Kucko, « The Design and Development of Next-Generation Calcium Phosphate Cements for Bone Tissue Regeneration », *Med. Ceram.*, n° 4.
- [14] B. Guillaume, « Filling bone defects with  $\beta$ -TCP in maxillofacial surgery: A review », p. 7.
- [15] Z. Liu H. Liang, T. Shi, D. Xie, R. Chen, X. Han, L. Shen, C. Wang et Z. Tian, « Additive manufacturing of hydroxyapatite bone scaffolds via digital light processing and in vitro compatibility », *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 8, p. 11079-11086, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.02.195.
- [16] G. Fantozzi, J.-C. Nièpce, et G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles, Propriétés, Mise en forme et Applications*, DUNOD. Paris.
- [17] S. Fujibayashi, M. Neo, H.-M. Kim, T. Kokubo, et T. Nakamura, « Osteoinduction of porous bioactive titanium metal », *Biomaterials*, vol. 25, n° 3, p. 443-450, 2004, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00551-9.

- [18] C. Schmidleithner, S. Malferrari, R. Palgrave, D. Bomze, M. Schwentenwein, et D. M. Kalaskar, « Application of high resolution DLP stereolithography for fabrication of tricalcium phosphate scaffolds for bone regeneration », *Biomed. Mater.*, vol. 14, n° 4, p. 045018, 2019, doi: 10.1088/1748-605X/ab279d.
- [19] C. F. L. Santos, A. P. Silva, L. Lopes, I. Pires, et I. J. Correia, « Design and production of sintered  $\beta$ -tricalcium phosphate 3D scaffolds for bone tissue regeneration », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, n° 5, p. 1293-1298, 2012, doi: 10.1016/j.msec.2012.04.010.
- [20] D. Du, T. Asaoka, T. Ushida et K S. Furukawa, « Fabrication and perfusion culture of anatomically shaped artificial bone using stereolithography », *Biofabrication*, vol. 6, n° 045002, 2014, doi: 10.1088/1758-5082/6/4/045002.
- [21] Jonathan Black, "*Biological Performance of Materials, Fundamental of Biocompatibility, Third edition, Revised and Expanded*", Marcel Dekker, Inc., vol. 3rd, 1999.
- [22] « National Institute of Biomedical Imaging and Bioengineering, Creating Biomedical Technologies to Improve Health. », *U.S Department of Health and Human services*, 2017. <https://www.nibib.nih.gov/science-education/science-topics/biomaterials> (consulté le déc. 19, 2018).
- [23] M. Wang, « Developing bioactive composite materials for tissue replacement », *Biomaterials*, vol. 24, n° 13, p. 2133-2151, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00037-1.
- [24] I. Dimic, I. Cvijovic-Alagic, M. Rakin, et B. Bugarski, « Analysis of Metal Ion Release from Biomedical Implants », *Assoc. Metall. Eng. Serbia*, 2012.
- [25] P. Lichte, H. C. Pape, T. Pufe, P. Kobbe, et H. Fischer, « Scaffolds for bone healing: Concepts, materials and evidence », *Injury*, vol. 42, n° 6, p. 569-573, 2011, doi: 10.1016/j.injury.2011.03.033.
- [26] L. L. Hench, « Bioceramics: From Concept to Clinic », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, n° 7, p. 1487-1510, 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [27] E. Rguiti-Constantin, « Frittage, propriétés mécaniques et fonctionnalisation de biocéramiques mono et biphasique », Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2011.
- [28] R. Z. Legeros, S. Lin, R. Rohanizadeh, D. Mijares, et J. P. Legeros, « Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications », *Elsevier*, vol. 14, p. 201-209, 2003.
- [29] S. Chamary, « Influence de l'architecture macroporeuse en phosphate de calcium sur le comportement cellulaire in vitro », Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Maubeuge, 2018.
- [30] J. Barralet, M. Akao, H. Aoki, et H. Aoki, « Dissolution of dense carbonate apatite subcutaneously implanted in Wistar rats », p. 7.
- [31] F. H. Lin, C. J. Lia, K. S. Chen, et J. S. Sun, « Preparation of high-temperature stabilized  $\beta$ -tricalcium phosphate by heating deficient hydroxyapatite with  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  addition », *Biomaterials*, vol. 19, p. 1101-1107, 1998.
- [32] H. S. Ryu, H. J. Youn, K. S. Shong, B. S. Chang, C. K. Lee, et S. S. Chung, « An improvement in sintering property of  $\beta$ -TCP by addition of calcium phosphate », *Biomaterials*, n° 23, p. 909-914, 2002.
- [33] D. Choi et P. Kumta, « Mechano-chemical synthesis and characterization of nanostructure  $\beta$ -TCP powder », *Mater. Sci. Eng. C*, n° 113, p. 365-371, 2009.
- [34] F. Ben Ayed, K. Chaari, J. Bouaziz, et K. Bouzouita, « Frittage du phosphate tricalcique », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 7, p. 825-835, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2006.07.012>.
- [35] S. Kannan, J. H. G. Rocha, J. M. G. Ventura, A. F. Lemos, et J. M. F. Ferreira, « Effect of Ca/P ratio of precursor on the formation of different calcium apatitic ceramics. An X-ray diffraction study. », *Scr. Mater.*, n° 53, p. 1259-1262, 2005.
- [36] B. H. Fellah et P. Layrolle, « Sol-gel synthesis and characterization of macroporous calcium phosphate bioceramics containing micro-porosity », *Acta Biomater.*, n° 5, p. 735-742, 2009.

- [37] G. Daculsi, O. Laboux, O. Malard, et P. Weiss, « Current state of the art of biphasic calcium phosphate bioceramics », p. 6, 2003.
- [38] M. Descamps, J. C. Hornez, et A. Leriche, « Effects of powder stoichiometry on the sintering of  $\beta$ -TCP », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 2401-2406, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.005.
- [39] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant, et E. Laborde, « Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate », *Mater. Chem. Phys.*, p. 9, 2003.
- [40] R. Famery, N. Richard, et P. Boch, « Preparation of  $\alpha$  and  $\beta$  Tricalcium Phosphate Ceramics, with and without Magnesium Addition », *Ceram. Int.*, vol. 20, p. 327-336, 1994.
- [41] M. Jarcho, « Calcium phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics », *Clin. Orthop. Relat. Res.*, vol. 157, p. 259-278, 1981.
- [42] R. Ghosh et R. Sarkar, « Synthesis and characterization of sintered beta-tricalcium phosphate: A comparative study on the effect of preparation route », *Mater. Sci. Eng.*, vol. C67, p. 345-352, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.029>.
- [43] R. Famery, N. Richard, et P. Boch, « Preparation of  $\alpha$  and  $\beta$ -Tricalcium phosphate ceramics, with and without magnesium addition », *Ceram. Int.*, vol. 20, p. 327-336, 1994.
- [44] R. Adrien, « Élaboration de céramiques nanostructurées en carbure de silicium : de la synthèse de la poudre à la céramique frittée », Université de Paris-Sud, 2010.
- [45] D. Bernache-assollant et J.-P. Bonnet, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide », *Tech. Ing.*, 2005.
- [46] D. Moinard et C. Rigollet, « Procédés de frittage PIM », p. 28, 2011.
- [47] H. Tossoukpe, « Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure », p. 148, 2014.
- [48] F. Delobel, « Élaboration de carbure de silicium par Spark Plasma Sintering pour des applications en protection balistique », Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) et Institut franco-allemand de Recherches de Saint-Louis (ISL), 2018.
- [49] K. Lin, J. Chang, J. Lu, W. Wu, et Y. Zeng, « Properties of  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bioceramics prepared using nano-size powders », *Ceram. Int.*, vol. 33, n° 6, p. 979-985, 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.02.011.
- [50] F. H. Perera, F. J. Martínez-Vázquez, P. Miranda, A. L. Ortiz, et A. Pajares, « Clarifying the effect of sintering conditions on the microstructure and mechanical properties of  $\beta$ -tricalcium phosphate », *Ceram. Int.*, vol. 36, n° 6, p. 1929-1935, 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.03.015.
- [51] M. H. Bocanegra-Bernal, « Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 39, n° 21, p. 6399-6420, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000044878.11441.90.
- [52] C. Manière, G. Lee, et E. A. Olevsky, « All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 15071, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-15365-x.
- [53] M. Descamps, L. Boilet, G. Moreau, A. Tricoteaux, J. Lu, A. Leriche, V. Lardot et F. Cambier, « Processing and properties of biphasic calcium phosphates bioceramics obtained by pressureless sintering and hot isostatic pressing », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n° 7, p. 1263-1270, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.020.
- [54] D. Grossin, S. Rollin-Martinet, C. Estournès, F. Rossignol, E. Champion, C. Combes, C. Rey, C. Geoffroy et C. Drouet, « Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects », *Acta Biomater.*, vol. 6, n° 2, p. 577-585, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.08.021.
- [55] S. Vijayan et H. Varma, « Microwave sintering of nanosized hydroxyapatite powder compacts », *Mater. Lett.*, vol. 56, n° 5, p. 827-831, 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00622-5.

- [56] Dj. Veljović, I. Zalite, E. Palcevskis, I. Smiciklas, R. Petrović, et Dj. Janačković, « Microwave sintering of fine-grained HAP and HAP/TCP bioceramics », *Ceram. Int.*, vol. 36, n° 2, p. 595-603, 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.09.038.
- [57] S. Tarafder, V. K. Balla, N. M. Davies, A. Bandyopadhyay, et S. Bose, « Microwave-sintered 3D printed tricalcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering: 3D Printed TCP Scaffolds for Bone Tissue Engineering », *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, vol. 7, n° 8, p. 631-641, 2013, doi: 10.1002/term.555.
- [58] K. F. Leong, C. M. Cheah, et C. K. Chua, « Solid freeform fabrication of three-dimensional scaffolds for engineering replacement tissues and organs », *Biomaterials*, vol. 24, n° 13, p. 2363-2378, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00030-9.
- [59] F. Willème, « Photo-sculpture », 43822
- [60] J. Stampfl, M. Schuster, S. Baudis, H. Lichtenegger et R. Liska, « Biodegradable stereolithography resins with defined mechanical properties », p. 5, 2007.
- [61] J. Magnien, « Opter pour la technique de fabrication additive la plus adéquate », *Sirris driving industry by technology*. <https://www.sirris.be/fr/opter-pour-la-technique-de-fabrication-additive-la-plus-adequate> (consulté le sept. 02, 2021).
- [62] « Comment choisir la technologie la plus appropriée : FDM, SLA et SLS », *Filament2Print*. [https://filament2print.com/fr/blog/92\\_technologie--fdm-sla-sls-impression-3d.html](https://filament2print.com/fr/blog/92_technologie--fdm-sla-sls-impression-3d.html) (consulté le sept. 02, 2021).
- [63] C. Wang, « Applied Solvent-based slurry stereolithography process to fabricate high-performance ceramic earrings with exquisite details », p. 11, 2017.
- [64] S. M. Peltola, F. P. W. Melchels, D. W. Grijpma, et M. Kellomaki, « A review of rapid prototyping techniques for tissue engineering purposes », *Ann. Med.*, n° 40, p. 268-280, 2008, doi: 10.1080/07853890701881788.
- [65] R. Liska, F. Schwager, C. Maier, R. Cano-Vives, et J. Stampfl, « Water-soluble photopolymers for rapid prototyping of cellular materials », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, n° 6, p. 2286-2298, 2005, doi: 10.1002/app.22025.
- [66] M. Hatzenbichler, M. Geppert, S. Gruber, E. Ipp, R. Almedal, et J. Stampfl, « DLP based light engines for additive manufacturing of ceramic parts », *Proc. Spie*, vol. 8254, n° 82540E-1, 2012, doi: 10.1117/12.907113.
- [67] G. Mitteramskogler, R. Gmeiner, R. Felzmann, S. Gruber, C. Hofstetter, J. Stampfl, J. Ebert, W. Wachter et J. Laubersheiner, « Light curing strategies for lithography-based additive manufacturing of customized ceramics », *Elsevier*, 2014, doi: 10.1016/j.addma.2018.08.003.
- [68] E. Andrzejewska, « Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, n° 4, p. 605-665, 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00004-1.
- [69] X. Song, Y. Chen, T. Woo Lee, S. Wu, et L. Cheng, « Ceramic fabrication using Mask-Image-Projection-based Stereolithography integrated with tape-casting », *J. Manuf. Process.*, p. 456-464, 2015.
- [70] V. Tomeckova, F. Teyssandier, S. J. Norton, B. J. Love, et J. W. Halloran, « Photopolymerization of acrylate suspensions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 247, p. 74-81, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.08.008.
- [71] D. Komissarenko, P. Sokolov, A. Evstigneeva, I. Shmeleva, et A. Dosovitsky, « Rheological and Curing Behavior of Acrylate-Based Suspensions for the DLP 3D Printing of Complex Zirconia Parts », *Materials*, vol. 11, n° 12, p. 2350, 2018, doi: 10.3390/ma11122350.
- [72] E. Johansson, O. Lidström, J. Johansson, O. Lyckfeldt, et E. Adolfsson, « Influence of Resin Composition on the Defect Formation in Alumina Manufactured by Stereolithography », *Materials*, vol. 10, n° 2, p. 138, 2017, doi: 10.3390/ma10020138.
- [73] M. L. Griffith et J. W. Halloran, « Freeform fabrication of Ceramics via Stereolithography », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 10, p. 2601-608, 1996.
- [74] X. Zhang, X. N. Jiang, et C. Sun, « Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 77, n° 2, p. 149-156, 1999, doi: 10.1016/S0924-4247(99)00189-2.

- [75] T. Chartier et C. Duterte, « Fabrication of Millimeter Wave Components Via Ceramic Stereo- and Microstereolithography Processes », *J. Am. Ceram. Soc.*, p. 2469-2474, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02482.x.
- [76] W. Bian, D. Li, Q. Lian, W. Zhang, L. Zhu, X. Li et Z. Jin, « Design and fabrication of a novel porous implant with pre-set channels based on ceramic stereolithography for vascular implantation », *Biofabrication*, vol. 3, n° 3, p. 034103, 2011, doi: 10.1088/1758-5082/3/3/034103.
- [77] J. Kindernay, A. Blažková, J. Rudá, V. Jančovičová, et Z. Jakubíková, « Effect of UV light source intensity and spectral distribution on the photopolymerisation reactions of a multifunctional acrylated monomer », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 151, n° 1-3, p. 229-236, 2002, doi: 10.1016/S1010-6030(02)00172-7.
- [78] « Photoinitiators for UV Curing Key Products Selection Guide 2003, Ciba Specialty chemical ».
- [79] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, et R. Mülhaupt, « Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 15, p. 10212-10290, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- [80] A. Lauer, « In-Depth Mechanistic Understanding of Photoinitiating Systems », p. 228, 2018.
- [81] M. Chen, M. Zhong, et J. A. Johnson, « Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 17, p. 10167-10211, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00671.
- [82] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, et M. Loiseau, « Stereolithography of structural complex ceramic parts », *J. Mater. Sci.*, p. 3141-3147, 2002.
- [83] O. Dufaud, P. Marchal, et S. Corbel, « Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 13, p. 2081-2092, 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00036-5.
- [84] K. Li et Z. Zhao, « The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 6, p. 4761-4767, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.143.
- [85] X. Huang, H. Dai, Y. Hu, P. Zhuang, Z. Shi, et Y. Ma, « Development of a high solid loading  $\beta$ -TCP suspension with a low refractive index contrast for DLP -based ceramic stereolithography », *J. Eur. Ceram. Soc.*, n° 41, p. 3743-3754, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.047>.
- [86] S. Jiang, J. Ling, J. Nie, Z. Meng, M. Wang, Q. Yu, et K. Wang, « Photopolymerization of Multifunctional Methacrylic Monomers: Synthesis, Properties and Effects of the Functional Groups », *J. Polym. Mater.*, p. 11, 2016.
- [87] W. Schroeder et C. Vallo, « Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin », *Dent. Mater.*, vol. 23, n° 10, p. 1313-1321, 2007, doi: 10.1016/j.dental.2006.11.010.
- [88] A. Badev, Y. Abouliatim, T. Chartier, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Chaput et C. Delage, « Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 222, n° 1, p. 117-122, 2011, doi: 10.1016/j.jphotochem.2011.05.010.
- [89] J. Tarabeux, V. Pateloup, P. Michaud, et T. Chartier, « Development of a numerical simulation model for predicting the curing of ceramic systems in the stereolithography process », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 11, p. 4089-4098, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.052.
- [90] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, et L. Lecamp, « Stereolithography process: Influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics – Cured depth and width », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 8, p. 1625-1634, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.010.
- [91] Z. Wang, C. Huang, J. Wang, et B. Zou, « Development of a novel aqueous hydroxyapatite suspension for stereolithography applied to bone tissue engineering », *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 3, p. 3902-3909, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.063.

- [92] S. Padilla, R. García-Carrodegua, et M. Vallet-Regí, « Hydroxyapatite suspensions as precursors of pieces obtained by gelcasting method », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 8, p. 2223-2232, 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00629-0.
- [93] G. Fantozzi, S. Le Gallet, et J.-C. Nièpce, *Science & Technologies Céramiques*, EDP Science. GFC.
- [94] G. Moortgat, *Introduction à la Rhéologie*.
- [95] B. Bitterlich, C. Lutz, et A. Roosen, « Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process », vol. 28, p. 675-683, 2002.
- [96] S. Zürcher et T. Graule, « Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly-concentrated zirconia dispersions », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 6, p. 863-873, 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.002.
- [97] S. H. Dickens, J. W. Stansbury, K. M. Choi, et C. J. E. Floyd, « Photopolymerization Kinetics of Methacrylate Dental Resins », *Macromolecules*, vol. 36, n° 16, p. 6043-6053, 2003, doi: 10.1021/ma021675k.
- [98] T. Chartier, C. Dupas, P.-M. Geffroy, V. Pateloup, M. Colas, J. Cornette, S. Guillemet-Fritsch, « Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n° 15, p. 4431-4436, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.050.
- [99] C.-J. Bae et J. W. Halloran, « Influence of Residual Monomer on Cracking in Ceramics Fabricated by Stereolithography », *Appl. Ceram. Technol. Ceram. Prod. Dev. Commer.*, vol. 8, p. 1289-1295, 2011, doi: 10.1111/j.1744-7402.2010.02578.x.
- [100] Y. Mingxian, J. Zhang, X. Li, H. Liang, H. Zhong, Y. Li, Y. Duan, D. Liang Jiang, X. Liu et Z. Huang, « Optimization of the tape casting process for development of high performance alumina ceramics », *Elsevier Ceram. Int.*, vol. 41, p. 14845-14853, 2015.
- [101] S. Md Ani, A. Muchtar, N. Muhamad, et J. A. Ghani, « Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 2, p. 2819-2824, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.10.032.
- [102] V. I. Putlyayev, P. V. Evdokimov, T. V. Safronova, E. S. Klimashina, et N. K. Orlov, « Fabrication of osteoconductive Ca<sub>3</sub>-xM<sub>2</sub>x(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M= Na, K) CaP bioceramics by SLA 3D printing », *Neorganicheskie Mater.*, vol. 53, n° 5, p. 534-541, 2017.
- [103] M. Descamps, J. C. Hornez, et A. Leriche, « Effects of powder stoichiometry on the sintering of β-tricalcium phosphate », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 6, p. 2401-2406, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.005.
- [104] N. Somers, F. Jean, M. Lasgorceix, H. Curto, G. Urruth, A. Thuault, F. Petit et A. Leriche, « Influence of dopants on thermal stability and densification of β-tricalcium phosphate powders », *Open Ceram.*, 2021.
- [105] M. Ebrahimi et M. Botelho, « Biphasic calcium phosphates (BCP) of hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) as bone substitutes: Importance of physicochemical characterizations in biomaterials studies », *Data Brief*, vol. 10, p. 93-97, 2017, doi: 10.1016/j.dib.2016.11.080.
- [106] C. R. Hubbard et R. L. Snyder, « RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD », *Powder Diffr.*, vol. 3, n° 2, p. 74-77, 1988, doi: 10.1017/S0885715600013257.
- [107] C. N. Cascaval, N. Hurduc, et Ig. C. Poinescu, « Thermal degradation of some polymers based on thylene glycol dimethacrylate », *J. Therm. Anal.*, vol. 34, p. 311-317, 1988.
- [108] M. Singlard, « Optimisation de la formulation de matériaux diélectriques en vue de la fabrication de modules LTCC par impression jet d'encre », Université de Limoge, Limoge, France, 2015.
- [109] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, et L. Lecamp, « Stereolithography process: Influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics – Cured depth and width », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 8, Art. n° 8, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.010.

- [110] P. Gonzales, E. Schwarzer, U. Scheithauer, N. Kooijmans, et T. Moritz, « Additive Manufacturing of Functionally Graded Ceramic Materials by Stereolithography », *JVis Exp*, vol. 143, 2019, doi: 10.3791/57943.
- [111] M. Dehurtevent, L. Robberecht, A. Thuault, A. Deveaux, A. Leriche, F. Petit, C. Denis, J-C. Hornez et P. Béhin , « Effect of build orientation on the manufacturing process and the properties of stereolithographic dental ceramics for crown frameworks », *J. Prosthet. Dent.*, vol. 125, n° 3, p. 453-461, 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2020.01.024.
- [112] F. Pecqueux, « Elaboration et propriétés mécaniques de biocéramiques macroporeuses pour la substitution osseuse », Université de Nante, 2009.
- [113] E. Rguiti-Constantin, « Frittage, propriétés mécaniques et fonctionnalisation de biocéramiques mono et biphasique », Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2011.
- [114] S. P. Gentry et J. W. Halloran, « Light scattering in absorbing ceramic suspensions: Effect on the width and depth of photopolymerized features », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 6, p. 1895-1904, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.006.
- [115] C. Bergmann, M. Lindner, W. Zhang, K. Koczur, A.Kirsten, R. Telle et H.Fischer, « 3D printing of bone substitute implants using calcium phosphate and bioactive glasses », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 12, p. 2563-2567, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.037.
- [116] D. Wang, K. Christensen, K. Chawla, G. Xiao, P. H. Krebsbach, et R. T. Franceschi, « Isolation and Characterization of MC3T3-E1 Preosteoblast Subclones with Distinct In Vitro and In Vivo Differentiation/Mineralization Potential », *J. Bone Miner. Res.*, vol. 14, n° 6, p. 893-903, 1999, doi: 10.1359/jbmr.1999.14.6.893.
- [117] S. Marino, J. G. Logan, D. Mellis, et M. Capulli, « Generation and culture of osteoclasts », *BoneKEy Rep.*, vol. 3, 2014, doi: 10.1038/bonekey.2014.65.
- [118] G. Borciani, G. Montalbano, N. Baldini, G. Cerqueni, C. Vitale-Brovarone, et G. Ciapetti, « Co-culture systems of osteoblasts and osteoclasts: Simulating in vitro bone remodeling in regenerative approaches », *Acta Biomater.*, vol. 108, p. 22-45, 2020, doi: 10.1016/j.actbio.2020.03.043.
- [119] C. Hadjicharalambous, O. Prymak, K. Loza, A. Buyakov, S. Kulkov, et M. Chatzinikolaïdou, « Effect of Porosity of Alumina and Zirconia Ceramics toward Pre-Osteoblast Response », *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 3, 2015, doi: 10.3389/fbioe.2015.00175.
- [120] M. Perrut, « Applications industrielles des fluides supercritiques et équipements de mise en œuvre », p. 15, 2010.
- [121] T. Chartier, M. Ferrato, et J. F. Baumard, « Supercritical Debinding of Injection Molded Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 7, p. 1787-1792, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08890.x.
- [122] J. Galy, « Décontamination des matrices organiques solide par CO2 supercritique », Université Montpellier II, 2006.
- [123] S. Marinel, « Aspects fondamentaux et pratiques du frittage micro-ondes », *Mater. 2006*, p. 13, 2006.
- [124] S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, et D. Basu, « Prospects of microwave processing: An overview », p. 1-13, 2009.
- [125] H. Curto, « Couplage de la stéréolithographie et du frittage par micro-ondes pour l'élaboration rapide de pièces céramiques en alumine et zircone », Université polytechnique hauts-de-france, 2020.
- [126] A. Thuault, « Improvement of the hydroxyapatite mechanical properties by direct microwave sintering in single mode cavity », *J. Eur. Ceram. Soc.*, p. 8, 2014.

## **Annexe**

Les résultats présentés aux chapitre 2 et 3 ont mené à la publication d'un article dans Open Ceramics intitulé : "Development of calcium phosphate suspensions suitable for the stereolithography process".

Auteurs : Chloé Goutagny<sup>a</sup> Stéphane Hocquet<sup>a</sup> Dominique Hautcoeur<sup>a</sup> Marie Lasgorceix<sup>b</sup> Nicolas Somers<sup>b</sup> Anne Leriche<sup>b</sup>

L'article est repris dans sa version originale aux pages suivantes.



## Development of calcium phosphate suspensions suitable for the stereolithography process

Chloé Goutagny<sup>a</sup>, Stéphane Hocquet<sup>a,\*</sup>, Dominique Hautcoeur<sup>a</sup>, Marie Lasgorceix<sup>b</sup>,  
Nicolas Somers<sup>b</sup>, Anne Leriche<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Belgian Ceramic Research Center (BCRC), Mons, Belgium

<sup>b</sup> Univ. Polytechnique Hauts-de-France, EA 2443 - LMCPA - Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, F59313, Valenciennes, France

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Stereolithography  
Tricalcium phosphate  
Resin formulation  
Polyacrylates  
Debinding  
Thermal degradation

### ABSTRACT

With the median age of the population steadily rising, the rate of bone disorders increases as well, making the need of bone implants more and more urgent in our society. However, manufacturing of synthetic bioimplants requires high flexibility of the process and materials with sufficient mechanical strength and biocompatible properties. This paper is devoted to the printing of  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) by stereolithography. The suspensions or pastes containing the photosensitive-resin mixed with  $\beta$ -TCP powder were assessed for the following parameters: rheological behaviour, thermal degradation of photo-cured samples, quality of green and sintered parts. It appeared that the composition of the photo-sensitive resin influences the viscosity of the paste. However, no direct correlation could be drawn between the viscosity of the photo-sensitive resins and the viscosity of the whole paste. A hypothesis is that the chemical structure of the monomers composing the photo-sensitive resin also impacts the viscosity of the paste. A thermal debinding cycle was built from the thermogravimetric analysis of the photo-cured samples. The structure of the post printed (green) parts and final parts (parts after debinding and sintering) was evaluated. It appeared that the pastes with the lowest viscosity were the easiest to process, and that the green parts made with these pastes were the easiest to clean, reducing the number of defects in the sintered parts. Process optimisation was also assessed. Different light parameters were evaluated, and it appeared that reducing the light power during the printing improved the resolution as well as the quality of the sintered parts.

### 1. Introduction

Additive manufacturing of ceramics is used as an alternative to other conventional processes and allows the fast production of objects with complex shapes [1]. Stereolithography (SLA), enabling the printing of a green object through the layer by layer photo-polymerisation of a ceramic loaded photosensitive paste, is one of the technologies providing the best accuracy and resolution [2]. Considering the increased need of bone implants due to the rising median age of the population [3], the SLA process, applied to bio-ceramic parts manufacturing for custom-made implants, is of great interest in the orthopaedic field.

Concerning the materials, Hydroxyapatite (HA) and  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) appear both as materials of choice for bone implants: they are stable and their apatitic structure and chemical composition is close to the mineral part of bones [4], making them compatible to the

human body [5]. Moreover, the osteoconductive quality of both materials allows the guiding and remodelling process of natural bone growth. However, while  $\beta$ -TCP is bioresorbable (i.e. it rapidly dissolves in the human body as the new bone reforms) due to its low dissolution rate [6], HA does not have that quality.

Consequently, using SLA with either HA or  $\beta$ -TCP powders could provide objects with complex geometries, good stability and biocompatibility [4,5]. In SLA process, photo-sensitive resin composed of monomers and a photo-initiator are mixed to ceramic powder to prepare pastes with adequate rheological properties. However, currently very few pastes containing calcium phosphate materials are available on the market, and most of the parts made with these pastes via SLA still present many defects such as cracks and delaminations [7]. Nonetheless, the production of macro-porous parts with a sufficient mechanical stability for some applications is possible for some commercial pastes [8].

The green parts, obtained at the end of the printing with an SLA

\* Corresponding author. Stéphane Hocquet, Avenue du gouverneur Cornez 4, 7000, Mons, Belgium.

E-mail address: [S.hocquet@bcrc.be](mailto:S.hocquet@bcrc.be) (S. Hocquet).

<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100167>

Received 27 January 2021; Received in revised form 29 July 2021; Accepted 30 July 2021

Available online 11 August 2021

2666-5395/© 2021 Published by Elsevier Ltd on behalf of European Ceramic Society. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

machine, are composed of two materials: the ceramic powder and the photo-polymerized resin (in which the ceramic powder is trapped). Debinding and sintering steps are therefore necessary to obtain dense and pure ceramic parts. Several studies show that the debinding is the most critical step of the process [9,10]. Indeed, the removal of the photopolymer network either by decomposition or evaporation during the debinding step generates a lot of pressure in the parts, causing cracks and delamination. In order to avoid the appearance of such defects, different options have been considered, the optimisation of the composition of the resin being one of them. However, there are numerous criteria needed for a paste to be printable: a low viscosity at low shear rate, in the range of 5–10 Pa s for shear rates between 0 and  $300\text{s}^{-1}$  [11], a shear-thinning behaviour [9,10], [13], and a sufficient light reactivity providing a strong polymer network and adhesion between each layer [2,14].

The viscosity of the pastes is influenced by two factors: the composition of the photo-sensitive resin and the solid loading [9]. Moreover, in order to obtain a shear thinning behaviour, a dispersant is needed to prevent the powder from agglomerating, causing an unwanted shear-thickening effect [15]. The adhesion between the layers is determined by the cure depth, which depends on the following parameters: the nature of the photo-initiator, its concentration, the energy dose given by the machine, the reactivity of the resin, the amount of powder, its refractive index and its colour [16].

Acrylates, due to their high penetration depth [7,17–19], are the monomers often used for the resin formulation needed in SLA. There are two main types of SLA machines depending on their light source: machines operating with a laser [20] and machines using a dynamic light projector (DLP) [21]. In this work, emphasis will be given to the machines working with a DLP.

The obtaining of an effective cure [22] of the photo-sensitive resin depends on an overlap between the emission spectrum of the light source and the absorption spectrum of the photo-initiator. For example diphenyl (2,3,4-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO) and (2,3,4-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (BAPO) are often chosen when working with light around 405 nm [23–25]; whereas the 2,2-dimethoxy-1,2-phenylethan-1-one (DMTPA) which absorbs in the range of 220–380 nm is chosen for a light of 355 nm [16].

Information on the composition of the pastes, in particular concerning the formulation of the resin, is generally absent from the literature. The objective of this work is to give an overview on the possible resin composition and the influence of each component on the rheological behaviour of the paste, its printability and the thermal degradation of the green parts. Moreover, the cleaning of the parts is also shortly assessed, and the microstructure and density of the final objects is evaluated.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Raw materials for the ceramic paste

The  $\beta$ -TCP powder was synthesised through aqueous precipitation from di-ammonium phosphate solution ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 98.0–102.0%, Carlo Erba, France) added to calcium nitrate solution ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  > 98.0%, Honeywell, Germany) inside a double-wall reactor. This method is well-known and documented in the literature [26]. The addition speed of the  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  solution, pH and temperature were controlled throughout the whole process. The pH was kept at 6.7 using ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$  30%, Carlo Erba, France) and the temperature fixed at 31 °C. The extracted precipitate was filtered, dried and calcined at 850 °C during 3 h. The raw powder, obtained after calcination, presents a density of  $3.07\text{ g cm}^{-3}$ . The mineralogical composition of the produced powder, as well as the sintered parts, were evaluated with X-Ray Diffraction (XRD) using a diffractometer RIGAKU Miniflex 600. Measurements were performed for  $\theta$  angles between 20 and 60° as described in the literature for  $\beta$ -TCP [27,28].

The chosen photo-initiator for this study, diphenyl (2,3,4-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO), was purchased from Sigma Aldrich. For the photosensitive resin, five acrylate monomers were also purchased from Sigma Aldrich: two diacrylates (1,6-hexanediol diacrylate, HDDA) and tetraethylene glycol diacrylate, TGDA), one triacrylate (Trimethylpropane trimethacrylate, TTA)) and one methacrylate (2-hydroxyethylmethacrylate, HEMA)). The molecular weight of these chosen monomers are:  $M_{n\text{PEGDA}} = 575.0$ ,  $M_{n\text{TTA}} = 338.4$ ,  $M_{n\text{TGDA}} = 302.3$ ,  $M_{n\text{HDDA}} = 226.3$ ,  $M_{n\text{HEMA}} = 130.1$ . Polyethylene glycol 200 (PEG 200, Sigma Aldrich) was added as a non-reactive diluent and a phosphate ester (Zelec P312, Sepan Europe), was used as a dispersant.

### 2.2. Preparation of pastes

The two components of the paste (the photo-sensitive resins and the powder) were prepared separately before being mixed.

The photo-sensitive resins were prepared by mixing together, in an opaque container, monomers and the photo-initiator during 2 h with rotary mixer. The photo-initiator was added in a concentration of 1 wt% to the monomers weight.

To avoid the formation of agglomerates during the mixing of the powder and the photo-sensitive resins, a pre-coating of the powder with a dispersant was carried out. Amounts of dispersant in the range of 0.2 to 2 wt% of the powder were tested. The coating of the dispersant around powder particles was achieved as follows: the dispersant was added in an ethanol suspension containing 50 wt% of  $\beta$ -TCP powder. Subsequently, ball milling of the suspension was achieved using 2 mm diameter zirconia beads overnight in a rotary mixer. The ethanol was then removed by evaporation at 80 °C, and the coated powder was dried at 105 °C. During this process, the dispersant is adsorbed around the particles, providing both steric and electric repulsion between the particles once the powder was mixed with the resin [18]. This repulsion avoids agglomeration, reduces the viscosity of the paste and enables a higher solid load.

The goal set in this work was to have printable pastes made with at least 47 vol% of powder in order to obtain high green density and consequently improve the densification during the sintering process. The coated powder was added progressively in the resin and mixed in a rotary mixer with 1 cm diameter zirconia beads (to homogenise the paste) during 1 h. The advantage of using 1 cm diameter zirconia beads is that the mixing of the powder in the photo-sensitive resin was improved and that they can easily be removed after the process. The as-obtained paste went through a three-roll mill to improve its homogeneity and eliminate the agglomerates.

### 2.3. Printing with the stereolithography technique

Parts were shaped with an SLA machine working with a dynamic light projector (DLP) (Admaflex 130, Admatec Europe, NL). The DLP uses LEDs to project light at 405 nm and enables the curing of the whole layer at once. The resolution of the machine is  $2560 \times 1600\text{px}$  for an area of  $135 \times 85\text{ mm}$ . The machine combines the tape casting technique with SLA. The paste is placed in a reservoir and a thin layer of paste is cast on a plastic film as it moves under a doctor blade. Then, the building platform goes down to the wanted layer thickness and the light is projected from below the film, enabling the curing of the paste. The remaining uncured paste is pumped back with a wiper seal and a peristaltic pump into the reservoir to avoid waste. The light parameters such as LED power, given as a percentage of the maximum power of the projector, and exposure time were modified to evaluate their effect.

The tape casting technology presents the advantage to prevent the parts from being in a vat surrounded by uncured material. It allows the easy recovering at the end of the printing and reduces the cleaning thanks to the absence of uncured material around the parts during the process.

To avoid the formation of defects in the parts (Fig. 1), a

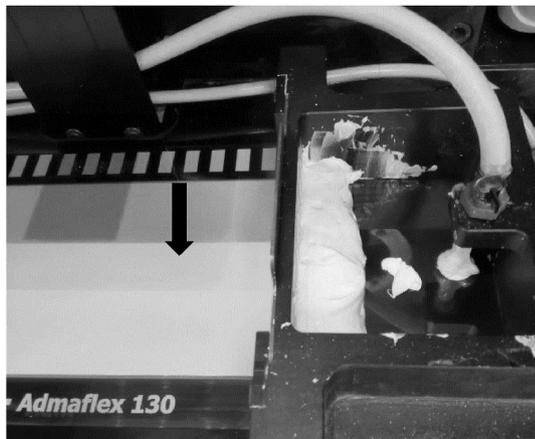


Fig. 1. Example of a homogeneous layer of a suspension loaded with 48 vol% of  $\beta$ -TCP (black arrow) spread on the film in an Admaflex 130 machine. Reservoir on the right of the image with the tube connecting it to the slurry wiper (not shown here).

homogeneous layer of paste on the film is required. This means that in order to achieve a homogeneous recoating with the tape-casting process [11,12] and avoid leaking below the doctor blade, the paste's rheological behaviour should be shear-thinning and its viscosity in the range of 5–10 Pa s at low shear rates (below  $300\text{s}^{-1}$ ) [29]. Consequently, the printability of the paste has to be evaluated in the light of its viscosity and the appearance of the layer spread on the film.

Two designs were selected to begin the printing tests: a microporous cube, 12 mm side with 2.4 mm holes and a pellet of 12 mm diameter and 3 mm thickness. The cube was chosen in order to evaluate the resolution by looking at the size and definition of the holes. The pellet was chosen to easily measure the density of sintered samples.

After the printing process, the parts were removed from the platform and cleaned with ethanol which enabled the cleaning of the uncured paste without damaging the samples. Two cleaning methods for the removing of the uncured paste in the printed parts were tested: in the first method, the parts were cleaned with ethanol directly after printing, dried and left at room temperature. In the second method, the parts were immersed in ethanol and placed in an ultrasonic bath before being dried and left at room temperature.

Then, the cleaned parts were debinded and sintered according to the cycle presented in Fig. 2, deduced from the thermogravimetric analysis discussed in part 4.

#### 2.4. Characterizations

The rheological behaviour was studied with a Haake Mars III

rheometer (ThermoFisher Scientific), using a cone plate  $1^\circ$  configuration, in rotation mode at a regulated temperature of  $22^\circ\text{C}$  for shear rate in the range of 0 to  $600\text{s}^{-1}$  in 600 s. Then  $600\text{s}^{-1}$  was held for 30 s and finally the shear rate went back to  $0\text{s}^{-1}$  in 600 s.

The thermal degradation of the different cured resins in the green parts was controlled by thermogravimetric analysis (TGA, LINSEIS) in air ( $100\text{ ml/min}$ ) between  $25^\circ\text{C}$  and  $550^\circ\text{C}$  with a temperature ramp of  $10^\circ\text{C/min}$ .

The photo-polymerisation thickness was determined by illuminating a layer without any building platform and by measuring the cured sample with a calliper.

Illumination tests were performed on both the resin alone and on the paste. The tested material was put on a transparent plastic film, placed on the machine and illuminated with the projector at the chosen light parameters. For the first trials, the light parameters were 85% of light power during 2.5s, before being adapted to each paste. In order to estimate the reactivity of the resins, the uncured resin was weighted before illumination and the cured part of the resin was weighted after illumination. The photo-polymerisation rate was estimated by comparing the initial mass of the resin to the mass of the cured sample. The conversion rate was calculated as (Eq. (1)):

$$\text{Conversion rate} = \frac{\text{Mass of the cured sample}}{\text{Initial mass of the resin}} \quad (1)$$

The Archimedes' principle was used to determine the open porosity of sintered samples. The samples were dried in an oven at  $105^\circ\text{C}$  overnight before measurements. The samples were placed under water during 2 h in a vacuum bell jar, then vacuum (around 2 kPa) was held for 2 h. Directly after, the samples were weighed, first under water, then under air to establish the wet mass.

The surface quality and the microstructure of the green and sintered samples were evaluated using an optical microscope and low vacuum ( $<10\text{ mPa}$ ) scanning electron microscopy (SEM) (JCM-6000 JEOL Europe). Samples have been coated with platinum under vacuum using an evaporating system JEOL JFC-1300 before SEM observations.

### 3. Results

#### 3.1. Reactivity and rheological behaviour of the resin components

When mixed with 1 wt% of photo-initiator and illuminated at 85% of LED power during 2.5s, the various tested acrylates monomers presented different photo-polymerisation rates assimilated here to the conversion rates (Table 1). Observations were also made on the texture of the samples. The experiment was conducted 3 times and an average of the mass was calculated. The collected data are presented in Table 1.

In order to provide mechanical stability to the green part, the resin must have sufficient reactivity and lead to a strong photopolymer network. The reactivity of the resin depends on the number of functional

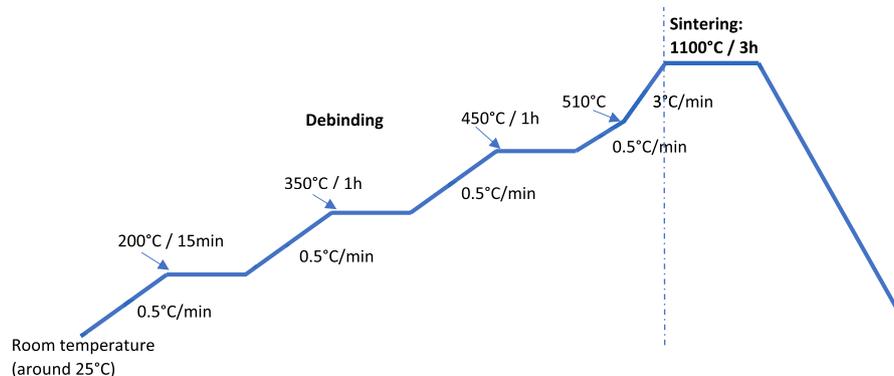


Fig. 2. Debinding and sintering cycle under air for  $\beta$ -TCP parts printed with the Admaflex 130 machine.

**Table 1**

Evaluation of the reactivity of the monomers mixed with 1 wt% (of the monomer weight) of diphenyl (2,3,4-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO). 1 g of each resin was illuminated at 85% of LED power during 2500 ms.

TGDA Mn = 302.3	HDDA Mn = 226.3	TTA Mn = 338.4	HEMA Mn = 130.1	TPO (g)	Conversion rate (%) ( $\pm 0.10\%$ )	Texture
100%				1%	0.65	Hard sample
	100%			1%	0.59	Hard sample
		100%		1%	0.78	Soft and friable sample
			100%	1%	0	No sample

groups in the monomers, its viscosity and the light curing parameters of the machine.

The TTA proved to be the monomer with the highest conversion rate under these experimental conditions. However, TGDA and HDDA were the monomers that provided the hardest samples, whereas TTA led to soft and friable samples. Finally, HEMA did not polymerise in the conditions of this experiment.

The reactivity of the monomers and their viscosity are intrinsically linked [30], therefore the viscosity of each monomer was evaluated. The results, presented in Fig. 3, showed that all the monomers have a Newtonian behaviour, their viscosity does not depend on the shear rate and can be determined using the slope of the lines: the higher the slope, the higher the viscosity [31].

The TTA is the acrylate monomer with the highest viscosity. HDDA and HEMA are the monomers with the lowest viscosity.

Tables 2 and 3 show the results of a second photo-polymerisation test that was done on mixtures of monomers. Considering that TGDA led to hard samples and presented a low viscosity compared to TTA, it was chosen as the main component of the mixtures. For this test, two sets of light parameters were chosen: 85% of LED power during 2.5 ms (Table 2) and 50% of LED power during 1.5s (Table 3).

As shown in the tables, the light parameters of 85% of LED power and 2.5s of exposure time led to higher conversion rates for all the tested resin mixtures. For these illumination conditions, the differentiation between samples was difficult.

On the other hand, with the light parameters 50% of LED power and 1.5s of exposure time, it appeared that all the resins prepared with TTA

**Table 2**

Reactivity of mixtures of monomers with 1 wt% of TPO and illuminated at 85% of light power during 2500 ms.

	TGDA	HDDA	TTA	PEG	TPO	Conversion rate ( $\pm 0.10\%$ )
1	90%	10%			1%	0.95
2	70%	10%	20%		1%	0.90
3	75%	8%		17%	1%	1,00
4	58%	8%	17%	17%	1%	0.85
5	55%	9%	18%	18%	1%	0.90

**Table 3**

Reactivity of mixtures of monomers with 1 wt% of TPO and illuminated at 50% of light power during 1500 ms.

	TGDA	HDDA	TTA	PEG	TPO	Conversion rate ( $\pm 0.10\%$ )
1	90%	10%			1%	0.75
2	70%	10%	20%		1%	0.50
3	75%	8%		17%	1%	0.95
4	58%	8%	17%	17%	1%	0.50
5	55%	9%	18%	18%	1%	0.50

(2, 4 and 5) led to the same conversion rate: 0.5%, that was also the lowest conversion rate. Considering that a high mechanical strength is needed for the green part, therefore the TTA does not appear as a good choice for the resin composition to prepare paste.

The resin with the highest conversion rate is the resin 3 containing TGDA HDDA and PEG 200. The resin 1 containing only TGDA and HDDA has a lower conversion rate than the resin 3, therefore PEG 200 appeared to be an interesting additive.

### 3.2. Printability of ceramic paste

Using a mixture of TGDA (as the main component), HDDA (as the comonomer with the lowest viscosity), and PEG 200 (as the non-reactive diluent), pastes with 47 vol% (around 71 wt%) of  $\beta$ -TCP powder were prepared with different quantities of dispersant from 0.2 to 0.7 wt% of the  $\beta$ -TCP powder.

The paste prepared with 0.2 wt% of dispersant presented a clear shear-thickening behaviour after mixing, with high agglomeration, disqualifying this paste from further rheological analysis.

The viscosity of the various pastes measured at 100 and 200s<sup>-1</sup> are presented in Fig. 4. For the three pastes, the viscosity was lower at the highest shear rate: 200s<sup>-1</sup> and the lowest viscosity values for both shear

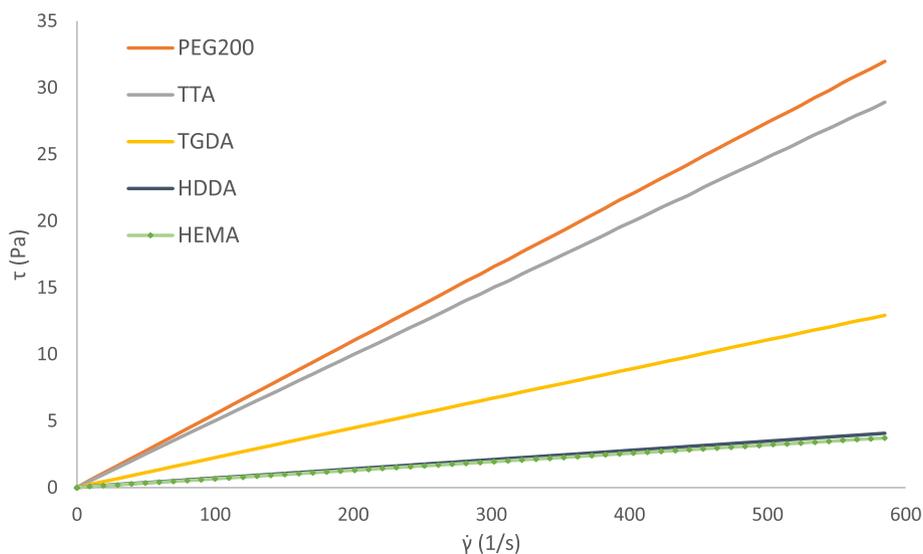
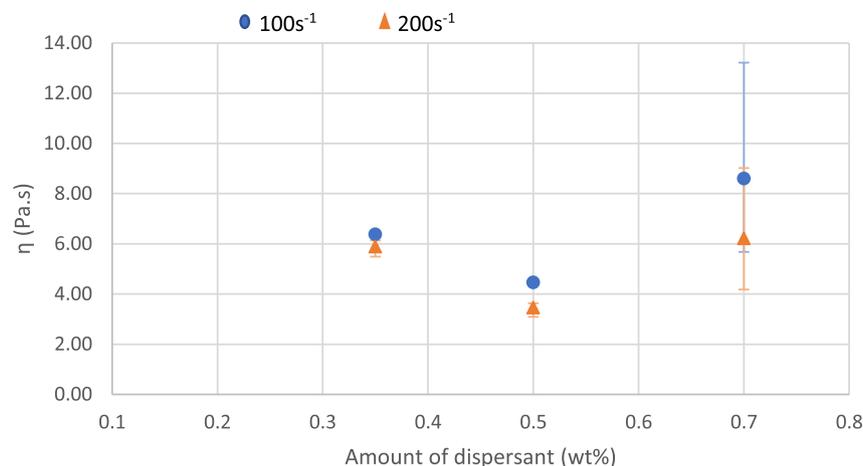


Fig. 3. Rheological behaviour of the monomers (shear stress ( $\tau$ ) versus shear rate ( $\dot{\gamma}$ )).



**Fig. 4.** Viscosities (Pa.s) of pastes, prepared with similar resins containing TGDA, HDDA and PEG 200 and loaded with 47 vol% of  $\beta$ -TCP powders containing different amount of phosphate ester dispersant, at different shear rates.  $100\text{s}^{-1}$   $200\text{s}^{-1}$ .

rates corresponded to 0.5 wt% of dispersant. Therefore, this amount of dispersant was chosen to conduct the remainder of the experiments.

Nine photo-sensitive resins were prepared with the selected monomers: TGDA, HDDA, TTA, HEMA and PEG 200, and their viscosities were measured between 0 and  $600\text{s}^{-1}$ . The photo-sensitive resins are also Newtonian fluids, their average viscosity was calculated and reported in Table 4. The mixture of different monomers allowed the covering of a range of viscosity from 22 to 12 mPa s.

Pastes with 47 vol% of powder were prepared from these resins, their composition is reported in Table 4. The viscosity of each paste was measured between 0 and  $600\text{s}^{-1}$ , the shear stress versus the shear rate is plotted in Fig. 5. The rheological behaviour of the pastes was not Newtonian, their viscosity depended on the shear rates, therefore it was not possible to obtain an average viscosity but in order to facilitate the comparison between the pastes, the dynamic viscosity of each paste was measured at the specific shear rate of  $100\text{s}^{-1}$  and reported in Table 4.

It was not possible to prepare homogeneous pastes with the two samples having the higher viscosity, i.e. sample resins R1 and R2. Consequently, their rheological behaviour could not be evaluated.

The viscosities of the pastes at  $100\text{s}^{-1}$  were between 3.5 and 7.6 Pa s. However, no obvious correlation between the resins viscosities and the pastes viscosities could be established. Indeed, the classification of the pastes using their viscosity from the lowest viscosity to the highest is as follows:  $S6 < S7 < S4 < S9 < S8 < S3 < S5$ , whereas the classification of the pastes using the resins viscosities from the lowest to the highest is different:  $S3 < S4 < S5$  and  $S6 < S8 < S7$  and 9.

For the pastes S5, S3, S8 and S7, the evaluation of the rheological behaviour became impossible up to  $600\text{s}^{-1}$ , as their too high viscosity at high shear rates made the measurements with this configuration inaccurate.

**Table 4**  
Resin and corresponding paste rheological measurements at  $100\text{ s}^{-1}$ .

Resins	TGDA (R1)	R2	R3	R4	R5	R6	R8	R7	R9
Resins' viscosity (Pa.s) ( $\pm 0.0001$ )	0.022	0.022	0.017	0.016	0.015	0.015	0.013	0.012	0.012
Resins' composition (wt%)	TGDA	85%TGDA 5% HEMA 10%PEG 200	80%TGDA 20%HDDA	60%TGDA 30%HDDA 10%PEG 200	70%TGDA 30%HDDA	50%TGDA 40%HDDA 10%PEG 200	60%TGDA 40%HEMA	40%TGDA 35% HDDA 15%HEMA 10%PEG 200	55%TGDA 45%HDDA
Pastes	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S8	S7	S9
Pastes' viscosity at $100\text{ s}^{-1}$ (Pa.s) ( $\pm 0.4$ )	Non measurable	Non measurable	7.0	4.4	7.6	3.5	5.8	3.8	4.5

The viscosity versus shear rate of the pastes with the lowest viscosities was plotted in Fig. 6. The decrease of their viscosity with the increase of the shear rate showed their shear-thinning behaviour. Moreover, for shear rates from 20 to  $600\text{s}^{-1}$ , the viscosity of the pastes was below 10 Pa s which is the suitable viscosity for SLA printing with tape-casting [11].

### 3.3. Thermal degradation patterns depending on the polymeric phase

The impact of the resin composition on the thermal degradation was studied with the pastes S1, S3, S6 and S7. Cured samples of each paste for the thermogravimetric analysis were obtained by illuminating few ml of the paste spread onto the plastic film of the SLA device. Thermogravimetric curves of the cured samples corresponding to the pastes S1, S3 and S6 are presented in Fig. 7.

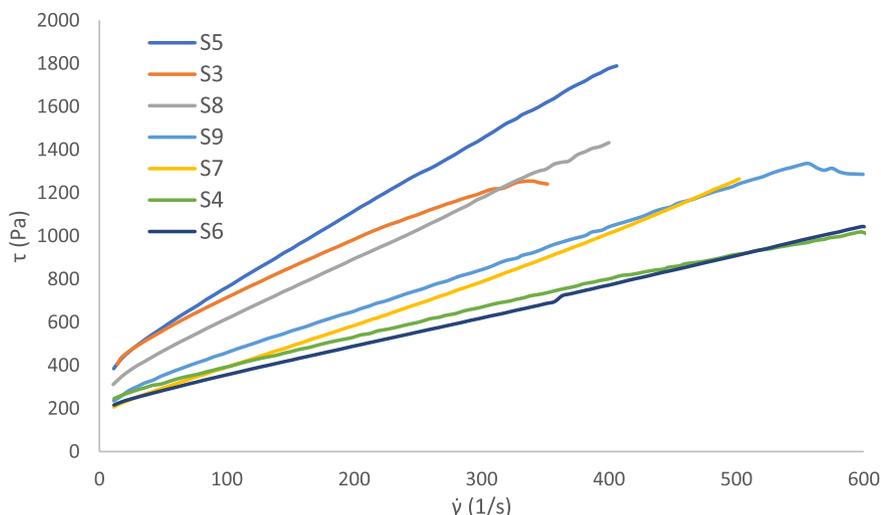
Two samples were cured from the suspension S7 with two sets of light parameters to check the influence of the LED power on the thermal degradation of the photopolymer network:

- LED power = 70%; exposure time = 4.5s (a)
- LED power = 50%; exposure time = 4.5s (b)

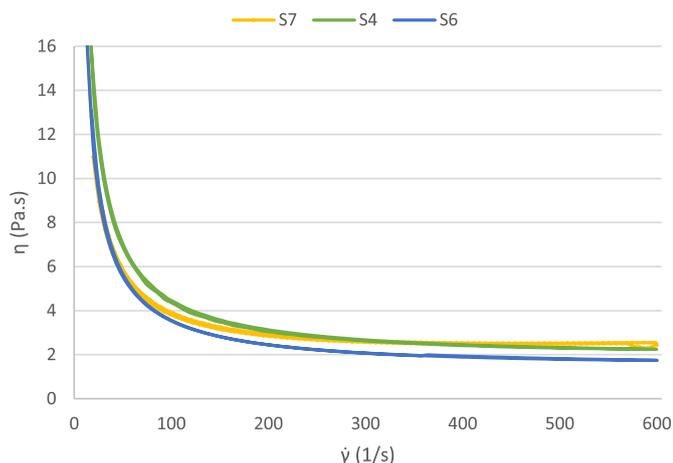
The thermogravimetric analysis of the cured samples are presented in Fig. 8.

For the paste S1 (48 vol% of  $\beta$ -TCP powder with 0.5 wt% of dispersant, TGDA and 1 wt% of TPO), the weight loss started around  $250\text{ }^\circ\text{C}$  and was brutal up to  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , where a small slowdown was observable. The organic phase was completely eliminated after  $470\text{ }^\circ\text{C}$ .

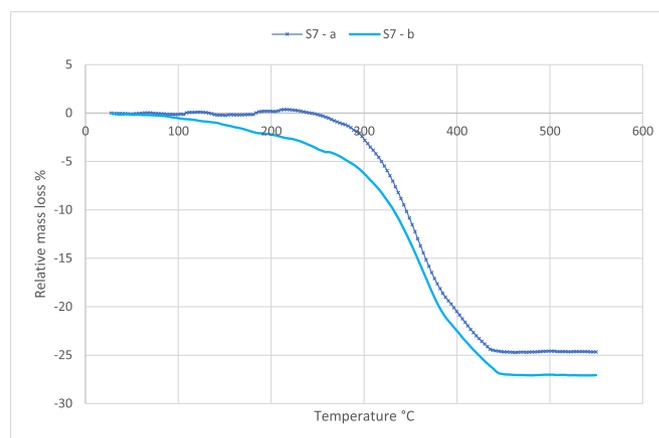
For the paste S3 (48 vol% of  $\beta$ -TCP powder with 0.5 wt% of dispersant, TGDA, HDDA and 1 wt% of TPO), the mass loss began slowly at



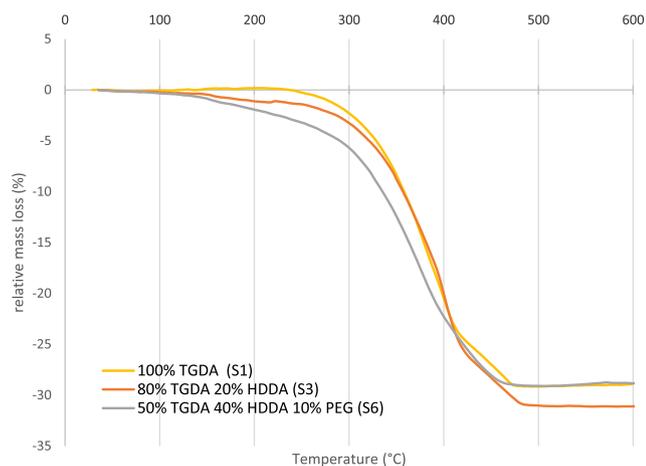
**Fig. 5.** Rheological behaviour (shear stress ( $\tau$ ) versus shear rate ( $\dot{\gamma}$ )) of suspensions made from different resins (resin's composition are given in Table 3) the measurements were carried three times and an average curve was plotted (standard deviation  $\pm 0.4$  Pa s).



**Fig. 6.** Viscosity versus shear rate for the suspensions (loaded with 47 vol% of powder) with the lowest viscosities (the measurements were carried three time and an average curve was plotted).



**Fig. 8.** Thermogravimetric analysis of cured suspension made with 40%TGDA 35%HDDA 15%HEMA and 10%PEG 200 (S10) illuminated at 50% of LED power during 4.5s and 70% of LED power during 4.5s.



**Fig. 7.** Thermogravimetric analysis of cured suspension S1, S3 and S6 prepared with different resins: S1 = 100%TGDA, S3 = 80%TGDA 20%HDDA, S6 = 50% TGDA 40% HDDA 10%PEG and illuminated at 85% of LED power during 2.5s.

100 °C before dropping brutally at 320 °C and slowing down again around 400 °C. The mass loss stopped after 490 °C.

For the paste S6 (48 vol% of  $\beta$ -TCP powder with 0.5 wt% of dispersant, TGDA, HDDA, PEG 200 and 1 wt% of TPO), the mass loss started slowly around 80 °C before dropping brutally around 320 °C. Then the thermal degradation pattern was similar to the one observed for S3.

The sample illuminated with the highest light power (a) showed no sign of thermal degradation before 250 °C, whereas for the parts illuminated with lower LED power (b) the thermal degradation began around 90 °C. Moreover, for the sample illuminated with the lowest LED power (b) at 250 °C, 3.7 wt% of photopolymer had already been eliminated.

#### 3.4. Drying, debinding sintering and characterization of the final parts

The designs selected for the printing tests (mentioned in point 2.3) are represented in Fig. 9.

Considering the previous results (Table 4, Figs. 5 and 6), the pastes S6 and S7 were the ones with the lowest viscosities. Such viscosities enabled a homogenous spread of the pastes onto the plastic film of the SLA machine. Therefore, pastes with the same compositions were prepared and used for the printing tests. The composition of the resins is

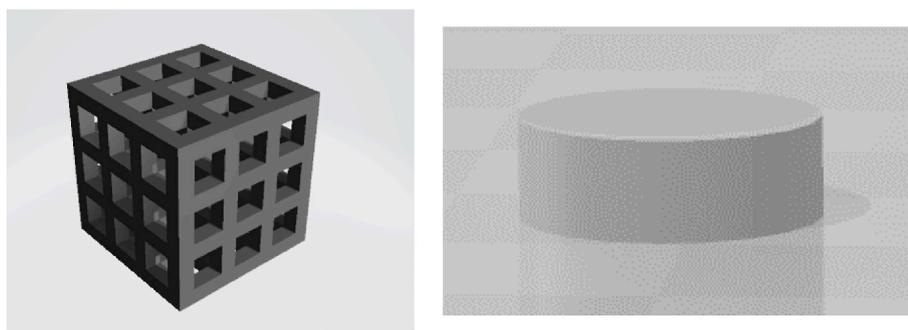


Fig. 9. 3D files, 10 mm length cube, 3 mm thickness and 12 mm diameter pellet.

reminded in Table 5 and the light parameters used to print the parts are presented in Table 6.

Microscopic images of the printed parts I1 to I4 are presented in Fig. 9. I1 (A) presented a poor resolution: the holes were smaller than the ones on the original 3D design, there was a lot of overcuring and some of the holes were obstructed. A better resolution with square-shaped holes that were not obstructed has been observed for I2 (B), but a lot of overcuring made them smaller than the ones on the 3D design. I3 (C) presented the worst resolution: all the holes were obstructed and not square-shaped. Moreover, I3 was not finalized, as the part dropped during the printing process; considering the very poor resolution of this part, this experiment was not reconducted. I4 (D) presented the best resolution with square shaped and unobstructed holes.

The removal of the excessive uncured material is an important step in the cleaning process, especially in microporous structures where uncured paste can obstruct the holes [18]. Two cleaning methods with ethanol were tested: with and without sonication. The pellet cleaned with sonication (Fig. 11) showed small impacts on its surface; this effect did not occur on the part cleaned without sonication (Fig. 12).

After cleaning the parts, the cured polymer was removed by thermal debinding and the ceramic scaffolds obtained were sintered following the thermal cycle presented in Fig. 2. The sintered scaffolds are presented in Fig. 10.

I2 (B) and I4 (D) appeared to be the parts with the least number of defects after thermal treatment. I1 (A) and I3 (C) presented large cracks and delamination.

SEM analysis was performed on one of the sides of each sample (Fig. 14). The micrographs are presented in Fig. 15.

On the SEM micrograph of sample I1 (A), many defects are visible (highlighted with red arrows and circle): the printed layers formed a “stair”-like pattern on the surface. The same observation has been made for sample I2 (B), but with larger pores. Samples I3 (C) and I4 (D) presented a smoother surface compared to I1 and I2.

Five pellets printed at 45% of LED power during 3s, with a resin composed of 50%TGDA, 40%HDDA, 10%PEG and 47 vol% of  $\beta$ -TCP powder, were debound and sintered following the cycle presented in Fig. 2. Their apparent density is presented in Table 5. XRD diffractogram of the sintered part, presented in Fig. 16, was compared to ICCD file of  $\beta$ -TCP phase and revealed the presence of only  $\beta$ -TCP.

#### 4. Discussion

The first step towards the preparation of suitable pastes for the SLA

Table 5

Resin composition of parts printed with pastes loaded with 48%vol of  $\beta$ -TCP powder with 0.5 wt% of dispersant.

Parts	TGDA (wt%)	HDDA (wt%)	PEG 200 (wt%)	HEMA (wt%)
I1 and I2	50	40	10	
I3 and I4	40	35	10	15

Table 6

Light parameters used to print the parts with suspensions containing 48 vol% of  $\beta$ -TCP and a resin made of 50% of TGDA, 40% of HDDA and 10% of PEG 200 for parts I1; and I2 and 40% of TGDA, 35% of HDDA, 10% of PEG 200 and 15% of HEMA for parts I3 and I4.

Parts	Light power (%)	Exposure time (ms)
I1	55	2000
I2	35	2000
I3	55	4500
I4	45	3000

was the study of the photosensitive resins alone. The choice of the monomers and the photo initiator influences the resins properties in terms of reactivity and viscosity. Indeed, the results presented in Table 1 showed that, for the same light parameters, different monomers led to different photopolymerised samples. Based on the results found in the literature, these observations can be explained considering two different aspects of the reactivity of the resin. On the one hand, the functionality of the monomer has its importance; it has been shown that acrylates are more reactive than methacrylates [32,33], which explains why the HEMA did not photopolymerise. On the other hand, the viscosity of the monomers influences the mobility of the reactive species and therefore impacts the reactivity of the photo-sensitive resin; a high viscosity slows down the diffusion of the reactive radicals and therefore reduces the photopolymerisation rate [33].

However, the experiments carried out with the monomers TGDA, HDDA, TTA and HEMA alone seemed to be in contradiction with this explanation. Indeed, the heaviest photopolymerised sample (i.e. the sample with the highest conversion rate) was obtained with TTA, the most viscous monomer (Fig. 3). The low viscosity of TGDA and HDDA, associated with their high reactivity at the light parameters chosen, led to a very fast photo-polymerisation and should have given the highest conversion rates which is not the case in our study. Their lower conversion rates could be explained considering that reactive radicals have been trapped inside the solidified network, causing the reaction to stop before the whole resin was cured.

However, the negative impact of a high viscosity on the resin reactivity is observable with the experiments conducted on mixtures of monomers illuminated at 50% during 1.5s (Table 4) and is in correlation with the data found in the literature [33]. In this case, the resins 2, 4 and 5 prepared with TTA (the most viscous monomer) led to lighter samples than the resins 1 and 3 (least viscous resins). Here, the propagation reaction of the photo-polymerisation is diffusion-limited, therefore more viscous resins led to lower conversion rates [33].

The experiments conducted on mixtures of monomers also showed that the reactivity of the monomers depends on the light parameters used. Higher light parameters (85% of LED power during 2.5s) led for all the prepared resins to heavier samples (Tables 3 and 4). Consequently, the application of a higher energy dose can lead to a higher degree of conversion of the monomers in the resin [16,34] therefore leading to

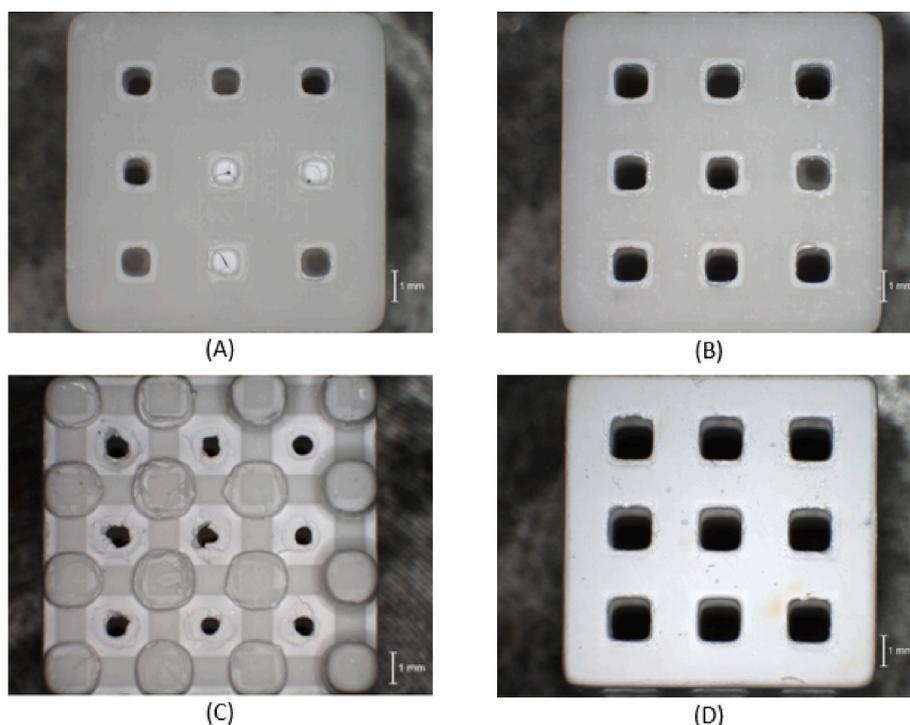


Fig. 10. Green parts I1 (A) illuminated with 55% of LED power during 2s, I2 (B) illuminated with 35% of LED power during 2s, I3 (C) illuminated with 55% of LED power during 4.5s, I4 (D) illuminated with 45% of LED power during 3s.

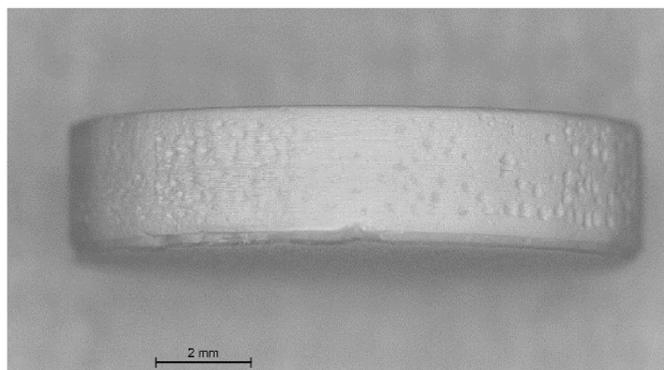


Fig. 11. Pellet cleaned only with ethanol.



Fig. 12. Pellet cleaned with ethanol in an ultrasonic bath.

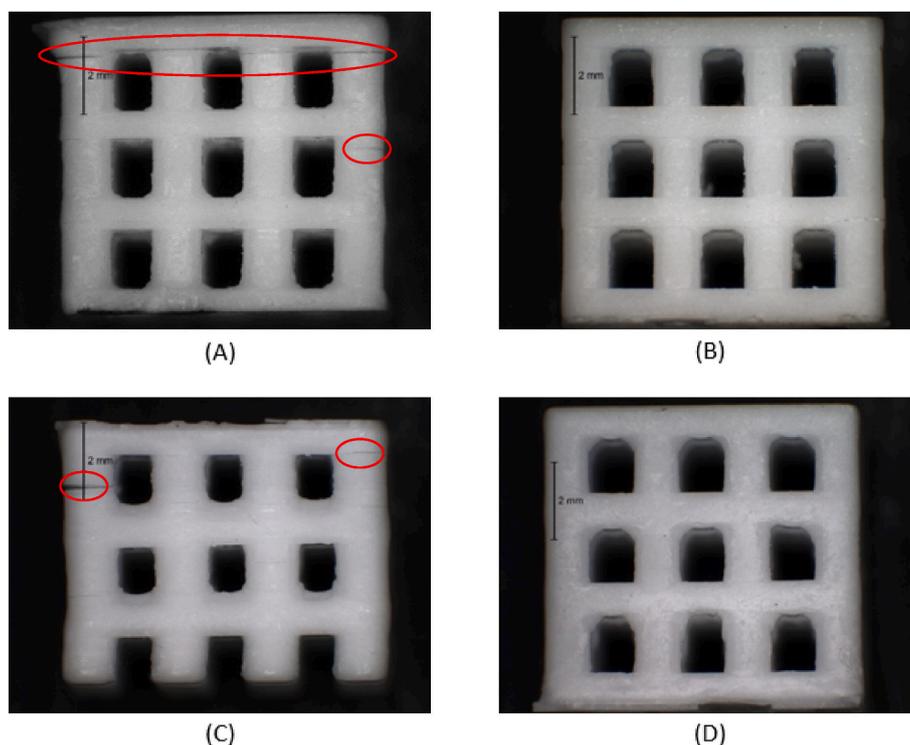
higher conversion rates.

The differences between the cured samples, depending on the resin composition and the light parameters, seemed also to have an impact on the printed samples characteristics. In Figs. 9, 13 and 14, parts I1 (A) and I3 (C) were printed with the same light parameters but with different compositions. Part I1 presented more defects and a rougher surface than part I3. This could be explained by the presence of HEMA in the resin of part I3, which could reduce the reactivity (as observed in Tables 2 and 3) and therefore slow down the reaching of the gelation point, leading to a poor layer integration and poor resolution [25]. A similar conclusion can be made when comparing parts printed with the same composition but different light parameters. Indeed, in Fig. 9, parts I2 (B) and I4 (D), printed with the lowest energy rate, had a better resolution than parts I1 and I3. In this case the photo-polymerisation rate was governed by the energy dose [16].

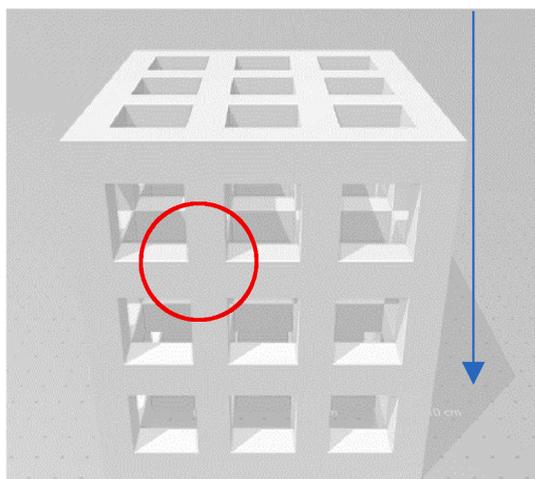
Moreover, the resin composition and its viscosity also influence the viscosity of the pastes and therefore their processability. Table 4 showed that, with a viscosity above 20 mPa s, it was not possible to obtain a printable paste, but no correlation was found between the resin viscosity and the paste viscosity. The same observation was done by Badev et al. [35] who showed that the addition of a small quantity of HDDA to the amine modified polyether acrylate (main component of the resin) reduced its viscosity, but not the global viscosity of the paste. Even though no correlation was found between the resin viscosity and the paste viscosity, it appears in Table 3 that depending on the resin composition, the viscosity of the paste is not the same. A hypothesis to explain that would be that the resin composition influences the interaction between the monomers, the dispersant and the particles, and therefore influences the global viscosity of the paste.

Experiments have shown that the more the viscosity of the paste increased the more the printed layer could be stuck to the tape casting film which could induce stress and defects in the parts. Consequently, the defects noticeable in the printed parts do not only result from the photopolymerisation of the network, but also result from the way the parts were processed, i.e. from the rheological behaviour of the pastes.

Moreover, the thermal degradation cycles presented in Figs. 7 and 8



**Fig. 13.** Sintered parts, I1 (A), I2 (B), I3 (C) and I4 (D); red circles highlight the most visible cracks and delaminations. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



**Fig. 14.** Image showing the zone of the printed parts observed with the SEM (red circle); Blue arrow = printing direction. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

also showed differences between the samples depending on their composition. It appeared that the addition of HDDA to TGDA in the resin induced a slow thermal degradation of around 2.4 wt% of photo-cured polymer between 100 °C and 300 °C. Then, the addition of PEG 200 led to a modification of the thermal degradation of the photopolymer network with the elimination 5.0 wt% of polymer before 300 °C. In their study, S. Jiang et al. [36], explained that the thermal stability of a polymer network increased with the increase of functional groups bringing a higher crosslink density. On the other hand, Badev et al. [35] showed that diluents can reduce the overall functionality of a resin. Indeed, in the present study, with the addition of HDDA and PEG 200, the tetrafunctional diacrylate TGDA is replaced by a simple diacrylate

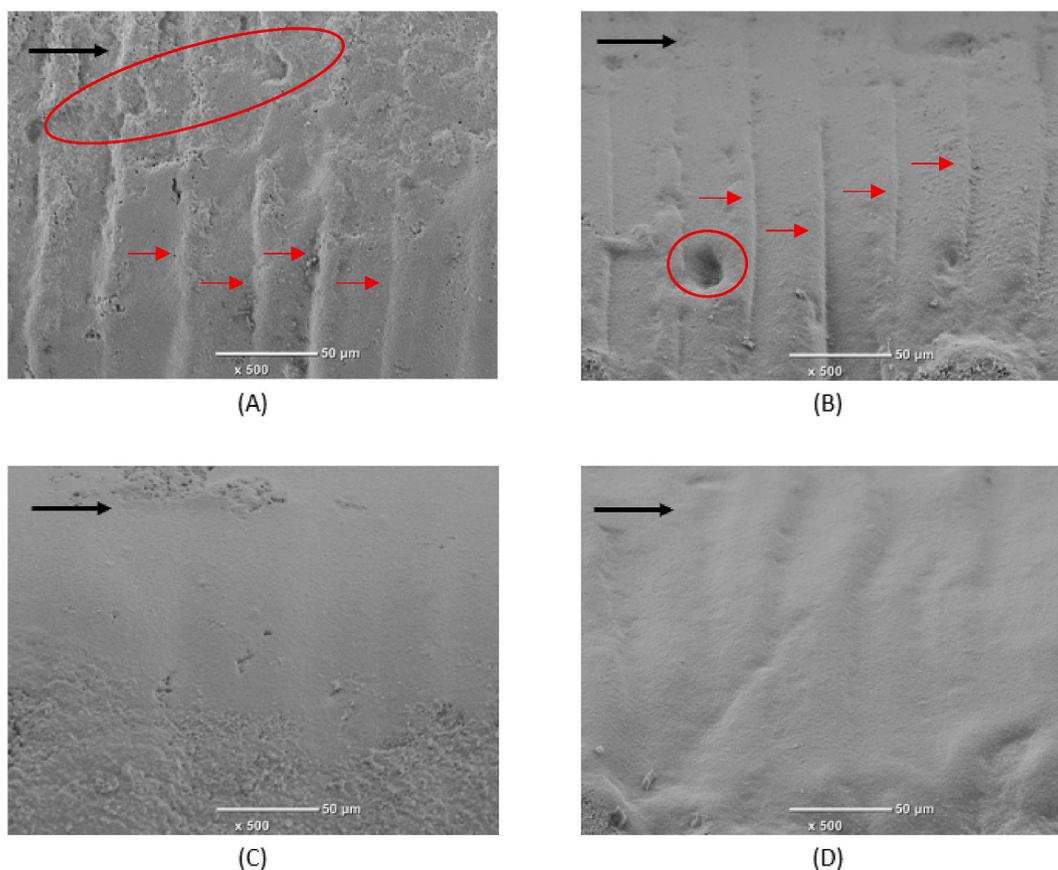
and a non-reactive component. Therefore, the reduction of the number of functions in the network could lead to a thermally less stable photo-cured polymer, explaining at the same time the slow thermal degradation between 100 °C and 300 °C.

The composition of the resin was not the only parameter influencing the thermal degradation behaviour of cured pastes. As shown in Figs. 7 and 8, the light curing parameters also influenced the thermal degradation of the samples. Chartier et al. evaluate the influence of the irradiance ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) of the light source on the final samples and stipulate that increasing the irradiance leads to higher rates of polymerisation [16]. Therefore, a hypothesis is that a higher amount of energy (Fig. 10) leads to a thermally more stable network (due to the high polymerisation rate), whereas a lower amount of energy (Fig. 11) leads to a thermally less stable network and enables a slow thermal degradation in the first degrees. This might be a way to ease the debinding, explaining the presence of thinner defects after sintering in the parts cured with the lowest amount of energy (Figs. 9, 13 and 14).

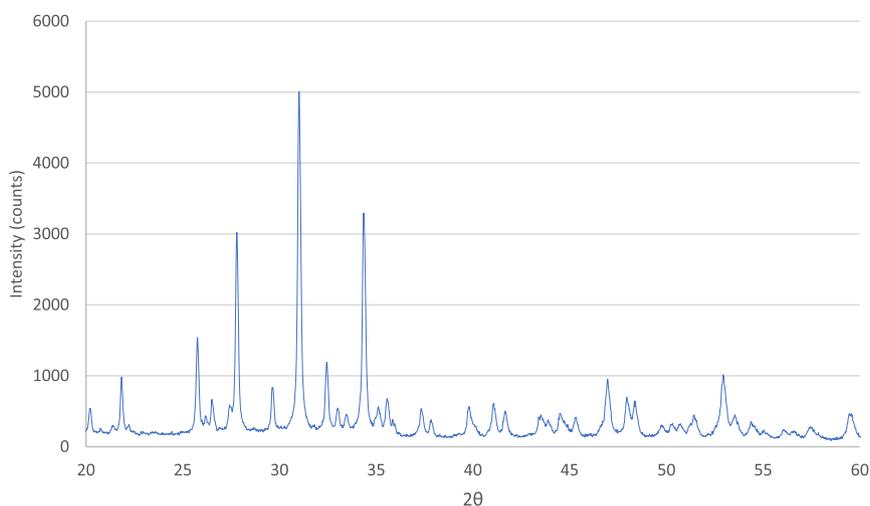
In order to treat all the samples with the same thermal debinding cycle and considering that a maximum of 3 mass loss zones have been observed in the thermal degradation pattern, three holding temperatures were chosen for each mass loss. Then, the heating rate was chosen low: 0.5 °C/min to avoid defects formation in the part [18,37], and considering that for all the resin composition the organic phase was removed after 510 °C, the heating rate was increased to 3 °C/min from this temperature to 1100 °C. The chosen sintered temperature enabled a good sintering of the  $\beta$ -TCP and avoided the transformation from  $\beta$  to  $\alpha$ -TCP [18] which was confirmed by XRD analysis.

## 5. Conclusion

The objective of this work was to highlight the influence of the resin composition on the printability of an array of tricalcium phosphate pastes with a DLP stereolithography machine. It was shown that the monomers enabling the preparation of a paste with the lowest viscosity, the best printability and the smoothest thermal degradation are TGDA,



**Fig. 15.** SEM images of the sintered parts ( $\times 500$ ), I1 (A), I2 (B), I3 (C) and I4 (D) defects = red circle and red arrows. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



**Fig. 16.** XRD diagram highlighting peaks corresponding to the  $\beta$ -TCP phase according to the ICDD (International Center for Diffraction Data) [3].

HDHA, and PEG 200. Using these monomers and a  $\beta$ -TCP powder treated with 5 wt% of dispersant, pastes with 47 vol% of powder were prepared and printed. Tailoring the composition of the resin and reducing the light power during the building process enabled to have a better resolution of the green parts and less defects in the sintered objects. These results are encouraging for further development in order to finally obtain defect-free parts. The improving of the cleaning of the parts and the debinding cycle are interesting ideas to pursue the work and enhance

the quality of the printed parts.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

The author is grateful to the “Doc 3D printing” project for financial support. This project has received funding from the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 764935.

## References

- Z. Xing, W. Liu, Y. Chen, W. Li, Effect of plasticizer on the fabrication and properties of alumina ceramic by stereolithography-based additive manufacturing, *Ceram. Int.* 44 (16) (2018) 19939–19944, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.259>.
- F.P.W. Melchels, J. Feijen, D.W. Grijpma, A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *août*, *Biomaterials* 31 (24) (2010) 6121–6130, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.04.050>.
- S. Bose, M. Roy, A. Bandyopadhyay, Recent advances in bone tissue engineering scaffolds, *oct*, *Trends Biotechnol.* 30 (10) (2012) 546–554, <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.07.005>.
- E. Rguiti-Constantin, *Frittage, propriétés mécaniques et fonctionnalisation de biocéramiques mono et biphasique*, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2011.
- R.Z. Legeros, S. Lin, R. Rohanizadeh, D. Mijares, et J.P. Legeros, « Biphasic Calcium Phosphate Bioceramics: Preparation, Properties and Applications », Elsevier, vol. 14, p. 201–209.
- C. Schmidleithner, S. Malferrari, R. Palgrave, D. Bomze, M. Schwentenwein, D. M. Kalaskar, Application of high resolution DLP stereolithography for fabrication of tricalcium phosphate scaffolds for bone regeneration, *jun*, *Biomed. Mater.* 14 (4) (2019), 045018, <https://doi.org/10.1088/1748-605X/ab279d>.
- E. Johansson, O. Lidström, J. Johansson, O. Lyckfeldt, E. Adolfsson, Influence of resin composition on the defect formation in alumina manufactured by stereolithography, *févr*, *Materials* 10 (2) (2017) 138, <https://doi.org/10.3390/ma10020138>.
- Admatec introduces bioresorbable ceramics from CAM Bioceramics, Admatec (2020) consulté le déc. 17, <https://admateceurope.com/news-item?id=89f1850704361acfa22bfcfd3b83be05>.
- Y. Mingxian, et al., Optimization of the tape casting process for development of high performance alumina ceramics, *Elsevier Ceram. Int.* 41 (2015) 14845–14853.
- C.-J. Bae, J.W. Halloran, Influence of residual monomer on cracking in ceramics fabricated by stereolithography, *Appl. Ceram. Technol. Ceram. Prod. Dev. Commer.* 8 (2011) 1289–1295, <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02578.x>.
- M. Pfaffinger, M. Hartmann, M. Schwentenwein, J. Stampfl, Stabilization of tricalcium phosphate slurries against sedimentation for stereolithographic additive manufacturing and influence on the final mechanical properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 14 (4) (2017) 499–506, <https://doi.org/10.1111/ijac.12664>.
- X. Song, Y. Chen, T. Woo Lee, S. Wu, L. Cheng, Ceramic fabrication using Mask-Image-Projection-based Stereolithography integrated with tape-casting, *J. Manuf. Process.* (2015) 456–464.
- J.W. Halloran, Ceramic stereolithography: additive manufacturing for ceramics by photopolymerization, *juill*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 46 (1) (2016) 19–40, <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031841>.
- G. Mitterramskogler, et al., Light Curing Strategies for Lithography-Based Additive Manufacturing of Customized Ceramics, *sept*, Elsevier, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.08.003>.
- S. Zürcher et, T. Graule, Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly-concentrated zirconia dispersions, *mar*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (6) (2005) 863–873, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.002>.
- T. Chartier, et al., Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography, *déc*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (15) (2017) 4431–4436, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.050>.
- K. Kowsari, et al., Photopolymer formulation to minimize feature size, surface roughness, and stair-stepping in digital light processing-based three-dimensional printing, *Addit. Manuf.* 24 (déc. 2018) 627–638, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.037>.
- M. Lasgorceix, Mise en forme par microstéréolithographie et frittage de céramiques macro-micro-poreuses en hydroxyapatite silicatée et évaluation biologique, Université de Limoge, 2014, <https://doi.org/10.13140/rg.2.1.1895.8484>.
- T. Chartier, et al., Fabrication of millimeter wave components via ceramic stereo- and microstereolithography processes, *J. Am. Ceram. Soc.* (2008), <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02482.x>. ???-???, juin.
- V.K. Popov, A.V. Evseev, A.L. Ivanov, V.V. Roginski, A.I. Volozhin, S.M. Howdle, Laser stereolithography and supercritical fluid processing for custom-designed implant fabrication, *févr*, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15 (2) (2004) 123–128, <https://doi.org/10.1023/B:JMSM.0000011812.08185.2a>.
- J. Schmidt, P. Colombo, Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes, *janv*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (1) (2018) 57–66, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033>.
- J. Kindernay, A. Blažková, J. Rudá, V. Jančovičová, Z. Jakubíková, Effect of UV light source intensity and spectral distribution on the photopolymerisation reactions of a multifunctional acrylated monomer, *août*, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 151 (1–3) (2002) 229–236, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00172-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00172-7).
- B. Steyrer, P. Neubauer, R. Liska, J. Stampfl, Visible light photoinitiator for 3D-printing of tough methacrylate resins, *déc*, *Materials* 10 (12) (2017) 1445, <https://doi.org/10.3390/ma10121445>.
- K. Li, Z. Zhao, The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension, *avr*, *Ceram. Int.* 43 (6) (2017) 4761–4767, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.143>.
- S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing, *août*, *Chem. Rev.* 117 (15) (2017) 10212–10290, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.
- M. Descamps, J.C. Hornez, A. Leriche, Effects of powder stoichiometry on the sintering of  $\beta$ -tricalcium phosphate, *janv*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (6) (2007) 2401–2406, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.005>.
- N. Somers, F. Jean, M. Lasgorceix, H. Curto, G. Urruth, A. Thuault, F. Petit, A. Leriche, et al., Influence of dopants on thermal stability and densification of  $\beta$ -tricalcium phosphate powders, *Open Ceram.* 7 (2021) 1–13, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100168>.
- M. Ebrahimi, M. Botelho, Biphasic calcium phosphates (BCP) of hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) as bone substitutes: importance of physicochemical characterizations in biomaterials studies, *févr*, *Data Brief* 10 (2017) 93–97, <https://doi.org/10.1016/j.dib.2016.11.080>.
- B. Bitterlich, C. Lutz, A. Roosen, Rheological Characterization of Water-Based Slurries for the Tape Casting Process, *6th*, 28, *Ceramics International*, 2002, pp. 675–683.
- T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, L. Lecamp, Stereolithography process: influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics – cured depth and width, *juill*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (8) (2012) 1625–1634, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.010>.
- S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader, « the rheology of suspensions of solid particles », *Art. no 2116*, *avr*, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 466 (2116) (2010), <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0445>.
- V. Tomeckova, F. Teyssandier, S.J. Norton, B.J. Love, J.W. Halloran, Photopolymerization of acrylate suspensions, *nov*, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 247 (2012) 74–81, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.08.008>.
- E. Andrzejewska, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *mai*, *Prog. Polym. Sci.* 26 (4) (2001) 605–665, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00004-1).
- C. Decker, *Polymérisation Sous Rayonnement UV*, 2000, p. 19.
- A. Badev, et al., Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography, *juill*, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 222 (1) (2011) 117–122, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.05.010>.
- S. Jiang, et al., Photopolymerization of multifunctional methacrylic monomers: synthesis, properties and effects of the functional groups, *J. Polym. Mater.* (2016) 11.
- S. Md Ani, A. Mughtar, N. Muhamad, J.A. Ghani, Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts, *Art. no 2*, *mars*, *Ceram. Int.* 40 (2) (2014), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.032>.

**Résumé :**

Les technologies de fabrication additive permettent la production rapide d'objets de forme complexe et trouvent un intérêt dans le domaine des soins à la santé, en particulier pour la fabrication d'implants osseux synthétiques. Les biocéramiques sont des matériaux de choix pour ce type d'implant. Parmi eux, l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP) présentent des propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité favorisant le processus naturel de repousse osseuse. Ce travail est dédié à l'étude et l'optimisation d'un procédé de fabrication additive : la stéréolithographie, appliqué au  $\beta$ -TCP. La stéréolithographie, basée sur des réactions de photopolymérisation, nécessite donc l'utilisation de suspensions contenant une résine photosensible et la poudre de  $\beta$ -TCP. Il a été montré que la composition de la résine influence fortement le comportement rhéologique des suspensions ainsi que leur réactivité. Le choix des monomères a été déterminant pour la qualité des pièces produites. Une suspension imprimable avec un taux de charge de 72,7 % massique a été préparée à partir d'acrylates de type TGDA et HDDA et également de PEG200. Les paramètres d'impression de l'équipement de SLA ont ensuite été adaptés et optimisés selon la composition des suspensions. Enfin, les propriétés biologiques des pièces produites ont été évaluées. Les échantillons semblent non cytotoxiques et permettent la prolifération ainsi que la différenciation cellulaire. Des méthodes alternatives de déliantage et de frittage ont été approchées et ouvrent la voie à une amélioration du procédé global.

**Mots clés :** Stéréolithographie, phosphate tricalcique  $\beta$ , résines photosensibles, polyacrylates, déliantage.

**Abstract:**

The additive manufacturing technologies enable the fast production of objects with a complex shape and are particularly interesting in the medical field and the manufacture of synthetic bone implants. Bioceramics are materials of choice for this type of implant. Amongst them the hydroxyapatite and the tricalcium phosphate  $\beta$  ( $\beta$ -TCP) are biocompatible and biodegradable materials which can help the natural remodeling process of bones. Therefore this work is focused on the optimization of an additive manufacturing process: the stereolithography, applied to  $\beta$ -TCP. The stereolithography is based on the photopolymerization reaction and thus requires the use of suspensions containing a photosensitive resin and the  $\beta$ -TCP powder. The composition of the photosensitive resin strongly influences the rheological behaviour, the reactivity of the suspensions and the quality of the printed parts. A printable suspension with a solid loading of 72.7 wt% was prepared with acrylate monomers such as TGDA, HDDA and also PEG200. The printing parameters of the SLA machine were then adapted and optimized. Finally, the biological properties of printed parts were evaluated. The samples seemed non-cytotoxic and enabled the cellular proliferation and differentiation. Alternative methods of debinding and sintering have been approached and pave the way for an improvement of the overall process.

**Keywords :** Stereolithography, tricalcium phosphate  $\beta$ , photosensible resins, polyacrylates, debinding.