



HAL
open science

Impression 3D de céramiques phosphocalciques dopées : applications en régénération tissulaire osseuse

Florian Biotteau

► **To cite this version:**

Florian Biotteau. Impression 3D de céramiques phosphocalciques dopées : applications en régénération tissulaire osseuse. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2024. Français. NNT : 2024UCFA0044 . tel-04739460

HAL Id: tel-04739460

<https://theses.hal.science/tel-04739460v1>

Submitted on 16 Oct 2024

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.

Clermont Auvergne INP
École doctorale des Sciences pour l'Ingénieur

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université Clermont Auvergne par

Florian BIOTTEAU

En vue de l'obtention du grade de Docteur d'Université

Spécialité : **Ingénierie des Matériaux**

Impression 3D de céramiques phosphocalciques dopées : Applications en régénération tissulaire osseuse

Directeur de thèse : M. NEDELEC Jean-Marie

Co-directeur de thèse : M. DESCAMPS Stéphane

Co-encadrant de thèse : Mme. VICHERY Charlotte

Thèse soutenue publiquement le 27 Mai 2024 devant le jury composé de :

Examineurs :

M. CHEVALIER Jérôme (**Président du jury**)

INSA de Lyon

Mme. SAUTOU Valérie

Université Clermont Auvergne

Rapporteurs :

M. OLLIVIER Matthieu

Aix Marseille Université

Mme. TOURY Bérange

Université Claude Bernard Lyon 1

Remerciements

La thèse est un travail de longue haleine qui m'a vu mûrir et gagner en compétences que j'applique aujourd'hui aussi bien professionnellement que personnellement. Pour cela, je remercie toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ces trois années.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury pour leurs retours très instructifs et les échanges qui ont suivi ma présentation. Merci à Jérôme CHEVALIER, président du jury, qui m'a suivi durant ma thèse par l'intermédiaire des comités de suivi de thèse pour ses conseils et qui a toujours eu des remarques très justes et constructives. Je remercie Bérangère TOURY et Matthieu OLLIVIER d'avoir accepté d'être rapporteur de thèse et Valérie SAUTOU d'avoir accepté d'être examinatrice pour les échanges pragmatiques et réglementaires qui ont ponctué la soutenance.

Je remercie Jean-Marie NEDELEC de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse très particulière et de s'être assuré que cette thèse se passe dans les meilleures conditions matérielles. Je remercie également les chirurgiens orthopédistes de l'équipe, Stéphane DESCAMPS, co-directeur de thèse, Roger ERIVAN et Guillaume VILLATTE qui m'ont permis d'observer une petite partie de leur travail afin de mieux appréhender les problématiques fonctionnelles des substituts osseux et leur implantation.

Je remercie chaleureusement Charlotte VICHERY qui a encadré ma thèse et m'a initié aux différents aspects du fonctionnement du laboratoire, de la recherche publique et du milieu académique plus généralement, notamment en étant à l'origine de ma stupeur lors de la découverte du principe consistant à payer afin de publier ou présenter ses travaux à ses pairs. Elle m'a fait grandir professionnellement aussi bien en recherche qu'en enseignement mais également humainement au travers d'échanges enrichissants.

Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont accompagné dans l'apprentissage de nombreuses techniques et dans mes analyses notamment Simon FALVARD (Tomographie), Cristelle BLAVIGNAC (Microscope électronique), Guillaume RENAUDIN (Rietveld), Lawrence FREZET (Analyses thermiques), Claude FORANO (Spectrométrie à plasma à couplage inductif), Martin LEREMBOURE (Spectrométrie de masse) et Hélène CHANAL (Scanner 3D).

Je remercie Florence CHARNAY-POUGET pour sa bienveillance et de s'être assurée que nous expérimentions en toute sécurité et Yann FASCHINETTI d'avoir été présent pour m'accompagner dans mes manipulations à Veissière. Merci à Jean-Pierre MARCHEIX et Laetitia MARTINET qui ont permis le succès des marchés publics. Je remercie également Carole TURPIN, Stéphanie BONNEFOY et Marielle DELBOS qui ont été un soutien logistique important.

Merci à tous ceux qui ont été de passage en chimie 3 rez-de-chaussée et ont rendu cette aventure enrichissante : Isabelle DENRY pour nous avoir fait part de son expérience, Mounir TRAIKA et Cyril JOUSSE pour leur bonne humeur contagieuse (et les dessins plus ou moins bien dissimulés), Frédéric EMENEGGER pour ces débats enflammés sur des sujets très divers et Martin LEREMBOURE avec qui j'ai eu la chance d'être en binôme pour faire découvrir les états de la matière lors des Nuées Ardentes. Pour cet événement, je remercie encore Yaël HERSANT de m'avoir permis de me découvrir un profond attachement à la vulgarisation scientifique.

Merci à Romann FERNANDES et Anna MOINE d'avoir travaillé avec moi sur les imprimantes 3D pour leur projet ingénieur, ce furent des moments rafraichissants qui ont amené de la vie dans le terrarium.

Merci à Hélène TRAN pour son coup de main en programmation et d'avoir été moteur d'activités et de cohésion entre les différents doctorants des sciences pour l'ingénieur.

Je remercie grandement Alexis JEAN de m'avoir tenu compagnie devant les imprimantes pendant deux années et de m'avoir forcé à prendre des pauses bien méritées plutôt que de rester le nez dans le guidon tout en étant une source intarissable d'anecdotes et de potins.

Je remercie Margot MURATET-MARAVALL d'avoir représenté avec moi l'équipe lors de l'ECERS et pour sa gentillesse qui m'a poussé à la laisser gagner de temps en temps aux cartes. Je remercie Alice SZMYTKO de nous avoir fait part de ses histoires croustillantes, d'avoir apporté du sang vert au bureau et pour son côté naturel qui ont amené de la vie au bureau. Courage pour la thèse, la ligne d'arrivée est à portée.

Un énorme remerciement à Florestan VERGNAUD, aussi appelé *Flo II* par ceux qui savent respecter les aînés, qui a été un véritable pilier pour moi et les autres membres de l'équipe. Il a été un exemple sur le fond et surtout la forme avec des illustrations et des présentations très soignées qui m'ont obligé à m'améliorer. Je le remercie également pour les discussions et débats du midi, ou plus tard et plus arrosé, sur des sujets aussi divers que la poursuite de la thèse, la recherche publique, la politique ou bien encore un obscur domaine mêlant biologie et finance (pour plus d'informations, je laisse le lecteur attentif à se reporter à son manuscrit de thèse).

Je remercie les différents petits groupes qui ont parcouru ma thèse, la Team SNK (Fabien EVEILLARD, Florestan VERGNAUD et Jean-Charles AGOPIAN) bien que nous n'ayons pas réussi à aller jusqu'au bout ensemble. Le groupe de randonnée, initié par Alexis CHERRI, qui nous a permis de découvrir l'Auvergne sous toutes ses coutures grâce à notre guide Sébastien DE WINDT, même si les spécialisations de chacun dans les domaines de la survie en forêt ont été un petit peu bâclées. Ce groupe a également été à l'origine d'autres activités sportives ayant permis de me changer les idées lors de cette longue rédaction : le badminton avec Jean Sébastien BARBIER et l'escalade. Un grand merci à Alexis CHERRI, qui a été à l'origine d'activités au sein de l'ICCF, un partenaire de kayak exemplaire et surtout un soutien moral précieux.

Et tous les autres doctorants (dont beaucoup sont désormais docteurs et pour les autres ce n'est qu'une question de temps) et étudiants que je ne cite pas explicitement mais que j'ai eu la chance de côtoyer durant ma thèse.

Un remerciement aux LUCHIER qui m'ont soutenu pendant ce long projet et que la vie a fait que nous suivons des chemins différents. Je remercie finalement ma famille : Gérald, Nathalie, Anaïs, Alexandre, Nathan et Léo pour leur soutien et leur confiance indéfectible qui a certainement été plus solide que celle que j'ai pu avoir envers moi-même. Malgré la longue distance, ils ont toujours su être présent et m'encourager.

Table des matières

Une courte introduction.....	9
Chapitre I : Introduction aux différentes notions	10
I.1 L'ingénierie tissulaire osseuse	10
I.1.1 La composition des tissus osseux	11
I.1.2 Les différents rôles des tissus osseux	13
I.1.3 Les structures osseuses	14
I.1.4 La perte de substance osseuse	16
I.1.5 Une application de l'ingénierie tissulaire osseuse.....	17
I.2 Les substituts osseux en céramiques.....	20
I.2.1 Les greffes osseuses	21
I.2.2 Les matériaux synthétiques.....	22
I.3 Les structures 3D	31
I.3.1 Les structures géométriques	31
I.3.2 Les structures mathématiques	32
I.3.3 Les structures biomimétiques	34
I.3.4 L'influence de la porosité sur les cellules	34
I.4 La fabrication additive	36
I.4.1 Les étapes de mise en forme.....	38
I.4.2 Les enjeux autour de la fabrication additive	47
I.4.3 La fabrication additive dans le domaine médical	49
I.5 L'impression 3D céramique dans le domaine de la santé	52
I.5.1 Un aperçu de réalisations en phosphates de calcium.....	53
I.5.2 Objectifs de la thèse	54
Chapitre II : Installation du centre d'impression 3D céramique	67
II.1 La source de financement des appareils.....	67
II.2 La description des technologies disponibles	68
II.2.1 Les technologies d'impression 3D céramique.....	68
II.2.2 Quelques types de broyeurs	88
II.2.3 Quelques types de fours.....	91
II.3 Rédaction des cahiers des charges.....	93
II.3.1 Identification des besoins	93
II.3.2 Modèles de démonstration.....	95
II.3.3 Constitution des appels d'offres	97
II.3.4 Création des systèmes de notation	98
II.4 Traitement des offres	100
II.4.1 Comparaison des offres financières	100
II.4.2 Installation des appareils	103
II.4.3 Analyse des démonstrateurs	104
II.4.4 Choix des appareils.....	109
II.4.5 Contrôle des appareils	115

Chapitre III : Montée en compétence en impression 3D	122
III.1 Prise en main des appareils	122
III.1.1 La détermination des paramètres influants sur l'impression	122
III.1.2 Etude de la répétabilité	125
III.2 Création des modèles	133
III.2.1 Description de la création des modèles.....	133
III.2.2 Structuration 3D.....	134
III.3 Difficultés rencontrées.....	150
Chapitre IV : Impression 3D de biocéramiques biphasiques	158
IV.1 Synthèse d'un mélange biphasique.....	158
IV.1.1 BCP dopé au strontium	158
IV.1.2 Un CDHA non dopé	161
IV.1.3 Un CDHA dopé au cuivre	161
IV.1.4 Comparaison des deux poudres de CDHA	163
IV.2 Mise en place des mélanges pour l'impression	166
IV.2.1 Réduction de la taille de particules	166
IV.2.2 Méthodes de mélange.....	169
IV.2.3 Etude de l'imprimabilité.....	172
IV.2.4 Détermination des paramètres d'impression	178
IV.2.5 Création des cycles de traitement thermique.....	180
IV.3 Traitements thermiques : la décomposition du CDHA en deux phases distinctes.....	185
IV.3.1 Effets de la mise en forme sur la composition.....	186
IV.3.2 Influence du frittage.....	190
IV.3.3 Répartition des phases.....	194
IV.3.4 Résultats de tomographie X	197
IV.3.5 Propriétés mécaniques	198
Chapitre V : Impression 3D d'implants structurés	204
V.1 Les cas d'études choisis.....	204
V.1.1 Le cas 1 : PSO dans une tête humérale	205
V.1.2 Le cas 2 : PSO lors d'une reprise d'une prothèse totale de hanche.....	207
V.2 Création des modèles 3D de la zone préopératoire	212
V.2.1 Reconstruction du cas 1	212
V.2.2 Reconstruction du cas 2.....	214
V.3 Création des modèles d'implants	220
V.3.1 Création d'une ébauche.....	220
V.3.2 Échanges avec les chirurgiens orthopédistes	223
V.3.3 Un modèle d'implant de la littérature.....	225
V.4 L'impression des modèles	227
V.4.1 Cas 1 : Un comblement osseux réalisable	227
V.4.2 Cas 2 : Un comblement osseux ambitieux	230
V.5 Résultats des impressions	237
V.5.1 Mesures tridimensionnelles	237
V.5.2 Discussions.....	241

Conclusion Générale et Perspectives	246
Annexe I : Liste des appareils et logiciels	248
Annexe II : Descriptif des marchés	251
Annexe III : Résultats de spectroscopie de masse à différentes températures.....	257

Liste des abréviations

Procédé :

BJ : Impression par projection de liant (Anglais : « Binder Jetting »)
DLP : Projection de lumière masquée (Anglais : « Digital Light Projection »)
DIW : Impression par jets d'encre (Anglais : « Direct Ink Writing »)
FA : Fabrication additive (Equivalent : Impression 3D)
FFF : Dépôt de filament fondu (Anglais : « Fused Filament Fabrication » ou FDM : « Fused Deposition Modeling »)
LCM : Technologie DLP propriétaire de Lithoz (Anglais : Lithography-based Ceramic Manufacturing)
MJ : Impression par projection de matière (Anglais : « Material Jetting »)
SLA : Stéréolithographie

Modélisation :

CAO : Conception Assisté par Ordinateur
DICOM : Fichier répertoriant une grande variété d'informations, utilisé dans le domaine médical (Anglais : « Digital Imaging and Communications in Medicine »)
FEA : Analyse par éléments finis (Anglais : « Finite Element Analysis »)
TPMS : Surface minimales triplement périodique (Anglais : « Triply-Periodic Minimal Surfaces »).

Analytique :

ATD : Analyse Thermique Différentielle
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
BSE : Électrons rétrodiffusés (Anglais : « BackScattered electrons »)
DRX : Diffraction des Rayons X
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Anglais : « Fourier Transform InfraRed spectroscopy »)
ICP-OES : Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (Anglais : « Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy »)
MEB : Microscope Électronique à Balayage
MP-AES : Spectroscopie d'émission atomique à plasma micro-onde (Anglais : « Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy »)
SE : Électrons secondaires
 μ -CT : Microtomographie par rayons X (Anglais : « Micro Computed Tomography »)

Matériaux :

ABS : Acrylonitrile-Butadiène-Styrène
ACP : Phosphate de calcium amorphe (Anglais : « Amorphous Calcium Phosphate »)
BAPO : Oxide de phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine
BCP : Phosphate de calcium biphasique (Anglais : « Biphasique Calcium Phosphate »)
CDHA : Hydroxyapatite déficiente en calcium (Anglais : « Calcium Deficient Hydroxyapatite »)
DCPA : Monétite (Anglais : « DiCalcium Phosphate Anhydrous »)
DCPD : Brushite (Anglais : « DiCalcium Phosphate Dihydrate »)
EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique
HAp : Hydroxyapatite (Equivalent : Hydroxylapatite)
MEHQ : 4-Methoxyphenol
OAp : Oxyapatite
OCP : Phosphate octacalcique (Anglais : « OctaCalcium Phosphate »)
PA : PolyAmide
PETG : PolyÉthylène Téréphtalate Glycolysé
PEGDA : Poly(Éthylène Glycol) DiAcrylate
PLA : Acide polylactique (Anglais : « PolyLactic Acid »)
PTFE : PolyTétraFluoroÉthylène
PU : PolyUréthane
UHMWPE : Polyéthylène à très haut poids moléculaire (Anglais : « Ultra High Molecular Weight PolyEthylene »)
SDS : Dodécylsulfate de sodium
TCP : Phosphate tricalcique (Anglais : « TriCalcium Phosphate »)
TTCP : Phosphate tétracalcique (Anglais : « TeTraCalcium Phosphate »)

Divers :

C_d : Profondeur de polymérisation
 C_w : Largeur de polymérisation
CPER : Contrat Plan Etat-Région
 E_c : Énergie critique minimale
FEDER : Fonds Européen de Développement Régional
ICCF : Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
ISIS : Index de sévérité d'instabilité (Anglais : « Instability Severity Index Score »)
MPS : Matériaux Pour la Santé
PSO : Perte de Substance Osseuse
RPM : Rotation Par Minute
UV : Ultraviolet

Une courte introduction

Le tissu osseux occupe la seconde place (après le sang) du tissu le plus fréquemment transplanté. Ces transplantations ont lieu en cas de manque de substance osseuse qui peuvent survenir à la suite d'un traumatisme mais également lors de reprises de prothèses. Avec l'augmentation de l'âge moyen de la population, les besoins sont en constante augmentation ce qui incite au développement de substituts synthétiques pouvant répondre aux différents besoins des chirurgiens afin de ne pas être dépendant de la disponibilité des tissus. Dans ces matériaux synthétiques, les phosphates de calcium sont les plus fréquemment employés notamment l'hydroxyapatite.

L'implantation d'un matériau étranger au corps n'est pas anodine et s'accompagne de nombreux risques tel que les risques de rejet immunitaire et d'infection malgré toutes les mesures pouvant être prises lors de la préparation du substitut. Pour cela, des nouvelles biocéramiques disposant de propriétés intrinsèques permettant de réduire ces risques sont développées notamment par le recours au dopage en différents éléments ayant montrés des propriétés très diverses allant de l'amélioration de l'intégration au tissu osseux à des propriétés limitant les risques d'infections.

Les substituts osseux sont principalement formés à partir de poudre de céramique par les mises en forme usuelles mais une mise en forme récente commence à gagner en maturité, la fabrication additive. Contrairement aux autres mises en forme, elle permet une liberté de forme et de personnalisation très importante. Elle s'inscrit donc totalement dans la médecine actuelle qui se veut plus proche du patient en proposant davantage des solutions personnalisées aux solutions génériques moins satisfaisantes pour les patients que ce soit d'un point de vue médical mais aussi pour leur bien-être dans la vie de tous les jours.

Cependant, la fabrication additive reste cependant encore relativement peu utilisée industriellement, notamment pour les biocéramiques, ce qui fait d'elle une mise en forme méconnue des utilisateurs finaux à savoir, dans notre cas, les chirurgiens orthopédistes. Cette thèse est donc un sujet exploratoire à la transition entre la chimie des matériaux et le domaine applicatif des substituts osseux.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres allant des principes généraux des substituts osseux et de la fabrication additive à l'impression avec des poudres céramiques synthétisées en laboratoire et finissant par des applications concrètes sous la forme d'étude de cas. Le premier chapitre est une introduction aux différentes notions abordées dans ce manuscrit en rappelant les interactions entre les cellules et les tissus responsables du remodelage osseux et les différents substituts disponibles actuellement. Il se poursuit ensuite avec les possibilités permises par la fabrication additive dans le domaine médical. Ce premier chapitre se conclut finalement par un descriptif détaillé des objectifs de ma thèse et du déroulement des chapitres suivants une fois que les différents enjeux ont été introduits. L'objectif de ce manuscrit est d'être relativement didactique afin de permettre d'aborder la fabrication additive sans l'avoir côtoyée préalablement, dans l'espoir que les prochains utilisateurs des appareils puissent trouver dans ce document les connaissances que j'ai dû acquérir.

Les modèles utilisés dans cette thèse et les programmes réalisés sont disponibles sur demande.

Chapitre I : Introduction aux différentes notions

L'ingénierie tissulaire osseuse est un domaine très largement étudié mais des connaissances restent à acquérir afin d'améliorer la régénération osseuse et réduire les différents risques qu'exposent les interventions chirurgicales à l'échelle de l'individu mais aussi à l'échelle cellulaire. En effet, l'influence de la morphologie et des structures tridimensionnelles sur les cellules sont des questions restées longtemps en suspens à cause du manque de moyens de fabrication fiables et accessibles. Cependant, de tels procédés de mise en forme ont aujourd'hui gagné en maturité et sont désormais industrialisés.

I.1 L'ingénierie tissulaire osseuse

L'ingénierie tissulaire a été définie dans les années 90 par R. Langer et JP. Vacanti [1]. Elle consiste d'après la traduction de Sylvain Catros *et al.* [2] en « l'ensemble des techniques et des méthodes s'inspirant des principes de l'ingénierie et des sciences de la vie, utilisées pour développer des substituts biologiques pouvant restaurer, maintenir ou améliorer les fonctions des tissus ». Il s'agit donc d'un domaine vaste traitant de l'intégralité des substituts allant de la peau aux os, en passant par les différents autres organes et traitant aussi bien de réparation que d'amélioration tissulaire. Ce qui est présenté dans la suite de ce document concerne exclusivement l'ingénierie tissulaire osseuse à vocation de restauration, afin de pouvoir récupérer des fonctionnalités préalablement diminuées ou perdues.

La réparation osseuse est bien plus ancienne que la notion d'ingénierie, on peut par exemple citer un comblement réalisé avec une plaque d'or à la suite d'une trépanation ou encore l'utilisation d'os d'origine animale dès le 16^{ème} siècle [3]. Cependant, avant l'époque moderne, les mécanismes cellulaires de réparation osseuse n'étaient pas encore expliqués ce qui fait que la réparation consistait principalement en la récupération de la fonction mécanique de l'os avec des matériaux supposés Contrainte à rupture compatibles avec les tissus biologiques.

Désormais nous avons une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre lors de la régénération de la structure osseuse, même si l'influence de nombreux paramètres reste méconnue.

La structure osseuse est un organe vivant en constant remodelage, partant de l'échelle moléculaire jusqu'à atteindre l'échelle macroscopique, d'assemblage en assemblage, grâce au concours de cellules dédiées (figure I.1). Le tissu osseux est composé de cellules et de matrices extra-cellulaires minéralisées.

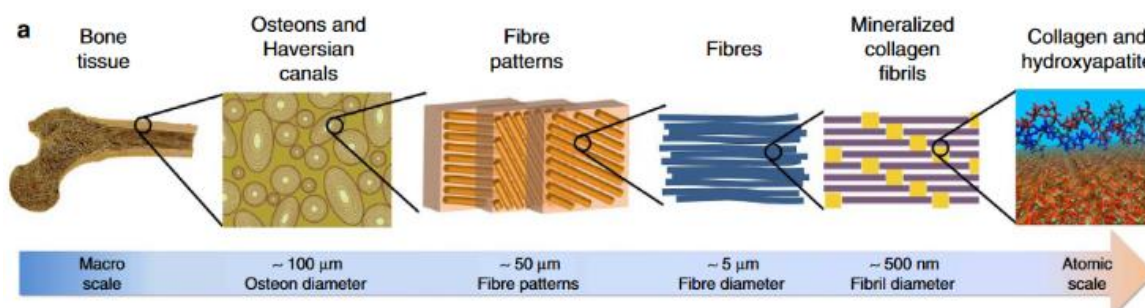
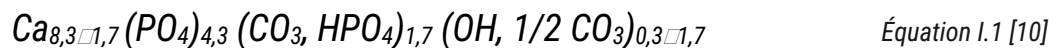


Figure I.1 : Echelle dimensionnelle de constitution d'un os à partir de ses constituants primaires jusqu'à l'échelle macroscopique [4].

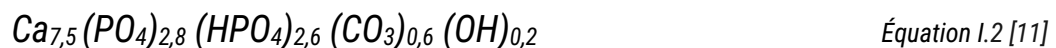
Le corps humain comprend 206 os de formes et de tailles très variables allant, en ordre de grandeur, de 1,43 mm³ [5] à 330 cm³ [6]¹ pour respectivement l'étrier (un os situé dans l'oreille) et le fémur. Cela engendre donc des différences de structures et de compositions.

I.1.1 La composition des tissus osseux

Les tissus osseux sont composés d'une partie minérale accompagnée d'une partie organique. Le collagène représente la majorité de la partie organique et représente 25% massique des tissus au total (cf. tableau 1). Il est composé de trois chaînes polypeptidiques qui après maturation s'organise en fibrilles puis en fibres. Ces fibres sont issues d'un tissu ostéoïde sécrété par les ostéoblastes (des cellules ostéoprogénitrices différenciées), composé de polysaccharides et de collagène, qui est à l'origine d'un centre d'ossification [8]. Les composés organiques se minéralisent progressivement à partir des ions présents dans le sang, menant à la croissance de cristaux d'hydroxyapatite présentant des lacunes (Équation I.1) suivant l'axe c en parallèle de l'axe du collagène [9].



Von Euw *et al.* [11] ont adapté cette formule en prenant en compte la phase amorphe, proposant ainsi l'équation I.2. Il est à noter que la présence d'autres espèces et de lacunes (cf. tableau I.1) conduit à des modifications des propriétés par rapport à de l'hydroxyapatite stœchiométrique.



L'alternance hydroxyapatite-collagène (40 nm – 300 nm [12]) permet d'apporter une certaine souplesse à cet assemblage étant donné la nature rigide de la céramique. Cette croissance conduit à la formation de structures fibrillaires, les centres d'ossification. Ces différents centres fusionnent ensuite et forment des trabécules. Sur les couches extérieures de l'os en formation, les fibres s'organisent en lamelles cylindriques concentriques appelées ostéons. Le centre de l'ostéon (canal de Havers) ne contient pas de tissu osseux, mais des vaisseaux sanguins et des nerfs (cf. figure I.2).

¹ Le volume a été estimé d'après le volume du maillage associé à l'échelle 1 : 1. La longueur du fémur considéré est d'environ 42 cm. Son volume dépend très fortement de la taille de l'individu. Ce volume est cohérent avec les volumes estimés par Maden-Wilkinson *et al.* [7].

Tableau I.1 : Quelques caractéristiques du tissu osseux [13]. Ces valeurs sont données à titre indicatif, elles varient fortement selon le tissu étudié. L'oxygène et les éléments en proportions inférieures à 0,1% ne sont pas indiqués.

Paramètres		Tissu Osseux
Calcium (% massique)		34,8
Phosphore (% massique)		15,2
Sodium (% massique)		0,9
Magnésium (% massique)		0,72
Carbonate (% massique)		7,4
Chlorure (% massique)		0,13
Ratio molaire Ca/P		1,71
Organique (% massique)		25
Inorganique (% massique)		65
Eau (% massique)		10
Cristallinité (%)		33-37
Produits de combustion (800°C)		HAp - CaO
Taille de cristallites typique (nm)		50*25*4
Paramètres de maille	a (Å)	9,41
	c (Å)	6,89
Module d'élasticité (GPa)		0,34-13,8
Contraintes de compression (MPa) [14]	Longitudinale	205
	Transverse	131

À la fin de la minéralisation, les ostéoblastes sont piégés dans la matrice osseuse, et soit meurent par apoptose soit deviennent des ostéocytes. Ces derniers sont connectés entre-eux, et avec d'autres cellules osseuses [15] et sont considérés comme mécanosensibles [16]. Cette mécanosensibilité permet d'activer la différenciation des cellules préostéoblastiques [15] afin de modérer la production osseuse en fonction des contraintes mécaniques exercées par l'intermédiaire de la libération de facteurs de croissance. Elles sont alimentées par les canaux de Havers [8] au travers des canalicules.

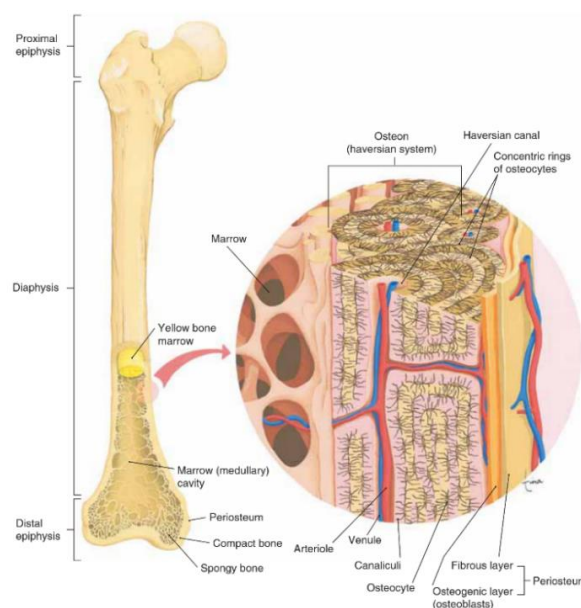


Figure I.2 : Schéma de composition de l'os [17] d'un fémur découpé du côté distal avec un grossissement sur la paroi osseuse.

Contrairement aux cellules précédentes, les ostéoclastes ont pour fonction la résorption du tissu osseux par création de lacunes et libération des produits de dégradation [18] dissouts par acidification du milieu [19]. Ils sont plurinucléés, mobiles et plus grands (20 à 100 μm [8] jusqu'à 300 μm *in vitro* [20]), alors que les ostéoblastes ont une taille de 20 à 50 μm [8] et les macrophages de 10 à 20 μm [20]. Ils sont, en combinaison avec les ostéoblastes et les ostéocytes, à l'origine du remodelage osseux qui prend localement 3-4 mois² [21], ce qui conduit à un renouvellement moyen global de l'intégralité du squelette en une dizaine d'années.

La structure osseuse représente environ 15 % [22] de la masse d'un individu. Cependant, la proportion de phase organique/inorganique varie en fonction du type de tissus osseux et de son rôle [23].

I.1.2 Les différents rôles des tissus osseux

Le squelette a différents rôles allant de la mobilité au stockage en passant par la protection. Ses différents rôles sont d'égales importances mais nous allons débuter par ce qui caractérise généralement les animaux, la mobilité [24].

Les os en servant d'accroche aux muscles par l'intermédiaire des tendons permettent les déplacements par action de levier. Ces déplacements sont permis par la différenciation d'un tissu adapté permettant de limiter les frottements au sein des articulations (*cf.* figure I.3), le cartilage. Ces tissus peuvent être soumis à de fortes contraintes et sont une zone privilégiée de fatigue comme détaillé dans le chapitre V.

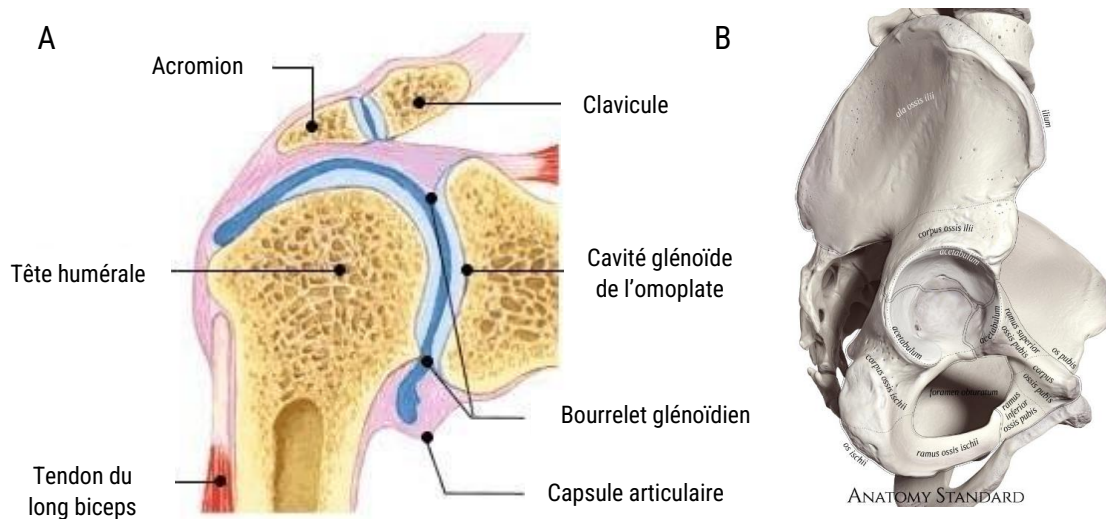


Figure I.3 : Schémas représentant la structure osseuse : A) de l'épaule avec les tissus associés [25]; B) de la hanche [26]. Les échelles ne sont pas respectées entre les deux images.

La résistance aux chocs est permise par la souplesse, l'adaptabilité et la résistance du tissu osseux qui est dépendante de l'os concerné au travers de sa structure et de la surface de sa section. Ces bonnes propriétés mécaniques permettent également d'assurer la protection des organes et de la moelle osseuse en leur centre, cette dernière étant un ensemble de cellules souches non différenciées permettant d'assurer la régénération cellulaire.

² Quelques jours étant dédiés à l'activation, quelques semaines à la résorption et quelques mois à la formation.

Du fait de sa composition riche en calcium et en phosphore, le tissu osseux représente 99% du calcium et 90% du phosphore [22] de la quantité totale présente dans le corps humain (les dents sont comprises dans cette proportion). Les os participent à la régulation de la concentration sanguine de ces ions au travers de l'étape de résorption lors du remodelage osseux.

Ces différentes fonctions sont réalisées par des zones distinctes du tissu osseux. Les besoins mécaniques sont assurés majoritairement par la partie compacte de l'os, en périphérie, alors que la partie spongieuse présente une densité plus faible et une surface d'échange plus importante ce qui favorise sa résorption [27].

I.1.3 Les structures osseuses

Comme on peut le voir sur la figure I.2, la structure osseuse est inhomogène avec des zones poreuses et d'autres plus compactes : les structures spongieuses (ou trabéculaires) et les structures corticales respectivement.

Les deux structures sont issues du même mécanisme d'ossification discuté précédemment. Cependant, le temps de formation de l'os trabéculaire est plus long même si son épaisseur finale est plus réduite que dans le cas de l'os cortical.

Leurs répartitions sont variables selon les os, il y a par exemple 92% (massique) de cortical dans l'ulna, alors que les vertèbres n'en comprennent que 62% (massique) [27]. Cette variation de proportion entre les deux structures, accompagnée des différences d'épaisseurs et de formes, conduit à un comportement anisotrope de l'os.

Structure corticale (ou dense)

L'os cortical est constitué d'une multitude d'ostéons reliés par une matrice d'os interstitiel afin de former une épaisseur allant de moins d'un millimètre à plusieurs millimètres (la moyenne étant centrée autour d'un millimètre) [28] de tissu osseux compact.

Au sein d'un ostéon, il peut y avoir jusqu'à 30 couches [27] de lamelles de quelques micromètres d'épaisseur. Les interfaces entre ces lamelles sont moins denses en tissus osseux [29]. Au centre de l'ostéon, le canal de Havers a un diamètre qui varie suivant l'os. Il est par exemple de 18 μm pour un ostéon de 150 μm dans la crête iliaque alors qu'il est de 35 μm pour un ostéon de 250 μm dans une clavicule [30]. Les différents ostéons sont le fruit du remodelage localisé d'un ostéon plus grand. La forme et la taille des ostéons sont influencées par les types de contraintes auxquels les os sont soumis. On peut notamment observer une multiplication de structures cylindriques et une réduction de leur taille à l'origine d'un accroissement de la résistance de l'os dans les zones soumises aux plus de contraintes (*cf.* figure I.4).

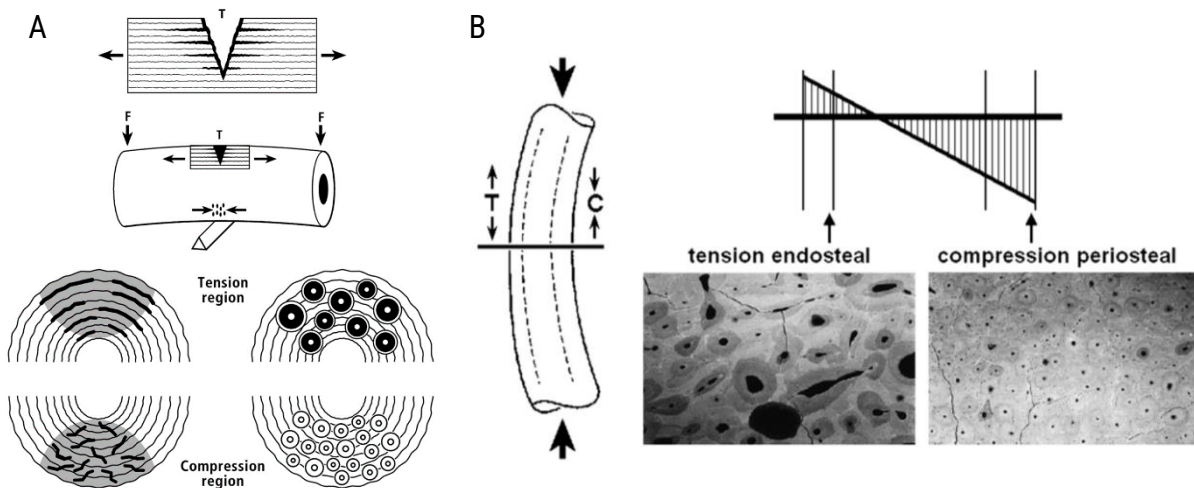


Figure 1.4 : L'origine mécanique de la formation des ostéons : A) lors d'une flexion 3 points [31]; B) lors d'une compression [32].

L'orientation des ostéons conduit également à une anisotropie des propriétés de l'os cortical comme on peut le voir dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Propriétés mécaniques de l'os cortical d'un fémur humain selon différentes modalités de forces exercées [33].

Modalité		Valeur mesurée
Longitudinal (Contrainte à rupture)	Traction	133 MPa
	Compression	93 MPa
	Cisaillement	68 MPa
Transverse (Contrainte à rupture)	Traction	51 MPa
	Compression	122 MPa
Module d'élasticité	Longitudinal	17,0 GPa
	Transverse	11,5 GPa
Module de cisaillement		3,3 GPa
Déformation maximale		2% [34]
Ténacité		5-7 MPa·m ^{1/2} [35]

L'os cortical est séparé des tissus environnants par le périoste et est en interface avec la structure trabéculaire au travers de l'endoste.

Structure trabéculaire (ou spongieuse)

L'os trabéculaire est plus richement vascularisé que l'os cortical et lui sert de renfort en assurant la répartition des charges dans une plus grande partie de la structure. Il est constitué de bâtonnets ou de plaquettes, en fonction de l'os, mais aussi de l'emplacement dans l'os (cf. figure 1.5). L'épaisseur de la structure inorganique est donc très variable (entre 50 et 300 μm de diamètre pour un bâtonnet [12]) et occupe un volume allant de 4 à 48% du volume total pour respectivement une lombaire et une tête humérale [36]. Il est à noter également que la proportion de phase organique varie au sein de la phase spongieuse [23].

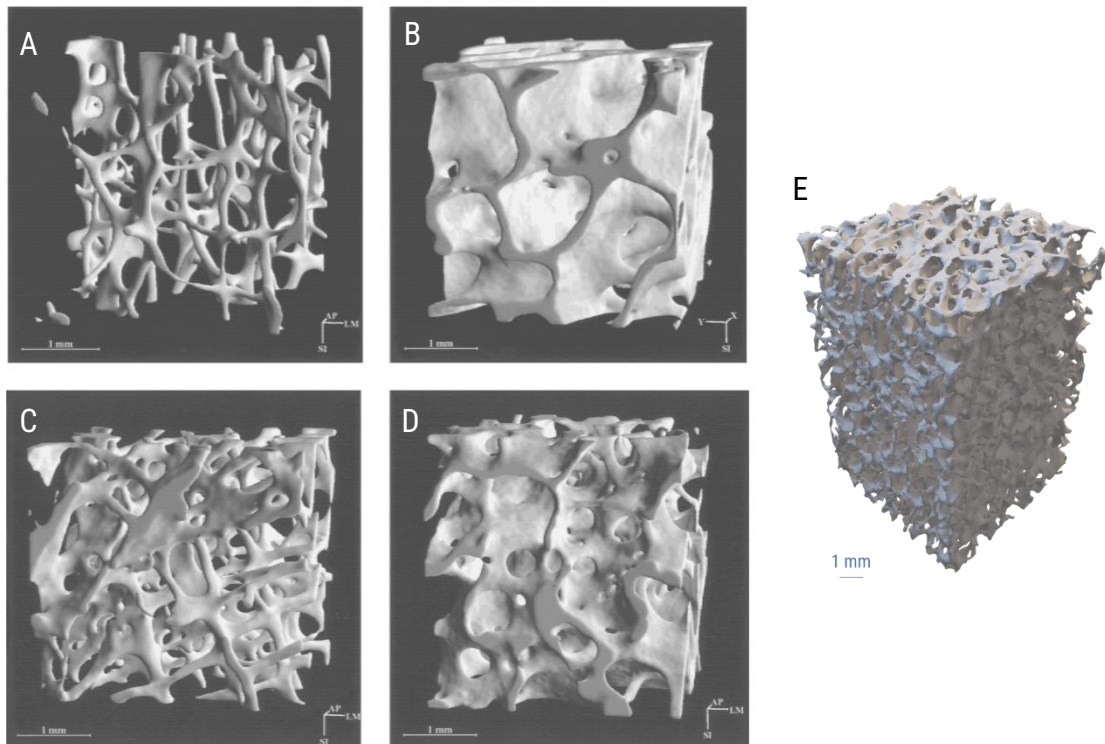


Figure 1.5 : Reconstruction 3D par microtomographie X (μ -CT) : A) structure trabéculaire typique d'une lombaire [36] ; B) structure trabéculaire d'une tête humérale [36] ; C) un exemple de structure trabéculaire de crête iliaque [36] ; D) Un autre exemple de structure trabéculaire de crête iliaque [36] ; E) Coin d'ostéotomie issu de la structure trabéculaire d'un fémur³.

Les propriétés mécaniques sont donc très variables, allant pour une contrainte à la rupture en compression uniaxiale de 0.1-30 MPa [37,38].

1.1.4 La perte de substance osseuse

Comme vu précédemment, la substance osseuse se renouvelle par remodelage. Cependant, il est possible que la résorption prenne le dessus sur la formation du nouvel os ce qui conduit à une perte nette de substance osseuse.

La formation d'os est dépendante des contraintes mécaniques subie par celui-ci, donc si l'activité mécanique décroît, la formation d'os décroît également. Ceci est notamment visible lors des voyages spatiaux, à cause de l'absence de gravité. Une méta-analyse de Stanichuk *et al.* [39] utilisant les analyses physiologiques d'astronautes après différents voyages spatiaux en apesanteur a montré une perte osseuse substantielle dans les membres inférieurs (-0,8% par mois), mais stable dans la partie haute du corps, ce qui confirme la résorption de la substance osseuse chez l'Homme en absence d'efforts mécaniques engendrés par la force de pesanteur. Cette perte nette peut également avoir pour origine un changement hormonal (ménopause chez la femme [40]), ou être liée à l'âge (ostéoporose primaire) ou à des pathologies (comme l'ostéoporose secondaire).

³ Modèle 3D issue d'une tomographie X réalisée à 100 kV, pour une résolution de 8 μ m après remaillage (résolution réduite à 50%). L'épaisseur de paroi est en moyenne de 136 μ m pour une porosité totale de 73%.

La perte de substance osseuse peut également être liée à un traumatisme physique engendrant une rupture du tissu osseux, celui-ci peut être naturellement réparé. Lorsqu'il y a une rupture totale en deux ou plusieurs fragments osseux, les fragments peuvent être résorbés, devoir être extraits ou bien servir de « guide⁴ » pour la réparation osseuse [41]. Cependant, les différentes fonctions de l'os endommagé peuvent être fortement perturbées, voire supprimées.

Lorsque le manque de substance osseuse est trop important, c'est-à-dire dans le cas d'un défaut de taille critique, qui ne pourra être résorbé naturellement [42], une intervention (reconstruction) peut être nécessaire afin d'assurer la fonctionnalité de la structure, guider et supporter la réparation osseuse.

I.1.5 Une application de l'ingénierie tissulaire osseuse

La reconstruction osseuse est un phénomène naturel qui intervient par une interaction chimique entre cellules. Cependant lors de cette reconstruction la fonctionnalité de l'os peut être temporairement ou définitivement perdue. L'ingénierie peut entrer en œuvre en permettant de rétablir la fonction perdue en implantant un substitut osseux venant assister ou supplanter la réparation osseuse naturelle.

I.1.5.1 L'implantation

Pour remplir l'espace laissé vacant, l'implantation d'un substitut peut être envisagée afin de notamment rétablir la fonction du tissu osseux. Une grande variété de matériaux est utilisable : métaux, céramiques... Il peut s'agir de matériaux d'origines naturelles tels que des greffons osseux ou bien synthétiques, tels que des céramiques cristallines comme l'hydroxyapatite ou amorphes comme les verres bioactifs, ou bien des alliages métalliques tels que l'acier inoxydable ou les alliages à base de titane (cf. figure I.6). On peut distinguer les réparations des pertes de substances osseuses (PSO) impliquant l'utilisation de matériaux de comblement de celles utilisant des implants. La première option, consiste au comblement de la cavité par un substitut osseux complété par des plaques et vis métalliques de maintien. Alors que pour la seconde, la fonction est remplie par l'implant. Ceci est notamment le cas pour les articulations, lorsqu'elles deviennent inefficaces ou douloureuses (l'implantation des prothèses totales de hanche par exemple).

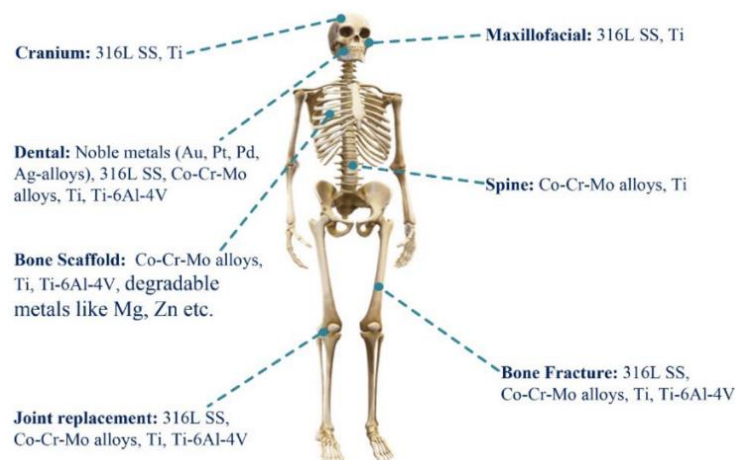


Figure I.6 : Exemple de métaux utilisés en tant que prothèse dans la fabrication additive [43].

⁴ Au travers de l'émission de facteurs de croissance.

Cependant, ces substituts peuvent être à l'origine d'effets négatifs qu'il est nécessaire de prévenir au minimum par une stérilisation, potentiellement accompagné de l'incorporation d'agents actifs (gentamicine [44], dexaméthasone [45]), car les infections restent un risque majeur (15% des complications pour les arthroplasties totales de hanche [46]).

1.1.5.2 Les risques

Toute intervention chirurgicale présente des risques d'autant plus que l'action à mener est invasive et nécessite l'implantation d'un volume important de matériau étranger.

Les risques inhérents à l'installation d'un comblement osseux comprennent les risques d'infection, les hématomes, les séromes, les douleurs chroniques, les lésions nerveuses, les fractures du comblement [47] et les déplacements de celui-ci provoqués par exemple par une mauvaise fixation, une rupture partielle ou une infection. Pour réduire les risques d'infection, différentes solutions de stérilisation des dispositifs médicaux peuvent être mises en place, telles que la stérilisation gamma, la pasteurisation, l'ébouillantage, le passage en autoclave [48] ou des attaques chimiques. La stérilisation consiste en l'élimination des micro-organismes présents afin de limiter les risques d'infection dans une zone moins riche cellulièrement donc propice à leur développement, et ainsi éviter la concurrence entre les cellules saines et les cellules extérieures potentiellement pathogènes [49]. Celles-ci, en quantité suffisante, peuvent former un biofilm qui est très difficile à éliminer nécessitant une seconde intervention.

La méthode de stérilisation choisie et ses paramètres (dose, température, temps) doivent être pris en compte pour le choix du matériau de comblement car ses propriétés s'en voient généralement affectées [48].

Certains risques sont directement liés aux interactions des matériaux avec les tissus environnants tels que les rejets, les dégradations de l'implant pouvant conduire à sa rupture et l'émission de sous-produits de dégradation toxiques (métallose par exemple).

1.1.5.3 Le devenir des implants

Le matériau choisi et notamment sa surface influence très fortement la réponse biologique des tissus avoisinants et son évolution temporelle au sein de l'individu.

La réponse immédiate à l'insertion du matériau est une inflammation avec une réponse immunitaire [50]. En effet, un matériau non biocompatible est considéré comme un corps étranger, ce qui conduit au rejet du substitut. En absence de rejet ou d'infection et si le matériau est biocompatible, le remodelage osseux peut atteindre cette nouvelle surface.

Le remodelage osseux décroît avec l'âge et en présence de nombreuses pathologies, ce qui limite les chances que le défaut soit résorbé naturellement même avec l'assistance d'un comblement. D'où l'intérêt de solutions autosuffisantes permettant de combler le besoin fonctionnel du tissu osseux manquant même si la solution est vouée à devoir être remplacée, comme dans le cas des comblements métalliques.

Ces prothèses métalliques présentent des propriétés mécaniques bien plus élevées que celles des tissus osseux. Par exemple, un alliage Ti_6Al_4V possède un module d'Young et une contrainte à la rupture environ huit fois supérieures à celle de l'os [51]. Cet écart conduit à une concentration des contraintes sur l'implant métallique par rapport au tissu osseux.

Or les contraintes sont déterminantes pour le remodelage osseux, ce qui conduit à une résorption des tissus subissant désormais moins de contraintes, le « stress shielding ». Cette résorption conduit ainsi à un affaiblissement de la structure osseuse qui peut conduire à l'instabilité de l'implant [52]. Les comblements métalliques permettent donc de retrouver la fonction désirée, mais cela peut nuire à la structure osseuse qui s'en trouve fragilisée. D'autant plus que ceux-ci doivent être remplacés régulièrement par des implants qui seront de plus en plus imposants.

À l'inverse, dans les cas où le remodelage osseux est suffisamment efficace, un substitut osseux permettant de retrouver la situation initiale, ou presque, peut être souhaitable. Ce substitut est constitué d'un matériau qui permet d'assister la reconstruction osseuse en favorisant la colonisation cellulaire en son sein et qui est remplacé progressivement par de l'os nouvellement créé. Pour cela, des céramiques biorésorbables telles que les greffons sont utilisés et de nouvelles céramiques synthétiques sont encore à développer.

1.2 Les substituts osseux en céramiques

Une grande variété de substituts osseux en céramique existe, certains sont d'origine naturelle, issus directement de tissus osseux et d'autres sont artificiels, synthétisés par différentes voies de synthèse chimiques puis mise en forme. On peut observer sur la figure 1.7 différents niveaux d'acceptation biologique allant de la tolérance à l'intégration totale, pour différents matériaux.

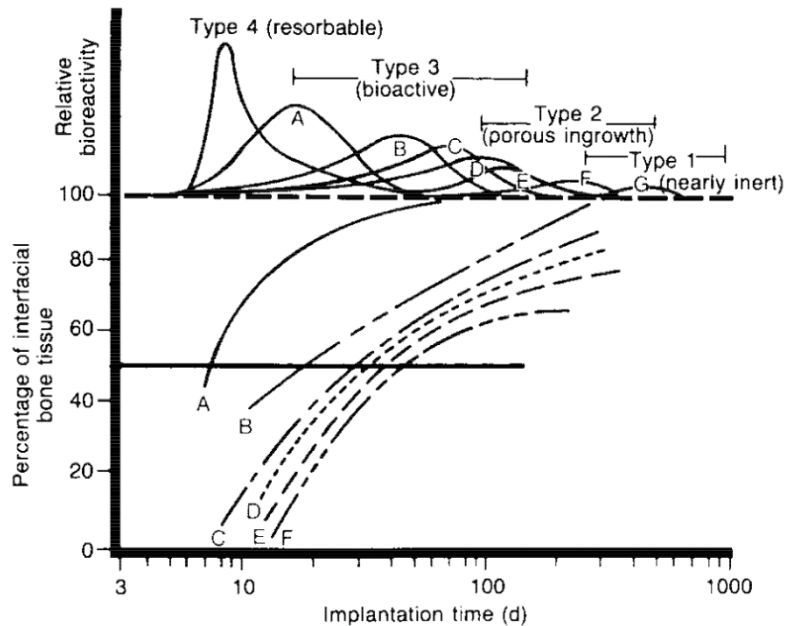


Figure 1.7 : Le type de bioactivité en fonction du matériau de comblement [53] : A) verre bioactif ; B, C et D) différents verres ; E) hydroxyapatite dense ; F) autre verre ; G) alumine.

On distingue les matériaux biocompatibles ou inertes, qui n'amorcent pas de réaction de rejet, mais pour lesquels le tissu osseux n'interagit pas avec la surface, et les matériaux biorésorbables qui sont progressivement⁵ dégradés puis absorbés par les tissus.

La reconstruction osseuse repose sur l'ostéogenèse qui nécessite des cellules ostéogéniques à l'origine de l'émission de facteurs de croissance conduisant à une ostéoinduction sur un support permettant l'ostéoconduction mais aussi à la formation des autres tissus nécessaires tels que les vaisseaux sanguins (angiogenèse). Le substitut osseux idéal doit donc disposer de ces différentes caractéristiques, tout en étant mécaniquement robuste et disposer d'une cinétique de résorption similaire à celle de la reconstruction osseuse matricielle.

⁵ Jamali *et al.* [54] ont observé chez le lapin une résorption complète d'un implant en plâtre de Paris en 6 semaines, alors qu'après 42 semaines, seulement 82% d'un implant en hydroxyapatite et carbonate de calcium était résorbé.

Il peut se présenter sous différentes formes (cf. figure 1.8) en fonction des besoins du praticien allant d'une préparation visqueuse injectable à un bloc préparé et taillé aux dimensions souhaitées ou façonnées *in situ*.



Figure 1.8 : Exemples des différentes formes de comblements disponibles [55].

L'intégration des substituts à la structure osseuse est dépendante des mêmes facteurs que le remodelage osseux tels que la présence de facteurs de croissance et l'application de contraintes mécaniques modestes exercées sur la zone de défaut [56].

1.2.1 Les greffes osseuses

Les greffes osseuses ont l'avantage de présenter une structure organique/inorganique similaire au tissu osseux du patient. On distingue différentes familles : les xéno greffes issues de tissus osseux d'autres espèces, les allo greffes issues d'autres individus de la même espèce, et les auto greffes, issues du même patient. Les échantillons naturels ont tendance à avoir des propriétés, notamment mécaniques, très variables.

Les xéno greffes sont relativement peu employées, car la réponse antigénique est très marquée ce qui nécessite un nettoyage agressif afin de supprimer la partie organique mais il s'agit de la solution la plus abordable [57].

Les allo greffes présentent une structure osseuse identique et permettent de récupérer la forme désirée, telle qu'une tête fémorale par exemple. Ces deux types de greffons présentent une structure osseuse initiale identique ou similaire (pour le cas de la xéno greffe [23]).

Un nettoyage des greffons est nécessaire afin de supprimer les cellules, les protéines ou bien la matrice minérale, en fonction de l'application et du stockage. La stérilisation permet de réduire les risques de transmissions de maladies infectieuses, d'infections et de réponses immunitaires au détriment de l'intérêt de ces structures en réduisant leurs propriétés ostéogéniques, ostéoinductives, mécaniques et en endommageant la structuration du greffon.

L'autogreffe est donc la solution privilégiée, le « gold standard » lorsque cela est possible car le tissu osseux est directement prélevé sur le patient lors de l'intervention. Celui-ci présente donc encore tout le matériel cellulaire et protéique du patient ce qui assure une très bonne réponse immunitaire. Il est donc ostéogénique, ostéoinductif, ostéoconductif et présente des facteurs de croissance [55] peu altérés. Le greffon est historiquement issu de la crête iliaque [58], ce qui permet de prélever un volume allant de 25 à 88 cm³. Mais cette opération augmente les risques et conduit, d'après Dimitriou *et al.* [47], à 19% de complications. En effet, la découpe engendre un échauffement et un endommagement à la fois du lieu de prélèvement et des tissus prélevés.

Pour pallier le manque de volume, éviter les risques de complications et assurer une certaine qualité, des solutions synthétiques ont été développées auxquels il est notamment possible de leur ajouter des facteurs de croissance, voire de faire croître des cellules du patient en leur sein [59,60].

1.2.2 Les matériaux synthétiques

Tous les matériaux abordés dans la section précédente sont résorbables car la matrice organique et la matrice minérale sont dégradables par les cellules. Pour les matériaux synthétiques cependant, plusieurs niveaux de biocompatibilité sont distinguables. Dans le cas d'un implant en acier inoxydable par exemple, on observe une ostéogenèse à distance de ce dernier, mais celle-ci s'en voit réduite à sa proximité. Il n'est donc pas ostéoconducteur, il est dit biotolérant. Les matériaux dits passifs sont ostéoconducteurs mais n'interagissent pas avec les tissus, l'ostéogenèse atteint donc jusqu'à leur surface. Enfin, il y a les matériaux dits bioactifs qui interagissent et forment des liaisons avec les tissus environnants [61]. Il est possible d'observer une croissance osseuse à la surface de l'implant, sans pour autant que celui-ci ne soit résorbé totalement ou que les produits de dégradation ne soient absorbés (ils sont donc phagocytés).

La bioactivité, voire la biorésorbabilité sont les propriétés recherchées lors de l'utilisation de céramiques synthétiques. Cependant, les céramiques présentent des inconvénients. Leurs propriétés mécaniques sont plus élevées (cf. tableau I.3), notamment leur raideur, que celles des tissus osseux, et surtout elles présentent un mécanisme de rupture fragile associé à une faible ténacité, qui conduit à des ruptures brutales et des faciès saillants. L'utilisation de céramiques combinées avec des polymères [62] peut permettre de limiter ces inconvénients mais cela ne sera pas abordé ici.

Tableau I.3 : Tableau comparatif des ordres de grandeur des propriétés mécaniques de quelques matériaux synthétiques. Celles-ci varient très fortement selon la porosité, le procédé de synthèse et le procédé de mise en forme.

Propriétés	Alumine (Corindon) [63]	Zircone (Monoclinique) [63,64]	Verre bioactif (45S5) [65,66]	Phosphate tricalcique (α) [67,68]	Phosphate tricalcique (β) [69,70]	Hydroxyapatite (Dense >97%) [71,72,73]	Os (Cortical) [33,35] [74]
Module d'élasticité (GPa)	370	190	35	40	33	7-13	12-17
Contrainte de compression maximale (MPa)	3000	220	500	714	687	350-450	51-93
Ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	4,0	2,0	0,6	-	1,1	0,6-1,2	5-7
Masse volumique (g/cm^3) ⁶	3,96	5,68	2,70	2,86	3,08	3,16	1,91

Les céramiques d'oxydes sont très étudiées et peuvent être divisées en deux familles en fonction de leurs propriétés dont découlent leurs utilisations.

⁶ La masse volumique théorique a été calculée à partir des paramètres cristallins du tableau I.5.

1.2.2.1 Les biocéramiques « passives »

Les biomatériaux dits passifs sont principalement utilisés dans le domaine dentaire et en orthopédie, car ils doivent à la fois s'intégrer aux tissus environnants tout en possédant une très bonne stabilité chimique et de bonnes propriétés mécaniques. Ces matériaux ne sont pas, ou peu, dégradés par les cellules mais les tissus osseux peuvent s'attacher à la surface de l'implant.

L'alumine (Al_2O_3) et la zircone (ZrO_2) sont principalement utilisées. De nombreuses déclinaisons en termes de composition de ces deux matériaux, notamment par le biais du dopage, ont été étudiées afin d'accroître leurs propriétés [75].

Par exemple, la zircone est désormais quasi systématiquement yttrée (autour de 3%) afin de présenter un changement allotropique à température ambiante lors de la propagation d'une fracture [76]. Usuellement, les fissures dans une céramique conduisent à une concentration des contraintes en tête de fissure. Elles progressent au sein du matériau jusqu'à déboucher, sur une porosité ou en bordure d'échantillon. Cela explique notamment l'influence de la porosité sur le changement de comportement à la rupture des céramiques [77]. En cas de fissure, la maille cristalline de la zircone yttrée passe d'une phase métastable quadratique à une phase stable monoclinique. Cette transformation polymorphique s'accompagne d'un changement de densité (de 5,68 à 6,10 [76]) qui se traduit par une augmentation du volume qui conduit à la fermeture de la fissure, empêchant sa propagation dans l'intégralité du matériau.

La grande stabilité chimique de l'alumine et de la zircone limite leur utilisation en reconstruction osseuse, vu que ces matériaux sont une solution pérenne intégrée à la structure osseuse, mais non résorbable.

1.2.2.2 Les biocéramiques « actives »

Les biomatériaux dits actifs comprennent les éléments principaux nécessaires à la reconstruction osseuse, à savoir le calcium et/ou le phosphore. Si le matériau est résorbable, ces éléments sont donc directement disponibles pour la minéralisation du tissu ostéoïde.

Dès 1892 [78], le plâtre de Paris a été utilisé en tant que comblement bioactif. Il est constitué de sulfate de calcium (CaSO_4) qui en réaction avec l'eau, ou l'acide octadécanoïque [54], conduit à la formation d'un ciment. Cependant sa cinétique de dégradation est bien plus rapide que la reconstruction osseuse [54], ce qui a progressivement réduit son utilisation.

Désormais, deux grandes familles de matériaux se partagent ce domaine : les verres bioactifs et les matériaux à base de phosphate de calcium.

Les verres bioactifs

Les verres bioactifs connaissent un développement important à partir des années 1970 et sont utilisés cliniquement depuis 1985 [79]. Ils sont composés d'une matrice d'oxyde de silicium (SiO_2) à laquelle ont été ajoutés des modificateurs de réseaux biologiquement compatibles tels que le sodium, le potassium mais aussi le calcium et le phosphore. La présence de ces deux derniers éléments permet, en milieu biologique, la formation de cristaux d'apatite hydroxycarbonatée à la surface de l'implant à l'origine des liaisons avec les tissus osseux environnants [53]. Les verres bioactifs sont donc biocompatibles et ostéoconducteurs. De nombreuses recherches sont réalisées autour de leur dopage et de leur fonctionnalisation,

notamment au sein de l'équipe MPS [80]. Les verres bioactifs sont dissous par les fluides biologiques, contrairement à l'hydroxyapatite qui elle nécessite une action cellulaire pour être dégradée (ce pour quoi elle est considérée par certains comme non résorbable [81]).

Les phosphates de calcium

Les phosphates de calcium ont rapidement été envisagés étant donné qu'ils disposent des composants principaux (le calcium et le phosphore) dans des proportions proches de la composition minérale du tissu osseux et qu'un de leur membre, l'hydroxyapatite (HAp), dispose de la même structure cristalline. Cette proximité chimique et structurale permet de supposer une biocompatibilité et une dégradation cellulaire similaire au tissu osseux. Cette présomption a bien été vérifiée, ainsi que la seconde [82] même si la cinétique est plus lente que celle du remodelage osseux. En dehors de l'absence de facteurs de croissance, ce ralentissement s'explique par différentes raisons :

- ❖ Comme nous avons pu le voir précédemment, L'HAp biologique présente des lacunes structurales qui facilitent sa dissolution par les ostéoclastes, contrairement à l'hydroxyapatite stœchiométrique.
- ❖ L'HAp biologique présente d'autres éléments ou composés [83] (cf. tableau I.1) dans sa composition.
- ❖ Les hydroxyapatites synthétiques nécessitent une étape de traitement thermique à haute température, que ce soit pour la formation de la phase souhaitée ou bien lors de la mise en forme. Cela conduit à la formation de cristallites de tailles bien supérieures aux cristallites de l'HAp biologique. Cela modifie également le taux de cristallinité de la céramique qui est autour de 100% après frittage, contrairement aux 33-37% de l'hydroxyapatite biologique. Cette différence de cristallinité conduit à une résorption en environ 6 mois pour de faibles taux de cristallinité en plus d'une dizaine d'années pour une céramique intégralement cristallisée [84].

D'autres matériaux appartenant à la famille des phosphates de calcium avec différents ratio Ca/P et différentes structures cristallines ont également été considérés comme biomatériaux (cf. tableau I.4).

Tableau I.4 : Les différents matériaux de la famille des phosphates de calcium.

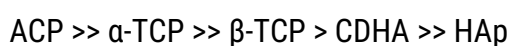
Nom	Abrégé	Ratio Ca/P	Formule
Monétite	DCPA	1,00	CaHPO_4
Brushite	DCPD	1,00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Octacalcium phosphate	OCP	1,33	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Phosphate tricalcique	TCP	1,50	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Hydroxyapatite déficiente en calcium	CDHA	$1,50 < \text{Ca/P} < 1,67$	$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$
Hydroxyapatite	HAp	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Tétracalcium phosphate	TTCP	2,00	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$
Phosphate de calcium amorphe	ACP	-	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_2$

Le phosphate tricalcique présente trois polymorphes. La phase β , stable à température ambiante, se transforme en phase α à des températures supérieures⁷ à 1125°C [86]. Celle-ci se transforme en α' (appelée aussi γ) au-dessus de 1430°C [87] de manière réversible. Ces conditions de température n'ont pas été atteintes lors des travaux thèse, cette phase n'a donc jamais été observée. En revanche, les deux autres phases l'ont été. La phase α étant métastable à température ambiante [88]. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ s'accompagne d'un changement de masse volumique qui peut être à l'origine de contraintes résiduelles au sein de la pièce, voire de ruptures (cf. tableau I.5).

Tableau I.5 : Propriétés cristallographiques et chimiques des phosphates de calcium et des espèces fréquemment présentes.

Nom	Formule	Ca/P	Groupe d'espace et paramètres de maille ^a	Masse volumique (g/cm ³)	Solubilité à 25°C -log (K _{sp}) ^b	Coefficient d'expansion thermique ^c	Références
Chaux vive	CaO	-	Cubique F m-3m (225) a = 4,8105 Å	3,34	Réactif	13,7.10 ⁻⁶ °C	^a fiche JCPDS 04-0777 ; ^c [89]
Calcite	CaCO ₃	-	Rhomboédrique R -3c (167) a = 4,9900 Å c = 17,002 Å	2,71	8,48	17,7.10 ⁻⁶ °C	^a fiche JCPDS 72-1652 ; ^b [90] ; ^c [91]
α-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,5	Orthorhombique a = 15,220 Å b = 20,710 Å c = 9,1090 Å ou Monoclinique P2 ₁ /a (53) a = 12,887 Å b = 27,280 Å c = 15,219 Å β = 126,20°	2,86	25,5	-	^a fiche JCPDS 09-0348 ou [88] ; ^b [92]
β-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,5	Rhomboédrique R -3c (167) a = 10,429 Å c = 37,380 Å ou Rhomboédrique R 3c (161) a = 10,439 Å c = 37,375 Å	3,08	28,9	14,9.10 ⁻⁶ °C	^a fiche JCPDS 09-0169 ou 70-2065 ; ^b [92] ; ^c [93]
Hydroxyapatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1,67	Hexagonal P 63/m (176) a = 9,418 Å c = 6,884 Å	3,16	116,8	13,7.10 ⁻⁶ °C	^a fiche JCPDS 09-0432 ; ^b [92] ; ^c [93]

Les phosphates de calcium sont pratiquement insolubles dans l'eau à pH 7, cependant ils se dissolvent à pH acide. Leur solubilité suit cet ordre décroissant [94] :



⁷ Celui-ci peut également être issu d'un ACP [85].

Étant donné que le remodelage osseux repose sur l'attaque acide réalisée par les ostéoclastes, une résorption similaire est attendue *in vivo*. C'est ce qui est effectivement observé, ces différentes espèces présentant des cinétiques de dégradation et de colonisation cellulaire *in vivo* [95, 96] suivant cet ordre : α -TCP \gg β -TCP \gg HAp.

Il est à noter que la solubilité de ces composés, à l'instar de l'hydroxyapatite biologique, est fortement influencée par l'ajout d'éléments dopants. Par exemple, l'ajout de magnésium permet d'accroître la solubilité de l'HAp [97] et de décroître celle du β -TCP [98].

Le dopage consiste en l'insertion ou le remplacement d'une faible proportion d'atomes dans la structure. Ces hétérogénéités conduisent à la déformation de la maille cristalline, ce qui modifie les propriétés du matériau. Cependant, toutes les structures ne tolèrent pas de la même façon les perturbations du réseau cristallin ce qui peut conduire à l'apparition de phases secondaires plutôt qu'au dopage.

Les mailles cristallines du β -TCP et celle de l'HAp sont représentées en figure I.9. La maille α -TCP présente une structure peu ordonnée sans canaux d'insertion privilégiés.

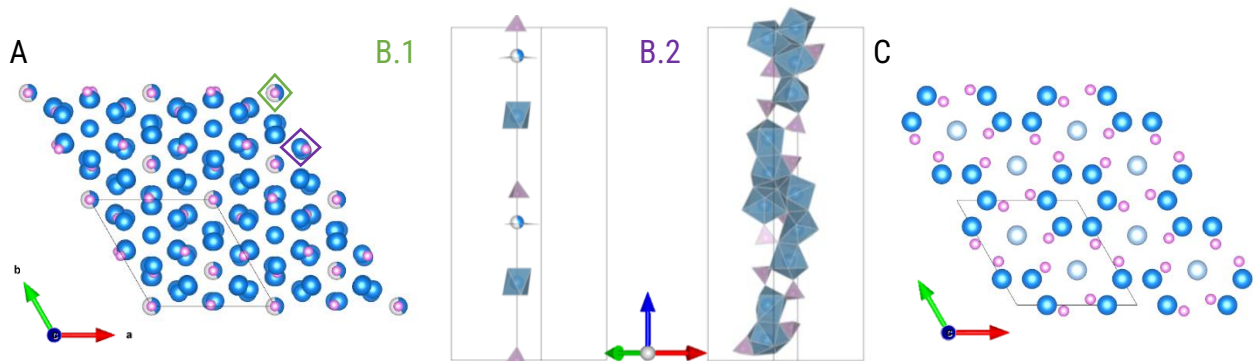


Figure I.9 : Structure cristalline de différentes phases de phosphates de calcium : A) et B) β -TCP retracée à partir de [99] ; C) HAp.

Le calcium est représenté par les atomes bleus (clairs ou foncés) et le phosphore par les atomes roses. Quatre mailles sont visibles et la maille unitaire est tracée. Les atomes d'oxygène sont cachés sur ces figures dans un souci de lisibilité.

L'axe rouge correspond à l'axe a ; l'axe vert à l'axe b et l'axe bleu à l'axe c. L'échelle n'est pas harmonisée.

L'HAp présente une maille hexagonale avec deux canaux d'insertion [100]. Le premier est partiellement occupé par des ions Ca^{2+} (bleu clair sur la figure I.9.C). Le second est situé aux sommets de la maille (au centre de l'image de la figure I.9.C) en position (0,0,0) et suit l'axe c. Ce canal hexagonal est partiellement occupé par des groupements -OH^- dans l'hydroxyapatite, ce qui permet l'introduction de dopants. Ce changement de structure et de valence conduit au remplacement des groupements OH^- par des O^{2-} pour former des liaisons oxygène-cation-oxygène. La structure apatitique est très tolérante aux déformations de maille et permet à la fois l'insertion, mais également la substitution (partielle ou totale) des cations et anions avec différentes valences, ce qui permet d'observer, par exemple, une substitution des ions Ca^{2+} par Sr^{2+} [101], des groupements -OH^- par Cl^- [102] ou encore des ions PO_4^{3-} par CO_3^{2-} [103] ce qui a également une influence sur la proportion $\text{-OH}^-/\text{O}^{2-}$ et peut conduire à l'apparition de lacunes V^{OH} .

L'emplacement du dopant est influencé par l'espace disponible au sein des polyèdres formés par les groupements phosphates conduisant à une substitution préférentielle sur certaines positions et pouvant conduire à l'apparition de deux phases présentant différents taux d'occupation des sites atomiques [104].

Le phosphate tricalcique β présente une maille rhomboédrique dans laquelle on peut distinguer deux chaînes atomiques différentes suivant c (B.1 et B.2 sur la figure I.9) [99]. L'enchaînement B.1 est entouré par 6 enchaînements B.2, alors que celui-ci est entouré de 2 B.1 et 4 B.2. Il y a donc deux environnements distincts. La maille permet le dopage par substitution de cations de même valence tels que le cuivre [105] et le magnésium [106] ou de valences différentes, tels que le sodium [107].

La transformation polymorphique en α -TCP implique une transition dans un système monoclinique. Elle est considérée comme réversible. Cependant Frasnelli et Sglavo [106] ont rencontré la phase α -TCP à basse température indépendamment de la vitesse de refroidissement pour un échantillon sur lequel ils ont mis l'accent sur sa pureté. Ils ont donc associé la réversibilité de la transformation polymorphique à la présence d'impuretés ce qui soulève la question de la métastabilité de la phase α ou de la cinétique de la transformation. Ceci soulève également des questions sur l'influence du changement de phase sur l'emplacement des dopants et du risque d'apparition de ségrégation de phase. Ces derniers points n'ont pas été étudiés à ma connaissance. Le dopage du α -TCP est moins étudié que celui de la phase β mais le mécanisme de substitution semble privilégié [108].

L'ajout de dopants peut avoir plusieurs objectifs : moduler la solubilité (CO_3^{2-} | HAp [83]), apporter une action antibactérienne (Ag^+ | β -TCP [109] ; Cu^{2+} | HAp [110]), ou encore promouvoir la prolifération cellulaire et l'intégration (Sr^{2+} | α -TCP [111] ; SiO_4^{4-} | HAp [112]). Les phosphates de calcium peuvent également être co-dopés (Sr-Ag | β -TCP [113] ; Mg-Sr-Ag-Cu | β -TCP [114]).

L'ajout de dopants peut également avoir une influence sur le frittage de ces céramiques, en stabilisant une phase par rapport à une autre [115] mais également en modifiant les températures de frittage [106]. Dans le cas de l'hydroxyapatite, cela peut permettre de diminuer les risques de pertes des fonctions $-\text{OH}$ de la maille, qui ont tendance à être éliminées lors d'un traitement thermique [98] conduisant à la formation d'oxyapatite (OAp) [116]. Wang et Chaki [117] ont montré que cette déshydroxylation était atténuée lors d'un recuit dans une atmosphère humidifiée. Elle peut notamment être suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Le dopage conduit à une déformation de la maille cristalline, détectable notamment par diffraction des rayons X (DRX), potentiellement complétée par un affinement Rietveld. Cet affinement consiste en la simulation d'un diffractogramme en prenant en compte et affinant une grande variété de paramètres (emplacements atomiques, occurrences, paramètres de maille expérimentaux...) par itérations successives, jusqu'à converger vers le diffractogramme expérimental. Il est donc possible de déterminer la proportion des phases présentes, leur taux de dopage et leurs paramètres structuraux.

Afin de pouvoir moduler la cinétique de dégradation des implants des mélanges HAp / TCP sont utilisés dans des proportions variables [118], ils sont appelés phosphates de calcium biphasiques (BCP).

Le BCP

Les BCP peuvent être réalisés à partir d'un mélange de poudres d'HAp et TCP ou bien via la décomposition thermique de l'hydroxyapatite déficiente en calcium (CDHA). En effet, le CDHA traité à une température entre 700 et 800°C [114] se décompose en HAp et TCP stœchiométrique, dans une proportion directement liée à son rapport Ca/P [119].

Pour obtenir une poudre de CDHA, plusieurs voies de synthèse sont possibles. On peut notamment citer la réaction par voie solide, la co-précipitation, la précipitation aqueuse avec hydrolyse [120] et la voie pseudo sol-gel⁸ [104]. Ces dernières seront présentées en détail dans le chapitre IV. D'autres espèces peuvent apparaître (même si le rapport Ca/P est compris entre 1,50 et 1,67) telles que la chaux, le pyrophosphate de calcium ou encore la calcite en fonction des temps de cycles thermiques et des environnements locaux. La force des BCP repose sur la différence de cinétique de dégradation des composés : à moyen terme pour le β -TCP (voire court terme pour l' α -TCP) qui sont complétés par les effets à long terme de l'HAp. Ceci permet ainsi de maintenir les propriétés du comblement lors de sa dégradation progressive. Différents rapports HAp/TCP ont été étudiés [121,122,123], et la proportion 60/40 est couramment utilisée. Par exemple, Jensen *et al.* [124] ont montré chez des mini-porcs pour cette proportion, une cinétique de dégradation accélérée dans les premières semaines, puis équivalente celle de l'HAp pure au bout de 24 semaines.

La répartition spatiale des deux phases n'est pas discernable au MEB [118] à cause de la morphologie proche des grains de chaque phase, ni par EDS du fait de leur composition chimique très proche. A ma connaissance, aucune étude permettant de mettre en évidence la distribution spatiale des différentes phases n'a été réalisée. Cependant, cette répartition peut influencer grandement l'intégrité structurelle du matériau lors de sa dégradation. Une répartition de type « particules dispersées dans une matrice », une répartition lamellaire alternée de phases A/B/A ou une séparation en deux zones parfaitement distinctes ne mèneront pas au même comportement à la rupture. L'échelle de cette répartition a également une influence majeure sur les propriétés mécaniques et biologiques.

Comme vu précédemment, la présence d'impuretés ou de dopage peut perturber la stabilité des différentes phases, à savoir l'HAp et le TCP. Ces deux phases étant issues d'une décomposition, la question de la localisation des dopants dans ces phases se pose. Aussi, l'existence d'une concurrence au dopage entre les différentes phases doit être étudiée pour chaque ion dopant [100,125].

Il est attendu que le traitement thermique appliqué lors de la décomposition du CDHA influence la taille des grains, la porosité et la réactivité de surface des phases formées. Ces différents paramètres sont directement liés à la méthode de mise en forme qui sera utilisée, vu que des ajouts, des traitements thermiques supplémentaires et des étapes de stérilisation [126] seront potentiellement nécessaires avant que le matériau puisse être utilisé en tant que dispositif médical.

⁸ Cette synthèse conduit à la formation d'une pâte, mais il n'y a pas de réactions d'olation et d'oxolation comme attendu dans une synthèse sol-gel.

1.2.2.3 Mise en forme

Afin de profiter des propriétés de ces céramiques et d'éviter les risques associés à leur fragilité, elles peuvent être mises en forme en tant que solutions de revêtements allant jusqu'à quelques centaines de micromètres d'épaisseur. Un revêtement peut être appliqué sur des implants métalliques afin de leur permettre d'être non plus seulement tolérés, mais passifs voire actifs.

Ces revêtements peuvent être denses mais la présence de porosité permet une meilleure adhésion osseuse et une stabilisation de l'implant [53]. Les implants sont fabriqués puis dans un second temps un revêtement est appliqué par laser [127], dépôt sol-gel [128], projection [129], ou autre. Cependant les procédés de dépôt agressifs peuvent conduire à un endommagement de la structure du substrat ce qui peut engendrer un décollement du revêtement et des ruptures prématurées.

Au-delà des revêtements permettant d'améliorer les propriétés d'ostéointégration des implants, des céramiques massives peuvent également être mises en forme.

Comme pour les céramiques traditionnelles, la mise en forme peut s'effectuer par une coulée en barbotine, un pressage... Par exemple, la coulée en barbotine consiste à verser une dispersion aqueuse de particules de céramique (additionnée de défloculants, dispersants...) dans un moule préformé en plâtre. Après séchage d'une couche de céramique à la surface du moule, une pièce verte est obtenue. Elle nécessite par la suite un traitement thermique afin d'éliminer les différents additifs menant à une pièce brune. Finalement le procédé se termine par une étape de frittage afin de lier les particules entre elles.

Une porosité peut être requise. Elle peut être réalisée par moussage [130], l'utilisation d'un modèle sacrificiel [131] ou bien l'ajout d'un agent porogène (tel que le sucre [132]) dans le mélange initial. Les agents porogènes occupent un certain volume dans le mélange qui se trouve vacant après leur élimination. Ils permettent de choisir la taille des pores et le volume poreux total. Des gradients de porosité sont réalisables [133], mais l'interconnexion des pores est difficile à contrôler, et la forme des pores est directement liée à la forme des agents porogènes initiaux.

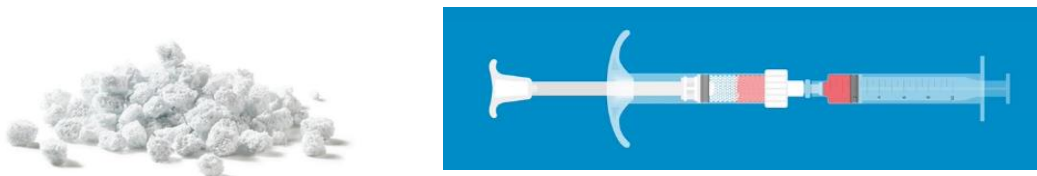


Figure 1.10 : Exemple d'utilisation d'une poudre de comblement osseux. A) Poudre poreuse biphasique d'hydroxyapatite/phosphate tricalcique [134]; B) Principe de mélange pour la réalisation d'un injectable poudre + sang [135].

Les substituts osseux en céramique sont proposés aux praticiens sous la forme de blocs déjà usinés avec des angles usuels ou personnalisés [136], sous la forme de ciments à modeler⁹ lors de l'opération ou encore sous forme injectable en réalisant un mélange entre une poudre céramique et le sang du patient lors de l'opération (cf. figure I.10).

Le type de mise en forme retenu dépend du volume à combler et des propriétés, notamment mécaniques, à obtenir. Les propriétés sont directement dépendantes de la géométrie choisie, notamment du taux de porosité et de la forme des pores.

Tableau récapitulatif : I.2 - Propriétés des différentes familles de biomatériaux, d'un point de vue subjectif (- : délétère ; + : neutre ; ++ : positif ; +++ : grandement positif) :

	Naturelles			Synthétiques						
	Xéno greffes	Allogreffes	Autogreffes	Métaux	Alumine	Zircone	Verre bioactif	Hydroxyapatite	TCP	BCP
Non-toxique	+++	+++	+++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Non-antigénique	-	++	+++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Non-carcinogène	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Ne cause pas de résorption	++	+++	+++	-	++	++	++	+++	+++	+++
Résistant aux infections	-	-	++	+	+	+	-	-	-	-
Permet l'adhésion cellulaire	+++	+++	+++	-	++	++	+++	+++	+++	+++
Peu invasif	+++	+++	-	-	++	++	++	++	++	++
Propriétés mécaniques élevées	-	+	+	+++	+++	+++	+	++	+	+
Biointégration Ou biorésorbable	++	++	+++	-	-	-	++	+	+++	++
Résilience	-	-	+	+++	-	+	-	-	-	-
Facilité de mise en forme	++	++	-	++	++	++	++	++	++	+
Disponibilité	+++	+	-	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Prix	+++	+	+	-	+	-	-	-	-	-
Facilement adaptable	++	+	-	-	-	-	-	-	-	-

⁹ Il s'agit fréquemment de poudre céramique piégée dans une matrice polymère pour laquelle la réaction de polymérisation se fait *in situ* et est très exothermique.

I.3 Les structures 3D

La mise en forme des céramiques est contraignante et limite les formes réalisables, que ce soit en complexifiant la réalisation de pièces épaisses ou lors de l'usinage du fait de son comportement fragile. Il peut donc être nécessaire de créer des porosités et des structures afin de limiter les risques de rupture entre les particules en surface et celles en volume. Il existe une très grande variété de structures tridimensionnelles permettant de remplir un volume. Cette structuration influence directement la vitesse de colonisation cellulaire, par exemple en permettant le déplacement des cellules et la formation de vaisseaux sanguins larges à l'intérieur de la structure, figure I.11. Cette structuration peut être réalisée à plusieurs échelles afin d'optimiser les propriétés pertinentes pour chaque échelle.

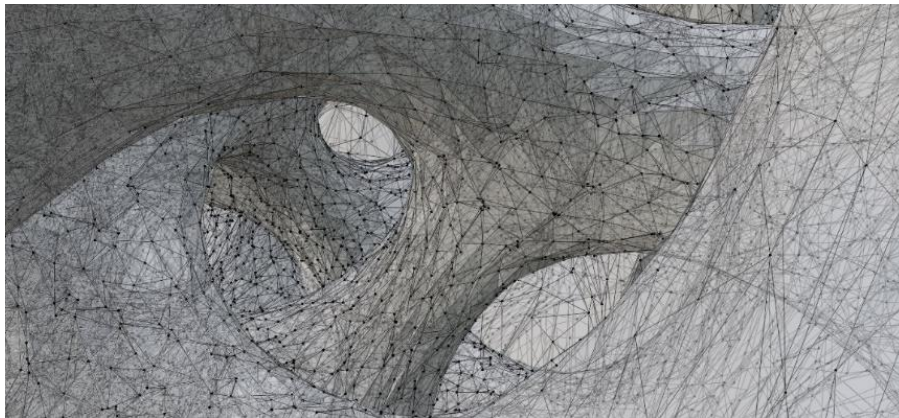


Figure I.11 : Représentation intérieure d'une structure gyroïdale inverse pour une porosité de 70%. Les sommets et les faces du maillage sont visibles.

La construction d'une structure 3D se fait par la répétition d'un même motif suivant les trois directions, XYZ. Chacun de ces motifs est appelé une cellule, dans cette partie pour éviter les confusions entre cellules biologiques et géométriques, les cellules géométriques seront appelées « boîtes ». La composition d'une boîte peut suivre différents principes de construction permettant d'obtenir des surfaces continues entre chacune d'elles.

Dans le domaine de la santé, la question de l'effet de la structuration sur l'efficacité de la stérilisation se pose, notamment à cause du manque d'accessibilité au sein de la structure.

I.3.1 Les structures géométriques

Le remplissage des volumes peut être obtenu par la répétition de boîtes comprenant des motifs simples tels que des barreaux, rectilignes ou non, ou encore des croix tridimensionnelles. Une autre approche est également possible en soustrayant des motifs au volume [137] comme on peut le voir sur la figure I.12.C.

Ces différentes structures présentent des taux de porosité, des tailles et des formes de pores variables, ce qui influence fortement leurs propriétés mécaniques [138].

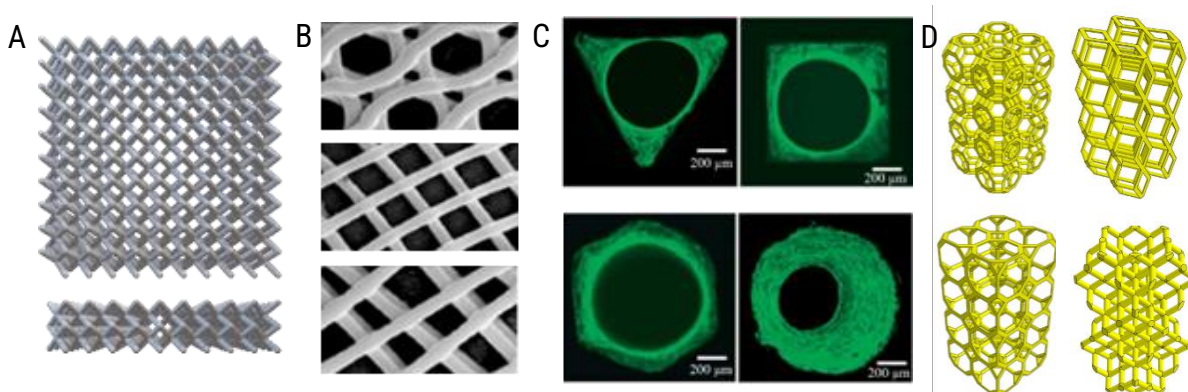


Figure 1.12 : Exemples de structures géométriques. A) Treillis de barreaux suivant 6 des 8 grandes diagonales de la boîte unitaire ; B) Différents motifs formés par des dépôts de lignes [138] ; C) Clichés de microscopie confocal de cavités de formes variées occupées par des fibres d'actines (vert) [139] ; D) Treillis variés [140].

Les structures géométriques montrent des structures périodiques, mais conduisant le plus souvent à des épaisseurs variables, à des concentrations de contraintes et à des comportements anisotropes. Ces variations sont une difficulté à surmonter lors des étapes de post-traitement des céramiques qui nécessitent un frittage, car elles sont à l'origine de contraintes résiduelles et de déformations, voire de ruptures.

1.3.2 Les structures mathématiques

Des structures mathématiques plus complexes, palliant ces hétérogénéités, ont eu un regain d'intérêt récemment, il s'agit des surfaces minimales triplement périodiques (TPMS). Les TPMS disposent d'axes de symétrie à l'instar des groupes cristallographiques. Le terme de surface minimale correspond à un rayon de courbure moyen nul en tout point, c'est-à-dire que la surface est exempte de changement de courbure brutal (comme des pointes), elles sont donc lisses [141]. Elles sont basées sur la géométrie différentielle et ont été étudiées en détail dans la seconde moitié du XIX^{ème} siècle par Schwarz [142], puis plus récemment par Schoen [143].

Les TPMS sont définies par des équations [144] étant calculées suivant la position dans l'espace du point considéré. La solution est périodique d'un facteur $\frac{2\pi}{\alpha}$, avec α définissant la taille de la boîte unitaire. Quelques exemples d'équation de TPMS et leurs modèles associés sont présentés (équations 1.3 à 1.5 et figure 1.13).

$$\text{Schwarz Primitive : } \cos(X) + \cos(Y) + \cos(Z) = C \quad \text{Équation 1.3}$$

$$\text{Schoen Gyroïde : } \sin(X) \cos(Y) + \sin(Y) \cos(Z) + \sin(Z) \cos(X) = C \quad \text{Équation 1.4}$$

$$\text{Schwarz Diamant : } \cos(X) \cos(Y) \cos(Z) - \sin(X) \sin(Y) \sin(Z) = C \quad \text{Équation 1.5}$$

Ces surfaces sont ensuite épaissies d'une valeur déterminée, ce qui permet de s'assurer de l'homogénéité de l'épaisseur sur l'intégralité de la structure afin d'obtenir un volume fermé et une structure tridimensionnelle. Ces structures peuvent évoluer graduellement en pondérant chacune des équations.

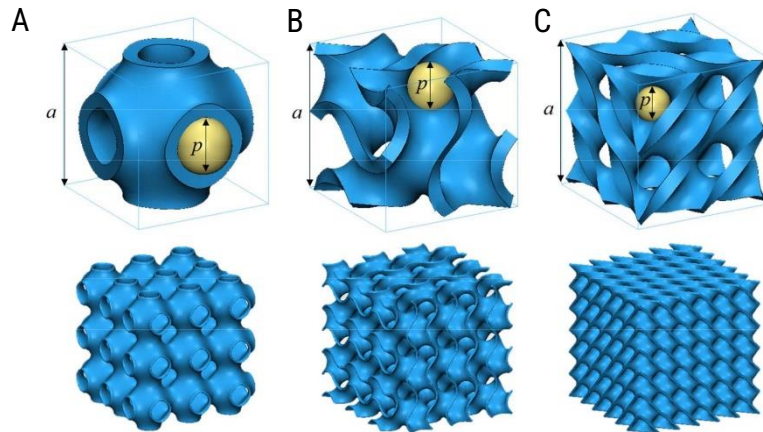


Figure 1.13 : Boîtes comprenant différentes géométries TPMS des équations 1,2 et 3 avec une répétition des motifs dans un cube de 3 motifs de côté [145]. A) Primitive ; B) Gyroïde ; C) Diamant.

Dans le cas particulier des gyroïdes, la porosité est de taille constante sur l'intégralité de la structure, contrairement aux primitives qui présentent un volume plus important en leur centre et des goulots sur chaque face. Les TPMS présentent généralement des propriétés mécaniques élevées pour le volume qu'elles représentent et une bonne répartition des efforts [146], ce qui encourage leur développement dans une grande variété de secteurs.

Les TPMS abordés ne présentent pas d'auto-intersections mais une porosité ouverte et connectée dans toute la structure ce qui permet de garantir une connectivité totale sans trous aveugles et avec des pores peu tortueux. La taille des pores de ces structures est définie par la taille du motif et par l'épaisseur des parois (figure 1.14) le taux de porosité est donc modulé à façon.

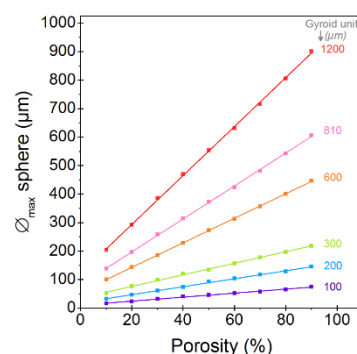


Figure 1.14 : Taille de pore pour une structure gyroïde pour différentes tailles de boîtes. Le taux de porosité étant contrôlé en partie par l'épaisseur de paroi [147].

D'autres formes que les TPMS sont également étudiées dans la littérature [148], mais elles n'ont pas été utilisées dans le cadre de ma thèse.

Cette génération mathématique de formes continues permet de mettre en place des règles de construction permettant de prendre en compte la mise en forme dès la conception. D'autres géométries peuvent également être imaginées, en intercalant différentes formes [149] tant que celles-ci disposent d'une continuité entre-elles, ou encore en s'inspirant de la nature.

I.3.3 Les structures biomimétiques

Une spatialisation de formes, plus ou moins denses afin d'imiter la structure osseuse, a été étudiée [147, 150] et simulée [151]. Ce biomimétisme est également à l'origine de l'apparition d'autres formes de structures plus organiques¹⁰, notamment grâce à l'utilisation de la μ -CT permettant de numériser des os entiers (trabéculaire et cortical) sans endommager les structures. Ces modèles accompagnés par la simulation permettent une meilleure compréhension des contraintes auxquelles sont soumis les os (figure I.15) afin de pouvoir moduler la structure en réponse à ces variations. La simulation a également permis le développement de l'optimisation topologique permettant d'optimiser les propriétés, notamment mécaniques, tout en limitant la masse de matière engagée. Des structures très poreuses, similaires à la structure trabéculaire, ont pu être réalisées, par exemple par imprégnation de mousses [131, 152].

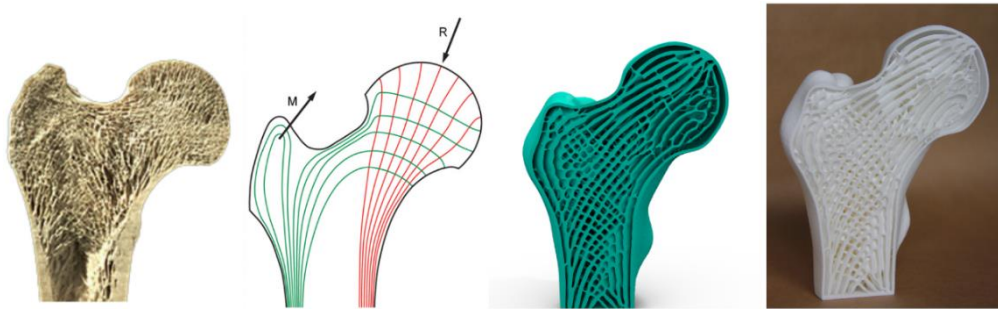


Figure I.15 : Différentes représentations de la section d'une tête fémorale humaine mettant en évidence la structure trabéculaire et corticale [145] : A) Photographie ; B) Représentation des contraintes exercées ; C) Modèle numérique résultant ; D) Impression 3D du modèle.

Ces différentes formes sont intéressantes mécaniquement pour la répartition des charges, surtout dans le cas de matériaux fragiles, mais elles peuvent complexifier la mise en forme et engendrent des environnements locaux variés.

I.3.4 L'influence de la porosité sur les cellules

Les cellules sont davantage influencées par leur environnement immédiat (de l'ordre de la centaine de micromètres) au travers de la rugosité [153] et des rayons de courbure [154] qu'à la structuration à l'échelle millimétrique de l'implant, qui a davantage de conséquences sur les propriétés mécaniques et les écoulements. La rugosité de la surface est impactée par la taille des grains et leur empilement, qui peut être à l'origine d'une forme de texturation de surface et avoir une influence sur les cellules et les écoulements au même titre que sur la mouillabilité. Les différentes cellules, de par leur taille, sont plus ou moins mobiles au sein de la structure en fonction de la taille des porosités ouvertes. Ces porosités doivent avoir une taille, de pore ou de goulot, strictement supérieure à la taille des cellules qui sont amenées à coloniser le « scaffold » du substitut osseux (100 μ m pour les ostéoclastes, 50 μ m pour les ostéoblastes et 20 μ m pour les macrophages). La taille optimale de pores pour la reconstruction osseuse communément donnée comme devant être inférieure à 400 μ m [155], a été revue par Ghayor et Weber [156], qui ont montré des résultats intéressants pour des structures de plus grande taille, avec un optimum entre 700 et 1200 μ m.

¹⁰ Contrairement aux formes abordées précédemment.

Plusieurs aspects dans la reconstruction de tissus osseux sont à considérer : la colonisation cellulaire, l'angiogenèse et la formation d'os nouveau. Pour le moment, aucun consensus n'a pu être clairement identifié quant à la porosité optimale pour chacune de ces étapes. Par exemple, Magnaudeix *et al.* [141] ont montré un effet de la forme des pores sur le nombre et la taille des vaisseaux sanguins avec une tendance légèrement à l'avantage de la forme triangulaire, alors que Bidan *et al.* [157] ont trouvé un développement de tissus plus important pour des pores en forme de croix. Raymond *et al.* [158] ont eux montré qu'une structure en étoile avait tendance à favoriser la pénétration de la croissance osseuse dans un substitut. Néanmoins, il a été constaté que les cellules ont tendance à privilégier les surfaces concaves [154]. Il est cependant nécessaire de rappeler que la morphologie des pores n'est pas la seule variable : ces études n'utilisent pas toutes le même matériau dans des conditions similaires, ce qui a une influence sur l'état de surface et la chimie.

Pour ces recherches étudiant l'influence de la morphologie sur les cellules, la fabrication additive a été très largement utilisée, car elle permet de définir, plus ou moins finement selon la technologie, des formes de porosité qui n'étaient pas permises auparavant.

I.4 La fabrication additive

La fabrication additive est un procédé de mise en forme relativement récent permis par le développement de l'informatique et plus particulièrement de la conception assistée par ordinateur (CAO) et de la robotique. Ses prémices remontent à plus de quatre décennies (1981) par une idée intéressante de H. Kodama lors de son retour d'une exposition : combiner le durcissement de photopolymères avec la CAO [159].

Cette idée a conduit à la première publication [160] directement reliée à la photopolymérisation UV dans le but de créer une pièce en trois dimensions et la création de quelques brevets au Japon, en France, puis aux États-Unis. Ils sont à l'origine de quelques-uns des procédés encore utilisés de nos jours comme la stéréolithographie [161, 162] et l'extrusion de matière [163]. Seul le brevet de Charle W. Hull a été maintenu et a mené à la création d'une entreprise axée sur la fabrication additive, 3D Systems, co-fondé en 1986.

Les termes de fabrication additive et d'impression 3D sont récents¹¹ et chacune de leur définition a été publiée au journal officiel de la République Française [164] en 2017, elles diffèrent légèrement. La fabrication additive est une « *Méthode de fabrication d'un objet consistant à superposer des couches de matière à partir des données d'un modèle numérique tridimensionnel.* » alors que l'impression 3D est un « *Procédé de fabrication additive consistant à déposer ou à projeter un matériau au moyen d'un dispositif pouvant se déplacer dans les trois dimensions.* ». La très grande majorité des procédés d'impression 3D utilisent aujourd'hui une approche par couches à partir d'un modèle numérique donc, dans l'intégralité de ce manuscrit, les termes d'impression 3D et de fabrication additive seront utilisés comme synonymes.

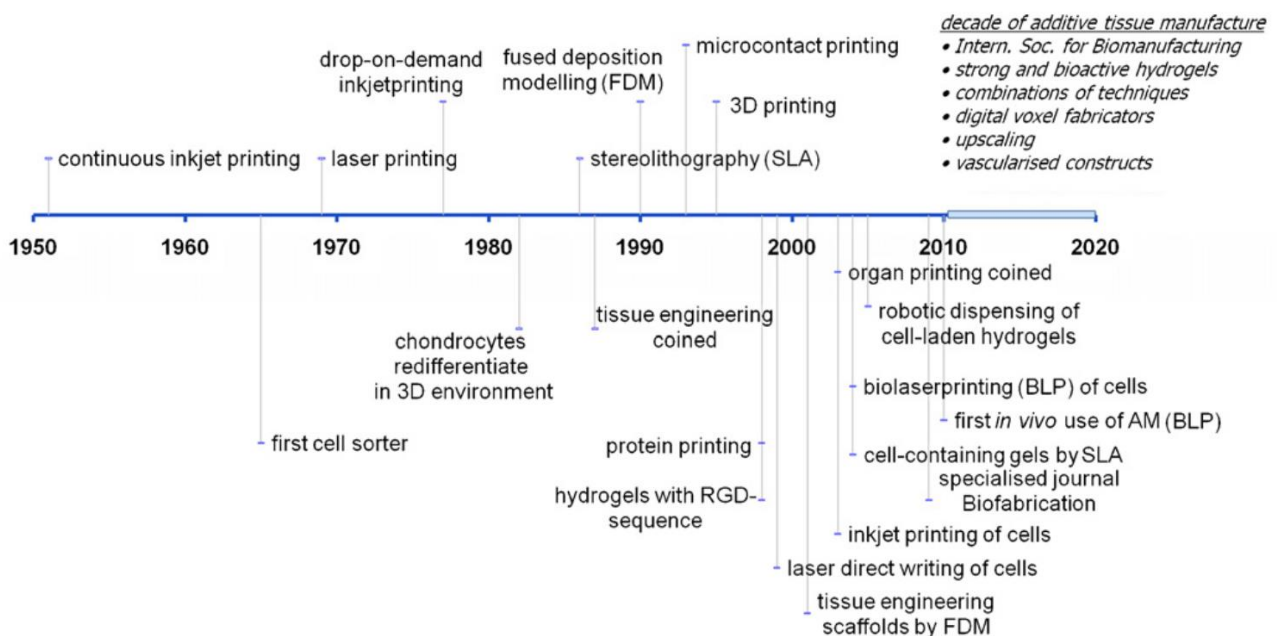


Figure I.16 : Histoire de la fabrication additive pour le domaine médical [165] et attentes de 2012.

¹¹ Ces appellations sont devenues populaires à partir des années 2000 avant cela, les expressions de prototypage rapide et de fabrication libre (« freeform fabrication ») entre autres étaient employées.

De nos jours, elle est utilisée dans tous les domaines pour du prototypage et commence à s'installer comme procédé de mise en forme traditionnel pour certaines applications telles que les noyaux de fonderies en aéronautique. L'impression 3D nourrit l'imaginaire et notamment la science-fiction orientée vers l'exploration spatiale, même si les réalisations de pièces multi-matériaux prêtes en quelques secondes restent du domaine de l'imaginaire. Actuellement, la fabrication additive est bien implantée dans le domaine du spatial, que ce soit sur Terre [166, 167] ou ailleurs [168, 169].

Le potentiel de l'impression 3D a été également rapidement perçu pour le domaine médical et connaît un véritable engouement, avec de nouvelles solutions de plus en plus performantes, mêlant vivant et inerte, conduisant à de grandes attentes depuis une décennie (cf. figure I.16).

Dans ce manuscrit, quelques procédés d'impression 3D sont abordés (cf. figure I.17). Les procédés céramiques sont plus amplement détaillés dans les chapitres suivants, mais il semblait important de débiter par une présentation de la fabrication additive dans son ensemble.

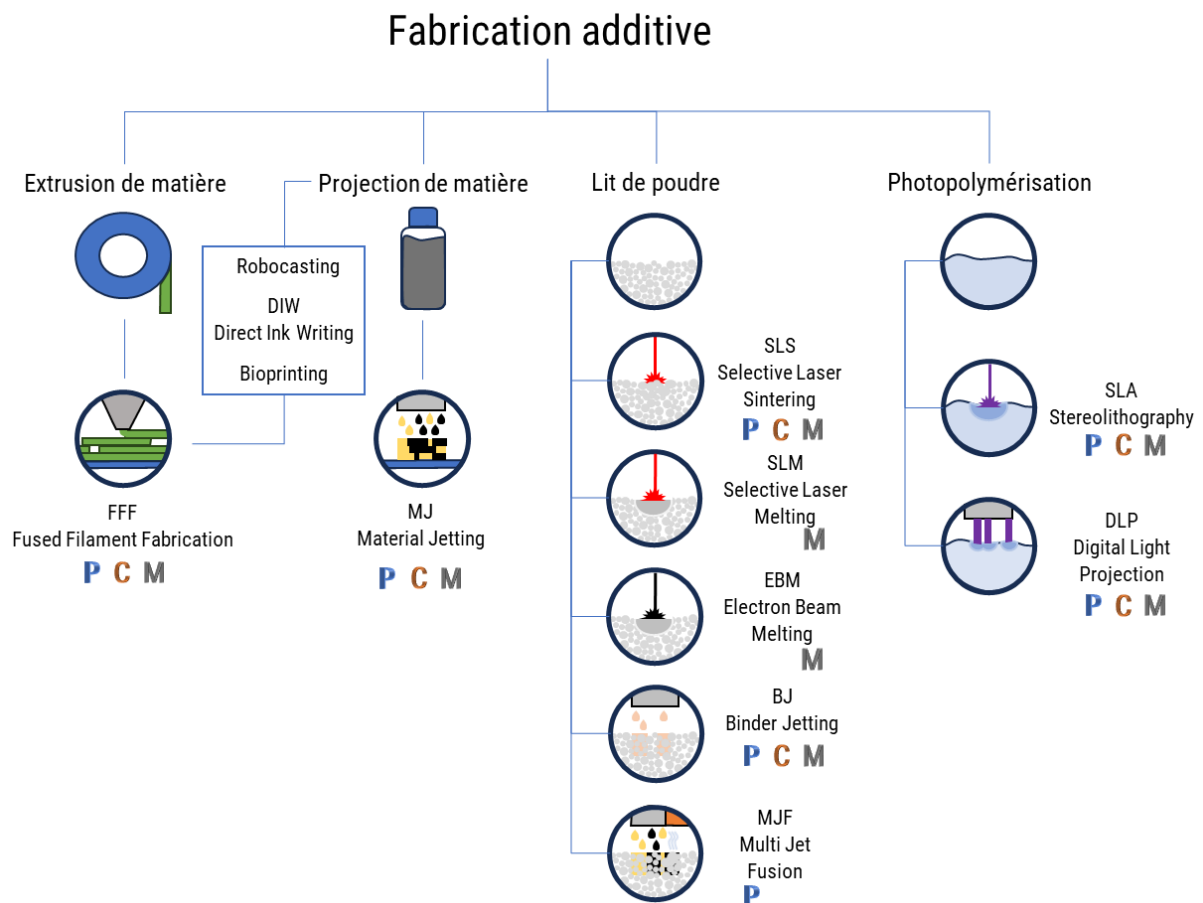


Figure I.17 : Présentation des technologies abordées dans ce manuscrit, inspirée d'un poster de 3D Hubs [170]. Technologies compatibles avec les matériaux plastiques (P), céramiques (C) et métalliques (M). La liste présentée ici n'est pas exhaustive.

I.4.1 Les étapes de mise en forme

La fabrication additive, quelle que soit la matière utilisée (polymère, céramique, métallique et composite) se décompose en des étapes similaires, qui vont de la création d'un modèle à l'obtention d'une pièce finale en passant par évidemment son impression.

I.4.1.1 Création du modèle

L'impression 3D nécessite la construction d'un modèle 3D numérique. Ce modèle peut être créé à partir d'un logiciel de Conception Assistée par Ordinateur (CAO) ou bien *via* la numérisation d'une pièce déjà existante par un scanner en trois dimensions. La fabrication additive est donc un outil de choix pour la rétro-ingénierie.

Pour la réalisation de scans, différentes solutions existent, avec ou sans contact, par l'intermédiaire de palpeurs ou de projecteurs accompagnés de caméras. Il est même possible de numériser des formes directement à partir de photographies [171, 172] ou d'applications dédiées disponibles sur smartphone.

De nombreux logiciels de CAO existent et peuvent être divisés en plusieurs catégories en fonction de leur façon d'aborder la conception (figure I.18) :

- ❖ Assemblage : La construction est simpliste et consiste en l'addition ou la soustraction de forme simple (ou complexe) afin de créer une forme relativement complexe.
- ❖ Paramétrique : La construction de pièces est basée sur l'extrusion ou la soustraction de formes 2D créées à partir de schémas (potentiellement cotés), et est destinée à la réalisation de pièces techniques. Elle permet de réaliser toutes les opérations nécessaires (symétries, angles, longueurs...) et de définir des contraintes entre celles-ci.
- ❖ Design : La construction est axée sur la liberté de construction avec la possibilité de sélectionner tout ou partie des pièces afin de les déformer, les extruder ou autre. Certains logiciels permettent même de sculpter numériquement. Elle est à destination des artistes, voire des architectes. Les logiciels peuvent prendre en compte des effets de lumière ou des rendus vidéos.
- ❖ Programmation : La construction est vue comme un espace mathématique régi par des positions, des courbes, des surfaces et des volumes fixes dans un espace en trois dimensions. Les constructions suivent des équations ou des règles de positionnement. Ceci est adapté à la réalisation de structure tridimensionnelle, de l'optimisation topologique...

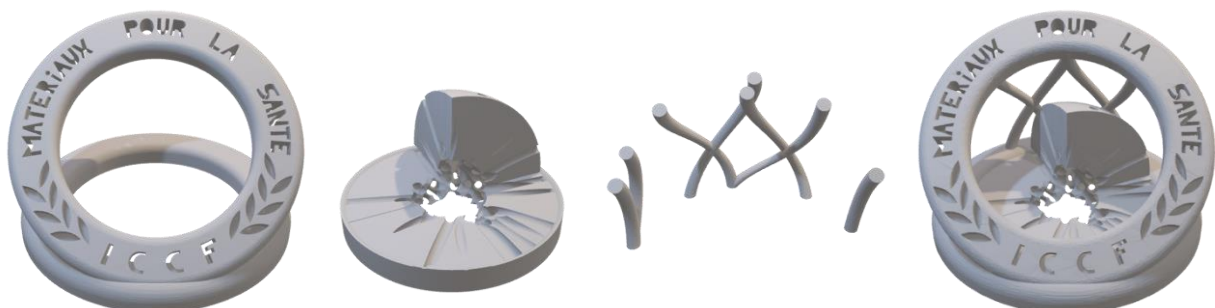


Figure I.18 : Illustration de réalisations utilisant différentes approches de CAO. De gauche à droite : Conception paramétrique ; Conception programmation (découpage d'une sphère poreuse avec des cavités concentriques de 1 mm générés aléatoirement) ; Conception « Design » ; Conception assemblage.

Ces différentes approches peuvent être complémentaires en fonction de la pièce finale à produire, car elles sont plus ou moins appropriées à la réalisation de certains types de pièces. Cependant, toute exportation, importation ou modification peut être à l'origine de défauts. Il est donc privilégié de réaliser l'entièreté d'une pièce avec le même logiciel de conception, mais cela n'est parfois pas possible ou trop contraignant.

Une fois la création du modèle réalisée, il est nécessaire de l'exporter dans un format interprétable par les imprimantes. Le format historique, et le plus utilisé actuellement, est le format STL. D'autres formats existent, tels que le 3MF, cependant ceux-ci peuvent ne pas être compatibles avec tous les logiciels malgré les améliorations qu'ils proposent (ajouts de couleurs, textures, échelle, triangles courbés, réduction du poids des fichiers...).

Le format STL repose sur le découpage du modèle 3D en un maillage triangulaire, dont chacune des extrémités est un point avec une position dans l'espace cartésien, et une normale extérieure suivant l'ordre des points. Les informations à enregistrer sont donc multiples :

- ❖ La position de l'intégralité des points (les sommets), selon les trois coordonnées dans l'espace.
- ❖ Le numéro des sommets constituant chaque côté (chaque face).
- ❖ L'orientation de cette face (selon une normale). Celle-ci peut être optionnelle.

La création de ce maillage n'est jamais parfaite, il s'agit toujours d'une approximation du modèle initial plus ou moins fidèle en fonction de sa géométrie. En effet, un cube peut être représenté de manière exacte¹², alors qu'une sphère ne peut être qu'approchée par cette méthode. La fidélité au modèle 3D est définie par la longueur de corde et l'angle : plus la longueur de corde est courte et l'angle faible, plus les triangles seront rapprochés les uns des autres et plus le maillage sera proche du modèle, comme on peut le voir en figure I.19. Cependant le fichier sera d'autant plus volumineux qu'il y a de triangles, ce qui complexifie sa manipulation.

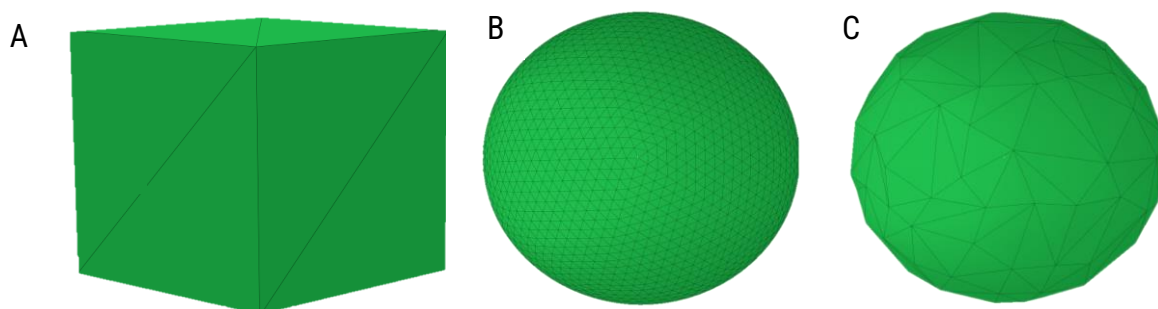


Figure I.19 : Illustration de l'influence de la longueur de corde et d'angle sur le maillage.
A) Représentation exacte d'un cube à 12 faces ; B) Représentation approchée d'une sphère à 5120 faces ; C) Représentation approchée d'une sphère à 216 faces.

¹² Au sens géométrique, et non informatique.

1.4.1.2 Adaptation du modèle au procédé

Une fois la création du modèle réalisée, il peut être nécessaire de le corriger afin que celui-ci puisse être mis en forme. Pour cela, il est possible de retoucher le modèle en corrigeant des facettes ou autres [173]. Des logiciels peuvent également corriger les modèles en fonction de la technologie d'impression choisie, afin que le modèle imprimé soit plus proche du modèle numérique par simulation ou par applications de règles¹³. Ils peuvent également modifier les zones non géométriquement critiques par des structures facilitant la mise en forme.

Chaque technologie dispose également de règles [174] de bonnes pratiques concernant les porte-à-faux, les angles, les orientations¹⁴, le temps d'impression maximal, le volume de remplissage maximal...

Lorsque la géométrie du modèle ne peut pas être modifiée, l'ajout de renforts peut être nécessaire pour l'impression et les étapes de traitements subséquentes.

1.4.1.3 Création des supports

La création de supports est une étape très dépendante du procédé utilisé. Par exemple, les procédés polymères par lit de poudre n'en nécessitent pas, alors que les procédés métalliques par lits de poudre en nécessitent pour conduire la chaleur. Les supports servent d'appui ou de base à la pièce.

La forme de ceux-ci est dépendante du procédé choisi. Par exemple, ils sont continus pour les procédés de type FFF alors qu'ils sont sous forme de pilier ou d'arborescence pour les procédés de type SLA.

La quantité de support est également très dépendante du procédé et du modèle : les procédés par projection de matière nécessitent la présence de supports sur une grande partie de la zone de fabrication alors que la SLA peut s'en passer. Les coûts associés aux supports peuvent être un frein important à la productivité et à la rentabilité. La prise en compte, dès la conception, des règles de mise en forme peut permettre de limiter le besoin de supports.

Dans le cas particulier des céramiques, les supports peuvent être nécessaires lors de l'impression mais peuvent être indispensables pour les étapes de post-traitement. Il peut donc être nécessaire d'imprimer séparément ce support qui sera donc considéré comme une pièce à part entière.

Les logiciels propriétaires des imprimantes industrielles disposent usuellement de leurs propres générateurs de supports, mais ceux-ci ne sont pas forcément les plus performants, il existe donc des alternatives [175, 176]. Pour les imprimantes grand public, quelques acteurs se partagent le milieu grâce à des logiciels gratuits auxquels sont intégrées toutes les fonctionnalités (placement, tranchage et hachage¹⁵) permettant d'accorder l'ajout de supports au tranchage du modèle.

¹³ A titre d'exemple, les pièces imprimées par Multi Jet Fusion sur une HP 4200 (version 2019) présentent une surface supérieure concave qu'il est possible de corriger en déformant le modèle initial.

¹⁴ L'impression 3D peut avoir une anisotropie plus ou moins marquée, l'orientation a donc une influence majeure sur les géométries et les propriétés mécaniques des pièces.

¹⁵ Les termes anglais de « slicing » et « hatching » sont couramment utilisés pour respectivement le tranchage et le hachage.

1.4.1.4 Tranchage du modèle

La très grande majorité des technologies d'impression 3D ne repose pas sur une construction tridimensionnelle du modèle, mais sur la superposition de couches 2D afin de former la troisième dimension (le terme de 2,5D [177] est employé pour les technologies avec une très faible dimension selon l'axe vertical appelé Z). Il existe donc une différence de traitement entre le plan XY et l'axe Z.

Le modèle 3D est tranché suivant l'axe Z par un « slicer » qui sépare le modèle en couches 2D d'une hauteur choisie en fonction de ses règles de discrétisation. Il existe donc différentes stratégies et différents logiciels. Ce découpage en tranches est plus au moins visible selon les technologies d'impression et le pas choisi.

Tous les procédés industriels utilisent actuellement le tranchage. Cependant, celui-ci peut être à l'origine de défauts lors de l'impression. Il peut donc être nécessaire de s'assurer que chaque zone est supportée, et que la géométrie des zones critiques, comme les mécanismes imbriqués ou les filetages, ne soit pas trop impactée (figure I.20).



Figure I.20 : Tranchage d'un modèle suivant différents paramètres de couche par le logiciel Cura Ultimaker. A) Modèle initial avec le contour du tranchage à 0,6 mm ; B) Tranchage de 0,1 mm ; C) Tranchage de 0,6 mm. Le tranchage à 0,6 mm a effacé l'espacement à respecter entre le cylindre central et son contour. Un écart est également visible entre le modèle numérique et le tranchage qui est à l'origine d'un effet de marche.

Lors de l'utilisation de technologies fonctionnant à base de pixels (projecteur UV ou buse d'impression), le terme de voxel est employé afin de caractériser la troisième dimension du pixel correspondante à l'épaisseur de la couche. Le modèle est donc tranché suivant les trois directions en petits parallélépipèdes correspondant à la résolution suivant X, suivant Y et l'épaisseur de couche¹⁶ suivant Z.

Une fois le découpage en tranche réalisé, un hachage de chacune de ces surfaces est nécessaire.

1.4.1.5 Hachage de la surface

Pour les technologies nécessitant le déplacement d'un appareil (laser ou tête d'extrusion) dans le plan XY lors de l'impression, le trajet peut être mené de différentes manières.

Afin de fournir un bon état de surface, le contour¹⁷ de la pièce est réalisé avec un paramétrage usuellement différent de celui utilisé pour l'intérieur (le remplissage). Le remplissage sert de support à la face supérieure de la pièce mais également de renfort mécanique à l'intégralité de la pièce. La fabrication additive n'étant pas destinée à la réalisation

¹⁶ Pour les quelques procédés travaillant véritablement en volume, comme la « xolography » [177], l'épaisseur de couche n'a pas de sens, seule la résolution existe.

¹⁷ Le contour comprend les faces latérales mais également les faces inférieures et supérieures.

de pièces massives, les motifs de remplissage sont souvent peu denses mais avec une grande variété de motifs réalisables qui ont leurs impacts sur les propriétés finales des pièces [178, 179]. Ceux-ci peuvent varier selon les couches d'un même modèle (cf. figure I.21) afin d'améliorer l'isotropie de la pièce et d'augmenter sa densification [178].

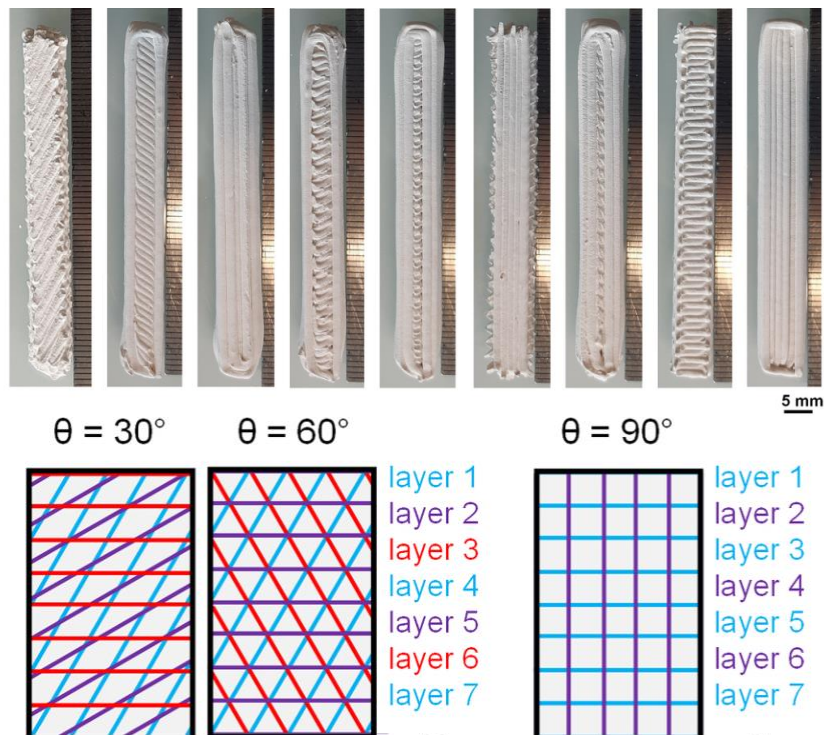


Figure I.21 : Différentes trajectoires utilisées pour remplir un modèle imprimé par « robocasting » [178].

La trajectoire utilisée pour le contour et celle utilisée pour le remplissage doivent se recouper afin d'assurer une bonne adhésion entre elles ce qui est à l'origine d'inhomogénéité au sein de la pièce.

I.4.1.6 Impression

Avant de pouvoir réaliser l'impression d'une pièce, il est nécessaire de choisir et préparer la matière première. Cette matière première est responsable des propriétés finales (biologiques, chimiques et mécaniques) de la pièce et celles-ci seront également fortement impactées par le procédé utilisé. L'appareil et les étapes précédemment décrites peuvent également être à l'origine de grands écarts de propriétés sur les pièces finales en fonction de la maîtrise du procédé par les préparateurs. Une bonne maîtrise permet d'atteindre des propriétés similaires aux pièces réalisées de manière conventionnelle, sans quoi elles chutent drastiquement. La connaissance du procédé employé s'illustre sur le positionnement des pièces, leurs orientations, le remplissage de la plateforme, le paramétrage, le temps d'impression par couche, etc. Ces paramètres doivent être adaptés pour chaque lot de matière et optimisés pour chaque morphologie de pièces.

La composition des matériaux utilisés n'est pas identique pour tous les procédés car ceux-ci doivent se présenter sous différentes formes : filament, poudre ou résine. La matière première doit être extrudée pour être mise en forme de filament ou micronisée afin d'obtenir une poudre relativement homogène. Ces préparations nécessitent parfois l'ajout d'additifs pouvant être néfastes aux propriétés finales de la pièce.

Le matériau le plus utilisé pour les filaments est l'acide polylactique (PLA) du fait de son faible coût et de sa facilité d'utilisation. D'autres matériaux plus techniques tels que l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le polyéthylène téréphtalate glycolysé (PETG) voire des polyamides (PA) sont maintenant fréquents sur le marché. Ces derniers sont les matériaux polymères sous forme de poudre les plus utilisés, alors que les acrylates sont les matériaux les plus utilisés sous forme de résine.

De nouveaux matériaux apparaissent régulièrement sur le marché. On peut citer notamment l'engouement pour des matériaux souples (avec des duretés Shore A-D) développés récemment tels que le thermoplastique polyuréthane (TPU) que ce soit sous forme de filament, de poudre ou de résine. Concernant les métaux, les matériaux les plus employés sont les aciers (une large variété de grades est disponible) et les alliages base titane. Finalement pour les céramiques, l'alumine (Al_2O_3) est le matériau le plus employé [180] et le mieux maîtrisé.

Concernant l'étape d'impression en tant que telle, les données numériques du tranchage et du hachage sont fournies à l'imprimante. Ils comprennent l'intégralité des informations nécessaires à l'impression (chaque déplacement, vitesses...). Cependant, peu d'appareils disposent de boucles de rétroaction permettant le contrôle en ligne du bon déroulé de l'impression (implémentant des corrections si nécessaire), ce qui peut conduire à l'échec de l'impression et à des pertes importantes de matières premières. Les erreurs de conception (notamment dans le cas de maillages fins impossibles à vérifier manuellement) sont fréquentes pour un premier essai. Heureusement, l'absence de lourds investissements, financiers et temporels, dans des moules permet l'essai-erreur.

Une fois les pièces imprimées, elles sont retirées de la plateforme d'impression puis nettoyées.

1.4.1.7 Nettoyage

Après l'impression, il est nécessaire de retirer de la pièce les parties n'appartenant pas au modèle numérique souhaité. Il est donc nécessaire d'enlever les supports d'impression et les résidus de matière première. Pour cela, différentes stratégies de nettoyage sont possibles. Dans le cas de l'utilisation de poudre, la pièce est dépoudrée et la poudre peut être récupérée si son état le permet. Avec l'utilisation de filaments, une étape d'ébavurage peut être nécessaire.

Dans le cas des résines, plusieurs solutions sont possibles afin d'éliminer les résidus non durcis. Les pièces peuvent être nettoyées à l'aide d'un pinceau, d'un pistolet à air comprimé et *via* l'immersion dans un solvant additionner d'une étape d'ultrasonication. Cependant ces étapes ont une influence notable sur les pièces [181] et la viscosité de la résine complexifie grandement cette étape. Il peut être nécessaire de modifier les modèles afin de permettre un nettoyage optimal des pièces ou pour faciliter le post-traitement.

1.4.1.8 Post-traitement

Selon le procédé utilisé et leurs applications, après le nettoyage certaines pièces imprimées sont directement utilisables, d'autres nécessitent un parachèvement et d'autres encore nécessitent une étape de post-traitement. On peut par exemple citer une post-exposition (thermique ou UV) afin de s'assurer la complétion des réactions de mise en forme.

Les pièces peuvent ensuite être usinées, sablées, polies ou attaquées chimiquement afin d'améliorer leur état de surface, comme pour toute autre pièce réalisée par des moyens conventionnels. Les pièces métalliques peuvent subir un recuit afin de libérer leurs contraintes résiduelles ou bien être déliantées et frittées comme les pièces céramiques.

Le frittage consiste en la création de ponts entre particules voisines par transfert de matière sans passage à l'état liquide. Les liaisons ainsi créées permettent d'assurer la cohésion entre les différentes particules tout en préservant la forme globale de la pièce. Cette étape de frittage peut être accompagnée d'une densification qui se traduit par la suppression des porosités et un retrait dimensionnel de la pièce.

Le principe du frittage

Au cours d'un traitement thermique, un matériau céramique, par exemple sous forme de poudre ou de compacte, peut être élevé à une température suffisante pour permettre le déplacement atomique sans conduire à sa fusion, c'est sa température de frittage. Plusieurs phénomènes ont lieu au cours du frittage. Avec l'augmentation de la température, il y a tout d'abord la coalescence des petites particules, puis la création de soudure entre les grains, ce qui conduit à une diminution de la surface spécifique puis à une densification.

Contrairement à la fusion qui mène à la perte de l'information géométrique apportée par la mise en forme, le frittage permet de maintenir (plus ou moins fidèlement) cette information par des transferts de matières à très petite échelle par différents mécanismes simultanés : transport gazeux, diffusion superficielle ou volumique, diffusion aux joints de grains et déformation plastique. Cette matière peut provenir de la surface des grains, des joints de grains ou bien du volume. La cinétique de chacun de ces mécanismes est influencée par l'énergie de surface¹⁸ et la température choisie, il peut donc être possible de privilégier un mécanisme à un autre : un frittage long basse température conduira à un type de microstructure différent d'un frittage court à haute température même si l'énergie globale fournie est la même.

Au début de la densification, une microstructure poreuse (vermiculaire) constituée de serpentins entremêlés est observable. Les particules sont reliées à celles adjacentes mais ne sont pas à portée d'autres particules plus éloignées pour permettre d'évacuer ces macropores. Avec une température croissante et/ou un temps accru, la taille des grains augmente et permet la création de jonctions entre eux qui conduit à la densification du matériau comme on peut le voir sur la figure I.22. Cette densification s'accompagne d'un retrait global de la pièce observable macroscopiquement et d'un déplacement des bords de la pièce.

¹⁸ Donc dépendante à la fois de la nature du matériau, de la taille des particules et de leur surface spécifique.

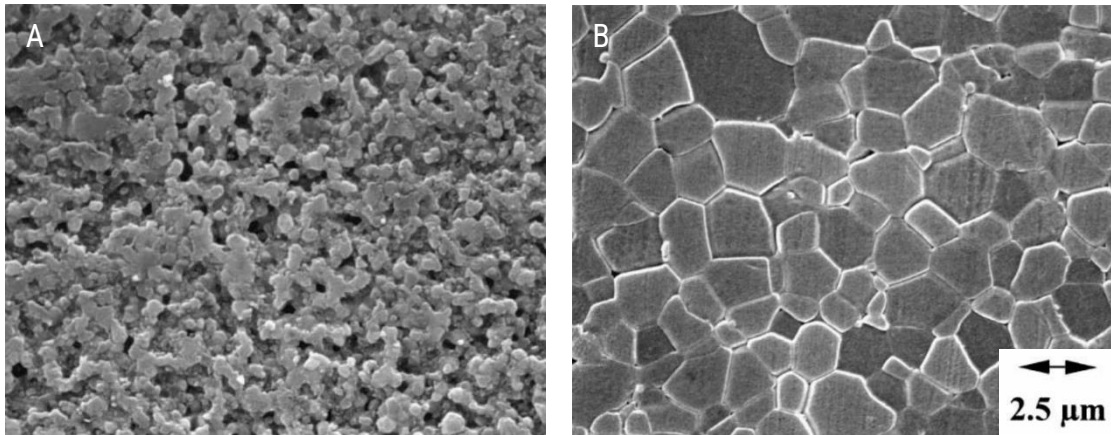


Figure 1.22 : Clichés MEB d'hydroxyapatite frittée à différentes températures après polissage et attaque chimique [182] : A) 1050°C ; B) 1250°C.

Cependant l'élimination totale de la porosité est lente (figure 1.23), il peut donc subsister des pores aux joints de grains ou bien à l'intérieur de ceux-ci. Ces porosités fermées peuvent être très problématiques en fonction des applications, notamment car elles diminuent drastiquement les propriétés mécaniques des pièces.

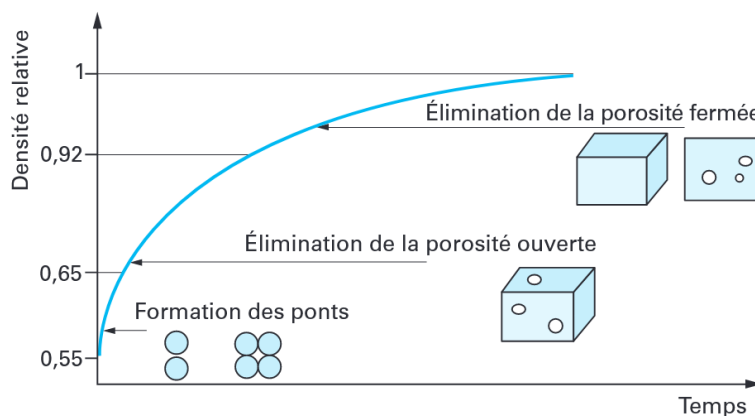
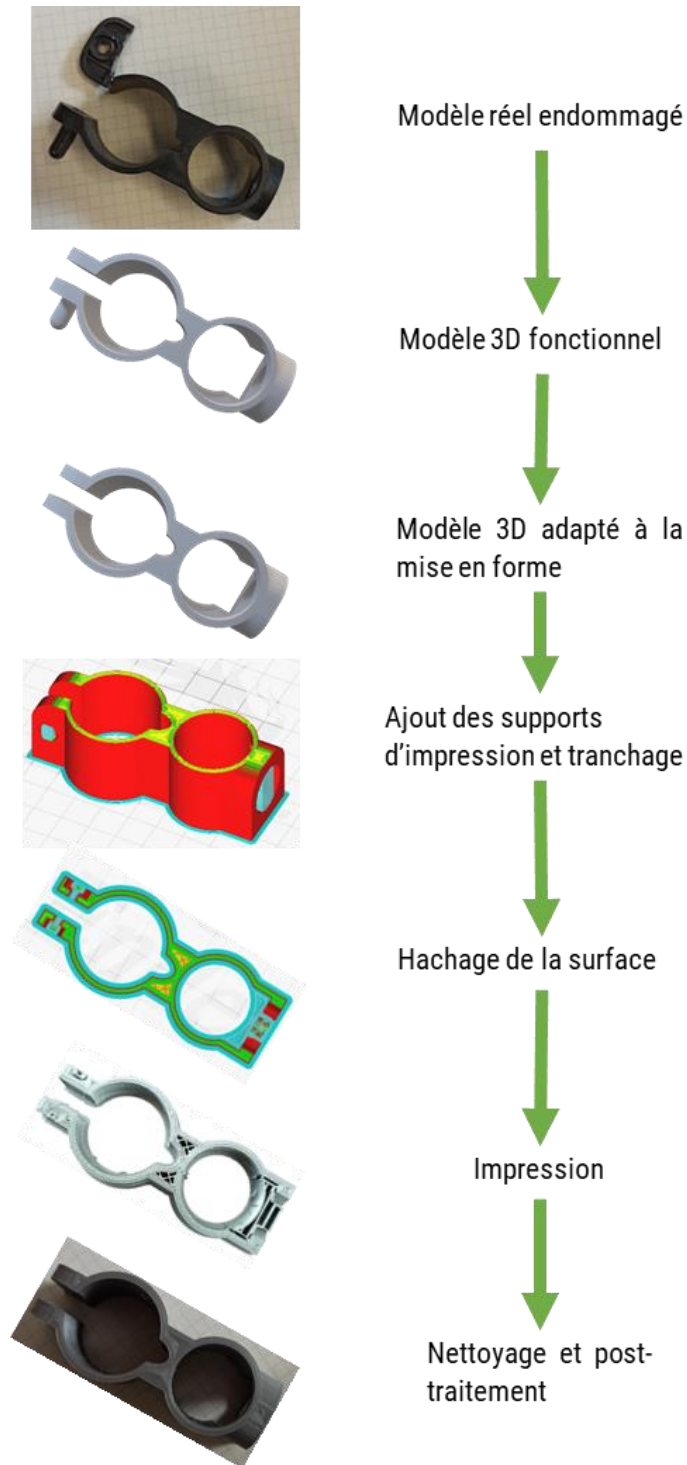


Figure 1.23 : Evolution de la densité relative au cours de l'étape de densification [183].

La cinétique de frittage peut également être influencée par la présence d'impuretés ou de dopants dans les particules et donc modifier la taille des grains finaux et la vitesse de densification [184]. Il est important de noter aussi qu'une densification totale n'est pas toujours accessible, notamment lorsque le compact initial est très poreux et que les liaisons entre les particules sont très faibles. Ceci est le cas, par exemple d'une poudre libre, sans action de pressage ou d'imprégnation.

Tableau récapitulatif : I.4.1 – Les étapes de mise en forme par fabrication additive.



I.4.2 Les enjeux autour de la fabrication additive

La fabrication additive céramique (8% de part de marché en 2022 [185]) n'a pas connu le même engouement industriel que la fabrication additive métallique (60% [186]) ou polymère¹⁹ (32% [187]). Cependant celle-ci présente des avantages par rapport aux méthodes mises en forme traditionnelles (injection, moulage, usinage), comme le fait que la complexité peut ne pas être synonyme de difficultés.

I.4.2.1 La personnalisation

Avec l'industrialisation, la personnalisation a souvent été un objectif qu'il a fallu négliger au profit de la réduction des coûts. Cependant, dans certains domaines, la personnalisation apporte une plus-value ressentie, voire une véritable amélioration du fonctionnement des objets. L'artisanat a permis de combler ce manque, cependant celui-ci s'accompagne de problèmes de coûts, de reproductibilité, de répétabilité et de fiabilité ce qui peut être dommageable pour l'accessibilité (économique et temporelle) et la confiance envers ces solutions (cf. figure I.24).

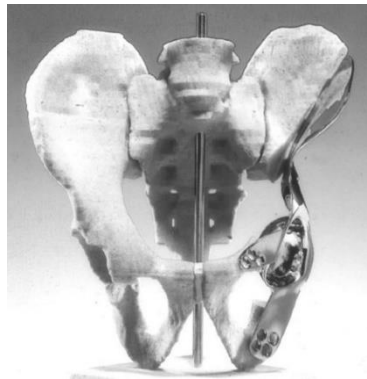


Figure I.24 : Reconstruction du bassin avec une prothèse personnalisée [188] qui conduit à une augmentation des coûts et des risques de complications.

L'impression 3D n'implique de d'utilisation de moule, qui est une des grandes contraintes de l'industrialisation, mais seulement un modèle numérique qu'il est possible de personnaliser dans une certaine limite sans être obligé de changer le paramétrage. La personnalisation avec cette technique de mise en forme n'a donc pas de coût en dehors des coûts liés à la modification numérique²⁰, ce qui permet d'apporter une solution adaptée à chaque situation sans surcoût, tout en pouvant être répétable et fiable.

D'autres techniques comme l'usinage permettent d'atteindre cette liberté de personnalisation à faible coût mais la complexité reste une difficulté à surmonter.

I.4.2.2 La structuration

La complexité peut s'illustrer au travers de la structuration du matériau, qui comme vu précédemment, peut influencer grandement les propriétés des pièces finales. Une structure poreuse peut être réalisée par l'ajout d'agents porogènes, cependant la porosité n'est pas totalement contrôlée au niveau de sa répartition et de la forme des pores ou bien encore de leur connectivité. Au contraire, la fabrication additive permet l'ajout de structures submillimétriques choisies numériquement, qui peuvent être nécessaires à la bonne réalisation de la mise en forme.

¹⁹ Les composites occupent une très faible part de marché et ont été inclus dans cette catégorie.

²⁰ Ceci peut très bien être programmé ce qui représente un coût quasi nul comparé à la réalisation de moules personnalisés.

La complexité peut aussi s'illustrer au travers de la forme du modèle 3D, chaque procédé dispose de ses contraintes et la fabrication additive propose une nouvelle façon de mettre en forme des modèles qui étaient jusqu'alors irréalisables, tels que des structures imbriquées fermées sans montage. En revanche, la réalisation de formes très simples peut s'avérer très complexes.

Ces premiers aspects permettent d'améliorer la qualité du produit sans pour autant augmenter drastiquement les coûts²¹. Afin qu'une solution soit viable, un dernier point du triptyque qualité-coût-délais (QCD) doit être satisfait.

1.4.2.3 Les délais

Une fois le modèle numérique disponible, l'impression peut être lancée immédiatement et usuellement la pièce est prête le lendemain (hors étapes de post-traitement qui peuvent être très longues en fonction du procédé utilisé). Les délais sont donc très courts, ce qui permet à cette technique de mise en forme d'être très réactive, et de s'adapter à des changements de production en fonction des besoins immédiats, même si pour cela des études matériaux en amont sont nécessaires. Cette réactivité lui permet également d'être complémentaire à la gestion de stock à flux tendu qui est en place dans beaucoup de secteurs, même si celle-ci a été mise à mal lors de la crise du Covid-19 de 2020.

Dans le domaine de la santé, la fabrication des implants nécessite un temps très important, comparativement à la durée d'une opération. Ce délai comprend le temps d'impression, qui reste relativement restreint, mais surtout les étapes de post-traitement et de stérilisation qui peuvent prendre plusieurs jours. Cependant le bioprinting se développe [189] pour qu'il soit possible, un jour, d'imprimer directement *in situ* des parties d'organes.

1.4.2.4 Les validations matières

Actuellement peu de matières sont disponibles, comparativement aux méthodes traditionnelles, mais de nouvelles sont ajoutées régulièrement en fonction des besoins spécifiques de certains domaines. Cependant, l'étape de validation du couple imprimante-matière peut être un processus lent en fonction des domaines d'application et de ses normes.

En effet, le domaine de la santé est un secteur très normalisé pour lequel le développement de nouvelles matières peut être risqué et coûteux ce qui fait qu'industriellement seuls quelques matériaux sont disponibles : des alliages de chrome-cobalt, de tantale, de titane ou d'aciers et pour les céramiques l'alumine, la zircone, l'hydroxyapatite et plus rarement le phosphate tricalcique β [190]. Les normes ont souvent un retard sur les pratiques mais quelques-unes sont disponibles pour le domaine médical, avec par exemple la norme « XP E67-305 » reliant directement les dispositifs médicaux et la fabrication additive alors que la plupart traitent des deux aspects indépendamment (normes ISO « 13779-3 » et « 52910 » par exemple).

²¹ Comparativement à des produits artisanaux.

I.4.3 La fabrication additive dans le domaine médical

Le véritable engouement pour la fabrication additive en vue d'applications médicales est à l'origine de la création de nouvelles normes. Elles accompagnent une reconnaissance et une démocratisation de ces solutions avec, par exemple, des prises en charge de la sécurité sociale [191, 192, 193]. Le domaine de la recherche scientifique n'a bien sûr pas manqué cet engouement et une forte augmentation du nombre d'article de revue est observable en figure I.25. 0,02% du nombre total d'articles parus en 2001 contient les termes « médecine+3D+printing » et cela passe à 0,27% en 2022.

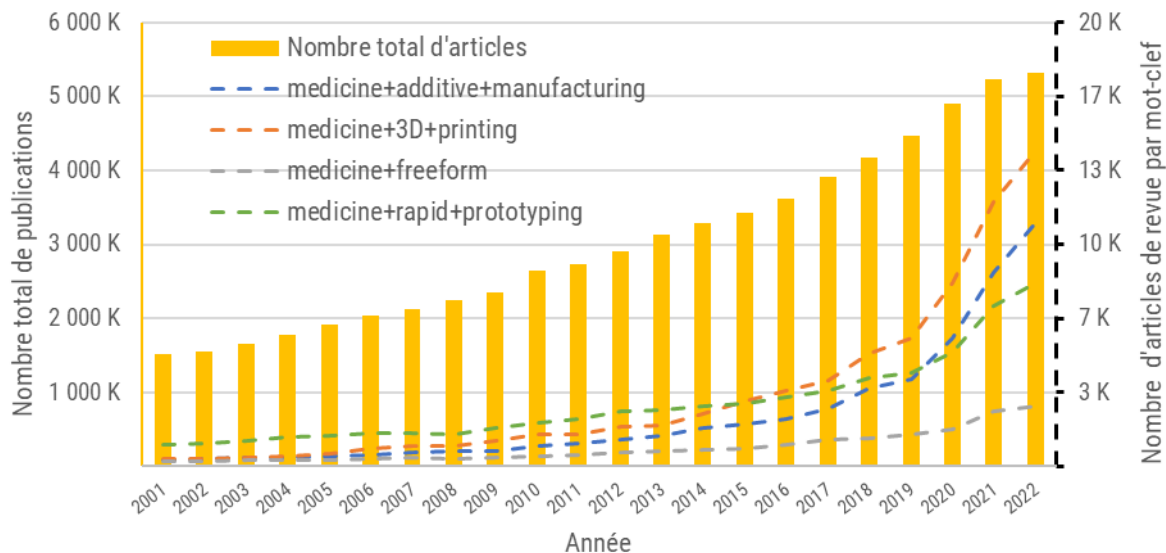


Figure I.25 : Courbes de l'évolution du nombre d'articles de revue en fonction des années. Les données ont été récupérées en recherchant les mots-clefs indiqués sur Google Scholar. Le nombre total d'articles publiés [194] est donné à titre de comparaison.

I.4.3.1 La FA métallique

Étant déjà fréquemment utilisée dans des domaines exigeants tels que l'aéronautique, son adoption a été plus rapide dans le domaine médical que pour les autres familles de matériaux qui doivent encore faire leurs preuves. La fabrication additive métallique est relativement bien implantée notamment pour la réalisation de pièces dentaires [195] ou soumises à des contraintes mécaniques importantes (telles que les cupules acétabulaires ou les cages intersomatiques) à des fins de personnalisations ou de structuration (cf. figure I.26).

Cela permet également de profiter des connaissances acquises sur les implants traditionnels qui fournissent une base de données importante. En effet, de nombreuses texturations ont été expérimentées sur ces derniers et maintenant peuvent être implémentées à l'étape 3D de la structuration. Il est possible également de leur appliquer des revêtements.

Afin de respecter les tolérances acceptables des zones fonctionnelles (perçage, emboîtement...), les pièces imprimées 3D sont usinées *a posteriori*.

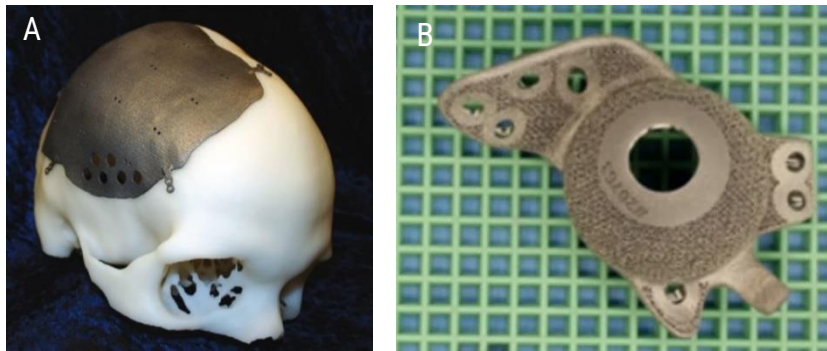


Figure 1.26 : Quelques photos d'implants imprimés en 3D avec des structures et personnalisés. A) Plaque en titane imprimée par EBM posée sur un modèle réalisé par SLA [196] ; B) Implant acétabulaire customisé [197].

L'impression 3D peut également servir aux chirurgiens lors de l'opération via la réalisation de guides exactement adaptés au patient permettant d'atteindre une précision de placement supérieure à 90% qu'ils soient réalisés en métal [198] ou bien en polymère [199].

1.4.3.2 La FA polymère

La fabrication additive polymère est utilisée que ce soit lors de la phase préopératoire mais aussi durant l'opération au travers de guide de placement, de perçage, de coupe ou bien d'implants [200] (figure 1.27). Elle permet aussi de réaliser des orthèses sur mesure [201, 202] ou encore des hydrogels [203, 204] notamment avec des propriétés autoréparatrices [205, 206] pour de l'ingénierie tissulaire.

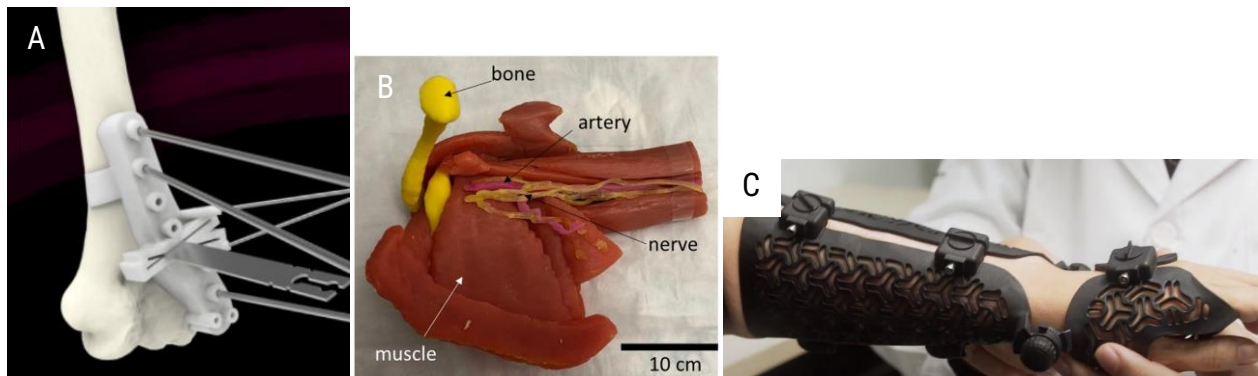


Figure 1.27 : A) Schéma d'un guide de coupes personnalisé placé sur l'humérus [207] ; B) Photographie d'un modèle anatomique de l'épaule avec différentes duretés réalisées par projection de matière [208] ; C) Photographie d'une orthèse réalisée par MJF [201].

La phase préopératoire comprend la préparation à l'intervention et la définition de la méthode à privilégier en fonction des analyses médicales préalablement réalisées (scanners, échographies...). L'utilisation d'un modèle anatomique à cette étape permet d'après, David H. Ballard *et al.* [209], un gain de temps important (de 62 minutes en moyenne) lors de l'intervention. Ces modèles peuvent permettre également d'améliorer l'aspect pédagogique des explications données aux patients : meilleure compréhension de l'intervention mais aussi de l'après au travers, par exemple, des gestes à ne pas reproduire. Ils ont aussi mis en évidence un gain de temps de 23 minutes [209] avec l'utilisation de guides chirurgicaux personnalisés.

Un guide chirurgical personnalisé se présente avec des zones caractéristiques dépendantes du patient sur lequel il est fixé, et une zone utile avec une ou plusieurs fonctions : trou de perçage, fente de découpe ou cavité de placement comme on peut le voir sur la figure I.27.A. Les fentes, trous ou cavités sont orientés et de profondeur précise afin qu'une fois le guide convenablement fixé, le chirurgien puisse plus aisément respecter les placements et orientations définis lors de l'étape préopératoire. Les guides chirurgicaux peuvent être complémentaires aux implants personnalisés afin que ceux-ci correspondent parfaitement à la cavité ainsi créée.

On peut également voir sur cette figure, un exemple de modèle anatomique multi-matériaux présentant des comportements au toucher similaires aux vrais tissus, ce qui améliore la qualité du modèle anatomique notamment lorsqu'il est utilisé à des fins de formation. Il est également possible de réaliser des objets qui seront ensuite implantés et qui seront plus ou moins biorésorbables (le polycaprolactone [210] ou le polyacide lactique [211]) et/ou présentent de bonnes propriétés mécaniques (le polyétheréthercétone [212]).

Ces implants peuvent également contenir d'autres substances afin d'accroître leur intégration *in vivo*.

I.4.3.3 La FA composite

L'impression 3D composite consiste, dans le domaine médical, en l'utilisation d'une matrice organique dans laquelle d'autres espèces sont ajoutées (figure I.28). Usuellement, l'impression par jets d'encre (DIW) est la technologie la plus employée pour la fabrication de composite car les ajouts dans la matrice polymère sont relativement aisés et la mise en forme peut être réalisée sans chauffe ou exposition UV contrairement aux autres technologies 3D.

Les ajouts peuvent être de natures très diverses inertes ou bioactifs : céramiques, polymères, médicaments, protéines, voire même des cellules vivantes. Cette dernière famille est à l'origine du bioprinting, une sous-catégorie du DIW. Ils ont pour but d'améliorer la régénération osseuse [213], de contrôler sa cinétique [56], etc.

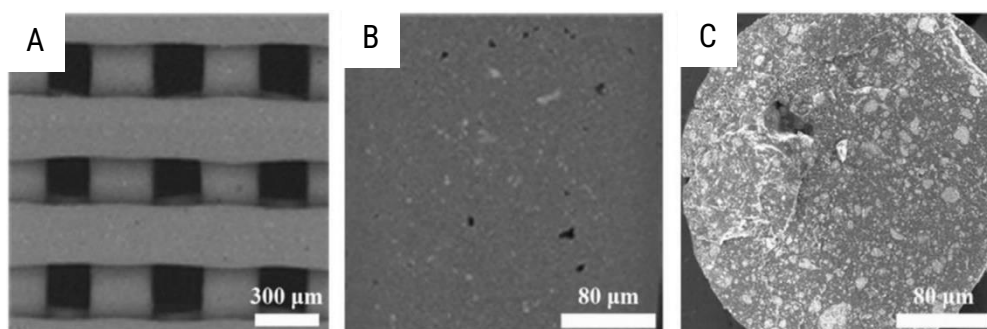


Figure I.28 : Clichés MEB permettant d'observer la répartition des différentes phases au sein d'un cordon composite de PCL/SrHAp (70/30, HAp dopée à 10% en Sr) [213]. A) Enchevêtrement des différents cordons ; B) Surface ; C) Section du cordon.

Le bioprinting est à l'origine de nombreuses attentes (cf. figure I.16) dans le domaine de la régénération de tous les types de tissus et de nombreuses publications voient le jour actuellement [214]. Cependant, le procédé n'est pas encore suffisamment mature pour permettre son application à grande échelle contrairement à l'impression 3D céramique.

1.5 L'impression 3D céramique dans le domaine de la santé

L'utilisation de la fabrication additive céramique pour des applications médicales n'est pas récente [215]. Ses applications s'orientent naturellement vers les éléments biologiques disposant d'une partie inorganique (tissus osseux et dentaires).

Pour les applications dentaires, il est possible de distinguer deux situations : les couronnes et les implants. Les couronnes dentaires n'ont pas pour but d'être vitalisées mais de remplir la fonction mécanique et visuelle de la dent en coiffant la racine encore vivante ou un implant. Les couronnes doivent donc être résistantes chimiquement et mécaniquement et être visuellement similaires à l'émail dentaire, à savoir jaunâtre et légèrement translucide. Les verres d'aluminosilicates, de l'alumine et la zircone sont les matériaux usuellement utilisés [216]. Les couronnes sont traditionnellement réalisées par fraisage d'une préforme céramique à l'état vert [217] mais de récents développements sur ces matériaux permettent d'aboutir à des couronnes imprimées et vernies prometteuses [218]. Les implants servent d'ancrage et peuvent très bien être assimilés à de la reconstruction osseuse.

Comme nous l'avons vu précédemment, la reconstruction osseuse repose sur le rétablissement des propriétés biologiques et mécaniques de la structure osseuse détériorée. Cependant cette approche néglige un facteur important : le bien-être du patient. Celui-ci passe souvent par le fait de retrouver le ressenti précédant l'événement : la récupération des fonctions impactées (et de l'apparence) et l'absence de gênes [47].

La chirurgie reconstructrice est donc un secteur applicatif important pour l'impression 3D grâce à la personnalisation qu'elle permet. La figure 1.29 représente le cas d'une implantation d'une partie de l'os frontale imprimée en hydroxyapatite. D'autres solutions auraient pu être choisies en métal [196] ou en polymère [200] cependant celle-ci a l'avantage de ne pas être sensible à l'environnement (à cause d'une différence de conductivité thermique par exemple [219]).



Figure 1.29 : Photographie d'un patient ayant subi une ablation d'une partie de l'os frontal [220]. A) Préopératoire ; B) 6 mois après l'implantation d'un comblement osseux en hydroxyapatite imprimé en 3D.

Les implants céramiques permettent également d'espérer leur biointégration et limite les risques de résidus de polymérisation irritants ou de produits de dégradation toxiques même si d'autres difficultés peuvent survenir [221] telles que les ruptures [222]. Ces ruptures peuvent également faire partie du processus d'intégration en étant reconsolidées lors de l'ostéosynthèse [223] afin qu'implant et os soient indissociables.

D'autres substituts de reconstruction céramiques ont déjà été implantés, comme lors d'une reconstruction nasale en 2022 [60]. Cependant les applications des matériaux céramiques se limitent encore aux zones non portantes, les matériaux métalliques étant privilégiés dans le cas contraire.

L'impression 3D céramique permet la mise en forme des différentes familles de matériaux vues en partie 2, telles que les verres bioactifs, la zircone, l'alumine mais également les phosphates de calcium.

I.5.1 Un aperçu de réalisations en phosphates de calcium

Les phosphates de calcium sont une des familles les plus employées dans le domaine de la fabrication additive pour l'ingénierie tissulaire osseuse, son représentant majeur étant l'hydroxyapatite. Des phosphates tricalciques commencent à être proposés commercialement. De nombreuses recherches sont menées afin de comprendre au mieux les relations entre morphologie, composition et comportement biologique des substituts osseux avec différents degrés de maturité : essais physico-chimique en laboratoire, *in vitro*, *in vivo* et même jusqu'à l'étape clinique, comme on peut le voir dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : Quelques exemples de réalisation avec des phosphates de calcium.

Composition (% massique)	Technologie	Taille	Design	Génération du modèle	Maturité	Réf
PCL/TCP (80/20)	FFF	30*30 mm	3 lignes à 60°	Mimics	Clinique	[224]
PCL/HAP dopé Sr (variable)	FFF	5 mm diamètre	2 lignes à 90°	-	<i>In vivo</i>	[213]
TCP	BJ	20 mm de côté	Pyramide pleine	NX 7.5	Laboratoire	[225]
α-TCP+NaCl (porogen)	DIW	10 mm de diamètre	Cylindre rempli à 60% - 2 lignes à 90°	Simplify 3D	<i>In vivo</i>	[226]
HAp	SLA	25 à 159 cm ²	Biologique poreux (300-550 μ m) soit 50-70% de porosité	-	Clinique	[220]
HAp	DLP	4 mm de côté et 10 mm de hauteur	Cylindre gyroïdale (200 μ m) 72% de porosité	-	<i>In vivo</i>	[227]
HAp dopée Si	μ SLA	11 mm de côté et 1,1 mm de hauteur	Cylindre creusé par des canaux carrés, en triangulaires, en étoiles et circulaires	-	<i>In vitro</i>	[228]
TCP	DLP	8 mm de côté et 2 mm de hauteur	Grille cylindrique avec des pores de 0,8, 1,0 ou 1,2 mm	Materialise 3-Matic	<i>In vivo</i>	[229]

Le tableau 6 ne se veut pas représentatif de la popularité des différentes solutions et présente plutôt un panaché non exhaustif des publications relatives à l'impression 3D à base de céramiques phospho-calciques (entièrement céramique ou composite) utilisant différents procédés afin d'avoir un aperçu des réalisations de la littérature.

I.5.2 Objectifs de la thèse

De nombreuses réalisations ont déjà été effectuées et des solutions sont déjà commercialement disponibles, même si les matériaux proposés sont bien souvent en deçà de leurs équivalents préparés de manière traditionnelles. Il existe donc une bibliographie riche du domaine allant jusqu'au retour d'expérience et de nombreuses équipes ont déjà pu se spécialiser depuis déjà plusieurs décennies dans la fabrication additive céramique appliquée au domaine de la santé, avec pour certaines des liaisons fortes avec les industriels. Actuellement, l'impression 3D est un sujet très tendance notamment autour du bioprinting et de l'impression hybride ou composite. L'impression 3D céramique n'est pas en reste avec l'apparition d'axes de conférence dédiés comme à l'ECerS 2023.

Nous avançons donc dans un domaine déjà très largement étudié avec une forte concurrence mais au sein duquel une meilleure compréhension des interactions biologiques entre les tissus, les substituts, les possibilités offertes de design et de composition reste à explorer.

L'équipe Matériaux Pour la Santé (MPS) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), dispose d'une expérience riche sur l'élaboration et l'analyse de phosphates de calcium dopés [104, 230, 231, 232]. Cette équipe peut compter également sur son approche pluridisciplinaire grâce à l'implication de chirurgiens orthopédistes qui permettent d'associer au mieux recherche et besoins cliniques afin de permettre un portage applicatif concret.

Mon étude s'appuie sur les connaissances acquises lors de la thèse de A. Jacobs [233] au cours de laquelle a été étudié le dopage au cuivre, à l'or et à l'argent d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique β , ainsi que leur impact lors d'évaluations biologiques *in vitro*.

La différence majeure ici repose sur le traitement à plusieurs échelles de ces matériaux grâce à leur mise en forme par fabrication additive. À l'échelle macroscopique, la forme globale est contrôlée par l'application visée et dépend directement de la mise en forme au même titre que la structuration qui elle s'approche de l'échelle mésoscopique. À cette échelle, on retrouve l'influence de la structuration au travers des formes choisies, des taux de porosité et de la taille des pores. À l'échelle microscopique cette fois, la texturation, la répartition des phases et la taille des grains ont une influence majeure. Finalement, à l'échelle submicronique, la nature des espèces chimiques et des dopants a un rôle prépondérant. Il est à noter également que la cinétique de dégradation différente entre les deux composantes du BCP conduit à une évolution temporelle du matériau en milieu biologique (*cf.* figure I.30).

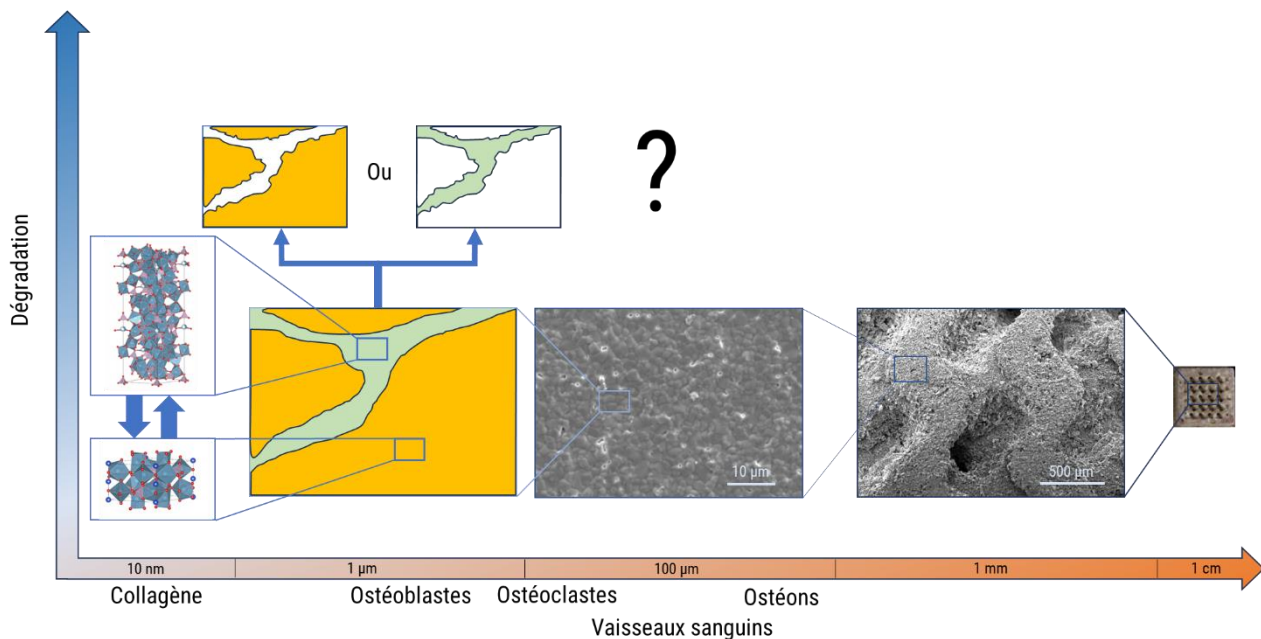


Figure 1.30 : Principe de l'approche multi-échelle du mélange de BCP mis en forme par fabrication additive. Les différentes images correspondent à différents échantillons.

Cependant, l'équipe MPS (et plus généralement l'ICCF), ne dispose que de très peu d'expérience concernant la fabrication additive et aucune concernant la fabrication additive céramique. L'équipe n'est donc pas familière avec les outils de CAO et les outils de fabrication assistée par ordinateur. L'analyse d'échantillons mis en forme est également peu fréquente.

L'équipe n'est également pas équipée pour travailler avec de grands volumes de matières premières, supérieurs à la dizaine de grammes, alors que la plupart des procédés de fabrication additive utilisent des lots de matière de plusieurs centaines de grammes jusqu'à quelques kilogrammes. Les synthèses initiales ont donc été réalisées par David Marchat au laboratoire Sainbiose de l'École supérieure des Mines de Saint-Étienne d'après les stages de L. Gasnier [234] et de M. Prudent [235] sous la forme de lot d'environ deux kilogrammes.

Ma thèse s'est orientée autour de différents axes qui sont détaillés dans des chapitres distincts :

Chapitre II : La première des actions à mener a été d'étudier les différentes solutions commerciales dont l'acquisition a été permise grâce au financement du Fonds Européen de Développement Régional (FEDER). Pour cela, différents parangonnages ont été réalisés pour des solutions d'attrition, d'impression 3D et de traitement thermique. Cela a abouti à la mise en place de trois appels d'offres publics puis au choix et à l'installation des solutions retenues.

Chapitre III : Il a été nécessaire d'apprendre à utiliser convenablement les appareils nouvellement acquis en utilisant des matériaux commercialement maîtrisés. Cette étape a permis d'acquérir de nouvelles compétences et a été l'occasion d'étudier les possibilités, les limites et de documenter les difficultés rencontrées. Le manque d'expérience au sein de l'équipe concernant la fabrication additive a également nécessité la mise en place des différents outils numériques et organisationnels. La répétabilité et la reproductibilité ont été étudiées afin de déterminer la confiance à accorder lors de l'utilisation de matériaux moins usuels et en moins grande quantité.

Chapitre IV : Parallèlement à la montée en compétence sur les nouvelles acquisitions, quelques synthèses d'hydroxyapatite déficiente dopée ont été réalisées à petite échelle. Par la suite, les essais de mise en forme ont été réalisés avec deux lots de poudre, dopée cuivre ou non, produits en grande quantité. L'influence des propriétés morphologiques (de la poudre initiale, après broyage, après mélange, après mise en forme et lors des différentes étapes du traitement thermique) a été étudiée par de nombreux moyens d'analyse dans le but de contrôler au mieux les propriétés finales (chimiques et mécaniques) des pièces. Les tests biologiques n'ont pas pu être menés dans le temps imparti.

Chapitre V : Afin d'illustrer la mise en place des solutions et de profiter de la présence de praticiens hospitaliers au sein de l'équipe, deux études de cas de réalisation de substituts osseux ont été réalisées. Un premier relatif à la création d'un comblement osseux de la tête humérale et un second axé sur une reconstruction de l'acetabulum. Ils sont issus de cas traités par les praticiens, jugés représentatifs, et pour lesquels la disponibilité de substituts osseux personnalisés apporterait une plus-value importante. Cette plus-value peut s'illustrer sur une amélioration des conditions opératoires mais aussi sur les résultats post-opératoires.

Conclusion Chapitre I :

Le tissu osseux est un mélange complexe entre cellules, matière organique et matière minérale. La partie minérale est constituée de phosphate de calcium, plus spécifiquement d'HAp présentant des lacunes permettant aux ostéoclastes de dégrader cette céramique. Cette dégradation combinée avec la formation de nouveau tissu osseux par d'autres cellules, conduit au remodelage osseux assurant le renouvellement de l'intégralité de la structure osseuse. Le remodelage permet la reconstitution de la structure osseuse après de petits traumatismes causés par les contraintes mécaniques appliquées à l'os mais cela peut ne pas être suffisant en cas de manquement de tissu osseux trop important nécessitant donc l'implantation d'un substitut osseux.

Différentes familles de substituts osseux existent, la solution préférée étant usuellement l'autogreffe mais dans un souci de disponibilité, le recours à des substituts synthétiques est fréquent. Ces substituts peuvent disposer de différents degrés d'intégration aux tissus osseux et de propriétés mécaniques variées en fonction de leurs applications.

Les biocéramiques, notamment les phosphates de calcium, présentent de très bonnes propriétés d'ostéointégration, voire de résorption en milieu biologique leur permettant de former une continuité avec le tissu osseux nouvellement créé. Les mélanges d'HAp et de β -TCP présentent ainsi une bonne cinétique d'intégration modulable en fonction de la proportion de ces deux phases dans un BCP. Cette cinétique est également modulable par l'ajout de dopants qui peut permettre également d'améliorer certaines propriétés tels que l'ostéostimulation, l'aspect anti inflammatoire ou ajouter des propriétés pro angiogéniques ou antibactériennes (Cu).

Ces poudres doivent être mises en forme afin de former un substitut osseux. Pour cela, les mises en forme usuelles des céramiques peuvent être employées mais la réalisation de céramiques denses sans prises en compte de la colonisation cellulaire affecte grandement sa biointégration. À cause de cela, les substituts osseux sont majoritairement poreux avec des tailles de pores compatibles avec le déplacement de cellules à l'intérieur. Aucun consensus n'est actuellement présent sur la taille optimale des pores mais les formes lisses et concaves semblent privilégiées.

A cet égard un grand nombre de morphologie sont possibles, mais récemment les TPMS ont gagnés en visibilité de par leurs formes lisses et leurs bonnes répartitions des charges mécaniques au sein de la structure notamment pour les structures gyroïdes leurs permettant d'avoir de bonnes propriétés mécaniques pour une masse réduite.

Nous avons présenté ici les grandes lignes de la fabrication additive s'appliquant aussi bien aux céramiques qu'aux autres familles de matériaux. L'impression 3D a déjà fait ses preuves dans le domaine de la santé grâce à la structuration et la personnalisation qu'elle propose. L'objectif de cette thèse s'inscrit dans cette continuité en imprimant en 3D des substituts osseux en céramique dopée. Pour cela, les différentes technologies d'impression 3D compatibles avec nos besoins sont décrits dans le chapitre suivant ce qui nous a permis d'acquérir les appareils les plus adaptés à nos recherches.

Références Chapitre I :

- [1] : Langer, Robert et Vacanti, Joseph P. 1993. « Tissue Engineering ». Science vol 260.
- [2] : Catros, Sylvain, Fabien Guillemot, Joëlle Amédée, et Jean-Christophe Fricain. 2010. « Ingénierie tissulaire osseuse en chirurgie buccale et maxillo-faciale : applications cliniques ». Médecine Buccale Chirurgie Buccale 16(4): 227-37.
- [3] : Stula, D. 1984. History of Cranioplasty. In: Cranioplasty. Springer, Vienna.
- [4] : Nair, Arun K., Alfonso Gautieri, Shu-Wei Chang, et Markus J. Buehler. 2013. « Molecular Mechanics of Mineralized Collagen Fibrils in Bone ». Nature Communications 4(1): 1724.
- [5] : Sim, Jae Hoon et al. 2013. « Characterization of Stapes Anatomy: Investigation of Human and Guinea Pig ». Journal of the Association for Research in Otolaryngology 14(2): 159-73.
- [6] : <https://sketchfab.com/3d-models/human-femur-a9c1f1a88b104c3fbfe975fa10b31b31> consulté le 17-11-2023.
- [7] : Maden-Wilkinson, T. M. et al. 2014. « Thigh Muscle Volume in Relation to Age, Sex and Femur Volume ». AGE 36(1): 383-93.
- [8] : <https://www.academie-medecine.fr/le-dictionnaire/index.php> consulté le 20-11-2023.
- [9] : Miller, A. 1984. « Collagen : the organic matrix of bone ». Phil. Trans. R. Soc. Lond. B304, 455-477.
- [10] : Legros, R., N. Balmain, et G. Bonel. 1987. « Age-Related Changes in Mineral of Rat and Bovine Cortical Bone ». Calcified Tissue International 41(3): 137-44.
- [11] : Von Euw, Stanislas et al. 2019. « Bone Mineral: New Insights into Its Chemical Composition ». Scientific Reports 9(1): 8456.
- [12] : Rho, Jae-Young, Liisa Kuhn-Spearing, et Peter Zioupos. 1998. « Mechanical Properties and the Hierarchical Structure of Bone ». Medical Engineering & Physics 20(2): 92-102.
- [13] : Dorozhkin, Sergey V., et Matthias Epple. 2002. « Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates ». Angewandte Chemie International Edition 41(17): 3130-46.
- [14] : Reilly, Donald T., et Albert H. Burstein. 1975. « The Elastic and Ultimate Properties of Compact Bone Tissue ». Journal of Biomechanics 8(6): 393-405. doi:10.1016/0021-9290(75)90075-5.
- [15] : Li, Meng Chen Michelle et al. 2021. « The Role of Osteocytes-Specific Molecular Mechanism in Regulation of Mechanotransduction – A Systematic Review ». Journal of Orthopaedic Translation 29: 1-9.
- [16] : Eriksen, Erik Fink. 2010. « Cellular Mechanisms of Bone Remodeling ». Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders 11(4): 219-27.
- [17] : Valerie C. Scanlon et Tina Sanders. « Essentials of Anatomy and Physiology ». 2007. 5ème édition. F.A. Davis Company.
- [18] : Baron, Roland. 2001. « L'ostéoclaste et les mécanismes moléculaires de la résorption osseuse ». médecine/sciences 17(12): 1260-69.
- [19] : Blair, Harry C. 1998. « How the Osteoclast Degrades Bone ». BioEssays 20(10): 837-46.
- [20] : Bar-Shavit, Zvi. 2007. « The Osteoclast: A Multinucleated, Hematopoietic-origin, Bone-resorbing Osteoimmune Cell ». Journal of Cellular Biochemistry 102(5): 1130-39.
- [21] : Lee, T. C., A. Staines, et D. Taylor. 2002. « Bone Adaptation to Load: Microdamage as a Stimulus for Bone Remodelling ». Journal of Anatomy 201(6): 437-46.
- [22] : Mitchell, H. H., Hamilton, T. S., Steggerda, F. R. et Bean, H. W. 1945. « The chemical composition of the adult human body and its bearing on the biochemistry of growth ». J. Biol. Chem. 158 :625-637.
- [23] : Gong, J. K., J. S. Arnold, et S. H. Cohn. 1964. « Composition of Trabecular and Cortical Bone ». The Anatomical Record 149(3): 325-31.
- [24] : <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/animal/3580> consulté le 20-11-2023.
- [25] : <https://chirurgie-orthopedique.info/anatomie-de-lepaule/> (corrigé) consulté le 16-11-2023.
- [26] : https://www.anatomystandard.com/Pelvis/Hip_bone.html consulté le 16-11-2023.
- [27] : Cowin, Stephen C., éd. 2001. Bone Mechanics Handbook. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [28] : Treece, G.M., A.H. Gee, P.M. Mayhew, et K.E.S. Poole. 2010. « High Resolution Cortical Bone Thickness Measurement from Clinical CT Data ». Medical Image Analysis 14(3): 276-90.
- [29] : Marotti, Gastone. 1993. « A New Theory of Bone Lamellation ». Calcified Tissue International 53(S1): S47-56.

- [30] : Broulik, Peter, Jakob Kragstrup, Leif Mosekilde, et Flemming Melsen. 1982. « OSTEON CROSS-SECTIONAL SIZE IN THE ILIAC CREST ». *Acta Pathologica Microbiologica Immunologia Scandinavica A*(90): 339-44.
- [31] : Skedros, John G., Kendra E. Keenan, Tyler J. Williams, et Casey J. Kiser. 2013. « Secondary Osteon Size and Collagen/Lamellar Organization ("Osteon Morphotypes") Are Not Coupled, but Potentially Adapt Independently for Local Strain Mode or Magnitude ». *Journal of Structural Biology* 181(2): 95-107.
- [32] : Van Oers, René F.M. et al. 2008. « Relating Osteon Diameter to Strain ». *Bone* 43(3): 476-82.
- [33] : Özkaya, Nihat, Dawn Leger, David Goldsheyder, et Margareta Nordin. 2017. « Mechanical Properties of Biological Tissues ». In *Fundamentals of Biomechanics*, Cham: Springer International Publishing, 361-87.
- [34] : Lindahl, Olov, et Ake G. H. Lindgren. 1967. « Cortical Bone in Man II. Variation in Tensile Strength with Age and Sex ». *Acta Orthopaedica Scandinavica* 38(1-4): 141-47.
- [35] : Zioupos, P, et J.D Currey. 1998. « Changes in the Stiffness, Strength, and Toughness of Human Cortical Bone With Age ». *Bone* 22(1): 57-66.
- [36] : Hildebrand, Tor et al. 1999. « Direct Three-Dimensional Morphometric Analysis of Human Cancellous Bone: Microstructural Data from Spine, Femur, Iliac Crest, and Calcaneus ». *Journal of Bone and Mineral Research* 14(7): 1167-74.
- [37] : Goldstein, S.A. 1987. « The Mechanical Properties of Trabecular Bone: Dependence on Anatomic Location and Function ». *Journal of Biomechanics* 20(11-12): 1055-61.
- [38] : Morgan, Elise F., Ginu U. Unnikrisnan, et Amira I. Hussein. 2018. « Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States ». *Annual Review of Biomedical Engineering* 20(1): 119-43.
- [39] : Stavnychuk, Mariya et al. 2020. « A Systematic Review and Meta-Analysis of Bone Loss in Space Travelers ». *npj Microgravity* 6(1): 13.
- [40] : Brockstedt, H. et al. 1993. « Age- and Sex-Related Changes in Iliac Cortical Bone Mass and Remodeling ». *Bone* 14(4): 681-91.
- [41] : Albrektsson, T, et C Johansson. 2001. « Osteoinduction, Osteoconduction and Osseointegration ». *Eur. Spine. J.* 10 :S96-S101.
- [42] : Schmitz, John P., et Jeffrey O. Hollinger. 1986. « The Critical Size Defect as an Experimental Model for Craniomandibulofacial Nonunions ». *Clinical Orthopaedics and Related Research* 205(NA): 299-308.
- [43] : Bai et al. 2019. « Additive Manufacturing of Customized Metallic Orthopedic Implants: Materials, Structures, and Surface Modifications ». *Metals* 9(9): 1004.
- [44] : Tut, Tufan Arslan et al. 2022. « Gentamicin-Loaded Polyvinyl Alcohol/Whey Protein Isolate/Hydroxyapatite 3D Composite Scaffolds with Drug Delivery Capability for Bone Tissue Engineering Applications ». *European Polymer Journal* 179: 111580.
- [45] : Présentation orale de Margarida Almeida. ECERS 2023, Lyon. « Controlled Delivery of Dexamethasone from nanostructured hydroxyapatite-chitosan spraydried granules ». Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, Portugal.
- [46] : Ulrich, Slif D. et al. 2008. « Total Hip Arthroplasties: What Are the Reasons for Revision? ». *International Orthopaedics* 32(5): 597-604.
- [47] : Dimitriou, Rozalia et al. 2011. « Complications Following Autologous Bone Graft Harvesting from the Iliac Crest and Using the RIA: A Systematic Review ». *Injury* 42: S3-15.
- [48] : Singh, Vivek, Janarthan Nagalingam, Marniza Saad, et Jayalakshmi Pailoor. 2010. « Which Is the Best Method of Sterilization of Tumour Bone for Reimplantation? A Biomechanical and Histopathological Study ». *BioMedical Engineering OnLine* 9(1): 48.
- [49] : Gristina, Anthony G. 1987. « Biomaterial-Centered Infection: Microbial Adhesion Versus Tissue Integration ». *Science* 237(4822): 1588-95.
- [50] : Junker, Rüdiger, Athanasios Dimakis, Maurice Thoneick, et John A. Jansen. 2009. « Effects of Implant Surface Coatings and Composition on Bone Integration: A Systematic Review ». *Clinical Oral Implants Research* 20(s4): 185-206.
- [51] : Niinomi, Mitsuo. 1998. « Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys ». *Materials Science and Engineering: A* 243(1-2): 231-36.
- [52] : Nagels, Jochem, Mariëlle Stokdijk, et Piet M. Rozing. 2003. « Stress Shielding and Bone Resorption in Shoulder Arthroplasty ». *Journal of Shoulder and Elbow Surgery* 12(1): 35-39.
- [53] : Hench, Larry L. 2005. « Bioceramics ». *Journal of the American Ceramic Society* 81(7): 1705-28.
- [54] : Jamali, A. et al. 2002. « Hydroxyapatite/Calcium Carbonate (HA/CC) vs. Plaster of Paris: A Histomorphometric and Radiographic Study in a Rabbit Tibial Defect Model ». *Calcified Tissue International* 71(2): 172-78.
- [55] : Jordana, Fabienne, Catherine Le Visage, et Pierre Weiss. 2017. « Substituts osseux ». *médecine/sciences* 33(1): 60-65.
- [56] : Li, Ruixin et al. 2023. « Effect of Mechanical Loading on Bone Regeneration in HA/ β -TCP/SF Scaffolds Prepared by Low-Temperature 3D Printing In vivo ». *ACS Biomaterials Science & Engineering*: acsbomaterials.3c00437.
- [57] : Shibuya, Naohiro, et Daniel C. Jupiter. 2015. « Bone Graft Substitute ». *Clinics in Podiatric Medicine and Surgery* 32(1): 21-34.

- [58] : Roddy, Erika et al. 2018. « Treatment of Critical-Sized Bone Defects: Clinical and Tissue Engineering Perspectives ». *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology* 28(3): 351-62.
- [59] : Ranjan Dahiya, Ujjwal, Sarita Mishra, et Subia Bano. 2019. « Application of Bone Substitutes and Its Future Prospective in Regenerative Medicine ». In *Biomaterial-Supported Tissue Reconstruction or Regeneration*, éd. Mike Barbeck, Ole Jung, Ralf Smeets, et Tadas Koržinskas. IntechOpen.
- [60] : https://www.lemonde.fr/sciences/article/2022/11/21/une-patiente-greffe-avec-un-nez-imprime-en-3d-apres-avoir-ete-cultive-sur-son-bras_6150894_1650684.html consulté le 06-11-2023.
- [61] : Legeros, R.Z. 1988. « Calcium Phosphate Materials in Restorative Dentistry: A Review ». *Advances in Dental Research* 2(1): 164-80.
- [62] : Sajadi, Seyed Mohammad et al. 2021. « Damage-Tolerant 3D-Printed Ceramics via Conformal Coating ». *Science Advances* 7(28): eabc5028.
- [63] : <https://www.matweb.com/> consulté le 29-11-2023.
- [64] : Eichler, Jens, Ulrich Eisele, et Jürgen Rödel. 2004. « Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia ». *Journal of the American Ceramic Society* 87(7): 1401-3.
- [65] : Thompson, I D, et L L Hench. 1998. « Mechanical Properties of Bioactive Glasses, Glass-Ceramics and Composites ». *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* 212(2): 127-36.
- [66] : Rezwan, K., Q.Z. Chen, J.J. Blaker, et Aldo Roberto Boccaccini. 2006. « Biodegradable and Bioactive Porous Polymer/Inorganic Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering ». *Biomaterials* 27(18): 3413-31.
- [67] : Liang, L., P. Rulis, et W.Y. Ching. 2010. « Mechanical Properties, Electronic Structure and Bonding of α - and β -Tricalcium Phosphates with Surface Characterization ». *Acta Biomaterialia* 6(9): 3763-71. doi:10.1016/j.actbio.2010.03.033.
- [68] : Kim, Ill Yong, Jian Wen, et Chikara Ohtsuki. 2014. « Fabrication of α -Tricalcium Phosphate Ceramics through Two-Step Sintering ». *Key Engineering Materials* 631: 78-82. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.631.78.
- [69] : Jarcho, M., R. L. Salsbury, M. B. Thomas, et R. H. Doremus. 1979. « Synthesis and Fabrication of β -Tricalcium Phosphate (Whitlockite) Ceramics for Potential Prosthetic Applications ». *Journal of Materials Science* 14(1): 142-50.
- [70] : Descamps, Michel et al. 2013. « Processing and Properties of Biphasic Calcium Phosphates Bioceramics Obtained by Pressureless Sintering and Hot Isostatic Pressing ». *Journal of the European Ceramic Society* 33(7): 1263-70.
- [71] : Kutz, Myer, éd. 2003. *Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design*. New York: McGraw-Hill.
- [72] : Behnamghader, Aliasghar, Denis Najjar, et Alain Iost. 2006. « MESURE DE LA TENACITE DE L'HYDROXYAPATITE PAR INDENTATION ».
- [73] : Halouani, R., D. Bernache-Assolant, E. Champion, et A. Ababou. 1994. « Microstructure and Related Mechanical Properties of Hot Pressed Hydroxyapatite Ceramics ». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5(8): 563-68.
- [74] : <https://itis.swiss/virtual-population/tissue-properties/database/density/> consulté le 04/03/2024.
- [75] : Piconi, C., et G. Maccauro. 1999. « Zirconia as a Ceramic Biomaterial ». *Biomaterials* 20(1): 1-25.
- [76] : Christel, P. et al. 1989. « Mechanical Properties and Short-term in Vivo Evaluation of Yttrium-oxide-partially-stabilized Zirconia ». *Journal of Biomedical Materials Research* 23(1): 45-61.
- [77] : Meille, S., M. Lombardi, J. Chevalier, et L. Montanaro. 2012. « Mechanical Properties of Porous Ceramics in Compression: On the Transition between Elastic, Brittle, and Cellular Behavior ». *Journal of the European Ceramic Society* 32(15): 3959-67.
- [78] : Peltier, L. F. « The Use of Plaster of Paris To Fill Defects in Bone ». *Clinical Orthopaedics* 21 () :p 1-31.
- [79] : Hench, Larry L. 2006. « The Story of Bioglass® ». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 17(11): 967-78.
- [80] : Thèse de doctorat de Florestan Vergnaud. « De l'élaboration et de l'étude d'hétérostructures nanométriques, magnétiques et bioactives, destinées au traitement des cancers osseux ». Université Clermont Auvergne. 2023.
- [81] : Jarcho, M. 1981. « Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics ». *Clinical Orthopaedics and Related Research* n°157.
- [82] : Klein, C. P. A. T., A. A. Driessen, K. De Groot, et A. Van Den Hooff. 1983. « Biodegradation Behavior of Various Calcium Phosphate Materials in Bone Tissue ». *Journal of Biomedical Materials Research* 17(5): 769-84.
- [83] : Pan, Haobo, et Brian W. Darvell. 2010. « Effect of Carbonate on Hydroxyapatite Solubility ». *Crystal Growth & Design* 10(2): 845-50.
- [84] : Roberts, Timothy T., et Andrew J. Rosenbaum. 2012. « Bone Grafts, Bone Substitutes and Orthobiologics: The Bridge between Basic Science and Clinical Advancements in Fracture Healing ». *Organogenesis* 8(4): 114-24.
- [85] : Döbelin, Nicola et al. 2010. « Thermal Treatment of Flame-Synthesized Amorphous Tricalcium Phosphate Nanoparticles ». *Journal of the American Ceramic Society* 93(10): 3455-63.

- [86] : Nilen, R. W. N., et P. W. Richter. 2008. « The Thermal Stability of Hydroxyapatite in Biphasic Calcium Phosphate Ceramics ». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19(4): 1693-1702.
- [87] : Yashima, Masatomo, et Atsushi Sakai. 2003. « High-Temperature Neutron Powder Diffraction Study of the Structural Phase Transition between α and α' Phases in Tricalcium Phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ». *Chemical Physics Letters* 372(5-6): 779-83.
- [88] : Mathew, M. 1977. « The Crystal Structure of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ». *Acta cryst.* B33, 1325-1333.
- [89] : Nielsen, T. H., et M. H. Leipold. 1963. « Thermal Expansion in Air of Ceramic Oxides to 2200°C ». *Journal of the American Ceramic Society* 46(8): 381-87.
- [90] : Plummer, L. Niel, et Eurybiades Busenberg. « The Solubilities of Calcite, Aragonite and Vaterite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Solutions between 0 and 90°C, and an Evaluation of the Aqueous Model for the System $\text{CaCO}_3\text{-CO}^*\text{-H}_2\text{O}$ ».
- [91] : Rao, K V Krishna. 1974. « Thermal Expansion and Crystal Structure ». *AIP Conference Proceedings* 17, 219.
- [92] : Wang, Lijun, et George H. Nancollas. 2008. « Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution ». *Chemical Reviews* 108(11): 4628-69.
- [93] : Otsuka, Ryohei, Hideki Aoki, Masaru Akao, et Naoki Miura. « Thermal expansion of hydroxyapatite-beta-tricalcium phosphate ceramics ».
- [94] : LeGeros, Racquel Z. 1993. « Biodegradation and Bioresorption of Calcium Phosphate Ceramics ». *Clinical Materials* 14(1): 65-88.
- [95] : Yamada, Masahiro, Makoto Shiota, Yasuo Yamashita, et Shohei Kasugai. 2007. « Histological and Histomorphometrical Comparative Study of the Degradation and Osteoconductive Characteristics of α - and β -tricalcium Phosphate in Block Grafts ». *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 82B(1): 139-48.
- [96] : Ferguson, Jamie, Michael Diefenbeck, et Martin McNally. 2017. « Ceramic Biocomposites as Biodegradable Antibiotic Carriers in the Treatment of Bone Infections ». *Journal of Bone and Joint Infection* 2(1): 38-51.
- [97] : Roy, M., A. Bandyopadhyay, et S. Bose. 2017. « Ceramics in Bone Grafts and Coated Implants ». In *Materials for Bone Disorders*, bElsevier, 265-314.
- [98] : Driessens, F. C. M. 1988. « Physiology of Hard Tissues in Comparison with the Solubility of Synthetic Calcium Phosphates ». *Annals of the New York Academy of Sciences* 523(1): 131-36.
- [99] : Yashima, Masatomo, Atsushi Sakai, Takashi Kamiyama, et Akinori Hoshikawa. 2003. « Crystal Structure Analysis of β -Tricalcium Phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by Neutron Powder Diffraction ». *Journal of Solid State Chemistry* 175(2): 272-77.
- [100] : Kannan, S., F. Goetz-Neunhoffer, J. Neubauer, et J. M. F. Ferreira. 2007. « Ionic Substitutions in Biphasic Hydroxyapatite and β -Tricalcium Phosphate Mixtures: Structural Analysis by Rietveld Refinement: Ionic Substitutions in Biphasic HAP and β -TCP Mixtures ». *Journal of the American Ceramic Society* 91(1): 1-12
- [101] : Sudarsanan, K., et R. A. Young. 1972. « Structure of Strontium Hydroxide Phosphate, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ». *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28(12): 3668-70.
- [102] : LeGeros, Raquel Zapanta. 1981. « APATITES IN BIOLOGICAL SYSTEMS ». *Prog. Crystal Growth Charact* (4) : 1-45.
- [103] : Landi, E., G. Celotti, G. Logroscino, et A. Tampieri. 2003. « Carbonated Hydroxyapatite as Bone Substitute ». *Journal of the European Ceramic Society* 23(15): 2931-37.
- [104] : Gomes, Sandrine et al. 2018. « Cu-Doping of Calcium Phosphate Bioceramics: From Mechanism to the Control of Cytotoxicity ». *Acta Biomaterialia* 65: 462-74.
- [105] : Fadeeva, Inna V. et al. 2021. « Antibacterial and Cell-Friendly Copper-Substituted Tricalcium Phosphate Ceramics for Biomedical Implant Applications ». *Materials Science and Engineering: C* 129: 112410.
- [106] : Frasnelli, Matteo, et Vincenzo M. Sglavo. 2016. « Effect of Mg^{2+} Doping on Beta-Alpha Phase Transition in Tricalcium Phosphate (TCP) Bioceramics ». *Acta Biomaterialia* 33: 283-89.
- [107] : Obadia, Laetitia et al. 2006. « Effect of Sodium Doping in β -Tricalcium Phosphate on Its Structure and Properties ». *Chemistry of Materials* 18(6): 1425-33.
- [108] : Sinusaite, Lauryna et al. 2019. « Effect of Mn Doping on the Low-Temperature Synthesis of Tricalcium Phosphate (TCP) Polymorphs ». *Journal of the European Ceramic Society* 39(10): 3257-63.
- [109] : Gokcekaya, Ozkan et al. 2017. « In Vitro Evaluation of Ag-Containing Calcium Phosphates: Effectiveness of Ag-Incorporated β -Tricalcium Phosphate ». *Materials Science and Engineering: C* 75: 926-33.
- [110] : Nam, Pham Thi et al. 2018. « Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Copper Doped Hydroxyapatite ». *Vietnam Journal of Chemistry* 56(6): 672-78.

- [111] : Yuan, Zhen et al. 2021. « Synthesis and Properties of Sr²⁺ Doping α -Tricalcium Phosphate at Low Temperature ». *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials* 19: 228080002199699.
- [112] : Vallet-Regí, María, et Daniel Arcos. 2005. « Silicon Substituted Hydroxyapatites. A Method to Upgrade Calcium Phosphate Based Implants ». *J. Mater. Chem.* 15(15): 1509-16.
- [113] : Che, Junjian et al. 2023. « Influence of Ag and/or Sr Dopants on the Mechanical Properties and In Vitro Degradation of β -Tricalcium Phosphate-Based Ceramics ». *Materials* 16(17): 6025.
- [114] : Somers, Nicolas, et Al. 2022. « Mg²⁺, Sr²⁺, Ag⁺, and Cu²⁺ co-doped β -tricalcium phosphate: Improved thermal stability and mechanical and biological properties ». *J Am Ceram Soc.* 2023 ;1-15.
- [115] : Carrodeguas, Raúl García et al. 2008. « New Approach to the B \rightarrow α Polymorphic Transformation in Magnesium-Substituted Tricalcium Phosphate and Its Practical Implications ». *Journal of the American Ceramic Society* 91(4): 1281-86.
- [116] : Trombe, J.C., et G. Montel. 1978. « Some Features of the Incorporation of Oxygen in Different Oxidation States in the Apatitic Lattice—I On the Existence of Calcium and Strontium Oxyapatites ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 40(1): 15-21.
- [117] : Wang, Pauchiu E., et T. K. Chaki. 1993. « Sintering Behaviour and Mechanical Properties of Hydroxyapatite and Dicalcium Phosphate ». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 4(2): 150-58.
- [118] : Legeros, R Z et al. « Biphasic Calcium Phosphate Bioceramics: Preparation, Properties and Applications ».
- [119] : Zhao, Junfeng et al. 2014. « Rietveld Refinement of Hydroxyapatite, Tricalcium Phosphate and Biphasic Materials Prepared by Solution Combustion Method ». *Ceramics International* 40(2): 3379-88.
- [120] : Thoraval, L. et al. 2023. « The Acute Inflammatory Response to Copper(II)-Doped Biphasic Calcium Phosphates ». *Materials Today Bio* 23: 100814.
- [121] : Daculsi, G. et al. 1989. « Transformation of Biphasic Calcium Phosphate Ceramics in Vivo : Ultrastructural and Physicochemical Characterization ». *Journal of Biomedical Materials Research* 23(8): 883-94.
- [122] : Jensen, Simon Storgård et al. 2009. « Comparative Study of Biphasic Calcium Phosphates with Different HA/TCP Ratios in Mandibular Bone Defects. A Long-term Histomorphometric Study in Minipigs ». *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 90B(1): 171-81.
- [123] : Zyman, Z. Z., M. V. Tkachenko, et D. V. Polevodin. 2008. « Preparation and Characterization of Biphasic Calcium Phosphate Ceramics of Desired Composition ». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19(8): 2819-25.
- [124] : Jensen, Simon Storgård et al. 2007. « Evaluation of a Novel Biphasic Calcium Phosphate in Standardized Bone Defects. A Histologic and Histomorphometric Study in the Mandibles of Minipigs ». *Clinical Oral Implants Research* 18(6): 752-60.
- [125] : Gomes, Sandrine et al. 2010. « Etude structurale des substitutions ioniques dans les BCP (Phosphates Calciques Biphases) ».
- [126] : Morejón-Alonso, Loreley et al. 2007. « Effect of Sterilization on the Properties of CDHA-OCP- β -TCP Biomaterial ». *Materials Research* 10(1).
- [127] : Roy, Mangal, B. Vamsi Krishna, Amit Bandyopadhyay, et Susmita Bose. 2008. « Laser Processing of Bioactive Tricalcium Phosphate Coating on Titanium for Load-Bearing Implants ». *Acta Biomaterialia* 4(2): 324-33.
- [128] : Qin, Jie et al. « Micro- and Nano-Structured 3D Printed Titanium Implants with Hydroxyapatite Coating for Improved Osseointegration ».
- [129] : Herrera, Antonio et al. 2015. « Cementless Hydroxyapatite Coated Hip Prostheses ». *BioMed Research International* 2015: 1-13.
- [130] : Jones, Julian R, et Larry L Hench. 2003. « Regeneration of Trabecular Bone Using Porous Ceramics ». *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7(4-5): 301-7.
- [131] : Colombo, Paolo. 2006. « Conventional and Novel Processing Methods for Cellular Ceramics ». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 364(1838): 109-24.
- [132] : Le Ray, A.-M. et al. 2010. « A New Technological Procedure Using Sucrose as Porogen Compound to Manufacture Porous Biphasic Calcium Phosphate Ceramics of Appropriate Micro- and Macrostructure ». *Ceramics International* 36(1): 93-101.
- [133] : Wang, Qianbin, Qiguang Wang, et Changxiu Wan. 2012. « Preparation and Evaluation of a Biomimetic Scaffold with Porosity Gradients in Vitro ». *An Acad Bras Cienc.*
- [134] : <https://www.kyeron.nl/products/ha-tcp-granules/> consulté le 16-11-2023.
- [135] : <https://youtu.be/zCtuJlQwg74> consulté le 16-11-2023.
- [136] : Staffa, G, F Servadei, A Nataloni, et R Martinetti. « Design of Custom-Made Porous Hydroxyapatite Devices for the Reconstruction of the Skull: A 6-Year Multicentric Experience ».

- [137] : Magnaudeix, Amandine et al. 2016. « Quantitative Analysis of Vascular Colonisation and Angio-Conduction in Porous Silicon-Substituted Hydroxyapatite with Various Pore Shapes in a Chick Chorioallantoic Membrane (CAM) Model ». *Acta Biomaterialia* 38: 179-89. doi:10.1016/j.actbio.2016.04.039.
- [138] : Roohani-Esfahani, Seyed-Iman, Peter Newman, et Hala Zreiqat. 2016. « Design and Fabrication of 3D Printed Scaffolds with a Mechanical Strength Comparable to Cortical Bone to Repair Large Bone Defects ». *Scientific Reports* 6(1): 19468.
- [139] : Rimpler, Monika et al. 2008. « The Effect of Geometry on Three-Dimensional Tissue Growth ». *Journal of The Royal Society Interface* 5(27): 1173-80. doi:10.1098/rsif.2008.0064.
- [140] : Rodríguez-Montañó, Óscar L. et al. 2018. « Comparison of the Mechanobiological Performance of Bone Tissue Scaffolds Based on Different Unit Cell Geometries ». *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 83: 28-45. doi:10.1016/j.jmbbm.2018.04.008.
- [141] : Feng, Jiawei, Jianzhong Fu, Xinhua Yao, et Yong He. 2022. « Triply Periodic Minimal Surface (TPMS) Porous Structures: From Multi-Scale Design, Precise Additive Manufacturing to Multidisciplinary Applications ». *International Journal of Extreme Manufacturing* 4(2): 022001. doi:10.1088/2631-7990/ac5be6.
- [142] : Schwarz, H.A.: *Gesammelte Mathematische Abhandlungen*. vol. 1, Julius Springer, Berlin, 1890.
- [143] : Schoen, Alan H. 1970. « INFINITE PERIODIC MINIMAL SURFACES WITHOUT SELF-INTERSECTIONS ». *National Aeronautics and Space Administration TN D-5541*.
- [144] : Al-Ketan, Oraib, et Rashid K. Abu Al-Rub. 2021. « MSLattice: A Free Software for Generating Uniform and Graded Lattices Based on Triply Periodic Minimal Surfaces ». *Material Design & Processing Communications* 3(6). doi:10.1002/mdp2.205.
- [145] : Wu, Jun, Niels Aage, Ruediger Westermann, et Ole Sigmund. 2018. « Infill Optimization for Additive Manufacturing -- Approaching Bone-like Porous Structures ». *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics* 24(2): 1127-40.
- [146] : Qiu, Na, Yuheng Wan, Yijun Shen, et Jianguang Fang. 2024. « Experimental and Numerical Studies on Mechanical Properties of TPMS Structures ». *International Journal of Mechanical Sciences* 261: 108657. doi:10.1016/j.ijmecsci.2023.108657.
- [147] : Charbonnier, Baptiste et al. 2020. « Custom-Made Macroporous Bioceramic Implants Based on Triply-Periodic Minimal Surfaces for Bone Defects in Load-Bearing Sites ». *Acta Biomaterialia* 109: 254-66. doi:10.1016/j.actbio.2020.03.016.
- [148] : Efremov, Semyon, Jonàs Martínez, et Sylvain Lefebvre. 2021. « 3D Periodic Cellular Materials with Tailored Symmetry and Implicit Grading ». *Computer-Aided Design* 140: 103086. doi:10.1016/j.cad.2021.103086.
- [149] : Fierz, Fabienne C. et al. 2008. « The Morphology of Anisotropic 3D-Printed Hydroxyapatite Scaffolds ». *Biomaterials* 29(28): 3799-3806. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.06.012.
- [150] : Vijayavenkataraman, Sanjairaj et al. « Triply Periodic Minimal Surfaces Sheet Scaffolds for Tissue Engineering Applications: An Optimization Approach towards Biomimetic Scaffold Design ».
- [151] : Geraldès, Diogo M., et Andrew T. M. Phillips. 2014. « A Comparative Study of Orthotropic and Isotropic Bone Adaptation in the Femur ». *International Journal for Numerical Methods in Biomedical Engineering* 30(9): 873-89.
- [152] : You, Changkook et al. 2017. « The Effect of Macro/Micro Combination Pore Structure of Biphasic Calcium Phosphate Scaffold on Bioactivity ». *Ceramics International* 43(4): 3540-46. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.156.
- [153] : Gomi, K., B. Lowenberg, G. Shapiro, et J.E. Davies. 1993. « Resorption of Sintered Synthetic Hydroxyapatite by Osteoclasts in Vitro ». *Biomaterials* 14(2): 91-96.
- [154] : Bidan, Cécile M. et al. 2012. « How Linear Tension Converts to Curvature: Geometric Control of Bone Tissue Growth » éd. Ryan Keith Roeder. *PLoS ONE* 7(5): e36336. doi:10.1371/journal.pone.0036336.
- [155] : Cross, Mj, et J Spycher. 2008. « Cementless Fixation Techniques in Joint Replacement ». In *Joint Replacement Technology*, Elsevier, 190-211. doi:10.1533/9781845694807.2.190.
- [156] : Ghayor, Chafik, et Franz E. Weber. 2018. « Osteoconductive Microarchitecture of Bone Substitutes for Bone Regeneration Revisited ». *Frontiers in Physiology* 9: 960. doi:10.3389/fphys.2018.00960.
- [157] : Bidan, Cécile M. et al. 2013. « Geometry as a Factor for Tissue Growth: Towards Shape Optimization of Tissue Engineering Scaffolds ». *Advanced Healthcare Materials* 2(1): 186-94. doi:10.1002/adhm.201200159.
- [158] : Raymond, Yago et al. 2022. « 3D Printing with Star-Shaped Strands: A New Approach to Enhance in Vivo Bone Regeneration ». *Biomaterials Advances* 137: 212807. doi:10.1016/j.bioadv.2022.212807.
- [159] : https://www.ieice.org/eng/about_ieice/new_honorary_members_award_winners/2014/gyouseki_06e.html consulté le 23-10-2023.
- [160] : Kodama, Hideo. 1981. « Automatic Method for Fabricating a Three-Dimensional Plastic Model with Photo-Hardening Polymer ». *Review of Scientific Instruments* 52(11): 1770-73.
- [161] : Brevet US de Charles W. Hull, n°4.575.330 : « APPARATUS FOR PRODUCTION OF THREE-DIMENSIONAL OBJECTS BY STEREOTHOGRAPHY ».

- [162] : Brevet FR de Jean-Claude André, Corbel Serge et al : « Procédé et dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle par polymérisation d'un liquide monomère ».
- [163] : Brevet FR de J-C André, Miguel Cabrera et al, n° 2.583.333 : « Procédé pour réaliser un modèle de pièce industrielle et dispositif de mise en œuvre de ce procédé ».
- [164] : Journal Officiel de la République Française N°153 du 01-07-2017 p.97. (NOR : CTNR1717620K).
- [165] : Melchels, Ferry P.W. et al. 2012. « Additive Manufacturing of Tissues and Organs ». *Progress in Polymer Science* 37(8): 1079-1104.
- [166] : Smith, Timothy M. et al. 2023. « A 3D Printable Alloy Designed for Extreme Environments ». *Nature* 617(7961): 513-18.
- [167] : <https://www.relativyspace.com/> consulté le 20-10-2023.
- [168] : <https://youbenefit.spaceflight.esa.int/wp-content/uploads/2022/01/Overview-of-Metal-3D-Printer-TD-and-specimen-characteristics.pdf> consulté le 17-10-2023.
- [169] : <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/architecture-spatiale-6-incroyables-projets-de-maison-31978/> consulté le 19-10-2023.
- [170] : <https://www.hubs.com/get/am-technologies/> consulté le 19-03-2020.
- [171] : Thèse de doctorat de Johannes Lutz Schönberger. « Robust Methods for Accurate and Efficient 3D Modeling from Unstructured Imagery ». ETH Zurich, 2018.
- [172] : <https://colmap.github.io/tutorial.html> consulté le 19-10-2023.
- [173] : Nicolas Lebon. 2023. « Fichier STL ». *Techniques de l'ingénieur*, réf BM7982 V1.
- [174] : <https://www.hubs.com/get/3d-printing-design-rules/> consulté le 19-10-2023.
- [175] : <https://www.coretechnologie.com/fr/produits/4d-additive.html> consulté le 10-10-2023.
- [176] : <https://www.materialise.com/en/industrial/software/support-generation> consulté le 13-10-2023.
- [177] : Geisler, Emma, Maxime Lecomère, et Olivier Soppera. 2022. « 3D Printing of Optical Materials by Processes Based on Photopolymerization: Materials, Technologies, and Recent Advances ». *Photonics Research* 10(6): 1344.
- [178] : Gourdonnaud, Delphine et al. 2023. « Correlation between Filament Deposition Path, Microstructural and Mechanical Properties of Dense Alumina Parts Printed by Robocasting ». *Journal of the European Ceramic Society*: S0955221923007628.
- [179] : Grossin, David et al. 2021. « A Review of Additive Manufacturing of Ceramics by Powder Bed Selective Laser Processing (Sintering / Melting): Calcium Phosphate, Silicon Carbide, Zirconia, Alumina, and Their Composites ». *Open Ceramics* 5: 100073.
- [180] : <https://amfg.ai/2019/11/21/the-evolution-of-3d-printing-materials-market-trends-and-opportunities-in-2019/> consulté le 19-10-2023.
- [181] : Xing, Zhanwen et al. 2022. « Efficient Cleaning of Ceramic Green Bodies with Complex Architectures Fabricated by Stereolithography-Based Additive Manufacturing via High Viscoelastic Paste ». *Additive Manufacturing* 55: 102809.
- [182] : Muralithran, G, et S Ramesh. 2000. « The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxyapatite ». *Ceramics International*.
- [183] : Bernache-Assollant, Didier, et Jean-Pierre Bonnet. 2005. « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide ». *Fabrication additive – Impression 3D*
- [184] : Bazin, Tiphaine et al. 2021. « Sintering and Biocompatibility of Copper-Doped Hydroxyapatite Bioceramics ». *Ceramics International* 47(10): 13644-54.
- [185] : <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/3d-printing-ceramic-market-26085601.html> consulté le 18-10-2023.
- [186] : <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/3d-printing-metal-market-34714085.html> consulté le 18-10-2023.
- [187] : <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/3d-printing-plastic-market-21707470.html> consulté le 18-10-2023.
- [188] : cours de Ph. ANRACT et B.TOMENO « RECONSTRUCTIONS (Reconstructions after pelvic resections) », Hôpital Cochin, Paris.
- [189] : Xie, Mingjun et al. 2022. « In Situ 3D Bioprinting with Bioconcrete Bioink ». *Nature Communications* 13(1): 3597.
- [190] : Bose, Susmita, Dongxu Ke, Himanshu Sahasrabudhe, et Amit Bandyopadhyay. 2018. « Additive Manufacturing of Biomaterials ». *Progress in Materials Science* 93: 45-111. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.08.003.
- [191] : Arrêté du 12 mai 2021 portant inscription de l'implant pour arthrodèse de l'articulation sacro-iliaque IFUSE 3D IMPLANT SYSTEM de la société SI-BONE au titre III de la liste des produits et prestations remboursables prévue à l'article L. 165-1 du code de la sécurité sociale.

- [192] : Arrêté du 14 février 2019 portant inscription de l'implant cranio-faciale sur mesure GLACE de la société DISPOMED au titre III de la liste des produits et prestations remboursables prévue à l'article L. 165-1 du code de la sécurité sociale
- [193] : Arrêté du 22 mai 2019 portant inscription de l'instrument sur mesure (à usage unique) pour ostéotomie d'une exérèse tumorale maligne primitive de l'os 3D-CUT de la société 3D-SIDE S.A. au titre V de la liste des produits et prestations remboursables prévue à l'article L. 165-1 du code de la sécurité sociale.
- [194] : https://app.dimensions.ai/discover/publication?or_facet_publication_type=article/ consulté le 26-10-2023.
- [195] : Dawood, A., B. Marti Marti, V. Sauret-Jackson, et A. Darwood. 2015. « 3D Printing in Dentistry ». *British Dental Journal* 219(11): 521-29.
- [196] : Mitsouras, Dimitris et al. 2015. « Medical 3D Printing for the Radiologist ». *RadioGraphics* 35(7): 1965-88.
- [197] : Yao, Angela, Daniel Mark George, Vijai Ranawat, et Chris John Wilson. 2021. « 3D Printed Acetabular Components for Complex Revision Arthroplasty ». *Indian Journal of Orthopaedics* 55(3): 786-92.
- [198] : Tu, Qiang et al. 2019. « Three-Dimensional-Printed Individualized Guiding Templates for Surgical Correction of Severe Kyphoscoliosis Secondary to Ankylosing Spondylitis: Outcomes of 9 Cases ». *World Neurosurgery* 130: e961-70.
- [199] : Kaneyama, Shuichi et al. 2014. « A Novel Screw Guiding Method with a Screw Guide Template System for Posterior C-2 Fixation: Clinical Article ». *Journal of Neurosurgery: Spine* 21(2): 231-38.
- [200] : D'Urso, Paul S. et al. 2000. « Custom Cranioplasty Using Stereolithography and Acrylic ». *British Journal of Plastic Surgery* 53(3): 200-204.
- [201] : <https://youtu.be/FzJqBAc9PYE> consulté le 20-10-2023.
- [202] : Andrés-Cano, P. et al. 2021. « Role of the Orthopaedic Surgeon in 3D Printing: Current Applications and Legal Issues for a Personalized Medicine ». *Revista Española de Cirugía Ortopédica y Traumatología (English Edition)* 65(2): 138-51.
- [203] : Ho, Tzu-Chuan et al. 2022. « Hydrogels: Properties and Applications in Biomedicine ». *Molecules* 27(9): 2902.
- [204] : Peppas, Nicholas A. 2019. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy. Volume I, Fundamentals*. First edition. Boca Raton: CRC Press.
- [205] : Caprioli, Matteo et al. 2021. « 3D-Printed Self-Healing Hydrogels via Digital Light Processing ». *Nature Communications* 12(1): 2462.
- [206] : Roppolo, I. et al. 2023. « 3D Printing of self-healing materials ». *Advanced Materials*.
- [207] : <https://newclipotechnics.fr/solution-patient-specific-one/> consulté le 24-10-2023.
- [208] : Goh, Guo Dong et al. 2021. « Machine Learning for 3D Printed Multi-Materials Tissue-Mimicking Anatomical Models ». *Materials & Design* 211: 110125.
- [209] : David H. Ballard, P.Mills et al, « Medical 3D Printing Cost-savings in Orthopedic and Maxillofacial Surgery : Cost Analysis of Operating Room Time Saved with 3D Printed Anatomic Models and Surgical Guides », *Acad Radiol*, 2020, 27(8) : 1103-1113.
- [210] : Williams, Jessica M. et al. 2005. « Bone Tissue Engineering Using Polycaprolactone Scaffolds Fabricated via Selective Laser Sintering ». *Biomaterials* 26(23): 4817-27.
- [211] : Alizadeh-Osgouei, Mona et al. 2021. « High Strength Porous PLA Gyroid Scaffolds Manufactured via Fused Deposition Modeling for Tissue-Engineering Applications ». *Smart Materials in Medicine* 2: 15-25.
- [212] : Honigmann, Philipp et al. 2018. « Patient-Specific Surgical Implants Made of 3D Printed PEEK: Material, Technology, and Scope of Surgical Application ». *BioMed Research International* 2018: 1-8.
- [213] : Liu, Dinghua et al. 2019. « 3D Printed PCL/SrHA Scaffold for Enhanced Bone Regeneration ». *Chemical Engineering Journal* 362: 269-79.
- [214] : André, Jean-Claude. 2021. « Bio-printing – De l'organe à la médecine personnalisée, résultats et promesses ». *Fabrication additive – Impression 3D*.
- [215] : Chu, Gabriel T-M., G. Allen Brady, Weiguo Miao, et John W. Halloran. 1998. « Ceramic SFF by Direct and Indirect Stereolithography ». *MRS Proceedings* 542: 119.
- [216] : Kelly, Jr, et P Benetti. 2011. « Ceramic Materials in Dentistry: Historical Evolution and Current Practice ». *Australian Dental Journal* 56(s1): 84-96.
- [217] : Kessler, A, R Hickel, et M Reymus. 2020. « 3D Printing in Dentistry—State of the Art ». *Operative Dentistry* 45(1): 30-40.
- [218] : Schweiger, J, D Bomze, et M Schwentenwein. 2019. « 3D Printing of Zirconia—What Is the Future? » *Current Oral Health Reports* 6(4): 339-43.
- [219] : Kim, Cuc Nguyen Thi, Cao Xuan Binh, Vu Tien Dung, et Thang Vu Toan. 2023. « Design and Mechanical Evaluation of a Large Cranial Implant and Fixation Parts ». *Interdisciplinary Neurosurgery* 31: 101676.
- [220] : Thèse de doctorat de médecine de Julie Usseglio. « Reconstruction des pertes de substances osseuses cranio-faciales au moyen d'un implant sur mesure en hydroxyapatite : une série de 19 cas ». Université de Limoges. 2015.

- [221] : Leão, Rafaella De Souza et al. 2018. « Complications with PMMA Compared with Other Materials Used in Cranioplasty: A Systematic Review and Meta-Analysis ». *Brazilian Oral Research* 32(0).
- [222] : Morselli, Carlotta et al. 2020. « Comparison between the Different Types of Heterologous Materials Used in Cranioplasty: A Systematic Review of the Literature ». *Journal of Neurosurgical Sciences* 63(6).
- [223] : Staffa, G., A. Nataloni, C. Compagnone, et F. Servadei. 2007. « Custom Made Cranioplasty Prostheses in Porous Hydroxy-Apatite Using 3D Design Techniques: 7 Years Experience in 25 Patients ». *Acta Neurochirurgica* 149(2): 161-70.
- [224] : Probst, F. A. et al. 2010. « Rekonstruktion der Kalvaria durch ein präfabriziertes bioaktives Implantat ». *Handchirurgie · Mikrochirurgie · Plastische Chirurgie* 42(06): 369-73.
- [225] : Butscher, Andre et al. 2012. « Printability of Calcium Phosphate Powders for Three-Dimensional Printing of Tissue Engineering Scaffolds ». *Acta Biomaterialia* 8(1): 373-85.
- [226] : Raja, Naren et al. 2022. « Effect of Porosity and Phase Composition in 3D Printed Calcium Phosphate Scaffolds on Bone Tissue Regeneration in Vivo ». *Materials & Design* 219: 110819.
- [227] : Bouakaz, Islam et al. 2023. « Hydroxyapatite 3D-Printed Scaffolds with Gyroid-Triply Periodic Minimal Surface (TPMS) Porous Structure: Fabrication and an in Vivo Pilot Study in Sheep ». *Acta Biomaterialia*: S1742706123005056.
- [228] : Rüdich, Urda et al. 2019. « Pre-Osteoblast Cell Colonization of Porous Silicon Substituted Hydroxyapatite Bioceramics: Influence of Microporosity and Macropore Design ». *Materials Science and Engineering: C* 97: 510-28.
- [229] : Seo, Young-Wook et al. 2022. « Three-Dimensionally Printed Biphasic Calcium Phosphate Blocks with Different Pore Diameters for Regeneration in Rabbit Calvarial Defects ». *Biomaterials Research* 26(1): 25.
- [230] : Jacobs, Aurélie et al. 2021. « Copper-Doped Biphasic Calcium Phosphate Powders: Dopant Release, Cytotoxicity and Antibacterial Properties ». *Materials* 14(9): 2393.
- [231] : Renaudin, G. et al. 2008. « Structural Characterization of Sol–Gel Derived Sr-Substituted Calcium Phosphates with Anti-Osteoporotic and Anti-Inflammatory Properties ». *Journal of Materials Chemistry* 18(30): 3593. doi:10.1039/b804140g.
- [232] : Gomes, Sandrine et al. 2011. « Unexpected Mechanism of Zn 2+ Insertion in Calcium Phosphate Bioceramics ». *Chemistry of Materials* 23(12): 3072-85. doi:10.1021/cm200537v.
- [233] : Thèse de doctorat de Aurélie Jacobs. « Dopage et mise en forme de biocéramiques apatitiques pour applications en ingénierie tissulaire osseuse ». Université Clermont Auvergne. 2020.
- [234] : Stage de master 2 de Lorèle Gasnier sous la direction de D. Marchat. « Synthèse de phosphates de calcium apatitiques dopés au cuivre ». Centre Ingénierie et Santé, Département BioPI – Mines Saint-Etienne. 2018.
- [235] : Stage de master 2 de Mathilde Prudent sous la direction de D. Marchat. « Etude du comportement thermique de céramiques phosphocalciques dopées au cuivre ». Centre Ingénierie et Santé, Département BioPI – Mines Saint-Etienne. 2018.

Chapitre II : Installation du centre d'impression 3D céramique

Le choix et l'acquisition des appareils ont été d'une importance stratégique pour ma thèse, mais aussi pour le laboratoire. Le montant élevé alloué à ces investissements a nécessité de prendre à compte, dès l'acquisition, les potentiels futurs projets à mener. Cette partie a donc été un des premiers points à traiter lors de ma thèse afin d'acquérir, d'installer et prendre en main l'intégralité des appareils nécessaires et pouvoir ainsi débiter mes travaux de recherche.

II.1 La source de financement des appareils

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, la fabrication additive céramique a déjà été employée à de nombreuses occasions dans le domaine de la santé, que ce soit *in vitro* ou *in vivo*, chez l'animal ou chez l'humain. Cependant, que ce soit au sein de l'ICCF, du CHU de Clermont-Ferrand ou de Clermont-Auvergne INP, aucun n'était équipé pour se lancer dans des recherches axées sur des céramiques mises en forme par impression 3D. Cependant, ces structures utilisaient déjà régulièrement la fabrication additive plastique.

Il a donc fallu nous équiper pour la préparation de la matière première céramique, sa mise en forme et son post-traitement *via* l'acquisition :

- ❖ D'un four avec une atmosphère contrôlée pour le traitement des poudres
- ❖ D'un attriteur en voie humide, pour affiner la granulométrie de ces poudres et la préparation des suspensions
- ❖ D'une imprimante 3D
- ❖ De divers fours de post-traitement des pièces

Ces investissements, d'un montant total maximal de 715 000 €, ont été possibles grâce au soutien financier du FEDER au travers du Contrat de Plan Etat-Région (CPER) 2015-2020 en réponse au défi « EPICURE » : « Adaptation des systèmes biologiques et trajectoires de santé ». En effet, le projet 3DBio a été lauréat de cet appel à projets et a bénéficié d'un budget de 715 000 €. Le montant alloué n'a pu être utilisé exclusivement à des investissements matériels et non pas pour l'acquisition de consommables ou de logiciels.

Concernant tous les appareils, nous avons fait le choix de nous équiper à l'état de l'art industriel. Au regard de l'évolution très rapide dans le domaine de la fabrication additive, il aurait pu être envisageable de développer, ou d'adapter, une imprimante 3D pour la céramique afin de la rendre évolutive comme d'autres l'ont déjà fait [1,2,3,4,5,6]. Cependant, nombre de solutions industrielles sont aujourd'hui au premier plan de la recherche sur l'impression 3D de biocéramiques [7,8,9,10], ce qui nous a permis d'avoir des informations sur leurs réalisations et leur fiabilité. Il est à noter également qu'au regard de la temporalité de la thèse et du personnel disponible, le développement d'un tel appareil n'aurait pas été possible. Mon projet de thèse a également été conçu avec les chirurgiens orthopédistes de l'équipe MPS pour permettre un portage applicatif relativement rapide.

Ces raisons ont fait de la solution industrielle, la solution retenue. Ce chapitre n'abordera donc que des technologies disponibles commercialement et adaptées au milieu industriel.

Comparativement aux secteurs de l'impression 3D plastique et métallique, la fabrication additive céramique fait pâle figure avec peu d'acteurs dont la plupart sont récents sur ce marché et dont encore moins sont orientés vers le domaine médical. Cependant, ils ont chacun leurs technologies privilégiées auxquels ils ont apporté leurs spécificités. Une étude comparative a donc été réalisée en amont de la rédaction du cahier des charges en accord avec les recommandations de la Direction des Achat de l'Etat [11].

II.2 La description des technologies disponibles

Avant la rédaction du cahier des charges, un parangonnage des différentes solutions envisageables a été réalisé afin de connaître au mieux les solutions existantes et leur budget associé. Le marché de la fabrication additive céramique est encore en phase de développement : de nombreux acteurs arrivent ou se retirent, de nouvelles versions d'imprimantes et de nouveaux matériaux entrent aux catalogues. Cette étude ayant été finalisée en mai 2021, à date de parution de ce manuscrit de nouveaux modèles et technologies ont été proposés par les différents fabricants (ils ne seront toutefois pas présentés dans la suite).

Un récapitulatif des fournisseurs de la fabrication additive actif dans le domaine des céramiques réalisé par Aniwa en Juin 2023 [12] est disponible en figure II.1. Les fournisseurs abordés dans la suite de ce document seront présentés par ordre alphabétique et utilisés à titre d'exemple.



Figure II.1 : Récapitulatif des acteurs proposant des solutions en lien avec la fabrication additive céramique [12]. La figure a été corrigée avec les acteurs encore actifs dans la fabrication additive céramique en septembre 2023.

II.2.1 Les technologies d'impression 3D céramique

Le choix de l'imprimante 3D a été le plus critique et a donc nécessité une attention toute particulière, car il existe plusieurs technologies dont chacune à ses applications privilégiées et ses limites. Ces différentes technologies sont applicables, avec plus ou moins de succès, aux matériaux métalliques (famille de matériaux très attractive économiquement), dont certaines en sont des dérivées pour permettre l'utilisation de matériaux céramiques. Les appellations usitées, d'origine anglaise, sont indiquées entre parenthèses.

II.2.1.1 Photopolymérisation (« Vat Polymerization » – VP)

Ce principe est à l'origine de la stéréolithographie (SLA), la première technologie de fabrication additive plastique (ou prototypage rapide) à avoir vu le jour. Cependant celle-ci a été très longtemps réservée à la réalisation de prototype et l'apanage des bureaux d'étude à cause de sa complexité élevée et l'absence de matériaux techniquement et économiquement viables. Le développement récent de matériaux techniques abordables et d'imprimantes 3D bon marché et/ou avec de bons rendements ont permis la réalisation de pièces plastiques en série [13] et l'essor de cette technologie.

Le principe

La photopolymérisation est un phénomène physico-chimique de polymérisation activé par un photon conduisant à la formation de longues chaînes de polymère et se traduisant par le passage de l'état liquide-visqueux à l'état solide.

Un photon avec une énergie précise, traditionnellement dans le domaine de l'UV, permettant une transition électronique ($n \rightarrow \pi^*$ [14] ou $\pi \rightarrow \pi^*$ [15]) induit l'activation d'un photoinitiateur (figure II.2) à l'origine de la formation de la chaîne polymérique.

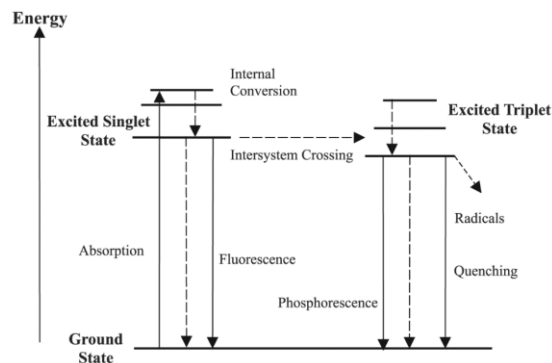


Figure II.2 : Schéma de principe de l'activation radicalaire par absorption d'un photon (diagramme d'énergie de Jablonski) [16].

Plusieurs familles de photoinitiateurs existent : les radicalaires, les cationiques et les anioniques. Cette dernière est la moins employée. La famille des radicalaires se divise en deux types : les Norrish type I et les Norrish type II. Ils ont chacun leur mécanisme d'initiation comme on peut le voir en figure II.3. Il est également possible qu'un photoinitiateur soit activé par réaction ionique et radicalaire.

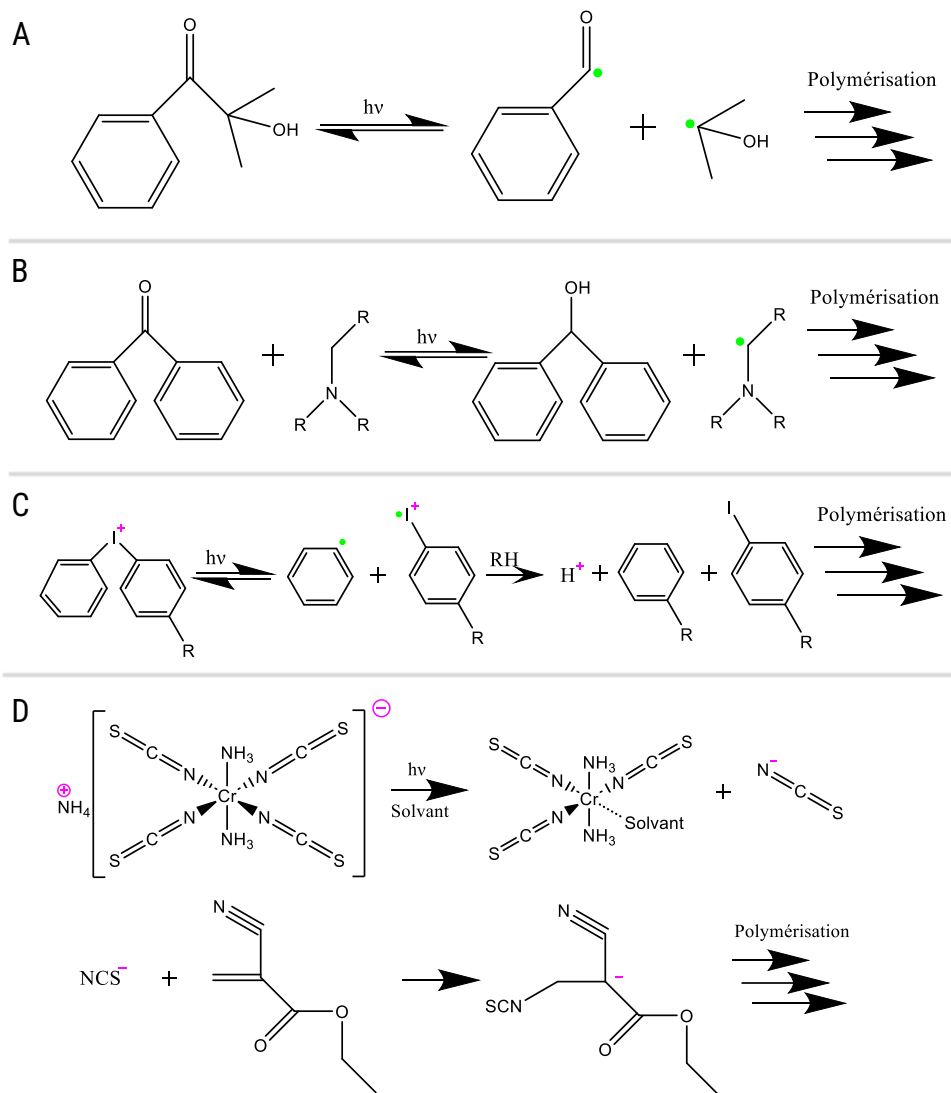


Figure II.3 : Exemples de l'activation d'un photoinitiateur [17] : A) Norrish Type I ; B) Norrish Type II ; C) Cationique ; D) Anionique [18]

L'excitation des photoinitiateurs type I conduit à un clivage homolytique autour d'un carbone électrophile qui engendre la création de radicaux [19]. Le type II, quant à lui, nécessite la présence d'un co-initiateur [20], usuellement un groupement hydrogène donneur tel que les groupements amines tertiaires. La fonction nucléophile, aidée par le photon incident, peut ainsi récupérer un hydrogène labile du co-initiateur, qui lui devient radicalaire. Le type II de Norrish peut également faire référence à une abstraction d'hydrogène intramoléculaire [21].

Sur les photoinitiateurs cationiques, le photon incident conduit à une rupture homolytique autour de l'hétéroatome ce qui libère un proton qui initie ensuite la réaction de polymérisation alors que sur les photoinitiateurs anioniques, le photon incident permet la libération d'un anion issue d'un complexe organométallique ou d'une base de Lewis [22].

Ces espèces réactives permettent d'initier la réaction de polymérisation, qui a lieu en différentes étapes : initiation, propagation, transfert de chaîne et terminaison (cf. figure II.4).

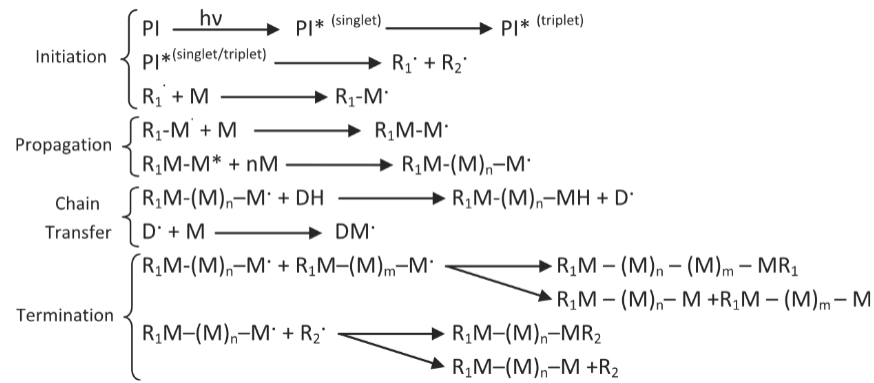


Figure II.4 : Schéma des étapes de la photopolymérisation radicalaire [19]

Dans le cas d'une amorce radicalaire, l'espèce radicale est réactive et conduit à la création de longues chaînes carbonées en présence de monomères, dimères, etc. La croissance de la chaîne peut être interrompue par le transfert du site actif à une autre chaîne ou par terminaison que ce soit par recombinaison²² ou par dismutation²³.

Dans le cas d'une amorce cationique, la chaîne se propage encore plus rapidement et de manière analogue à précédemment. Cependant, les étapes de transfert et de terminaisons sont différentes, il y a : soit un transfert au monomère, soit l'expulsion du proton du site actif²⁴, ou soit un transfert intramoléculaire. La chaîne se termine ensuite par recombinaison.

Dans le cas d'un amorçage anionique, il n'existe pas de transfert de chaînes et peu de terminaisons se produisent. Il peut donc être nécessaire de désactiver la chaîne vivante par ajout d'un réactif [23], ce qui complexifie grandement l'utilisation en impression 3D. Cette famille n'est pas, ou peu, utilisée en impression 3D et ne sera donc pu abordée par la suite.

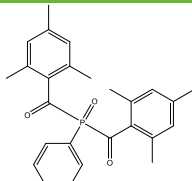
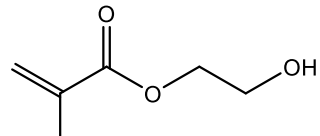
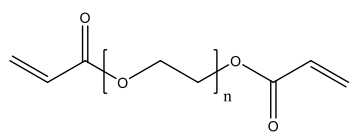
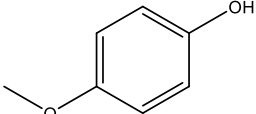
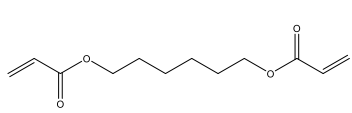
Ces différentes étapes étant contrôlées par leurs cinétiques et la disponibilité des espèces dans le milieu, il est donc possible de réduire la longueur de chaîne ou la réactivité par l'ajout d'inhibiteurs. Une résine photosensible comprend donc différents composants, photosensibles ou non, comme on peut le voir dans le tableau II.1.

²² Deux chaînes avec un site actif réagissent ensemble et forment ainsi grande chaîne sans site actif.

²³ Un transfert d'hydrogène permet la conclusion de la chaîne, qui n'a donc plus de site actif.

²⁴ Une double liaison est créée et le proton ainsi libéré peut engendrer une nouvelle chaîne.

Tableau II.1 : Exemple de composition d'une résine photosensible. BAPO : Oxide de phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine ; PEGDA : Poly(éthylène glycol) diacrylate ; MEHQ : 4-Méthoxyphenol.

Espèce	Exemple	Rôle	Contraintes	%massique [24]
Photoinitiateur BAPO		Amorce la réaction en chaîne	Sensible à la longueur d'onde incidente Temps	~5%
Monomère 2-Hydroxyethyl méthacrylate		Forte réactivité Solidifie la pièce	Impacte fortement le retrait	~25%
Oligomère PEGDA		Solidifie la pièce Réduit le retrait	Augmente la viscosité	~70%
Inhibiteur MEHQ - Optionnel		Modère la réactivité (piège à oxygène et/ou à radicaux)	Contre le photoinitiateur	-
Diluant 1-6, hexanediol diacrylate - Optionnel		Réduit la viscosité	Occupe un volume non solidifié	-

Quelques-unes des familles de photoinitiateurs (de type I, de type II et cationiques) les plus utilisées sont respectivement les oxydes de phosphines, les benzophénones et les sels de sulfures [19]. Quelques exemples sont présentés en figure II.5.

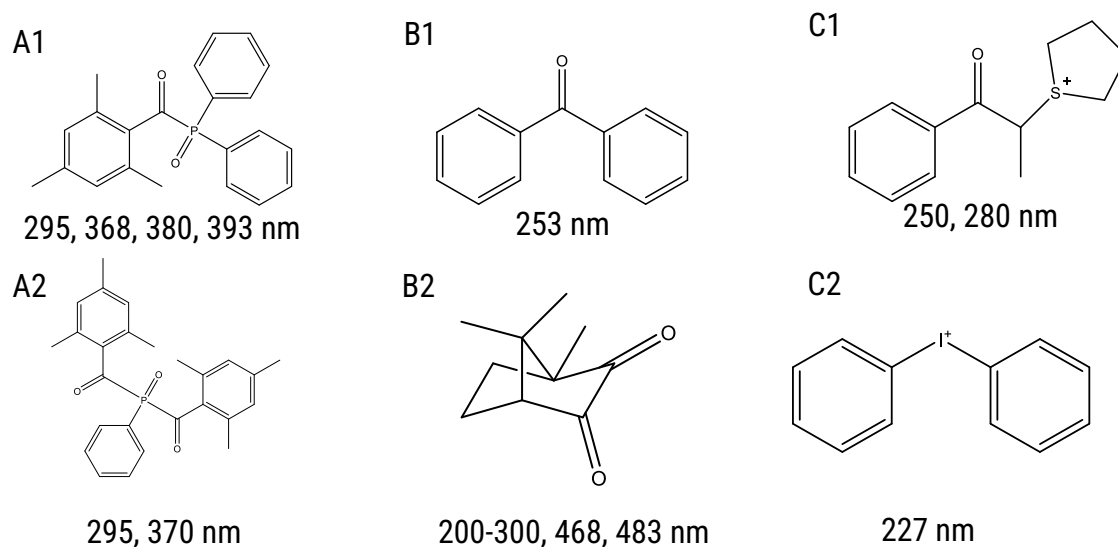


Figure II.5 : Exemples d'initiateurs avec la longueur d'onde de leurs pics d'absorption. A1) Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide [14] ; A2) Phenyl bis (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide [14] ; B1) Benzophénone [14] ; B2) Bornanediol [15,14,25]; C1) 1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)tetrahydro-1H-thiophen-1-ium (anion : BF₄⁻) [26] ; C2) Diphenyl iodonium (anion : AsF₆⁻) [27].

Les A sont des photoinitiateurs radicalaires type I, les B types II et les C des photoinitiateurs cationiques.

La polymérisation d'époxy se prête bien au mécanisme de polymérisation cationique [28], qui a l'avantage d'avoir un faible retrait. Cependant, dans ce cas la réactivité est telle que des réactions secondaires peuvent avoir lieu avant que l'attaque sur le monomère et l'initiation de la réaction en chaîne ait lieu, ce qui conduit à la nécessité d'un milieu réactionnel sans impuretés nucléophiles et à l'utilisation de solvants tels que le toluène, le chloroforme...

Malgré leurs retraits plus importants, les acrylates et les éthers [29] sont les plus utilisés dans l'impression 3D du fait de leur polymérisation radicalaire. Ce type de polymérisation est moins rapide et conduit à une solidification plus lente, mais plus stable et moins sensible aux impuretés du milieu²⁵ [19]. Il existe une grande variété de polymères réalisables par réaction radicalaire [29].

Maintenant que nous avons vu le principe de fonctionnement de la photopolymérisation, nous pouvons nous intéresser à notre application, la fabrication additive. Lors de la mise en forme, la résine est exposée à un rayonnement incident aux endroits souhaités ce qui permet la solidification de la résine jusqu'à la couche précédente (ou le support) afin que celle-ci soit immobilisée et serve ainsi de support aux couches suivantes. Il est donc nécessaire que l'épaisseur de polymérisation (C_d) soit supérieure à l'épaisseur de couche. Pour cela, il faut que l'énergie apportée par le faisceau incident soit supérieure à l'énergie critique minimale (E_c) de la résine afin que le phénomène de photopolymérisation puisse être activé et le point de gel franchi.

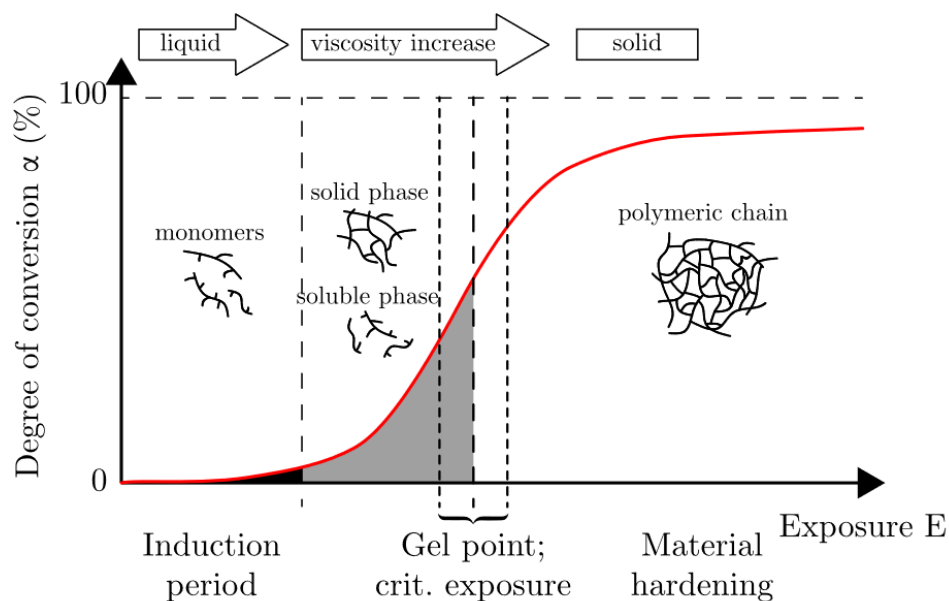


Figure II.6 : Forme des espèces en présence à différents degrés de conversion du photoinitiateur dans la résine en fonction de l'exposition à un rayonnement lumineux [31].

Autrement, la résine n'aurait pas suffisamment réagi pour permettre une solidification, comme on peut le voir en figure II.6, mais son comportement rhéologique et sa réactivité s'en verraient modifiés (vieillessement). Cette résine serait donc de plus en plus dégradée lors des cycles successifs ce qui limiterait sa réutilisabilité.

²⁵ Elle est cependant plus sensible au désamorçage à l'oxygène ce qui peut permettre une stabilisation du mélange et un contrôle spatial lors de l'impression [30]

Il est important de noter que l'intensité lumineuse du faisceau incident n'est pas homogène et suit usuellement une distribution gaussienne [31] avec un maximum en son centre. Il faut aussi prendre en compte que la matière polymérisée en surface absorbe une partie du rayonnement et réduit donc l'intensité lumineuse atteignant la résine subséquente, comme on peut le voir dans la figure II.7. Il existe donc un maximum d'épaisseur polymérisable dépendant de l'intensité lumineuse incidente, mais indépendante du temps.

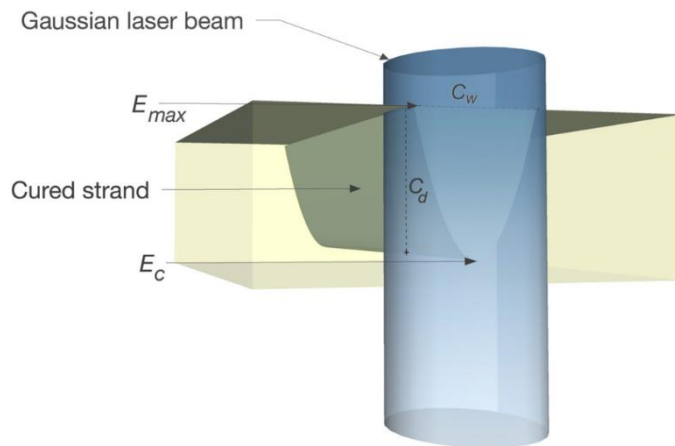


Figure II.7 : Schéma de la zone de réaction lors de l'illumination UV d'une résine photosensible par une source lumineuse [32].

L'intensité lumineuse est proportionnelle à la coloration bleue. C_w : largeur de polymérisation.

L'équilibre entre les différents composants de la résine photosensible est critique ce qui rend sa formulation très complexe. Elle doit à la fois être très sensible à la longueur d'onde du rayonnement incident choisie pour permettre une réactivité rapide, tout en étant peu sensible aux autres longueurs d'onde, stable dans le temps et en polymérisant uniquement aux endroits exposés (sans avoir une largeur de polymérisation supérieure à la largeur du faisceau incident²⁶). La résine doit également être suffisamment peu visqueuse pour permettre son étalement ou mieux, son aplanissement. Également, la pièce une fois mise en forme doit être non réactive et manipulable et même avoir de bonnes propriétés mécaniques, si possible. Ce dernier point est permis par l'utilisation d'oligomères ramifiés.

Une dizaine d'années [1] après la réalisation de prototypes en plastique a germé l'idée de réaliser des pièces dans d'autres matériaux tels que les céramiques. Pour cela, des ajouts ont été faits à des résines photosensibles en s'inspirant d'autres techniques de mise en forme des céramiques : des particules de céramiques, un dispersant, un diluant, etc. Des pièces en pièce plastique au sein desquelles sont piégées des particules de céramique ont ainsi été imprimées avec ce mélange. Ensuite la matrice polymère a été éliminée et la partie céramique frittée afin d'obtenir une pièce non friable et plus dense. Il est à noter qu'actuellement, la grande majorité des résines photosensibles commerciales chargées en céramique sont considérées comme toxiques, il est donc nécessaire de s'assurer de l'élimination complète des réactifs organiques et de leurs produits de dégradations lors des étapes de post-traitement si des applications médicales sont visées.

²⁶ Ceci engendrerait une perte de résolution.

Quelques travaux existent sur le développement de résines photosensibles biocompatibles [6,33] permettant de se passer de l'étape d'élimination thermique de la partie organique : la pièce finale est donc un matériau composite. Pour l'impression de tels composites, le FFF reste privilégié.

La présence de particules dans la résine conduit à l'augmentation drastique de la viscosité. Les formulations sont donc conçues pour avoir d'avoir un comportement rhéofluidifiant afin de permettre d'augmenter le taux de charge tout en gardant une viscosité compatible avec la mise en forme. La présence de particules mène également à une opacification du milieu et à la dispersion du rayonnement incident dans la résine comme on peut le voir sur la figure II.8.

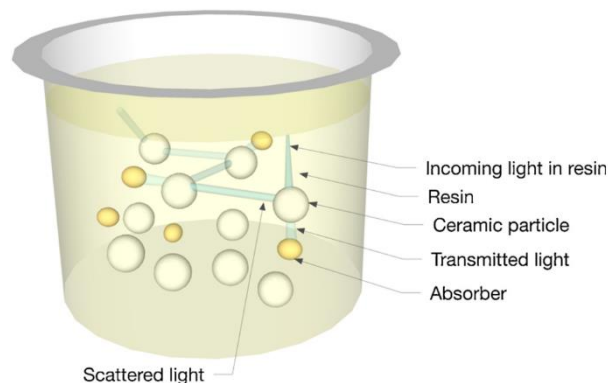


Figure II.8 : Schéma de principe de la dispersion du rayonnement incident dans une résine chargée en particules céramiques [32].

L'ajout des particules est à l'origine de nouvelles contraintes sur le procédé qui sont dépendantes des choix technologiques pris par les acteurs industriels.

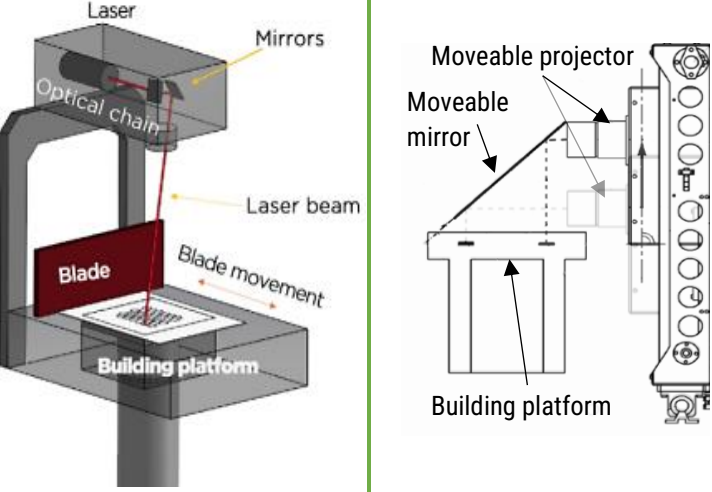
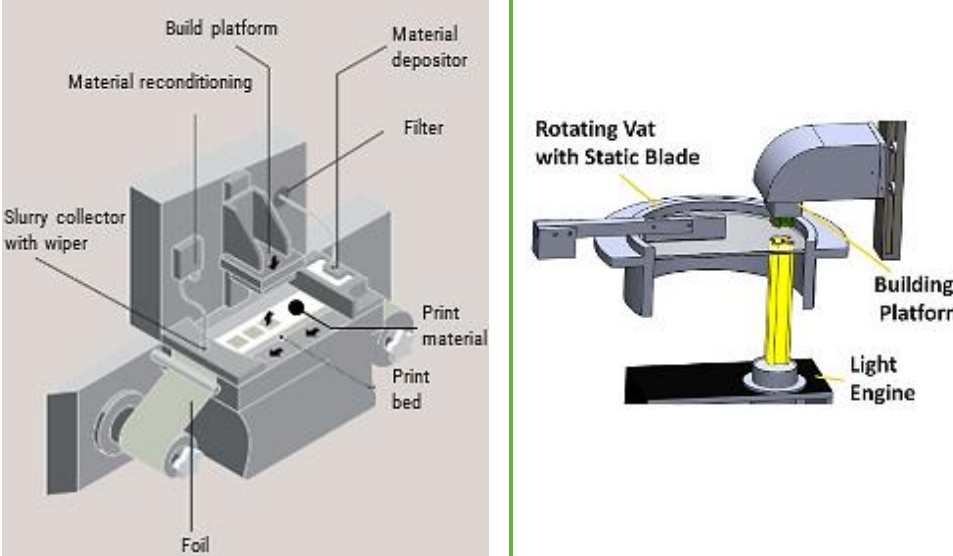
Les principaux acteurs

Le premier acteur industriel français à s'être lancé dans la photopolymérisation céramique est 3D Ceram (France) en 2001 [34] avec la technologie SLA. De nouveaux acteurs internationaux sont récemment entrés sur ce marché notamment grâce au développement de la technologie : « Digital Light Projection » (DLP). Contrairement à la SLA qui utilise un laser pour parcourir la surface à polymériser, le DLP est basé sur une technologie par voxel dans laquelle un projecteur UV est masqué afin d'illuminer l'intégralité des zones d'intérêt d'une couche simultanément. Cette technologie a permis la démocratisation de la photopolymérisation pour la fabrication additive plastique en réduisant drastiquement les coûts des imprimantes 3D [35]. Concernant la DLP céramique les principaux acteurs sont Admatec (Pays-Bas), Lithoz²⁷ (Autriche) et dans une moindre mesure ProdWays²⁸. 3D Ceram et ProdWays utilisent une approche Top-Down contrairement à Admatec et Lithoz qui ont choisi une approche Bottom-Up. Le tableau II.2 présente rapidement les stratégies de ces fournisseurs.

²⁷ Sous l'appellation LCM (Lithography-based Ceramic Manufacturing)

²⁸ Prodways ne propose plus (en septembre 2023) de céramiques sur leur site internet.

Tableau II.2 : Comparaison des principaux acteurs de l'impression 3D par photopolymérisation céramique.

Approche	Top-Down		Bottom-Up	
Fournisseur	3D Ceram	ProdWays	Admatec	Lithoz
Type de source lumineuse	Laser	Projecteur mobile	Projecteur	Projecteur
Technologie	SLA	DLP MOVINGLight	DLP	LCM
Principe de fonctionnement [36, 37, 38, 39]	 <p>The top-left diagram shows the SLA process with labels: Laser, Mirrors, Optical chain, Laser beam, Blade, Blade movement, and Building platform. The top-right diagram shows the DLP MOVINGLight process with labels: Moveable projector, Moveable mirror, and Building platform.</p>		 <p>The middle-left diagram shows the DLP process with labels: Build platform, Material reconditioning, Material depositor, Filter, Slurry collector with wiper, Foil, Print material, and Print bed. The middle-right diagram shows the LCM process with labels: Rotating Vat with Static Blade, Building Platform, and Light Engine.</p>	

Les différentes approches

En utilisant une même approche, différentes stratégies sont possibles. Ces choix stratégiques ont une influence sur les structures réalisables, les pièces finales et leurs propriétés.

Par exemple, les pièces réalisées par DLP peuvent montrer des défauts de surfaces liés à la pixellisation de l'image projetée contrairement à la SLA qui, au contraire, dispose d'un des meilleurs états de surface du domaine de l'impression 3D. La pixellisation est notamment marquée lors de la réalisation de surfaces courbes telles que des sphères et des cylindres. En revanche, le DLP est généralement moins couteux et plus rapide, effet d'autant plus important que la surface à polymériser est importante.

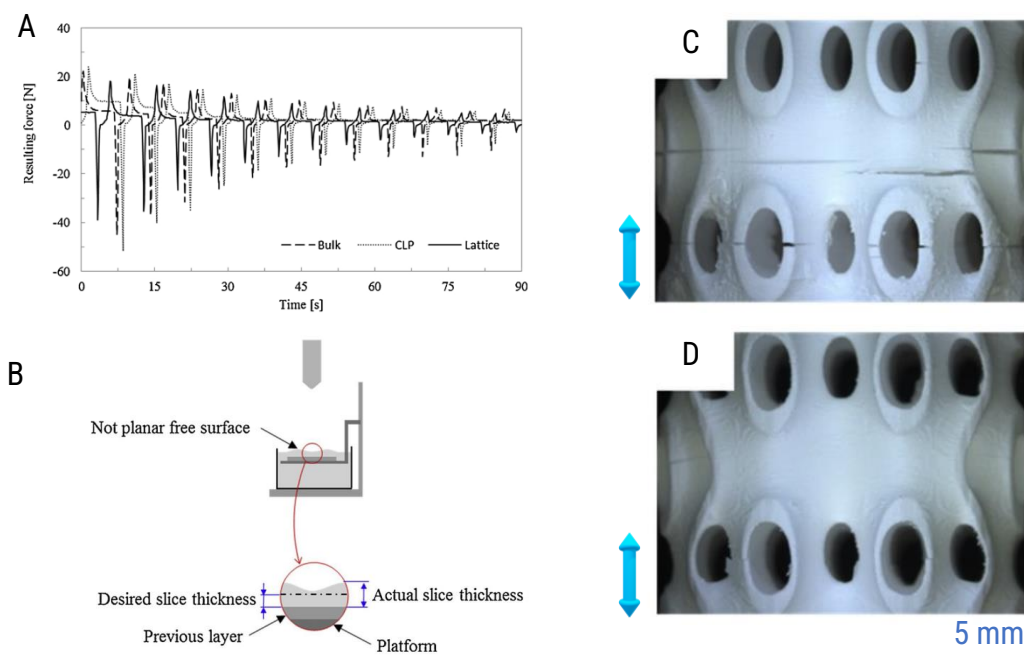


Figure 11.9 : Figures issues de Santoliquido et al [40] : A) Forces résultantes sur les pièces lors de l'approche Bottom-Up. B) Schéma de la surface lors de l'approche Top-Down. C) Pièce frittée réalisée par l'approche Bottom-Up. D) Pièce frittée réalisée par l'approche Top-Down.

L'axe Z de fabrication est indiqué par une flèche bleue, le haut et le bas n'ont pas été documentés.

L'approche Bottom-Up est caractérisée par l'immersion partielle de la plateforme de fabrication dans la résine photosensible à une distance du bas du contenant de la résine égale à l'épaisseur de couche souhaitée. Ceci permet de limiter grandement la matière nécessaire pour démarrer une impression et la matière superflue (le volume mort). Le volume de matière nécessaire pour réaliser une impression correspond donc uniquement au volume à polymériser plus les pertes (résidus sur l'imprimante et sur les pièces, liés à la viscosité de la suspension). La surface immergée entre la plateforme (et après la première couche, entre la pièce) et la résine est polymérisée lors de l'exposition UV ce qui permet un contrôle précis, *via* les moteurs de l'axe Z, de l'épaisseur de couche. Cependant, cette force est aussi à l'origine de sa plus grande faiblesse : entre chaque couche, la matière polymérisée doit se décoller du bas du contenant ce qui est à l'origine de forces de traction exercées sur les couches (*cf.* figure 11.9) et d'une perte de temps importante.

Ceci complexifie également l'impression de structures complexes ou avec des surfaces drastiquement différentes, par exemple en forme de sablier, car les forces sont soit :

- ❖ Exercées entre les couches. Elles sont donc absorbées par l'élasticité de la matrice organique ou conduisent à un décollement (partiel ou total) des couches.
- ❖ Transmises à l'intégralité de la pièce puis au bâti. Ceci conduit à des contraintes plus élevées dans les sections de tailles réduites et favorise la rupture de ces couches.

Quant à elle, l'approche Top-Down est caractérisée par l'immersion totale de la plateforme de fabrication dans la résine photosensible qui s'enfonce de l'épaisseur d'une couche après chaque passage du laser. Ensuite, un racleur étale une nouvelle couche de résine d'une épaisseur déterminée par l'enfoncement de la plateforme. Cependant cet étalement dépend très fortement de la viscosité de la résine et n'est jamais totalement uniforme ce qui peut conduire à des épaisseurs de couche sensiblement différentes de celles prévues, comme on peut le voir en figure II.9. Avec cette approche, il est nécessaire de disposer d'un volume de matière suffisant pour remplir l'intégralité de la plateforme de fabrication sur une profondeur correspond à la hauteur de la pièce la plus haute. Elle dispose donc d'un volume mort très important. Néanmoins, lors de l'impression, seule la résine rentre en contact avec la pièce en cours de fabrication. Il n'y a donc aucune action mécanique exercée directement sur la pièce ce qui permet de limiter le recours aux supports et ne crée pas de contraintes résiduelles dans les pièces.

Le choix de l'approche a donc une influence importante sur le résultat, des pièces réalisables par l'approche Bottom-Up ne le seront pas forcément par l'approche Top-Down. Les besoins critiques que doivent satisfaire les suspensions sont différents.

Il semble important de mentionner que d'autres technologies plastiques utilisant la photopolymérisation existent, comme la « Continuous Liquid Interface Polymerization (CLIP) » [41], la « Two-Photon Polymerization (2PP) » [42,43] et la « Xolography » [44]. Ces technologies, très intéressantes d'un point de vue recherche, semblent cependant être difficiles à adapter à l'incorporation de particules inorganiques pour imprimer des modèles de taille centimétrique étant donné la viscosité élevée résultante et le comportement diffusif des particules en suspension. Cette limite a pu être évitée par l'équipe de Chong *et al.* [45] par l'utilisation d'un précurseur de silice formant un réseau polysiloxane lors de l'exposition UV. L'idée était de mêler intimement synthèse et mise en forme.

Les structures 3D réalisables

La photopolymérisation, avec l'utilisation de supports, permet l'une des plus grandes libertés au niveau de la réalisation de pièce. La seule limite est la réalisation d'objets entièrement fermés ou avec des trous aveugles, tels que des sphères entières creuses, à cause de la nécessité d'évacuer la résine non polymérisée et les gaz lors du post-traitement. Différentes réalisations par des imprimantes 3D utilisant la photopolymérisation céramique sont présentées en figure II.10.

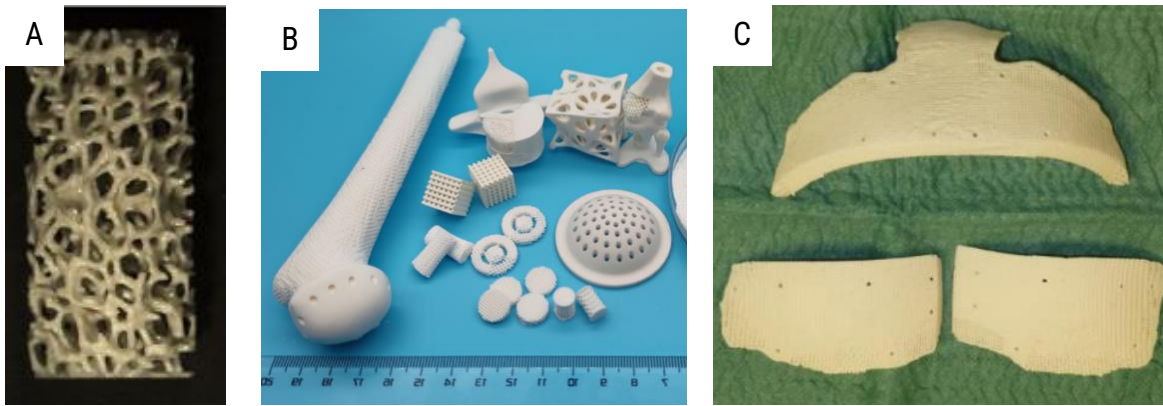


Figure II.10 : Panaché de modèles 3D : A) Modèle imprimé par LCM en hydroxyapatite avant traitement thermique à partir d'une empreinte de PU numérisée par μ -CT afin de ressembler à de l'os trabéculaire [46]. B) Divers modèles 3D imprimés par DLP en phosphate de calcium [9]. C) Implant macroporeux en HAp sur mesure réalisé en 3 pièces par SLA [47].

Une analyse SWOT de la photopolymérisation est proposée en figure II.11.

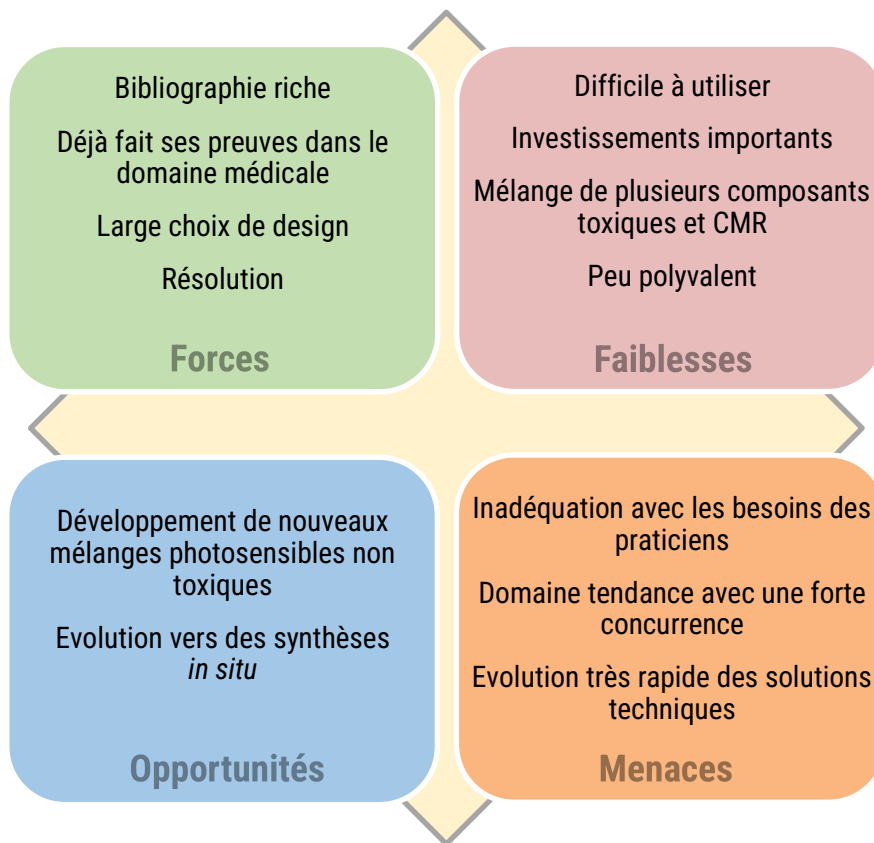


Figure II.11 : SWOT de la photopolymérisation céramique

La photopolymérisation est une technique qui a fait ses preuves, mais qui reste difficile à prendre en main, contrairement à l'extrusion de matière qui est déjà démocratisée.

II.2.1.2 Extrusion de matière (ou « Robocasting » ou « Direct Ink Writing » – DIW)

L'extrusion de matière est la technique d'impression 3D la plus connue grâce à sa facilité d'utilisation et son accès récent au grand public. Elle est connue sous le terme de dépôt de fil fondu ou « Fused Deposition Modeling » (FDM – breveté par Stratasys) ou encore « Fused Filament Fabrication » (FFF).

Le principe

Elle consiste au dépôt d'un cordon de matière par l'intermédiaire d'une tête d'extrusion mobile sur un plan²⁹. Ce dépôt est permis par l'augmentation de pression exercée par l'introduction du filament dans la zone de chauffe. Une fois cette couche finie, la tête d'extrusion monte suivant l'axe Z de la hauteur d'une couche et l'étape se répète jusqu'à la fin de l'impression. Ce fonctionnement est présenté en figure II.12.

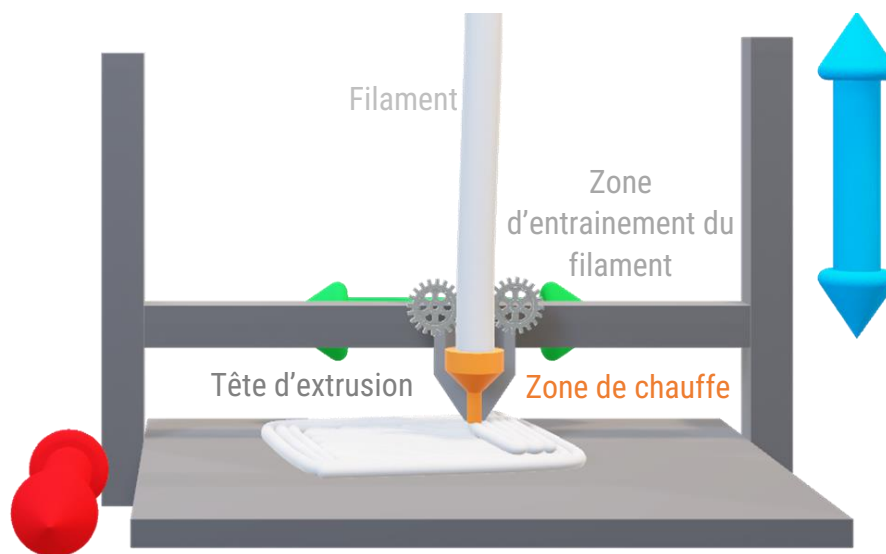


Figure II.12 : Schéma de principe du FFF. À titre d'exemple, ici le plateau est mobile suivant X (rouge), la tête d'extrusion est mobile suivant Y (vert) et le support de la tête suivant Z (bleu).

Afin de maintenir une bonne cohésion de la pièce et des propriétés les moins anisotropes possibles, la liaison inter-cordons est primordiale et présente un véritable défi. Le cordon nouvellement déposé doit, dans l'idéal, fusionner avec le cordon de la couche précédente et avec les cordons alentour de la même couche ce qui est difficilement réalisable. Afin de faciliter cela et réduire les risques de déformation, les enceintes et les plateaux peuvent être chauffés.

Ce cordon peut être composé d'un thermoplastique chauffé jusqu'à atteindre un état visqueux, ou bien de toute autre matière disposant d'une fluidité suffisante pour permettre sa déposition contrôlée, on parle dans ce cas de Robocasting ou Direct Ink Writing (DIW). Le DIW utilise une suspension, souvent rhéofluidifiante, qui est poussée dans la tête extrusion afin de former le cordon [49]. La zone de chauffe peut donc être remplacée par un piston ou un autre moyen de contrôle du dépôt de matière. Dans le cas particulier d'un dépôt de matière métallique fondu (sous forme initiale de poudre ou de barre), le terme de Direct Energy Deposition (DED) est employé. Le DIW peut nécessiter un traitement lors de l'impression afin de solidifier le cordon

²⁹ Il est possible d'utiliser des imprimantes 3D FFF classiques ne se limitant pas à un plan 2D, mais évoluant dans un espace 3D. Cependant, cela n'est pas la norme et le système couche à couche subsiste [48].

[50], comme une exposition UV. La solidification de ce cordon est nécessaire afin de stabiliser la couche suivante qui se reposera dessus. Cependant, celle-ci limite aussi l'adhésion entre ces deux cordons ce qui conduit à une anisotropie de la pièce finale.

Une des forces du DIW est de permettre l'ajout de particules telles que des biocéramiques [51], des protéines [52] ou même des cellules vivantes [53] dans une matrice en biopolymère qui sera extrudée dans l'idée de pouvoir imprimer des organes (complets ou partiels). Il est également possible de charger un filament de FFF en particules, céramiques [54] ou métalliques [55], permettant ainsi la réalisation de FFF céramique.

Les pièces réalisées par FFF, ou DIW, sont rarement pleines. Elles présentent habituellement, une surface pleine sur quelques couches d'épaisseurs et l'intérieur est rempli par une structure 3D telle que des TPMS, des grilles, des zig-zags ou autres structures continues. Ceci permet de limiter la quantité de matière consommée et facilite la réalisation de pièces pleines, autrement difficile à réaliser de par la nature cylindrique du cordon.

Les principaux acteurs

Le DIW est un procédé de mise en forme très répandu dans les laboratoires, car il est facile d'accès, nécessite peu d'investissement (une imprimante FFF modifiée peut-être suffisante) et est très polyvalent (changer de particules ou de cellules ne nécessite que peu de modifications sur l'appareil). La bioimpression 3D est un domaine très actif avec de nombreuses publications universitaires [56] et de nombreux acteurs proposent des bioimprimantes 3D tels qu'Axolotl Biosystems [52], EnvisionTEC et Rokit Healthcare [53]. Cependant, le projet dans lequel je m'inscris a pour objectif la fabrication d'implants entièrement en céramique. Donc les bioimprimantes, malgré leurs intérêts biologiques certains, ne répondent pas à nos besoins.

Le FFF céramique a connu un regain d'intérêt récemment avec de nouvelles solutions développées par quelques acteurs déjà présents sur le marché français de l'impression 3D ou des céramiques tels que 3D Ceram et Nanoe. Cependant le coût important des appareils de post-traitement (bain d'acétone + four de déliantage/frittage) reste un frein important pour du prototypage et le procédé n'est pas assez mature pour de la production en série. Ils proposent des matériaux céramiques tels que la zircone et l'alumine, mais rarement d'autres compositions.

Les structures 3D réalisables

Contrairement à la photopolymérisation, le FFF permet de réaliser des pièces intégralement fermées et des designs variés notamment grâce à l'utilisation de supports. Cependant, l'impression de pièces techniques est fortement freinée par l'anisotropie de la technique ce qui limite la réalisation de forme complexe qui mènerait à des ruptures inter-couches lors du post-traitement. L'utilisation d'une tête d'extrusion permet d'obtenir des couches externes lisses à l'instar de la photopolymérisation par laser, mais la réalisation de structures 3D non continues (par exemple présentant de multiples pics) est difficilement réalisable, car la tête exerce une force sur la couche précédente qui augmente les risques de rupture ou de déformation. La majorité des réalisations universitaires sont des grilles comme on peut le voir en figure II.13.

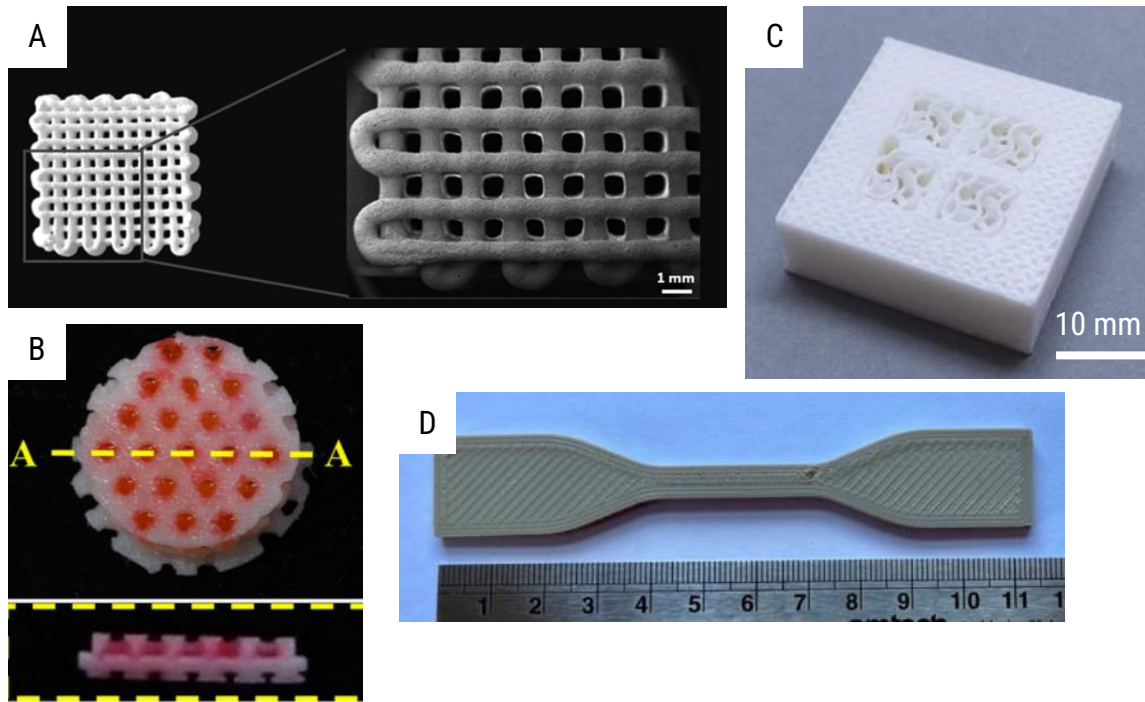


Figure II.13 : Panaché de pièces imprimées par FFF ou DIW : A) Photographie et image MEB d'un échantillon réalisé par DIW à partir d'une pâte composite de polymères, de protéines, de médicament et d'hydroxyapatite [52] ; B) Photographies d'une pièce réalisée par DIW avec une matrice PCL/nHAp (blanc) et ajout de collagène (rouge) [57] ; C) Résonateur diélectrique avec plusieurs structures 3D en zircone réalisé par FFF [58] ; D) Éprouvette haltère ASTM D638 Type 4 en PEEK/HAp réalisée par FFF [59].

Une analyse SWOT du FFF est proposée en figure II.14.

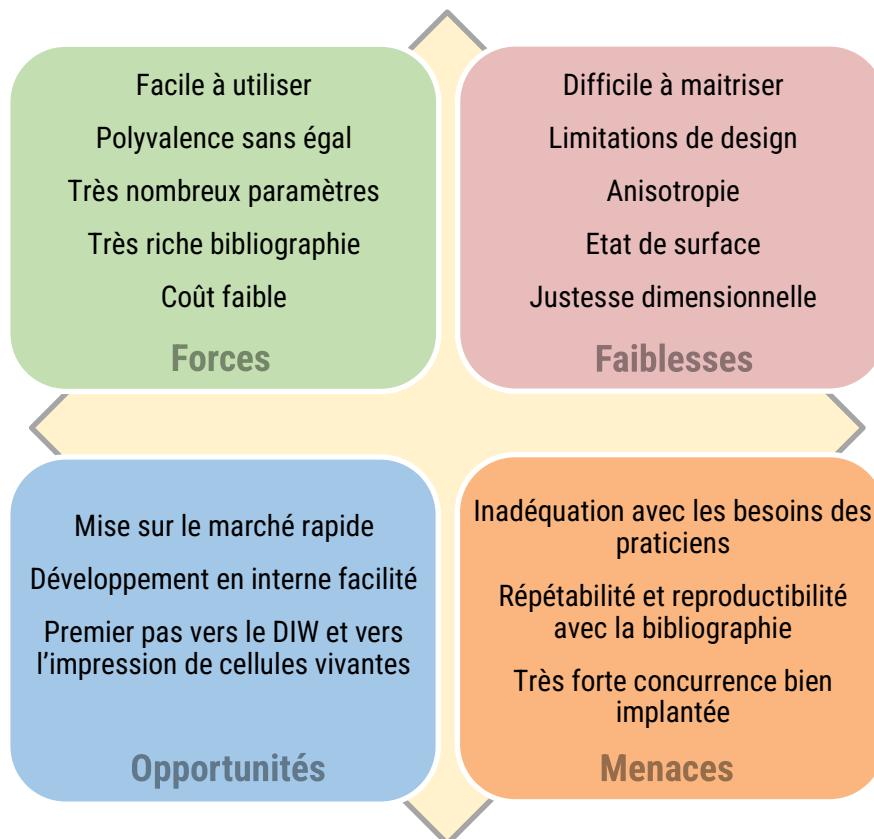


Figure II.14 : SWOT de la FFF céramique

Le FFF a généralement rencontré des difficultés à s'insérer dans les productions et reste cantonné principalement à des applications de prototypage à cause de son anisotropie et de son aspect lamellaire très marqués contrairement aux technologies utilisant un lit de poudre [60,61] qui ont également l'avantage de ne pas nécessiter de support lors de l'impression.

II.2.1.3 Projection de liant (« Binder Jetting » – BJ)

Les technologies sur lit de poudre sont très diverses et utilisées pour toutes les familles de matériaux. On peut notamment citer : le frittage sélectif par laser (SLS – Céramiques, Métaux et Plastiques), la fusion par faisceau d'électrons (EBM - Métaux) et la projection de liant (BJ - Céramiques et Métaux). Ils sont fréquemment utilisés pour de la production en série de pièces plastiques ou métalliques. Deux de ces technologies sont applicables aux céramiques : le frittage sélectif par laser et la projection de liant. Étant donné que le SLS céramique est peu utilisé, seul le BJ est présenté.

Le principe

Un lit de poudre céramique est étalé sur une épaisseur définie par un système de raclage sur l'intégralité du plateau. Puis, un système de buse parcourt cette surface et distribue des picogouttes de liant afin de lier les particules aux endroits qui constitueront la future pièce. Ensuite, une autre couche de poudre est étalée par-dessus, et le processus se répète jusqu'à finir la pièce comme on peut le voir sur la figure II.15. La pièce finale doit ensuite être traitée thermiquement afin d'éliminer le liant et fritter la pièce.

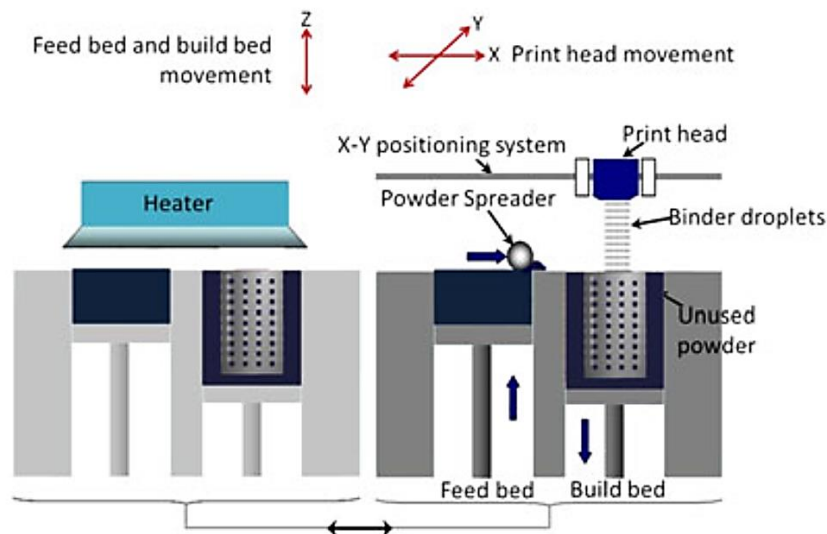


Figure II.15 : Schéma du principe de fonctionnement de la projection de liant [62].

Le liant peut être de différente nature selon les applications recherchées et le type de poudre. Par exemple, Vorndran *et al.* [63] ont utilisé trois méthodes différentes pour réaliser des pièces par BJ :

- ❖ En incorporant 5% d'hydroxypropylméthylcellulose à un mélange α / β – TCP et en utilisant de l'eau comme liant.
- ❖ En utilisant un mélange de phosphate de calcium afin d'obtenir un ratio Ca/P de 1,7 et en utilisant de l'acide phosphorique comme liant.
- ❖ En réalisant un mélange de différents phosphates de calcium dont un est réactif, le phosphate tétracalcique, avec un liant d'acide citrique.

Leur premier test, repose sur la réaction entre la cellulose et l'eau afin de lier les particules de phosphate de calcium alors que le second fait réagir les particules directement entre elles et le troisième est basé sur la réaction d'un seul des composés. Il peut réagir ou non avec les particules et nécessiter, ou non, une étape de durcissement [62].

Afin de permettre son écoulement homogène lors de l'étalement, la poudre doit être de granulométrie relativement élevée, entre 20 et 35 μm de diamètre [64], et de morphologie sphérique. Ces deux contraintes limitent grandement la densification, la résolution et les géométries possibles, car il est nécessaire de pouvoir évacuer la poudre non solidifiée intégralement afin de pouvoir respecter la géométrie cible. Afin de densifier fortement la pièce, une étape d'infiltration peut être nécessaire.

Les principaux acteurs

Cette technique n'est pas au premier plan dans le domaine de la fabrication additive céramique. Elle est actuellement principalement employée pour la fabrication de grandes pièces ou de moules étant donné qu'il n'y a que très peu de perte de matière (comparativement aux autres technologies) et pas, ou peu, d'endommagement de cette dernière qui peut donc être réutilisée pour d'autres impressions. Les préformes sont couramment usinées par la suite pour satisfaire des tolérances plus réduites. On peut citer certains acteurs historiques comme ExOne [62] et Z-corp³⁰ [65] mais aussi de nouveaux venants comme Desktop Metal qui ont développé des solutions pour les métaux et qui élargissent leur catalogue aux céramiques.

Les structures 3D réalisables

Cette technologie céramique est la seule qui ne nécessite pas, ou peu, de supports étant donné que la poudre s'autosupporte. Il est donc possible de réaliser des structures complexes sans supports lors de l'impression. Cependant des supports peuvent être nécessaires lors des étapes de post-traitement. Une des grandes contraintes du procédé provient de l'évacuation de la poudre. Celle-ci nécessite des cavités suffisamment grandes, ou suffisamment accessibles, pour pouvoir éliminer la poudre efficacement.

Ceci conduit à considérer que la porosité minimale du modèle 3D, doit être supérieure d'un facteur 10 par rapport à la taille des particules [64] pour permettre son nettoyage. Il n'est également pas possible de réaliser des cavités aveugles aisément, mais certains modèles complexes sont envisageables comme on peut le voir sur la figure II.16.

³⁰ Acquis par 3D Systems en 2011.

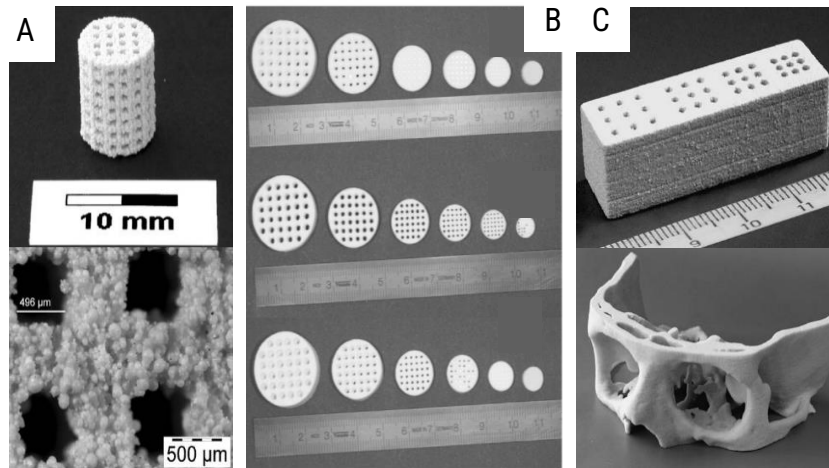


Figure II.16 : Panaché de pièces imprimées par projection de liants : A) Photographie d'un échantillon en HAp et cliché MEB de la même pièce mettant en évidence la rugosité des pièces [66] ; B) Échantillons en β -TCP imprimés avec différents liants [63] ; C) Cuboïde et segment crânien issu d'un scanner tomographique imprimés en TTCP avec de l'acide citrique en guise de liant [65].

Une analyse SWOT de la projection de liant est proposée en figure II.17.

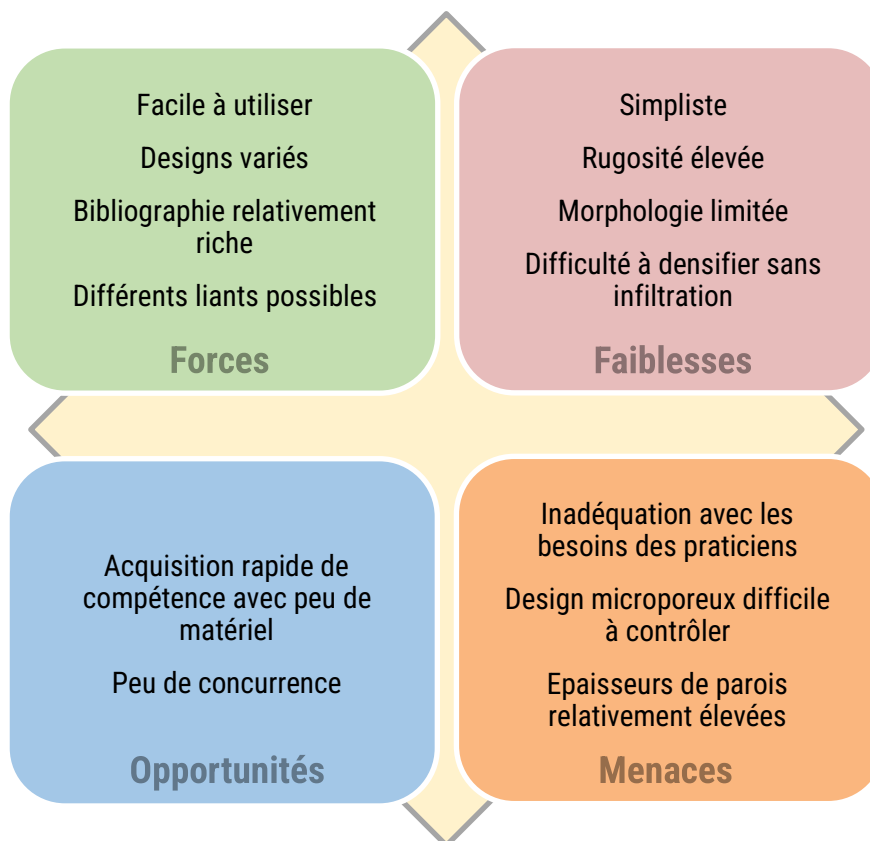


Figure II.17 : SWOT de la projection de liant céramique.

Afin de se passer des contraintes d'étalement de la poudre qui limite la résolution des pièces et leurs applications, une autre solution existe.

II.2.1.4 Projection de matière (« Material Jetting » – MJ)

La projection de matière, à la différence de la projection de liant, projette un mélange constitué des particules de céramique et du liant. La résolution dépend directement de la taille des particules qui sont donc usuellement nanométriques.

Le principe

La projection de matière peut fonctionner de différentes manières (par séchage, polymérisation UV [67] ou autre), mais le principe du BJ reste : des pico-gouttelettes de liquide de très faible viscosité sont déposées par des buses qui parcourent la surface de la zone de fabrication. Le nombre de buses et le volume contenu dans une goutte définissent la résolution de l'appareil.

La différence provient de la composition du liquide ainsi déposé : celui-ci contient des nanoparticules de céramiques ce qui nécessite l'ajout supplémentaire d'une multitude de composés afin d'obtenir une très faible viscosité. À titre informatif XJET utilise un mélange de plus d'une vingtaine d'espèces pour une suspension chargée à 45%vol [68] d'alumine. Dans le cas d'XJET, les gouttes déposées s'évaporent très rapidement à cause de la température de l'enceinte de fabrication (autour de 200°C [69]) et du passage d'une lampe infrarouge laissant ainsi un dépôt de mélange particules céramique/polymère. Le non-écoulement de la goutte est contraint par la présence de gouttes aux alentours, que ce soit d'autres gouttes contenant des particules de céramiques ou des gouttes d'un matériau de support. Ensuite, la plateforme descend d'une épaisseur de couche, puis un autre dépôt à lieu et ainsi de suite. La figure II.18 présente le fonctionnement de la projection de matière.

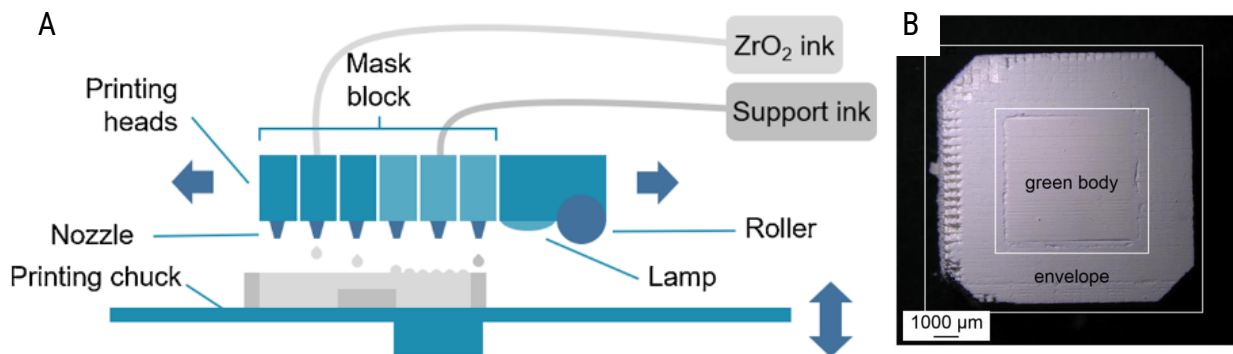


Figure II.18 : A) Schéma de principe du MJ céramique ; B) Plateau après l'impression, 3 couches de support sont ajoutées sur la pièce qui n'est donc pas visible directement. [68]

Exemple avec une suspension de zircone et l'appareil XJET Carmel 1400.

Les principaux acteurs

Très peu d'acteurs sont présents sur ce marché très récent pour la fabrication additive céramique et leurs solutions sont encore en cours de développement. On peut citer notamment XJET (sous le nom de Nanoparticles Jetting - NpJ) qui commence à se développer dans le domaine universitaire. Seulement quelques matériaux sont disponibles : l'alumine et la zircone.

Les structures 3D réalisables

Étant donné la nouveauté de cette solution, peu de publications viennent confirmer les déclarations des fabricants. Ils annoncent pouvoir réaliser n'importe quel design grâce à l'usage d'un support soluble avec une précision de $\pm 50\mu\text{m}$ pour des couches inférieures à $10\mu\text{m}$ [70].

Quelques appareils sont en fonctionnement dans le monde et les premiers résultats universitaires sont encourageants comme on peut le voir en figure II.19.

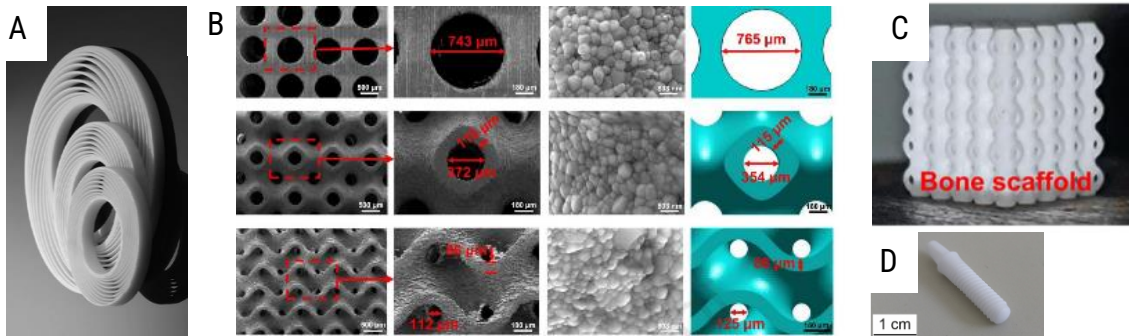


Figure II.19 : Panaché de pièces réalisées avec une imprimante XJET : A) Photographie [71], la matière et l'échelle ne sont pas indiquées ; B) Clichés de MEB comparé à la CAO au travers de 3 modèles en zircone [72], de haut en bas : cube creusé par une sphère ; primitive ; gyroïde ; C) Photographie du modèle précédent [72] ; D) Photographie d'une pièce complexe en zircone [68].

Une analyse SWOT de la projection de matière est proposée en figure II.20.

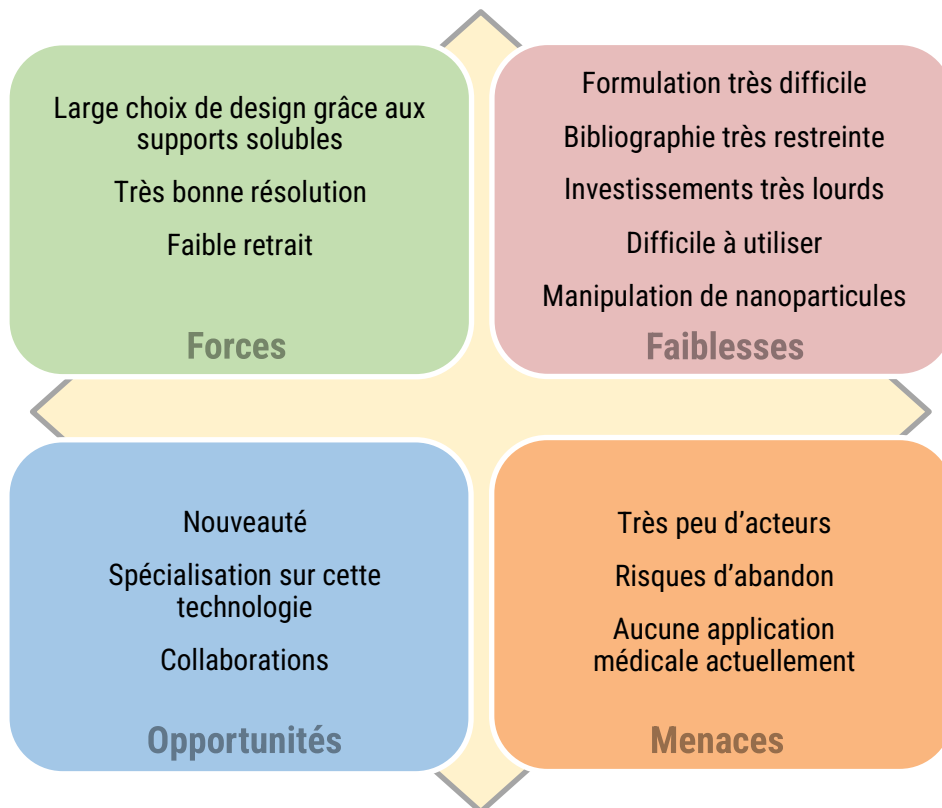


Figure II.20 : SWOT de la projection de matière céramique

Dans cette partie, nous avons vu les quatre grandes familles de technologies de fabrication additive céramique, chacune a ses forces et ses faiblesses comme on peut le voir dans la figure II.21.

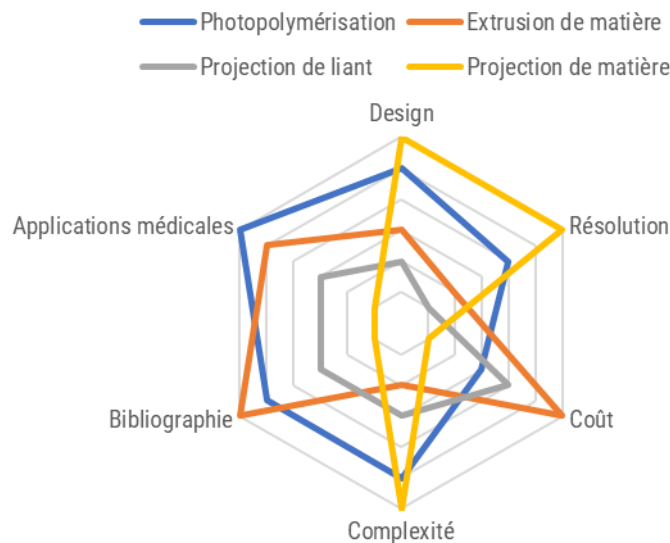


Figure II.21 : Récapitulatif des technologies de fabrication additive céramique

Il est nécessaire de choisir les technologies les plus adaptées aux formes souhaitées, mais il sera également nécessaire de réaliser un compromis sur les modèles afin de les adapter à la technique de mise en forme finalement retenue. Parmi les quatre technologies abordées, il est possible de les diviser en deux catégories :

- ❖ Avec une approche par le haut : la photopolymérisation par SLA, FFF, BJ, MJ.
- ❖ Avec une approche par le bas : certaines technologies par photopolymérisation par DLP

Cependant, des points communs entre toutes ces technologies existent : elles ont besoin de particules de céramique synthétisées en amont avec une distribution de taille contrôlée et elles utilisent un liant organique pour piéger les particules et créer une pièce verte. Ce dernier est ensuite éliminé lors d'un traitement thermique qui permet la création de jonction entre les particules.

Nous allons maintenant nous intéresser aux autres achats, à savoir les différentes familles de broyeurs et de fours disponibles.

II.2.2 Quelques types de broyeurs

Tous les procédés de fabrication additive utilisent des céramiques sous la forme de particules qu'il faut disperser de manière homogène dans une préparation organique assurant leur cohésion. Cependant, l'état de dispersion est fortement influencé par la granulométrie (taille et dispersion en taille) et la surface spécifique de la poudre. Il est donc nécessaire d'être capable de moduler ces deux grandeurs afin de pouvoir réaliser un mélange homogène, ou un étalement homogène de la poudre (en fonction de la technologie retenue). La morphologie des particules a également une importance majeure sur leur écoulement.

Il existe plusieurs technologies de broyage. Dans la suite, nous allons nous intéresser uniquement à des technologies ultrafines permettant d'atteindre une taille submicronique. Parmi ces dernières, on peut distinguer deux grandes familles.

II.2.2.1 Les broyeurs à billes

Il existe une grande diversité de broyeurs à billes. Certains peuvent travailler à sec ou en voie humide, et d'autres non en fonction des approches choisies.

Une des solutions les plus simples est le broyeur planétaire à billes. Il se compose d'un nombre pair de bols (2 ou 4) remplis des particules à broyer et de billes de broyage. Les quantités de particules et de billes utilisées influencent fortement le résultat du broyage. Le résultat, c'est-à-dire la distribution en taille des particules broyées, est relativement imprévisible, car il dépend de l'énergie apportée aux billes, de leur trajectoire dans le bol, de leur taille, de leur dureté, mais également de la dureté des particules et de leur taille initiale.

Le principe de la technique est le suivant : les bols sont mis en rotation sur deux axes, le premier étant celui entre les bols (ce qui nécessite un équilibrage) et le second étant sur le bol lui-même. Cette double rotation permet aux billes de broyage d'acquérir suffisamment d'énergie pour induire la fragmentation des particules et ainsi réduire leur taille. Il peut être nécessaire de réaliser des broyages successifs sur une même poudre avec des tailles de billes différentes afin d'obtenir la taille de particules souhaitée.

Il est également possible de travailler en voie humide par l'ajout de liquides (qui ne doivent pas dissoudre les particules) et d'additifs tels que des défloculants afin d'empêcher l'agglomération de la poudre si elle est très fine. Cependant, il est nécessaire par la suite de retirer ces liquides et additifs, ce qui peut ne pas être trivial.

D'autres techniques permettent de travailler exclusivement par voie humide telles que les broyeurs à cuve cylindrique qui utilisent un assemblage de disques en rotation et de microbilles pour broyer les particules. Le mélange humide contenant les particules, et potentiellement des additifs, est pompé au travers de disques avec des fentes en rotation auxquels sont ajoutées des microbilles. Ces disques évitent ainsi l'accumulation des microbilles. Ce mouvement et les microbilles permettent la fragmentation des particules. Les particules sont finalement séparées des microbilles par un tamis. En fonction des besoins, il est possible de réaliser plusieurs passes du mélange afin d'améliorer le résultat.

L'utilisation de billes n'est pas sans conséquence sur les particules : elles doivent être séparées des particules après le broyage et celles-ci sont une source de contamination non négligeable. D'autres technologies palliant ce défaut existent.

II.2.2.2 Les broyeurs à jets

Les broyeurs à jets d'air reposent sur l'accélération des particules à broyer par l'intermédiaire d'un flux d'air à forte pression (7 à 10,5 bars). Le flux d'air conduit les particules à s'entrechoquer réduisant ainsi leur taille. Avec un choix judicieux des flux d'air, il est possible d'orienter uniquement les particules de la taille souhaitée vers la sortie en laissant les plus grosses particules piégées dans le broyeur afin de continuer à réduire leur taille.

Ce type de broyage permet un travail directement à sec même pour des poudres très fines, une très bonne classification des particules en fonction de leurs tailles et une très faible contamination étant donné que les particules s'abrasent entre elles. Cependant, l'utilisation est limitée à des particules avec une dureté supérieure à 4 sur l'échelle de Mohs [73].

Un schéma de principe des deux technologies de broyage présentées est disponible en figure II.22.

La taille des particules finales est un paramètre important, car elle influence grandement l'impression, mais aussi le post-traitement thermique des pièces notamment leur frittage et leur densification.

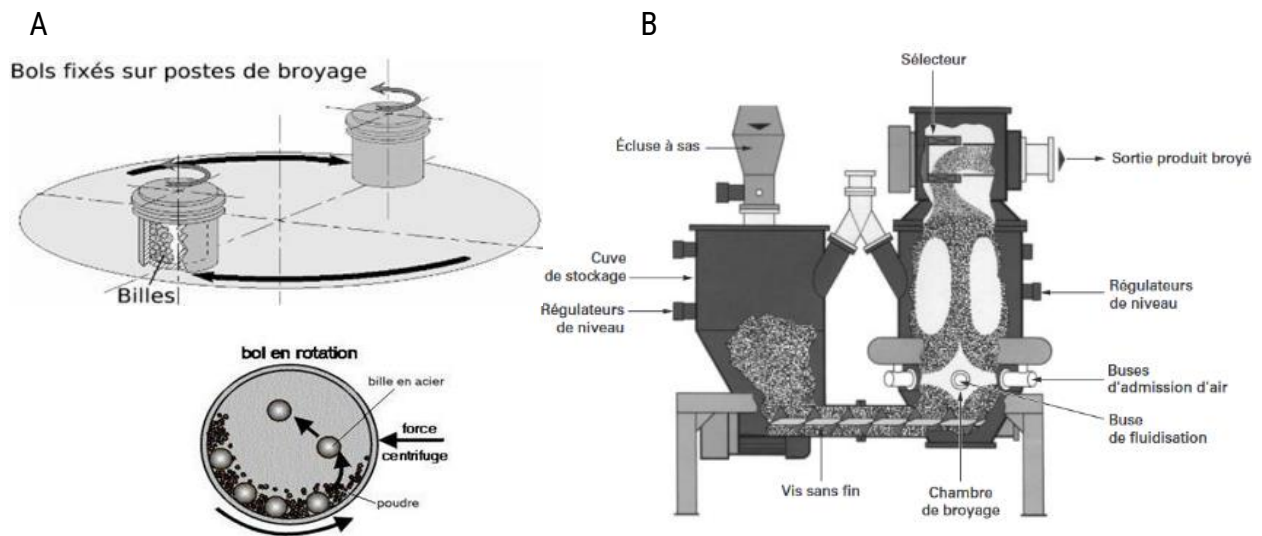


Figure II.22 : Schéma de fonctionnement : A) d'un broyeur planétaire à billes [74] et ; B) d'un broyeur à jets [73].

II.2.3 Quelques types de fours

Comme mentionné précédemment, les procédés de fabrication additive nécessitent une étape de post-traitement au cours de laquelle la matrice organique est éliminée thermiquement et les particules commencent à fritter. Un traitement thermique est également nécessaire afin de former le mélange biphasique d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique recherché (plus de détails sont fournis dans les chapitres I et IV). Nous étions donc à la recherche de deux fours distincts : un four de pré-traitement des poudres et un four de post-traitement des pièces.

II.2.3.1 Les fours à chambre

Des différents types de fours, le four à chambre (ou à moufle) est le plus connu. Il est constitué d'une enceinte chauffée par des résistances, le plus souvent électriques, isolée de l'extérieur par une céramique réfractaire (potentiellement à double enveloppe) afin de limiter la température de la paroi extérieure de l'appareil. La nature et la taille des résistances définissent la température d'utilisation optimale de l'appareil ainsi que sa zone de travail homogène, volume dans lequel la température est considérée comme constante. Cette zone homogène est également proportionnelle au dimensionnement du four. Il existe par exemple des résistances en alliage FeCrAl pour des températures inférieures à 1400°C, en SiC pour des températures jusqu'à 1625°C et en MoSi₂ pour des températures jusqu'à 1850°C [75]. Une température trop basse ou trop proche du maximum nuit à la durée de vie des résistances et peut conduire à une contamination des échantillons. Il est donc souhaitable afin d'améliorer sa durée de vie et de limiter les risques de contaminations, d'utiliser un four dans ces conditions optimales ce qui consiste à privilégier des solutions adaptées aux besoins plutôt que des solutions plus polyvalentes.

Les fours peuvent être également dédiés à l'élimination d'organiques et donc être équipés de solutions de traitement des fumées thermiques ou catalytiques³¹ ainsi que de cheminées ou bien disposer d'enceintes étanches afin de permettre les traitements thermiques sous atmosphère contrôlée (notamment utile pour le traitement des pièces métalliques sous atmosphère réductrice de H₂). Cependant, un autre type de four est spécialisé pour les traitements sous flux de gaz.

II.2.3.2 Les fours tubulaires

Les fours tubulaires sont des fours spécialement conçus pour travailler sous balayage de gaz (ou sous vide). Comme leur nom l'indique, ils ont une forme de cylindre, chauffé par des résistances électriques, dont une extrémité peut être reliée à une arrivée de gaz (azote, argon...) et l'autre à une extraction d'air. Les cylindres sont généralement en céramique ou en quartz, ce qui limite ou non respectivement, la montée et la descente température maximale réalisable. Du fait de ce balayage constant en gaz « frais » en entrée de tube, la température est réputée comme moins stable et un gradient peut être présent le long du tube [76].

³¹ La composition des fumées doit être vérifiée afin de limiter les risques d'empoisonnement du catalyseur.

Pour limiter ce phénomène, une multiplication des zones de chauffe est possible. Selon la nature du matériau et le volume de l'échantillon, des inhomogénéités de température peuvent être relevées entre sa surface et son volume, un phénomène aggravé par la mise en place d'un flux de gaz, pouvant mener à un assèchement ou une oxydation de surface. Pour éviter cela, il existe des fours qui peuvent être mis en rotation ou en oscillation afin de permettre le brassage d'un échantillon pulvérulent durant le procédé.

Ces deux types de fours (à chambre ou tubulaire) induisent une chauffe de la pièce de la surface vers son volume contrairement au chauffage par micro-ondes.

II.2.3.3 Les fours à micro-ondes

Les fours de frittage micro-ondes sont beaucoup moins fréquents que les précédents fours présentés. À la place d'un élément résistif qui chauffe par conduction l'air environnant et émet des infrarouges afin d'atteindre la température de consigne dans la zone de travail, le chauffage par micro-ondes repose sur l'excitation des charges (libres ou liées) par polarisation initiée par un rayonnement électromagnétique. Cette chauffe peut être directe si le matériau est capable d'absorber l'énergie émise ou indirecte par l'utilisation d'un suscepteur chauffé par le rayonnement micro-onde. Celui-ci chauffe ensuite le matériau cible comme dans un four traditionnel.

Cette technologie à l'avantage de pouvoir chauffer la pièce depuis l'intérieur de celle-ci (contrairement à la chauffe depuis l'extérieur) et elle permet d'atteindre des vitesses de chauffe très élevées ce qui a des conséquences majeures sur la microstructure [77] et les propriétés mécaniques des pièces.

L'interaction avec les micro-ondes est dépendante des propriétés du matériau, notamment de son comportement diélectrique qui varie en fonction de la température [78]. Il a déjà été montré que le frittage de phosphate de calcium est réalisable par chauffage micro-onde [62,79], ce procédé peut donc être envisageable dans le cadre de cette thèse. Cependant, une taille trop importante des pièces peut poser un problème étant donné qu'avec l'utilisation d'ondes électromagnétiques, les nœuds et les ventres d'ondes peuvent conduire à des disparités de chauffe [77].

II.3 Rédaction des cahiers des charges

En s'appuyant sur les différentes solutions industrielles précédemment présentées, des cahiers des charges ont été élaborés en prenant en compte les besoins du projet et la limite du financement. La rédaction des différents cahiers des charges a été un point critique lors de ma thèse : une mauvaise rédaction aurait pu conduire à une absence de réponse aux offres ou bien à un montant global supérieur au montant alloué pour le projet. Cela aurait engendré un retard important dans la réception des appareils et donc sur mes travaux de recherche.

II.3.1 Identification des besoins

Au vu des différentes options, il était important de déterminer quels étaient les besoins du projet afin que les réponses des industriels y correspondent au mieux. Les différents besoins ont été classés en 3 catégories : obligatoire, souhaitable et optionnel.

II.3.1.1 Volume d'impression et volume mort

La taille des pièces réalisées par impression 3D est limitée par les dimensions du plateau et par la hauteur possible. Afin de pouvoir réaliser les implants osseux souhaités, il est nécessaire que les dimensions d'impression soient supérieures d'environ 20% afin de prendre en compte le retrait. Il est donc obligatoire que la surface du plan soit supérieure à 20 cm² et que la hauteur soit au minimum de 10 cm afin de pouvoir réaliser des parties d'os humains à l'échelle 1 : 1. Il est souhaitable de pouvoir imprimer des os entiers jusqu'à une hauteur de 30 cm.

Bien évidemment, les autres appareils (broyeurs et fours) doivent être dimensionnés en accord avec ces besoins. L'utilisation des appareils est destinée à être pérenne : débutant par une mise en place avec de petits volumes, mais pouvant traiter des grands volumes. Il est donc souhaitable que les appareils soient performants pour le traitement de petits volumes, mais qu'ils puissent également traiter de gros volumes (de pièces ou de poudres) au besoin.

La mise au point des protocoles expérimentaux utilisant des poudres synthétisées en laboratoire nécessite de travailler, dans un premier temps, avec de très petites masses (quelques grammes). Il est donc souhaitable que le volume nécessaire pour lancer une impression et le volume de matière première perdu lors de chaque impression soient les plus faibles possibles. Cela permettrait de ne pas nécessiter le mélange de poudres, résultats de plusieurs synthèses, mais également de réduire la consommation de matières premières.

II.3.1.2 Résolution et précision

Comme abordé dans le chapitre I, une grande variété de structures 3D est actuellement imprimable et de nouvelles voient le jour grâce notamment à la géométrie computationnelle et à l'optimisation topologique [80]. Il est à noter également que l'intérêt de la personnalisation des implants vient, en partie, de la grande fidélité aux modèles afin de proposer aux chirurgiens des solutions parfaitement adaptées aux patients ($\pm 0,1\text{mm}$). Il serait dommageable d'être limité par les possibilités qu'offrent les appareils acquis vu que le marché de l'impression 3D évolue très rapidement et que chaque année de nouvelles solutions apparaissent. Il est donc souhaitable de sélectionner des solutions avec une résolution/précision élevée afin de repousser l'obsolescence de nos appareils. Une résolution d'impression inférieure à 100 μm (suivant les 3 axes) est obligatoire. Il est optionnel de pouvoir accroître par la suite les possibilités des appareils.

La précision concerne également les fours et le broyeur afin de garantir une bonne répétabilité et une bonne reproductibilité. Par exemple, il est souhaitable d'avoir une disparité de chaleur dans la chambre du four la plus réduite possible afin d'assurer un traitement identique entre les différentes pièces lors d'un même traitement thermique et au sein d'une même pièce ainsi qu'un respect précis de la température de consigne.

II.3.1.3 Paramétrage et matières premières

Afin de pouvoir développer de nouvelles céramiques, il est obligatoire d'avoir accès à l'intégralité des paramètres des différents appareils, comme : une multitude de segments pour les traitements thermiques, des vitesses de rotation du broyeur, des épaisseurs de couches pour l'impression, etc. Cependant, la facilité d'utilisation de ceux-ci et l'enregistrement de profils sont optionnels. Pour le four tubulaire, la possibilité de contrôler la pression partielle en eau à l'intérieur de l'enceinte est souhaitée. Pour les autres fours, la possibilité de contrôler l'atmosphère de l'enceinte est optionnelle.

La distribution moyenne en taille des poudres synthétisées au laboratoire étant comprise entre 0,5 et 5 μm , il est donc obligatoire que les systèmes puissent prendre en charge une telle taille de particules.

Ma thèse ne traitant exclusivement que de la partie céramique, il est souhaité que tout autre matériau nécessaire pour la mise en forme (liant, résine ou autres) puisse être fourni. Notamment, il est souhaitable que l'hydroxyapatite ou le phosphate tricalcique soient disponibles au catalogue du fabricant ou que des résultats aient été publiés les concernant.

Lors de la phase de mise au point, les préparations seront légèrement modifiées entre chaque itération. Il est donc souhaitable que les consommables puissent être nettoyés et réutilisables ou que le coût de ceux-ci ne soit pas prohibitif.

La montée en compétence se fera avec des matériaux standards dans la fabrication additive céramique. Il est donc obligatoire que les différents appareils puissent fonctionner avec d'autres céramiques, telles que l'alumine.

II.3.1.4 Données numériques

Il est obligatoire que l'imprimante 3D puisse prendre en charge les fichiers au format STL. Il est obligatoire que l'appareil puisse générer des supports s'ils sont requis pour la fabrication des pièces. Le cas échéant, une solution numérique de génération des supports doit être proposée.

II.3.1.5 Suivi

Afin de s'assurer du bon déroulement des différentes étapes (préparation de la poudre, impression et post-traitement), un moyen de leur suivi est souhaitable. Cela peut être sous la forme de relevés réguliers, de photographies, ou autre, afin de pouvoir respecter les normes relatives à la fabrication de dispositifs médicaux par fabrication additive [81,82,83].

Ce suivi permettra également une meilleure compréhension des potentielles ruptures et de l'influence des paramètres de mise en forme sur le matériau.

II.3.1.6 Non-contamination

La poudre initialement synthétisée³² a été réalisée avec des produits d'une haute pureté (>99%) afin de réduire les risques de contamination par d'autres éléments tels que des ions de métaux de transition comme le cobalt classé CMR [84,85]. Ceux-ci peuvent avoir des effets néfastes dans des pièces implantées en étant, par exemple, à l'origine de réponses allergiques [86,87,88].

Des contaminations pourraient également provenir des fours, du système de broyage ou même des zones en contact avec la matière première lors de l'impression. Il est donc obligatoire afin de s'assurer de la non-contamination des pièces imprimées par des particules, des phases ou des éléments indésirables, et de privilégier des éléments en céramiques inertes.

II.3.1.7 Hygiène Sécurité Environnement

Étant donné que les différents appareils ont vocation à être utilisés par des étudiants (doctorants, stagiaires et potentiellement élèves ingénieurs), la sécurisation des appareils sans la nécessité d'une formation approfondie ou d'une habilitation est souhaitable.

Ce souhait se traduit par exemple par la présence d'un carter autour des pièces mobiles, de dispositifs anti-éclatement, de systèmes d'arrêt d'urgence et d'interruption en cas d'ouverture de porte. Les équipements de protection individuelle nécessaires devront être clairement indiqués. L'émission de particules fines ou d'espèces volatiles lors de l'utilisation des appareils devra être mentionnée, afin d'installer d'un système de ventilation adapté. Un système adapté au nettoyage des pièces (si nécessaire) est obligatoire.

Afin de garantir la sûreté de son fonctionnement, il est obligatoire que chacun des appareils soit conforme aux normes européennes et françaises (article R233-73, R233-83 du code du travail et décret 92-767 du Journal Officiel de la République Française). Il est également obligatoire que les appareils satisfassent les conditions du plan de charge au sol des bâtiments.

II.3.2 Modèles de démonstration

En complément du parangonnage et de la bibliographie, il a été décidé de demander la réalisation de trois modèles de démonstration imprimés, de préférence, en phosphate de calcium afin de s'assurer des capacités des imprimantes sur des modèles exigeants. Les différents modèles sont présentés dans la figure II.23.

Le premier modèle est un cylindre de 10 mm de diamètre sur 5 mm percé par des cylindres suivant l'axe Z. Le diamètre de ces trous décroît linéairement avec la distance au centre, de 0,79 à 0,42 mm pour un placement de 0 à 3,64 mm du centre. Ce modèle a été réalisé sur Rhino par l'intermédiaire du module Grasshoper. Ce premier modèle, relativement simple, permet de s'assurer de la capacité de l'imprimante à respecter des formes simples et des cotes. Les trous permettent de faciliter le déliantage pour ne pas pénaliser des technologies qui auraient des difficultés à traiter des pièces massives, car elles ne sont pas l'objectif du projet. Ce modèle a été privilégié pour les caractérisations physico-chimiques.

³² Les synthèses sont détaillées dans le chapitre IV.

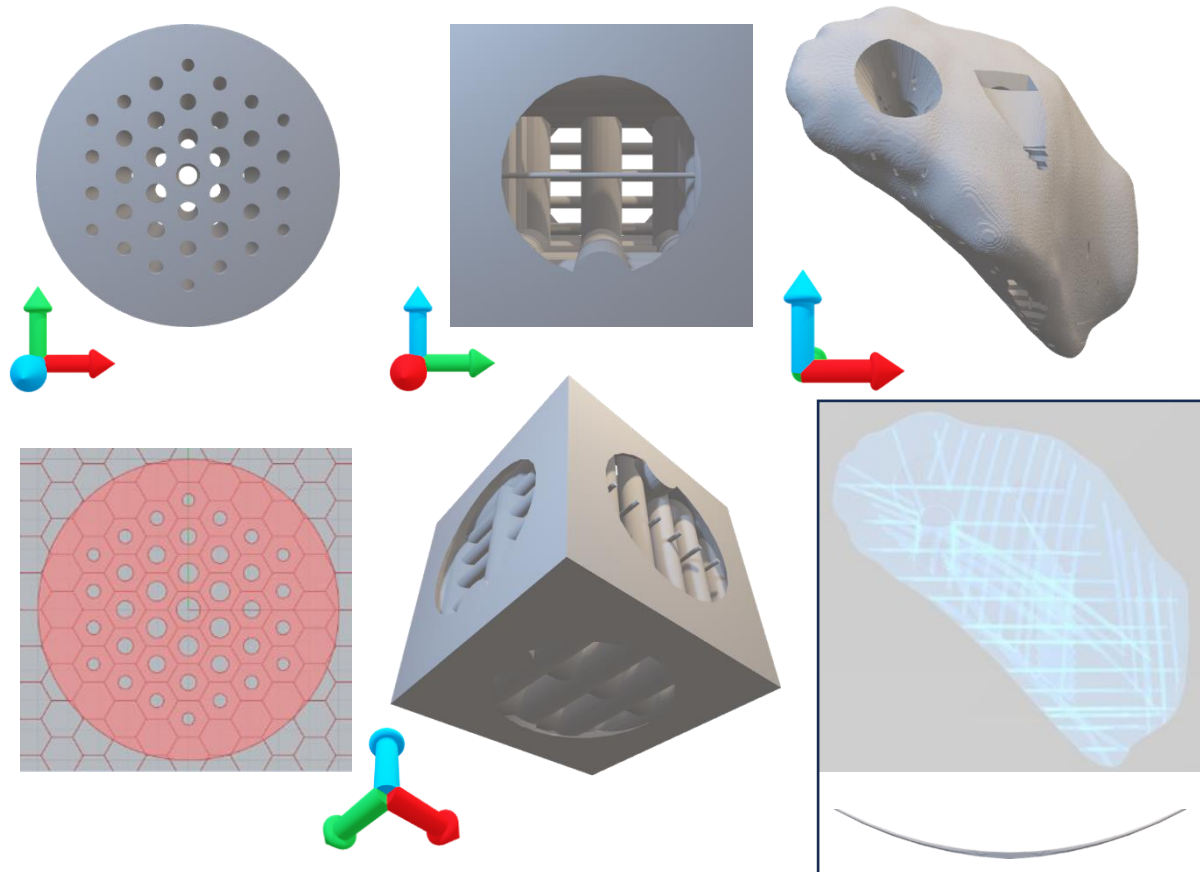


Figure II.23 : Modèles 3D des différents démonstrateurs. De gauche à droite : le démonstrateur 1, le démonstrateur 2 et le démonstrateur 3. On peut observer la grille de construction hexagonale des perçages du démonstrateur 1 ainsi qu'une image de la structure interne du démonstrateur 3 accompagné de la forme soustraite du modèle.

L'axe Z est en bleu, l'axe Y en vert et l'axe X en rouge.

Le second modèle est un cube de 10 mm de côté auquel a été soustraite une sphère de 12 mm de diamètre en son centre. Des rangées de barreaux de diamètre différents (2, 1,5, 1 et 0,6 mm) ont été ajoutées suivant les 3 directions sur 5 des 6 faces. Les cylindres d'une même rangée ont le même diamètre. Une dernière rangée de barreaux de 0,2 mm de diamètre traversant le cube en son centre, plus difficile à imprimer, a été ajoutée. Ce modèle a été réalisé sur FreeCAD dans le but de mettre en évidence les couches d'impression et l'influence de l'orientation sur les pièces finales.

Le troisième modèle est la première version d'un des 2 cas d'étude abordés dans ce manuscrit concernant le comblement osseux d'une tête humérale (de 32 mm maximum). La construction de la forme globale est présentée plus en détail dans le chapitre V. Il a été réalisé sur Blender auquel ont été soustraits des modèles de vis et des parallélépipèdes courbés (entre 0,75 et 0,6 mm). L'emplacement des soustractions a été défini manuellement en suivant différentes orientations et sans pas précis. Toutes les cavités sont débouchantes. Ce modèle a permis d'étudier le respect géométrique de cavités complexes et d'illustrer un cas applicatif.

Ces trois modèles ont été fournis à tous les candidats sous la forme de fichiers STL, 3MF et le démonstrateur 2 également sous la forme d'un fichier STEP. Afin de respecter l'équité, tous les candidats ont eu le même temps pour imprimer ces pièces, à savoir la durée du marché.

II.3.3 Constitution des appels d'offres

En parallèle de la préparation des aspects techniques, les aspects réglementaires ont été pris en compte pour mener à bien l'acquisition des différents appareils. Il existe plusieurs façons d'acquies une fourniture pour des acteurs publics en fonction des montants concernés : sur devis pour des montants inférieurs à 40 000€ HT (Article R2122-8), avec une procédure adaptée jusqu'à 90 000€ HT et avec un appel d'offres ouvert au-delà (Article R2131-12).

Il a été décidé de mettre en place 3 appels d'offres, chacun relatif à une famille de besoins : le broyeur, les fours et l'imprimante 3D. Le marché des fours et celui des imprimantes ont été divisés en deux lots pour des raisons distinctes. Pour le premier, demander de proposer à la fois un four à moufle et un four tubulaire peut réduire le nombre de candidats et empêcher des spécialistes de l'une ou l'autre des techniques de candidater. Pour le second, les deux approches d'impression (par le haut et par le bas) entrent en concurrence sur des points difficiles à départager objectivement. Nous avons donc souhaité pouvoir comparer les solutions dans chacune des approches indépendamment, avant de comparer les meilleures options de chaque approche. Cela laisse également la possibilité de choisir une imprimante par lot.

Le lot 1 du marché des fours comprend donc le four de prétraitement des poudres, à savoir un four tubulaire. Alors que le lot 2 de ce même marché comprend la fourniture de trois appareils distincts, spécialisés respectivement pour : le déliantage, le frittage à température intermédiaire (jusqu'à 1 400°C) réservé aux biocéramiques et le frittage à plus haute température (pour l'alumine ou des pièces de grandes dimensions). Ces fours seront appelés par la suite four de « déliantage », « frittage » et « frittage haute température » respectivement. Le choix de ne pas séparer chaque appareil provient de la volonté de garder la même interface pour tous les appareils et de limiter les coûts en achetant un ensemble d'appareils auprès d'un même fournisseur.

Au vu des montants supposés d'après le parangonnage, les marchés pour les fours et pour le broyeur doivent suivre une procédure adaptée alors que le marché dédié à l'imprimante 3D doit suivre une procédure d'appel d'offres ouvert.

La possibilité de proposer des variantes a été laissée aux candidats afin d'établir la meilleure combinaison d'appareils possible étant donné le nombre d'achats important en simultané. De nombreuses Prestations Supplémentaires Eventuelles (PSE) facultatives ont été prévues afin de pouvoir choisir pleinement les différentes options des fournitures et de correspondre au mieux au budget.

Les différents marchés de fournitures ont été publiés le 12 (broyeur), le 20 (fours) et le 19 avril 2021 (imprimante) sur la plateforme d'État dédiée « PLACE » [89] pour des dates de clôture les 10, le 17 et le 31 mai respectivement.

Cette plateforme permet à n'importe quel acteur (petite ou grande entreprise, française ou étrangère) de proposer une solution à l'offre déposée qui sera étudiée de manière équivalente aux autres solutions. La seule contrainte est la langue de rédaction : français pour les documents légaux et anglais ou français pour les documents techniques.

II.3.4 Création des systèmes de notation

Afin d'être le plus objectif possible et traiter les offres de manière impartiale, un système de notation a été établi préalablement. Bien évidemment, il a été adapté pour chaque marché et chaque lot en accord avec les besoins précédemment cités.

La notation se décompose en différents points avec chacun leur pondération (détails en tableau II.3) :

- ❖ Technique : caractéristiques techniques demandées ainsi que celles présentées par le fabricant et leurs adéquations aux besoins. Cette partie comprend l'analyse des démonstrateurs dans le marché des imprimantes.
- ❖ Prix : coûts d'acquisition et de fonctionnement.
- ❖ Services, Maintenance et garantie : formation et entretien.
- ❖ Délais de mise à disposition (uniquement pour les imprimantes 3D) : délais de mise en fonctionnement de la fourniture, installation et formation comprises.

Toute absence de réponse à un des besoins exprimés conduit à une note de zéro en l'absence de documentation sur le sujet. Les notes ont été accordées en fonction des données présentées par les différents fournisseurs et la littérature.

Tableau II.3 : Récapitulatif de la notation des différents marchés et lots (les pondérations intermédiaires sont indiquées entre parenthèses).

	Broyeur	Four Lot 1	Fours Lot 2	Imprimante Lot 1	Imprimante Lot 2
<i>Technique</i>	Volume (10)	Volume (10)	Volume (30)	Surface d'impression (20)	Surface d'impression (20)
	Taille obtenue (10)	Température (10)	Température (30)	Hauteur (10)	Hauteur (10)
	Technologie (3)	Documentation (5)	Documentation (10)	Résolution (10)	Résolution (10)
	Distribution (5)	Options (10)	Options (15)	Matière minimale nécessaire (2)	Matière minimale nécessaire (2)
	Répétabilité (5)	Vide (1)	Interface (3)	Finesse de structure (3)	Finesse de structure (3)
	Ressources (10)		Petite pièce (10)	Matière (3)	Matière (3)
	Options (5)			Temps d'impression (3)	Temps d'impression (3)
	Mise en œuvre (10)			Détails des pièces (5)	Détails des pièces (5)
	Usure (3)			Précision dimensionnel (3)	Précision dimensionnel (3)
	Pertes (3)			Défauts (3)	Défauts (3)
				Rupture (3)	Rupture (3)
				Homogénéité (1)	Homogénéité (1)
				Polyvalence (5)	Polyvalence (5)
				PSE (15)	PSE (15)
Poids	75%	75%	75%	55%	55%
<i>Prix</i>	Achat (10)	Achat (10)	Achat (10)	Achat (10)	Achat (10)
	Utilisation (5)	Options (5)	Options (5)	Matière première (6)	Matière première (6)
	PSE (2)			Utilisation (8)	Utilisation (8)
	Interventions (1)			Remplacements (5)	Remplacements (5)
Poids	15%	20%	20%	25%	25%
<i>Services, maintenance et garanties</i>	Garantie (10)	Garantie (10)	Garantie (10)	Garantie (10)	Garantie (10)
	Maintenances (10)	Maintenances (3)	Maintenances (3)	Maintenances (3)	Maintenances (3)
	Livraison (5)	Livraison (5)	Livraison (5)	Services (5)	Services (5)
	Installation (5)		Délais (5)		
	Formation (1)				
Poids	10%	5%	5%	15%	15%
<i>Délais de mise à disposition</i>				Délais d'arrivée (10)	Délais d'arrivée (10)
				Délais de mise en place (5)	Délais de mise en place (5)
				Délais de formation (5)	Délais de formation (5)
Poids				5%	5%

II.4 Traitement des offres

Les différents cahiers des charges sont disponibles en ligne sur : <https://www.sigmaclermont.fr/fr/les-march%C3%A9s-de-fournitures-et-services> sous les références : 202107SIG3DFOU (marché relatif aux fours); 202105SIG3DIMP (marché relatif aux imprimantes 3D); 202106SIG3DBRO (marché relatif au broyeur). Étant donné que les offres de marché ont été lancées au même moment, il a fallu les analyser en synergie les unes avec les autres pour obtenir la meilleure combinaison finale entre les différentes propositions. Cette partie traitera donc de manière globale les différentes offres.

II.4.1 Comparaison des offres financières

Les différents candidats ont proposé leurs appareils et des questions d'approfondissement leur ont été posées. Tous les prix sont donnés hors taxes (HT).

II.4.1.1 Le marché « Broyeur »

Ce marché comprend l'acquisition d'un appareil de type attriteur budgétisé initialement autour de 215 000 € revu à la baisse à la suite du parangonnage et de l'analyse de nos besoins exacts à 80 000 €. De nombreuses solutions existent pour réduire la taille de particule ce qui complexifie le choix en l'absence de tests sur une poudre de biocéramique phosphocalcique. Quatre candidats ont répondu à cette offre :

Fritsch

Fritsch a proposé son broyeur à billes planétaire « Pulverisette 5 Premium Line » accueillant deux bols pouvant contenir ensemble jusqu'à 450 mL d'échantillon et allant jusqu'à 800 tours par minute (soit 64g). L'offre comprend deux bols en zircone de 500 mL accompagnés de billes en zircone, elle est chiffrée à 30 950 €. D'autres tailles de bols et de billes sont fournies en PSE. Des exemples de réalisation ont été fournis en complément. Il peut être utilisé à sec ou par voie humide.

Netzsch

Netzsch a proposé son broyeur à jet « LabCompactPlus » avec un lit fluidisé « Jet Mill type CGS10 » pouvant traiter plusieurs kilogrammes de poudre par heure. L'offre est chiffrée à 132 000 €. Un classificateur haute performance, un compresseur et un appareil de chargement sont proposés en PSE. Des exemples de réalisation ont été fournis en complément. Il ne peut être utilisé que par voie sèche et peut atteindre un d_{97} de 2,5 μm (calcaire).

Verder (Retsch)

Verder a proposé son broyeur planétaire à billes « PM400 » comprenant quatre postes pouvant chacun contenir un bol allant de 50 à 500 mL allant jusqu'à 400 tours par minute (26,8g). L'offre comprend quatre bols en zircone de 500 mL accompagnés de billes en zircone de différentes tailles, elle est chiffrée à 48 936 €. D'autres tailles de bols et de billes sont fournies en PSE. Des exemples de réalisation ont été fournis en complément. Il peut être utilisé à sec ou par voie humide.

WAB

WAB a proposé son broyeur à cuve cylindrique « DYNO-MILL UNI LAB céramique » pouvant traiter des lots à partir d'un litre de suspension que ce soit en un passage ou en plusieurs (en circulation). L'offre comprend un système de refroidissement à eau, des billes en zircone de 0,45 et 0,8 mm, elle est chiffrée à 68 515 €. D'autres tailles de billes et de tamis sont fournies en PSE. Des exemples de réalisation ont été fournis en complément. Il ne peut être utilisé que par voie humide avec des produits pompables liquides ou visqueux. La limite de viscosité n'est pas indiquée.

II.4.1.2 Le marché « Four »

Ce marché comprend l'acquisition de quatre appareils divisés en deux lots, qui répondent à des besoins différents : des traitements thermiques d'un litre de poudre pour le premier et sur pièces de tailles variables pour le second.

Lot 1 :

Ce lot comprend la fourniture d'un four tubulaire pour le prétraitement des poudres. Ce marché initialement budgétisé autour de 100 000 € a été revu à la baisse compte tenu de la division en lot à 20 000 €. Deux candidats ont répondu à cette offre :

Verder (Carbolite)

Carbolite a proposé son four tubulaire rotatif « TSO 11/1000 » pouvant traiter un volume de poudre jusqu'à 1 740 mL à une température maximale de 1 100°C (1 zone de contrôle) avec de 1 à 8 oscillations par minute. L'offre comprend le nécessaire pour effectuer un balayage de gaz (azote, air, Ar), elle est chiffrée à 15 045 €. Un contrôleur 3 zones, un kit de gaz automatique et une protection contre les surchauffes sont proposés en PSE.

Nabertherm

Nabertherm a proposé son four tubulaire rotatif « RSRB 120/750/11 » pouvant traiter un volume de poudre jusqu'à 1 200 mL à une température maximale de 1 100°C (1 zone de contrôle) avec une rotation de 1 à 40 tours par minute. L'offre comprend le nécessaire pour effectuer un balayage de gaz (azote, air, Ar) ou effectuer le recuit sous un vide primaire (10^{-2} mbar), elle est chiffrée à 19 560 €. Un contrôleur 3 zones, un kit de gaz automatique, un deuxième kit de gaz et une protection contre les surchauffes sont proposées en PSE.

Lot 2 :

Ce lot comprend la fourniture d'un ensemble de fours : un four de déliantage, un four de frittage et un four de frittage haute température chacun étant spécialisé pour une étape du traitement thermique post-impression. Ce deuxième lot est donc budgétisé autour de 80 000 €. Trois candidats ont répondu à cette offre :

Verder (Carbolite)

Carbolite a proposé son four de déliantage « AAF 12/32 » avec un volume uniforme ($\pm 10^\circ\text{C}$) de 170*260*400 mm pour une température maximale de 1 100°C et son four de frittage « RHF 14/8 » avec un volume uniforme de 130*130*100 mm pour une température maximale de 1 400°C. Il a proposé son four de frittage haute température « HTF 17/27 » d'un volume uniforme de 250*250*250 mm avec un balayage de gaz pour une température maximale de 1 700°C. L'offre globale est chiffrée à 43 894 €. Un traitement thermique des fumées pour le four de déliantage et un système de refroidissement forcé sont proposés en PSE.

Multistation

Multistation a proposé un four de déliantage avec un espace intérieur de 400*400*400 mm pour une température maximale de 1 200°C et un four de frittage avec déliantage intégré avec un espace intérieur (cela ne correspond pas au volume de température uniforme) de 180*180*200 mm pour une température maximale de 1 700°C. Le candidat a proposé son four de frittage haute température avec un espace intérieur de 400*400*400 mm pour une température maximale de 1 750°C. Les trois fours se chargent par le bas. L'offre globale est chiffrée à 136 150 €. Des PSE sont proposées pour l'analyse des données.

Nabertherm

Nabertherm a proposé son four de déliantage « L24/11 BO » avec un volume uniforme ($\pm 35^\circ\text{C}$) de 230*290*200 mm pour une température maximale de 1 100°C. Un traitement catalytique des fumées est compris dans l'offre. Il a proposé son four de frittage « LHTC 08/15 » avec un espace intérieur de 170*290*170 mm avec une température uniforme de $\pm 20^\circ\text{C}$ pour une température maximale de 1 500°C et il a proposé son four de frittage haute température « HT 40/17 » avec un volume uniforme ($\pm 7^\circ\text{C}$) de 220*260*290 mm avec un balayage de gaz pour une température maximale de 1 750°C. L'offre globale est chiffrée à 57 790 €. Des protections contre les surchauffes, des accès pour thermocouples et une porte à fermeture automatique (four de frittage haute température) sont proposés en PSE.

II.4.1.3 Le marché « Imprimante 3D »

Ce marché comprend l'acquisition d'une imprimante 3D utilisable dans le domaine médical. Il a été divisé en deux lots en fonction de l'approche. Une première budgétisation a été réalisée à 250 000€ et a été revue à la hausse à 350 000 € après le parangonnage. Cette augmentation peut être absorbée par les diminutions des deux précédents marchés après l'affinement des besoins.

Lot 1 :

Ce lot comprend la fourniture d'une imprimante 3D avec une approche par le bas. Les technologies de type DLP sont donc attendues. Deux candidats ont répondu à l'offre :

Admatec

Multistation a proposé l'imprimante 3D DLP « Admaflex 130 » d'Admatec avec un volume de fabrication de 76*43*110 mm pour une résolution de 40 μm et des couches de 10 à 200 μm d'épaisseur, pour un prix sans PSE (mais avec installation) de 146 500 €. De nombreuses PSE sont proposées telles qu'une station de nettoyage, un projecteur mieux résolu, un système de surveillance par caméra, une augmentation de la hauteur de fabrication... Il propose à son catalogue deux mélanges d'organique avec différents photoinitiateurs ne nécessitant plus que l'incorporation des particules de céramique³³ et des mélanges commerciaux d'hydroxyapatite, de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3), de zircone (ZrO_2) et même de métaux (acier, cuivre...). Ils ont fourni les démonstrateurs demandés ainsi que d'autres pièces complémentaires en alumine, en hydroxyapatite et une pièce verte.

³³ Ils seront appelés par la suite « prémix ».

Le coût pour une pièce frittée de 10 g d'après les données fournies en comptant les consommables et la matière première (sans les amortissements, le personnel et les pertes de matière) est de : 59 €³⁴.

Lithoz

Lithoz a proposé son imprimante 3D DLP « CeraFab S65 Medical » avec un volume de fabrication de 102*64*320 mm pour une résolution de 40 µm et des couches de 10 à 100 µm d'épaisseur, pour un prix sans PSE (mais avec l'installation) de 316 110 €. De nombreuses PSE sont disponibles telles qu'une station de nettoyage, un système de surveillance par caméra... Il ne propose en revanche pas de prémix. Il propose des mélanges commerciaux de tricalcium phosphate, d'hydroxyapatite, de silice, d'alumine, de zircone et de nitrure de silicium (Si₃N₄). Il a fourni les démonstrateurs demandés ainsi que d'autres pièces complémentaires appartenant au domaine médical en zircone et en hydroxyapatite et une pièce verte.

Le coût pour une pièce frittée de 10 g d'après les données fournies en comptant les consommables et la matière première (sans les amortissements, le personnel et les pertes de matière) est de : 42 €³⁴.

Lot 2 :

Ce lot comprend la fourniture d'une imprimante 3D avec une approche par le haut. Les technologies de type SLA, DIW, BJ et MJ sont donc attendues. Un seul candidat a répondu à l'offre :

3D Ceram

3D Ceram a proposé son imprimante 3D SLA « C100 Easy » avec un volume de fabrication de 100*100*150 mm pour une résolution de 60 µm et des couches de 10 à 125 µm d'épaisseur pour un prix sans PSE (mais avec installation) de 168 300 €. Des PSE sont disponibles telles qu'une station de nettoyage et une option multi-matériaux. Il propose un prémix sous déclaration de non-divulgateur. Il propose des mélanges commerciaux d'hydroxyapatite, de silice, d'alumine, de zircone et de nitrure de silicium. Il a fourni les démonstrateurs demandés.

Le coût pour une pièce frittée de 10g d'après les données fournies en comptant les consommables et la matière première (sans les amortissements, le personnel et les pertes de matière) est de : 38 €³⁴.

II.4.2 Installation des appareils

Le coût des travaux bâtimentaires nécessaires à l'installation des appareils n'a pas été imputé sur le budget d'investissement relatif au financement du FEDER, mais sur le budget des différentes structures accueillant le matériel. Il a donc été nécessaire d'étudier la faisabilité d'installation de chacune des options proposées par les différents acteurs. L'annexe II.1 récapitule les besoins techniques de chaque option.

On peut remarquer que les besoins varient peu entre les différentes offres d'un même marché sauf pour certains besoins en air comprimé à haute pression qui ne sont actuellement satisfaits dans aucune des pièces disponibles. Cela nécessitera donc la création d'un nouveau réseau dédié, ce qui est onéreux et n'a pas été chiffré.

³⁴ $Masse\ finale * \frac{Prix\ au\ gramme}{Proportion\ massique\ de\ céramique\ frittée} + \sum \frac{Consommables}{Nombre\ d'utilisations}$

II.4.3 Analyse des démonstrateurs

Les candidats avaient l'interdiction de modifier les démonstrateurs demandés. Cependant, la modification de l'orientation et l'ajout de support ont été permis. Ils ont également eu l'obligation de détailler les différentes étapes de la réalisation de ces modèles (temps d'impression, des post-traitements...). Ces informations sont répertoriées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Conditions d'impression des démonstrateurs réalisés par les différents candidats. (- : Non communiqué)

	Lot 1		Lot 2
	Admatec	Lithoz	3D Ceram
Epaisseur de couche	30 µm	25 µm	100 µm
Matériaux	HAp	TCP	HAp
Temps d'impression	6 h	24 h	4 h
Temps de post-traitement	24 h (déliantage à l'eau) +70 h (déliantage et frittage)	66 h (déliantage) + 18 h (frittage)	96 h (déliantage) +24 h (frittage)
Quantité de matière nécessaire	50 mL	-	350 mL
Matière consommée pour 3,9 mL de pièce finale	50 mL (supposée)	-	91 mL
Coût en matières premières	160 €	-	269 €
Supports	Oui	Oui	Oui
Coefficient de grossissement X Y Z	1,411 1,411 1,438	1,267 1,267 1,281	1,224 1,206 1,208
Température maximale de frittage	1 275°C	1 200°C	1 280°C
Masse volumique théorique³⁵	- (mesurée à 2,53 soit 80%)	- (mesurée à 3,16 soit 103%)	95% (mesurée à 3,19 soit 101%)

Les trois candidats ont fourni des modèles imprimés en phosphate de calcium, même si celui-ci n'était pas répertorié au catalogue d'Admatec lors du parangonnage. Cela a été vérifié par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Le dimensionnel des pièces a également été contrôlé. Quelques défauts (ruptures, zones manquantes, déformations) sont visibles sur les différents démonstrateurs. Les analyses sont détaillées à la suite.

³⁵ Les masses volumiques de l'HAp et du β-TCP sont respectivement de 3,16 et de 3,08 (tableau I.3). Elles peuvent être supérieures à 100% si les cavités du modèle 3D sont, au moins, partiellement comblées.

II.4.3.1 Analyse visuelle

Les pièces ont d'abord été observées à l'œil nu ou à la loupe (grossissement x10) afin de remarquer les défauts majeurs tels que des ruptures. Des photographies de celles-ci sont disponibles en figure II.24.

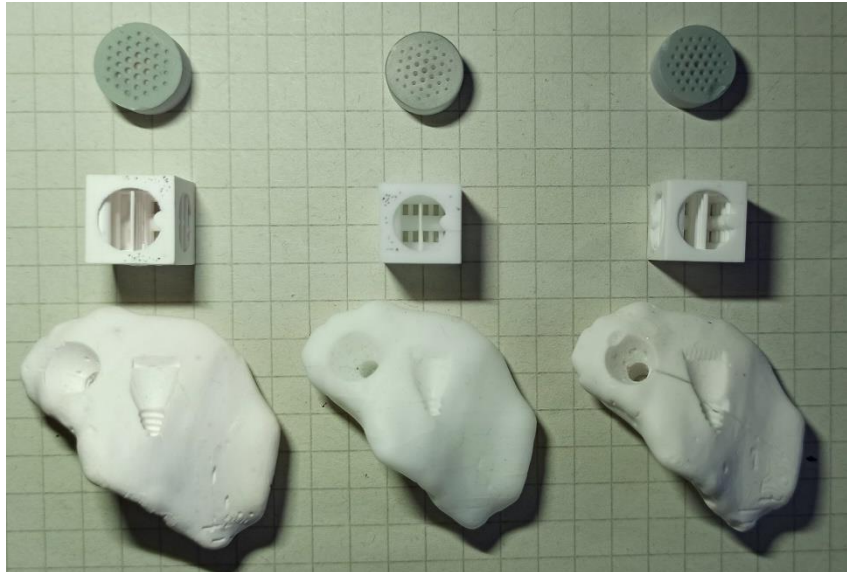


Figure II.24 : Photographie des démonstrateurs, de gauche à droite : Admatec, Lithoz, 3D Ceram.

La coloration grise provient de la métallisation des pièces et les points noirs de résidus de scotch carboné.

Admatec. L'échantillon 1 a été correctement imprimé. L'échantillon 2 présente une déformation globale, des traces de délamination, des résidus de support, quelques couches sont visibles, quelques couches semblent décalées les unes des autres et les barreaux les plus fins ont été imprimés même si pour ce faire un changement de paramétrage a été appliqué. Les arêtes ne sont pas nettes. L'échantillon 3 a été convenablement imprimé et les cavités sont débouchantes. Cependant des ruptures sont visibles.

Lithoz. Les échantillons 1 et 3 présentent plusieurs ruptures intercouche, mais les cavités sont bien définies et aucune déformation n'est observée. L'échantillon 2 a réussi à être imprimé avec les barreaux centraux même si quelques-uns ont cédé. Les arêtes sont nettes.

3D Ceram. L'échantillon 1 présente quelques défauts de surface. L'échantillon 2 présente des arêtes nettes et les barreaux sont bien définis. Cependant les barreaux fins centraux n'ont pas pu être imprimés et ont été remplacés par des barreaux de 0,4 mm de diamètre. Les cavités de l'échantillon 3 sont totalement remplies, la pièce semble plus grossière et une faille importante est visible au milieu.

II.4.3.2 Analyse structurale

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les pièces « démonstrateur 1 » brutes (sans broyage) grâce à un diffractomètre D2 Phaser (Bruker, États-Unis). Les diffractogrammes sont représentés en figure II.25.

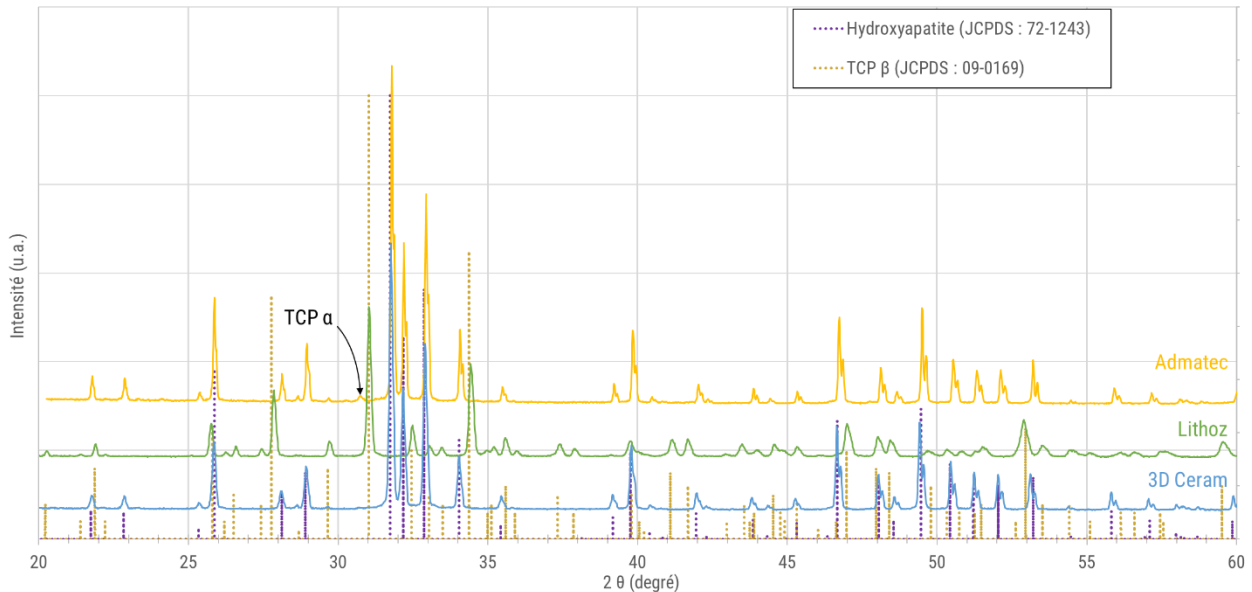


Figure II.25 : Diffractogrammes entre 20 et 70° (pas de 0,014° ; temps par pas de 0,93 s). Les fiches JCPDS renseignées correspondent à la norme NF ISO 13779-3.

Les diffractogrammes ont été réalisés sur pièces massives ce qui est à l'origine de la pente de la ligne de base après 55°. Cela a également engendré un décalage global des pics, mais ce dernier a pu être corrigé. Le décalage était de 0,2476 pour la pièce d'Admatec, de -0,6293° pour la pièce de Lithoz et de -0,4297° pour la pièce de 3D Ceram. Les phases cristallines des pièces correspondent bien à celles annoncées : l'HAP pour Admatec et 3D Ceram et au TCP, plus précisément au β -TCP, pour Lithoz. Des traces d' α -TCP ont été détectées dans l'échantillon d'Admatec. Cette phase peut provenir de la température élevée de frittage qu'ils ont choisi. Aucune autre espèce cristallisée n'a été mise en évidence. Cependant cela n'élimine pas les risques de contaminations (phases amorphes, ou cristallines en faible concentration).

II.4.3.3 Analyses morphologiques et chimiques

Les analyses MEB/EDS ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage SH4000M (Hirox, Japon) équipé d'une sonde de spectroscopie à dispersion d'énergie XFlash Detector 630M (Bruker, États-Unis). Les échantillons ont été métallisés à l'or (dépôt de 40s) grâce à un métalliseur Desk V (Denton Vacuum, États-Unis). Quelques clichés sont visibles en figure II.26. Les clichés MEB ont été réalisés à 10 kV et les cartographies EDS à 20 kV.

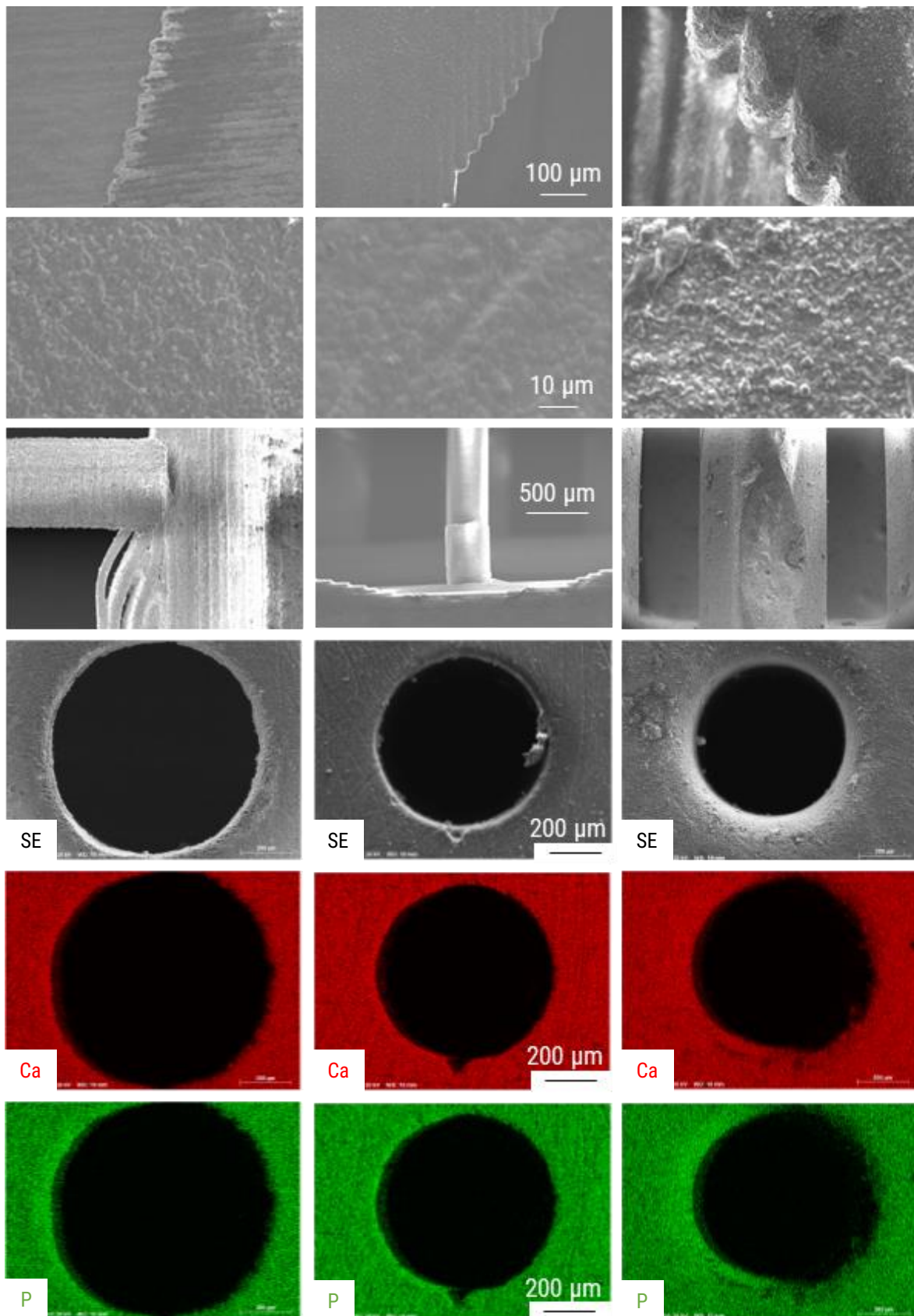


Figure II.26 : Clichés MEB sur les démonstrateurs. De gauche à droite, pièces : d'Admatec, de Lithoz et de 3D Ceram. De haut en bas, clichés MEB mettant en évidence les couches, la microstructure, un des défauts observés, la cavité centrale du démonstrateur 1 et cartographies EDS du calcium (rouge) et du phosphore (vert). Les échelles sont harmonisées sur une même ligne.

On peut tout d'abord observer des disparités au niveau des bords de couches : chez Admatec les couches sont très irrégulières avec beaucoup de ruptures contrairement à 3D Ceram et Lithoz. Les différentes couches sont clairement identifiables sur les bords, mais sont plus difficilement décelables dans la masse pour la pièce de 3D Ceram. La microstructure semble relativement poreuse et vermiculaire pour Admatec et plutôt dense et compacte pour les deux autres candidats. De nombreux défauts sont présents dans les pièces d'Admatec (délaminages, absence de continuité des couches, ruptures). Quelques déformations et des ruptures sur les plus petits barreaux ($d = 0,2$ mm) sont observables sur les pièces de Lithoz. Et celles de 3D Ceram, présentent également des signes de ruptures. Tous les échantillons présentent des surfaces accidentées et des signes de ruptures.

Des traces d'éléments tels que l'aluminium, le sodium, le chlore et le potassium ont été détectées sur les échantillons. Elles pourraient provenir de la manipulation sans gants de ceux-ci et des étapes de post-traitement pour l'aluminium. Le calcium et le phosphore sont répartis de manière homogène. Une quantification a été réalisée et est détaillée en tableau II.5.

Tableau II.5 : Résultats de la quantification EDS en pourcentage atomique.

	Calcium	Phosphore	Ratio
Admatec	65%	35%	1,86
Lithoz	65%	35%	1,86
3D Ceram	68%	32%	2,13

Les ratios Ca/P ne sont pas en accord avec les proportions attendues pour l'hydroxyapatite (1,67) ou pour le phosphate tricalcique (1,5). Ceci peut s'expliquer par la présence d'une couche d'oxyde de calcium amorphe en surface [90] ou par la faible sensibilité de la méthode d'analyse au phosphore. La structure cylindrique des cavités semble respectée pour les trois candidats même si la taille de celles-ci diffère. Ces clichés ont permis un suivi dimensionnel de détails des pièces, ensuite complété par des mesures de métrologie macroscopique.

II.4.3.4 Analyse dimensionnelle

Les mesures ont été réalisées avec un pied à coulisse digital 150 mm (Moineau instruments, France) et un micromètre digital étanche 0-25 mm (Moineau instruments, France) en fonction de l'accessibilité des cotes. Ils ont été achetés et calibrés en mars 2021.

Les valeurs indiquées dans le tableau II.6 correspondent aux moyennes des écarts relatifs des mesures effectuées sur les différentes pièces, sur différentes cotes et suivant différentes orientations. Les écarts relatifs « micro » correspondent aux mesures réalisées par microscopie et les « macro » à celles réalisées au pied à coulisse ou au micromètre. L'écart-type est indiqué entre parenthèses.

Tableau II.6 : Résultats des mesures métrologiques.

	Écart relatif micro	Écart relatif macro
Admatec	+ 15 % (± 8 %)	+ 8 % (± 1 %)
Lithoz	+ 5 % (± 25 %)	+ 1 % (± 1 %)
3D Ceram	+ 19 % (± 24 %)	+ 2 % (± 1 %)

Les écarts relatifs sont importants, mais répétables entre les différentes modalités de mesure³⁶. Il faudra donc adapter les modèles afin de ne pas présenter de fortes disparités de taille au sein d'un même modèle. Les mesures n'ont pas présenté de différences significatives suivant l'orientation.

II.4.4 Choix des appareils

Maintenant que nous avons étudié les offres dans leurs globalités, il est temps de nous affaier aux prises de décisions. Pour chaque lot, nous avons 3 possibilités : le rejet de toutes les offres pour ce marché et l'abandon de celui-ci, le rejet de toutes les offres et la réévaluation de nos besoins ou la sélection de l'offre d'un des candidats.

II.4.4.1 Le marché « broyeur »

Un récapitulatif des notes attribuées est disponible en annexe II.2.

Le choix a davantage été déterminé par la polyvalence et le coût global du broyeur que par ses performances. Les forces principales de la solution de Retsch (retenue) sont l'adaptation possible du volume à traiter et des conditions opératoires, par le changement des bols et des billes. Cet appareil permet également une utilisation par voie sèche et en tant que mélangeur ce qui évite l'achat d'un autre appareil. Cependant plusieurs bols sont nécessaires pour traiter le litre de poudre requis dans le marché, posant donc la question de la répétabilité. En effet, même si tous les bols sont soumis aux mêmes conditions (vitesse de rotation, température) de légères différences de remplissage pourraient conduire à des variations dans le résultat.

II.4.4.2 Le marché « four »

Trois candidats ont soumis leurs offres pour ce marché, deux fabricants et un revendeur. Ce marché est divisé en deux lots, un premier spécialisé pour le traitement des poudres et le second pour celui des pièces.

Lot 1 :

Aucun des candidats n'a réussi à satisfaire les conditions du contrôle de l'humidité lors du traitement thermique. Les deux propositions étaient donc très similaires. Un récapitulatif de la notation est disponible en annexe II.3.

Au vu de la forte similarité entre les deux technologies proposées, le score des deux offres est quasiment identique. Cependant, l'absence de la fonction de contrôle d'humidité a posé la question d'un éventuel échec du marché. Finalement, le choix s'est porté sur Nabertherm grâce à la possibilité de travailler sous vide.

Lot 2 :

Les deux précédents candidats ont également proposé une offre pour ce lot, ils ont été rejoints par l'un des fournisseurs d'imprimante 3D, Multistation. Carbolite et Nabertherm proposent leurs propres fours alors que Multistation propose des fours d'un fabricant non cité.

Un récapitulatif de la notation est disponible en annexe II.4.

³⁶ Toutes les mesures d'une même côte disposent d'un décalage systématique dépendant de la taille. Pour Lithoz par exemple, tous les barreaux de 0,2 mm sont surdimensionnés à 0,3 ($\pm 0,02$) mm alors que les barreaux de 0,6 mm sont surdimensionnés à 0,8 ($\pm 0,03$) mm.

Multistation, n'a pas répondu convenablement aux besoins pour ce lot, leur offre est à la fois la moins adaptée et la plus onéreuse. Les deux autres offres sont très proches, mais Nabertherm a su proposer une offre qui répondait à tous nos besoins et dans notre budget.

II.4.4.3 Le marché « Imprimante 3D »

Ce marché, représentant le plus grand investissement, est le choix le plus critique pour le bon déroulement de la thèse. Au vu du nombre de réponses, les deux lots sont ici traités en même temps, les notes sont décrites en annexe II.5.

La décision a été très difficile à prendre pour ce marché, car tous les candidats ont leurs forces et les notes sont donc très proches. La figure II.27 reprend les différentes offres sous la forme d'un SWOT.

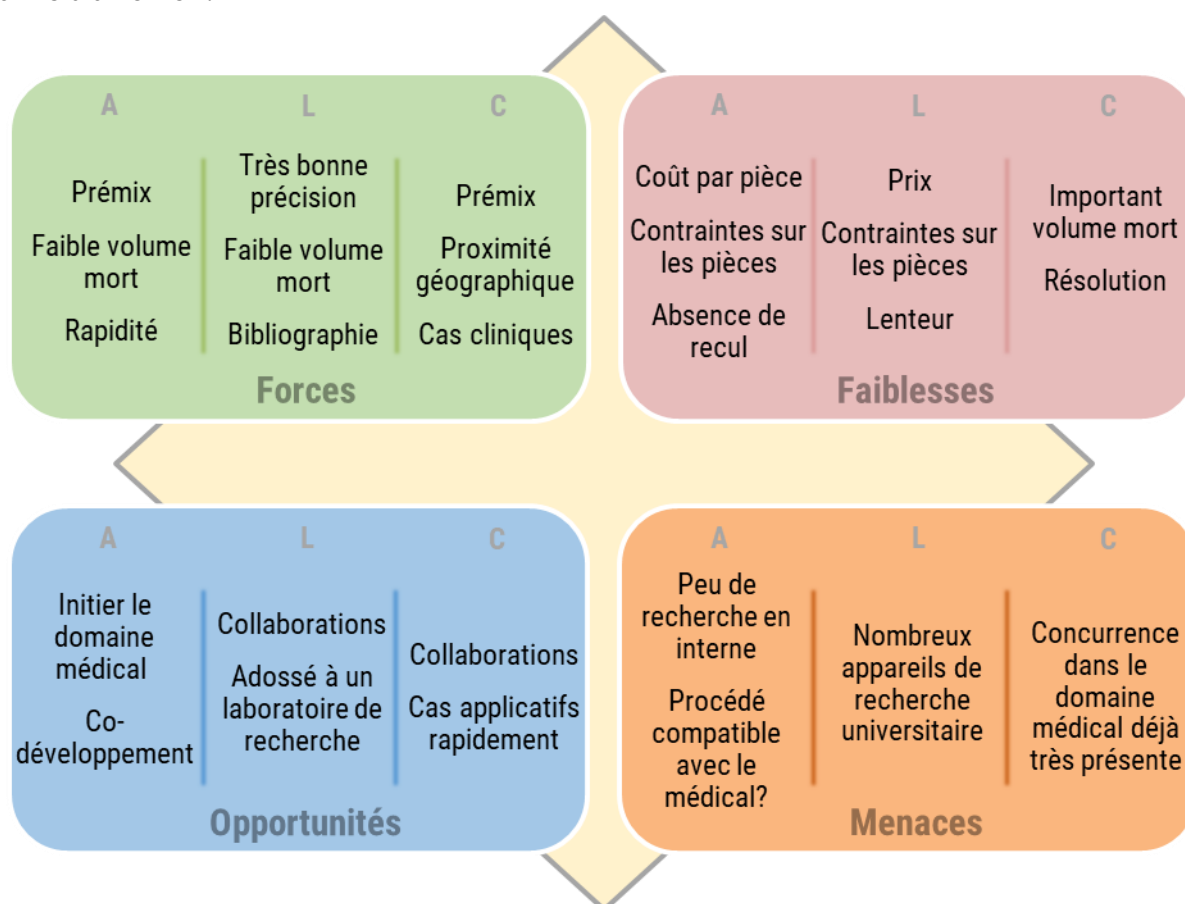


Figure II.27 : SWOT des différentes solutions proposées.

De gauche à droite : Admatec (A), Lithoz (L), 3D Ceram (C)

Lithoz a proposé des pièces de très bonnes qualités sur l'une de leurs matières phares, mais pour un temps d'impression plus long et un prix largement supérieur aux deux autres candidats. Admatec a proposé des résultats intéressants avec un matériau pourtant non maîtrisé réalisables en une journée de travail et pour un coût restreint. 3D Ceram a proposé des échantillons plus grossiers, mais néanmoins précis pour un coût tout aussi restreint et déjà doté d'une expérience dans la fabrication de dispositifs médicaux [47]. Au vu du budget de 534 499 €, nous avons décidé de combiner les deux approches en choisissant deux imprimantes 3D céramiques : l'Admaflex 130 et la C100 Easy.

La solution de Lithoz n'a pas réussi à nous convaincre pleinement notamment à cause de l'absence de prémix, du temps d'impression très long (plus d'une journée de travail) et des conditions de stockage exigeantes des mélanges qui auraient été un frein non négligeable au développement de nouvelles matières.

Les deux appareils d'Admatec et de 3D Ceram, bien qu'utilisant le même principe physico-chimique et potentiellement les mêmes résines, ont des approches complémentaires compte tenu des contraintes exercées sur les pièces lors de la fabrication, du volume mort nécessaire et de leur expérience dans le domaine médical. Les compétences acquises lors de l'utilisation de l'un des appareils seront utilisables avec l'autre et vice-versa ce qui permettra d'expérimenter sur l'Admaflex qui ne nécessite que très peu de matière première avant de développer sur la C100 qui a déjà fait ses preuves dans le domaine médical. Un schéma détaillé du fonctionnement des deux imprimantes 3D est disponible en figure II.28.

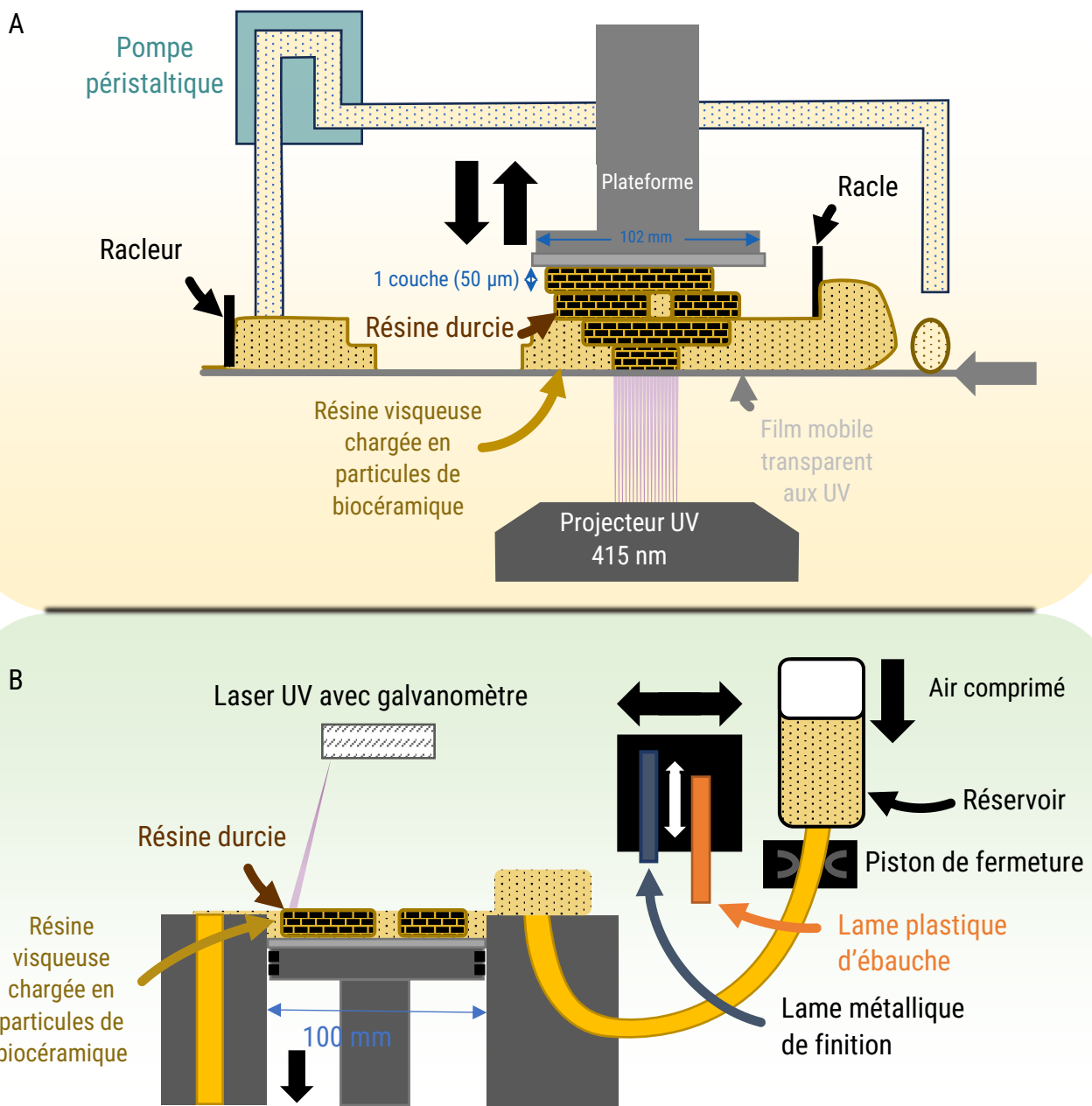


Figure II.28 : Schéma de principe détaillé des deux technologies acquises : A) Technologie DLP d'Admatec ; B) Technologie SLA de 3D Ceram. L'échelle n'est pas respectée.

Admatec utilise une approche « Bottom-Up », c'est-à-dire que la plateforme de fabrication est mise en contact avec la résine.

Une résine visqueuse chargée en particules de céramique est déposée sur un film déplaçable dans un contenant avec une seule sortie munie d'une racle. Lors du déplacement du film, la résine se déplace avec celui-ci et rentre en contact avec la racle qui limite la hauteur du bandeau de résine. Ce bandeau rejoint ensuite la zone de fabrication, puis la plateforme de fabrication descend et s'immerge dans la résine d'une distance correspondant à l'épaisseur souhaitée de la future couche. Le projecteur DLP éclaire ensuite en une fois l'intégralité de la surface à polymériser du bandeau. Le durcissement de la résine doit s'accompagner d'une forte adhésion à la plateforme. Finalement, cette dernière remonte avec la nouvelle couche polymérisée puis le film se déplace pour présenter une nouvelle surface de matière.

Ce déplacement permet aux restes de résine non polymérisée sur le film d'être raclés et pompés jusqu'à retourner dans le contenant initial. Pour la couche suivante, la plateforme descend de telle manière à ce que ce soit la couche précédemment polymérisée qui soit immergée dans la résine.

Au contraire d'Admatec, 3D Ceram utilise une approche « Top-Down », c'est-à-dire que la résine est amenée sur la plateforme de fabrication.

Une résine visqueuse chargée en céramique est mise sous pression³⁷ dans un réservoir duquel l'ouverture est bouchée par un piston. Lors de son ouverture, la résine s'écoule grâce à la pression exercée sur celui-ci jusqu'à la fente d'approvisionnement. Une fois que suffisamment de matière a été amenée le piston se referme. Un premier racleur d'ébauche en plastique vient l'étaler (avant -> arrière) sur la zone de fabrication avec une épaisseur approximative, typiquement 200 µm. Tout surplus de matière est dirigé vers une sortie dédiée. Un second raclage dans l'autre sens (arrière -> avant) est effectué par une lame métallique de finition qui limitera l'épaisseur, typiquement 100 µm. La zone de fabrication est désormais prête, le laser parcourt cette surface en fonction de la surface à polymériser. Une fois que cette étape est terminée, la plateforme de fabrication descend de l'épaisseur d'une couche et de la résine est ajoutée puis raclée et ainsi de suite.

En conclusion, tous les appareils sont maintenant choisis pour un coût global de 700 700 € (soit 98% du budget). Les photographies des appareils sont présentées en figure II.29.

³⁷ Par de l'air comprimé dont la pression est ajustable.

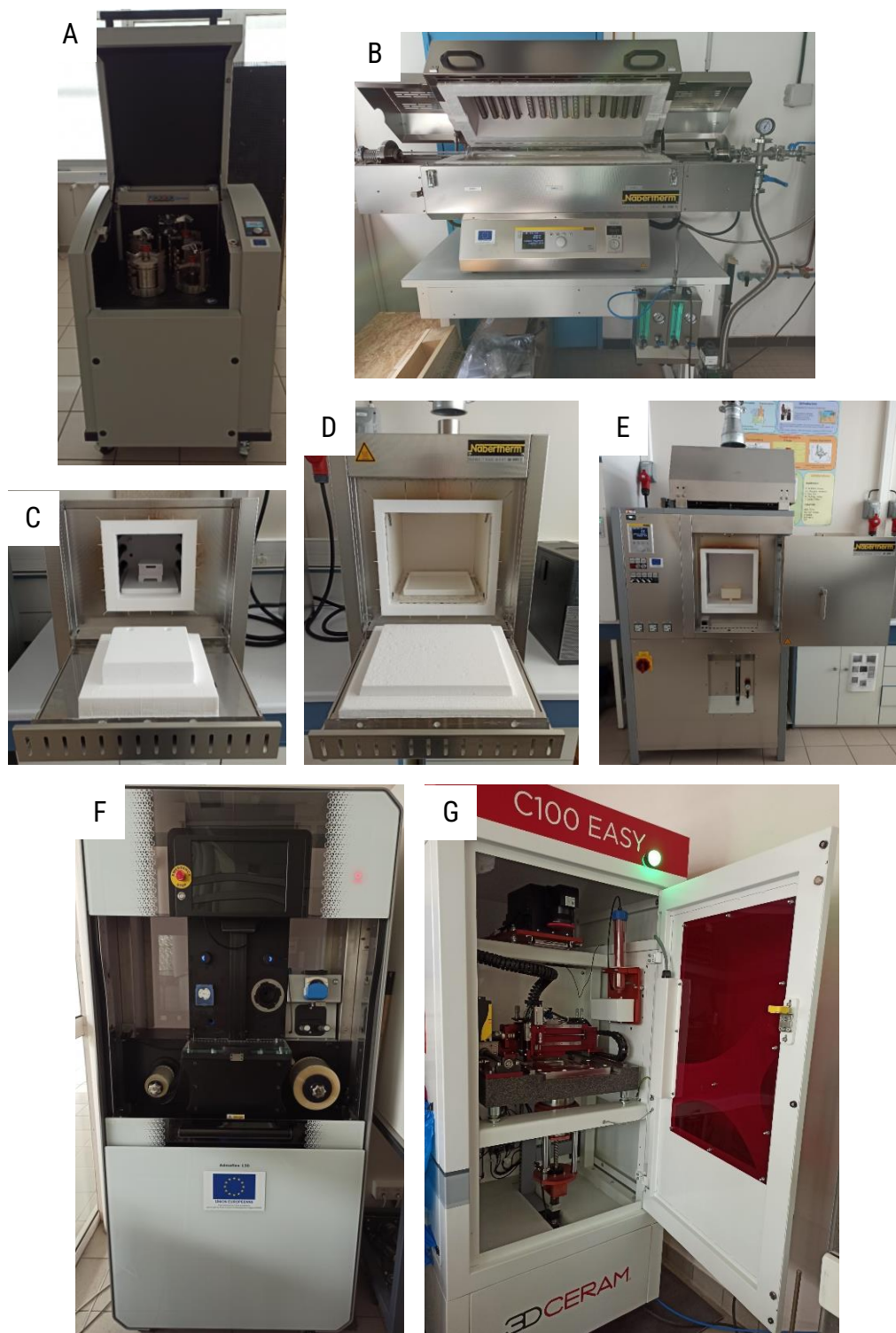


Figure II.29 : Photographies des différents appareils acquis : A) Broyeur Planétaire Retsch PM400 ; B) Four tubulaire rotatif Nabertherm RSRB 120/750/11 ; C) Four de frittage Nabertherm LHTC 08/15 ; D) Four de déliantage Nabertherm L24/11 BO ; E) Four de frittage haute température Nabertherm HT 40/17 ; F) Imprimante 3D DLP Admatec Admaflex 130 ; G) Imprimante 3D SLA 3D Ceram C100.

En vue de leur installation, des travaux sont nécessaires : une prise 400V pour chacun des fours ainsi qu'une extraction et une salle à température et humidité contrôlées protégée des UVs et accompagnée d'une arrivée d'air comprimé à 6 bar et d'une extraction.

II.4.4.4 L'installation

En parallèle des choix concernant les marchés, il a été nécessaire d'étudier les différents lieux possibles pour installer les appareils, en s'assurant que ceux-ci pourront effectivement être placés et que leurs besoins pourront être satisfaits. Il faut également tenir compte des incompatibilités entre les appareils : les imprimantes 3D ne peuvent pas être dans la même salle que le broyeur et les fours à cause respectivement, des vibrations et de la température engendrée par les appareils. Il est donc nécessaire d'occuper au moins deux salles.

Quatre appareils, à savoir les fours du lot 2 ainsi que le broyeur, ont été placés dans une même salle. Le four tubulaire a quant à lui été placé dans un laboratoire polyvalent. Les différentes prises et les extractions ont été installées en accord avec les puissances nécessaires pour chaque four.

La salle d'accueil des imprimantes a été plus difficile à choisir étant donné les coûteux aménagements à effectuer. Il y avait deux possibilités : une pièce sans fenêtres, permettant de se prémunir de toutes sources lumineuses indésirables, mais très petite et comprenant déjà des appareillages, ou bien une pièce vitrée légèrement plus grande et à proximité immédiate du personnel technique, mais dans laquelle il faudra empêcher les longueurs d'onde inférieures à 500 nm (surtout entre 380 et 415 nm) de pénétrer. L'approvisionnement en air comprimé nécessaire pour la C100 sera temporairement assuré par des bouteilles d'air zéro.

Même si le coût des aménagements était plus élevé³⁸ pour installer les imprimantes dans le laboratoire vitré que dans la petite salle aveugle, cette option a été retenue afin de faciliter l'implication du personnel technique sur la plateforme de fabrication additive ainsi que de permettre une certaine proximité des étudiants avec des outils de recherche innovants (cette salle étant située dans l'école Sigma Clermont). Une photographie de la salle vitrée équipée est disponible en figure II.30.



Figure II.30 : Photographie du laboratoire vitré dédié aux imprimantes 3D.

Ces lourds aménagements ont été réalisés par les structures accueillant les appareils à savoir l'Université Clermont Auvergne pour les fours et le broyeur et Clermont Auvergne INP pour les imprimantes 3D.

³⁸ Il a été nécessaire de déposer une des parois pour permettre l'entrée de l'imprimante C100, d'installer des filtres sur toutes les parois vitrées ainsi que de faire appel à l'architecte du bâtiment pour l'installation du système d'extraction et de climatisation.

L'installation et la mise en route des appareils ont été réalisées entre septembre 2021 et janvier 2022. Les travaux de la salle des imprimantes ont été finalisés en juillet 2022 et ceux de la salle des fours en février 2023 avec la mise en place de l'extraction. Un calendrier prévisionnel et effectif est fourni en Annexe II.6.

À la suite de l'acquisition des différents appareils afin de garantir les résultats futurs et d'estimer leurs exactitudes, des outils de contrôle ont été mis en place et une étude de répétabilité d'une des imprimantes a été réalisée et est présentée dans le chapitre III.

II.4.5 Contrôle des appareils

Les différents appareils ont été calibrés sur le site du fabricant ou à leur installation et un premier cycle a été réalisé avec les différents formateurs ou installateurs.

Concernant le broyeur, aucun contrôle sur la vitesse de rotation n'a été effectué. Seules des disparités sur les résultats de broyage dans des conditions similaires pourraient nous indiquer un problème lors de cette étape. Il sera donc nécessaire de vérifier la distribution en taille de chaque lot de poudre traité par granulométrie laser par exemple.

Les trois fours à moufle disposent de sondes de température dans leur chambre. En complément, des analyses au thermocouple sont possibles afin de s'assurer du respect de la température de consigne et de la température réelle dans la zone de travail. De manière analogue, un cycle de contrôle avec des anneaux de cuisson a été réalisé afin de réaliser une cartographie de la zone de travail. Ces anneaux de contrôle se rétractent de manière prédictible pour une montée en température donnée (+2°C/min) suivi d'un palier de 1 h à une température définie, en accord avec la plage d'utilisation de l'anneau. L'analyse dimensionnelle des anneaux après traitement thermique a permis d'accéder aux températures équivalentes de frittage à partir de tables fournies. Chaque mesure a été répétée 3 fois en faisant tourner l'anneau, les résultats sont présentés en figure II.31. Les températures de recuit indiquées dans les prochains chapitres ne prendront pas en compte ces écarts, cependant, ils seront pris en compte pour les interprétations. Ces écarts à la température de consigne ne sont pas anormaux et correspondent aux variations considérées comme normales par le fabricant.

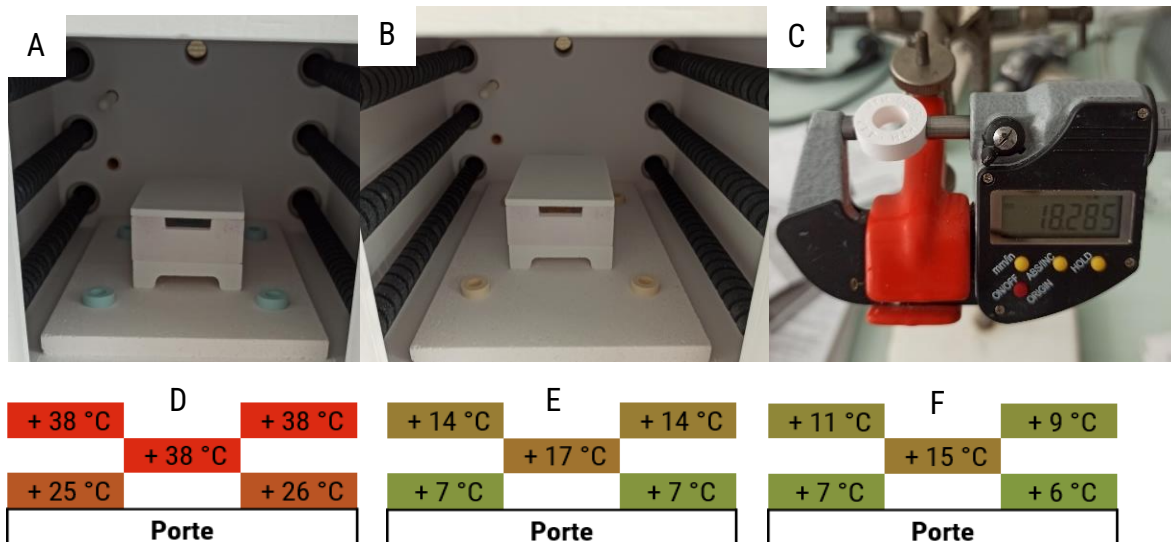


Figure II.31 : Cartographie en température au sein des différents fours à moufle. A) Répartition des anneaux dans la chambre du four de frittage avant traitement thermique ; B) Répartition des anneaux dans la chambre du four de frittage après traitement thermique ; C) Mesure dimensionnelle d'un anneau de frittage (PTCR – HTH de Ferro) après un cycle thermique (+2°C / min jusqu'à 1650°C puis palier de 1 h). Distribution en température résultante dans le : D) four de déliantage ; E) four de frittage ; F) four de frittage haute température.

Concernant les imprimantes, des rapports détaillés ont été fournis à l'installation, des mesures devront cependant être effectuées régulièrement afin de constater de potentielles variations notamment concernant l'exposition UV. Pour cela, du matériel spécialisé tel qu'un photomètre serait nécessaire, pour contrôler l'intensité lumineuse ainsi que le spectre d'émission, mais l'équipe n'en dispose pas à ce jour. Des mesures de mise à niveau de la plateforme et de contrôle de taille sont effectuées régulièrement, toutes les 20 impressions ou à défaut, tous les 3 mois.

Conclusion Chapitre II :

Nous avons pu voir dans cette partie, un descriptif des différentes technologies d'impression 3D compatibles avec l'utilisation de biocéramiques et de toutes les étapes afférentes : la réduction de la taille des particules, le traitement thermique des poudres et le frittage des pièces après la mise en forme.

Une analyse de nos besoins et de leur adéquation avec les solutions industrielles a été réalisée afin de pouvoir mettre en place trois marchés publics. Ces principaux besoins ont été l'ouverture des paramètres, une très bonne résolution et la non-contamination pour des applications médicales à moyen terme. Les différentes technologies de fabrication additive pouvant nous intéresser ont donc été principalement la SLA, le DLP, le BJ et le MJ du fait de la résolution et de la liberté géométrique qu'ils proposent.

Les marchés ont abouti à la proposition de quatre solutions de broyages dont la solution la plus polyvalente et facile à mettre en place a été retenue, le broyeur planétaire multi-bols. Pour les solutions de traitement thermique, trois offres ont été soumises mais une était loin de nos attentes. Les deux autres offres pour un four tubulaire et trois fours à moufle traditionnels ont été proposés entre lesquels le choix a été difficile étant donné la similarité des offres. Pour les imprimantes 3D, trois offres à partir de résines photosensibles ont été proposées, deux suivant le principe de la DLP et la troisième utilisant la SLA.

Les démonstrateurs proposés nous ont permis de mieux appréhender les forces de chacune des imprimantes pour permettre de répondre au mieux aux besoins du projet. La meilleure solution sur le plan technique a présenté trop de contraintes et n'a donc pas pu être retenue. Les deux autres solutions ont présenté chacune des lacunes, notamment concernant la quantité de matière minimale et les risques d'incompatibilités avec le domaine de la santé. Le choix a donc été fait de combiner une imprimante DLP avec une imprimante SLA afin de pouvoir comparer les approches et profiter de leurs avantages respectifs. La première a été principalement dédiée aux premières expérimentations et la seconde orientée vers les applications.

Ces différents appareils, notamment les imprimantes 3D, ont nécessité une importante période d'apprentissage malgré la présence d'une formation de prise en main des appareils. Il a donc été nécessaire d'expérimenter avec les imprimantes afin de comprendre les phénomènes en jeu lors de l'impression, et après, pour pouvoir analyser les résultats de nos recherches sans ambiguïtés.

Références Chapitre II :

- [1] : Griffith, Michelle L., et John W. Halloran. 1996. « Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography ». *Journal of the American Ceramic Society* 79(10): 2601-8.
- [2] : Owen, Dulus et al. 2018. « 3D Printing of Ceramic Components Using a Customized 3D Ceramic Printer ». *Progress in Additive Manufacturing* 3(1-2): 3-9.
- [3] : Varghese, Giftymol et al. 2018. « Fabrication and Characterisation of Ceramics via Low-Cost DLP 3D Printing ». *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 57(1): 9-18.
- [4] : Li, Fei et al. 2020. « Digital Light Processing 3D Printing of Ceramic Shell for Precision Casting ». *Materials Letters* 276: 128037.
- [5] : Shao, Huifeng et al. 2022. « Additive Manufacturing of Hydroxyapatite Bioceramic Scaffolds with Projection Based 3D Printing ». *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers* 1(2): 100021.
- [6] : Matsuda, Takehisa, et Manabu Mizutani. 2002. « Liquid Acrylate-Endcapped Biodegradable Poly(?-Caprolactone-Co-Trimethylene Carbonate). II. Computer-Aided Stereolithographic Microarchitectural Surface Photoconstructs ». *Journal of Biomedical Materials Research* 62(3): 395-403.
- [7] : Chen, Qinghua et al. 2021. « 3D Printing and Osteogenesis of Loofah-like Hydroxyapatite Bone Scaffolds ». *Ceramics International* 47(14): 20352-61.
- [8] : Ghayor, Chafik, et Franz E. Weber. 2018. « Osteoconductive Microarchitecture of Bone Substitutes for Bone Regeneration Revisited ». *Frontiers in Physiology* 9: 960.
- [9] : Zhou, Changchun et al. 2021. « Biofabrication (3D Bioprinting) Laboratory at Sichuan University ». *Bio-Design and Manufacturing* 4(2): 432-39.
- [10] : Castilho, Miguel et al. 2014. « Direct 3D Powder Printing of Biphasic Calcium Phosphate Scaffolds for Substitution of Complex Bone Defects ». *Biofabrication* 6(1): 015006.
- [11] : « Guide de l'achat public : Le sourcing opérationnel », version Mars 2019.
- [12] : <https://www.aniwaa.com/insight/3d-printers/am-hardware-landscape-2023-infographic-release-product-announcements/> consulté le 25-08-2023
- [13] : <https://www.carbon3d.com/resources/case-study/adidas> consulté le 12-09-2023.
- [14] : Bagheri, Ali, et Jianyong Jin. 2019. « Photopolymerization in 3D Printing ». *ACS Applied Polymer Materials* 1(4): 593-611.
- [15] : Jakubiak, J. et al. 2003. « Camphorquinone–Amines Photoinitiating Systems for the Initiation of Free Radical Polymerization ». *Polymer* 44(18): 5219-26.
- [16] : Bartolo, P.J., et G. Mitchell. 2003. « Stereo-thermal-lithography: A New Principle for Rapid Prototyping ». *Rapid Prototyping Journal* 9(3): 150-56.
- [17] : <https://www.photoinitiators-platform.org/about-photoinitiators/> consulté le 19-09-2023.
- [18] : Kutal, Charles, Paul A. Grutsch, et D. Billy Yang. 1991. « A Novel Strategy for Photoinitiated Anionic Polymerization ». *Macromolecules* 24(26): 6872-73.
- [19] : Lago, Miguel A. et al. 2015. « Photoinitiators: A Food Safety Review ». *Food Additives & Contaminants: Part A*: 1-20.
- [20] : Khudyakov, Igor V. « Photoinitiators ».
- [21] : Ding, Ge et al. 2017. « Conjugated Dyes Carrying N, N-Dialkylamino and Ketone Groups: One-Component Visible Light Norrish Type II Photoinitiators ». *Dyes and Pigments* 137: 456-67.
- [22] : Wang, Yu-Hsuan, et Peter Wan. 2015. « Ketoprofen as a Photoinitiator for Anionic Polymerization ». *Photochem. Photobiol. Sci.*
- [23] : Enseignement de F. Stoffelbach de l'Université Pierre et Marie Curie pour Polytech-UPMC cursus matériaux 4^{ème} année (2018).
- [24] : Khudyakov, Igor V. 2018. « Fast Photopolymerization of Acrylate Coatings: Achievements and Problems ». *Progress in Organic Coatings* 121: 151-59.
- [25] : Evans, Ted Raymond., et Peter A. Leermakers. 1967. « Emission Spectra and Excited-State Geometry of .Alpha.-Diketones ». *Journal of the American Chemical Society* 89(17): 4380-82.
- [26] : Crivello, James V., et J. L. Lee. 1983. « Structural and Mechanistic Studies on the Photolysis of Dialkylphenacylsulfonium Salt Cationic Photoinitiators ». *Macromolecules* 16(6): 864-70.
- [27] : Crivello, J. V. 1984. « Cationic Polymerization – Iodonium and Sulfonium Salt Photoinitiators ». In *Initiators – Poly-Reactions – Optical Activity, Advances in Polymer Science*, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1-48. <http://link.springer.com/10.1007/BFb0024034> (21 septembre 2023).

- [28] : Yagci, Yusuf, Steffen Jockusch, et Nicholas J. Turro. 2010. « Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities ». *Macromolecules* 43(15): 6245-60.
- [29] : Mendes-Felipe, Cristian et al. 2019. « State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies ». *Advanced Materials Technologies* 4(3): 1800618.
- [30] : Geisler, Emma, Maxime Lecompère, et Olivier Soppera. 2022. « 3D Printing of Optical Materials by Processes Based on Photopolymerization: Materials, Technologies, and Recent Advances ». *Photonics Research* 10(6): 1344.
- [31] : Hafkamp, Thomas, Gregor Van Baars, Bram De Jager, et Pascal Etman. 2018. « A Feasibility Study on Process Monitoring and Control in Vat Photopolymerization of Ceramics ». *Mechatronics* 56: 220-41.
- [32] : Zakeri, Setareh, Minnamari Vippola, et Erkki Levänen. 2020. « A Comprehensive Review of the Photopolymerization of Ceramic Resins Used in Stereolithography ». *Additive Manufacturing* 35: 101177.
- [33] : Lin, Hang et al. 2013. « Application of Visible Light-Based Projection Stereolithography for Live Cell-Scaffold Fabrication with Designed Architecture ». *Biomaterials* 34(2): 331-39.
- [34] : <https://3dceram.com/fr/qui-somme-nous/> consulté le 28-08-2023
- [35] : <https://www.3dsourced.com/guides/history-of-3d-printing/> consulté le 12-09-2023.
- [36] : Brochure commerciale 3D Ceram de 2021.
- [37] : Figure 3 et 4 du brevet américain « US9632420B2 » daté du 25 Avril 2017.
- [38] : Brochure commerciale Admatec de 2021.
- [39] : Schweiger, J, D Bomze, et M Schwentenwein. 2019. « 3D Printing of Zirconia–What Is the Future? » *Current Oral Health Reports* 6(4): 339-43.
- [40] : Santoliquido, Oscar, Paolo Colombo, et Alberto Ortona. 2019. « Additive Manufacturing of Ceramic Components by Digital Light Processing: A Comparison between the “Bottom-up” and the “Top-down” Approaches ». *Journal of the European Ceramic Society* 39(6): 2140-48.
- [41] : Tumbleston, John R. et al. 2015. « Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects ». *Science* 347(6228): 1349-52.
- [42] : Faraji Rad, Zahra, Philip D. Prewett, et Graham J. Davies. 2021. « High-Resolution Two-Photon Polymerization: The Most Versatile Technique for the Fabrication of Microneedle Arrays ». *Microsystems & Nanoengineering* 7(1): 71.
- [43] : Sängler, Johanna C., Brian R. Pauw, Heinz Sturm, et Jens Günster. 2020. « First Time Additively Manufactured Advanced Ceramics by Using Two-Photon Polymerization for Powder Processing ». *Open Ceramics* 4: 100040.
- [44] : Regehy, Martin et al. 2020. « Xolography for Linear Volumetric 3D Printing ». *Nature* 588(7839): 620-24.
- [45] : He, Chong et al. 2021. « Continuous Fast 3D Printing of SiOC Ceramic Components ». *Additive Manufacturing* 46: 102111.
- [46] : Baino, Francesco et al. 2022. « Digital Light Processing Stereolithography of Hydroxyapatite Scaffolds with Bone-like Architecture, Permeability, and Mechanical Properties ». *Journal of the American Ceramic Society* 105(3): 1648-57.
- [47] : Thèse de doctorat de médecine de Julie Usseglio. « Reconstruction des pertes de substances osseuses cranio-faciales au moyen d'un implant sur mesure en hydroxyapatite : une série de 19 cas ». Université de Limoges. 2015.
- [48] : McCaw, John C.S., et Enrique Cuan-Urquizo. 2020. « Mechanical Characterization of 3D Printed, Non-Planar Lattice Structures under Quasi-Static Cyclic Loading ». *Rapid Prototyping Journal* 26(4): 707-17.
- [49] : Amorim, P.A. et al. 2021. « Insights on Shear Rheology of Inks for Extrusion-Based 3D Bioprinting ». *Bioprinting* 22: e00129.
- [50] : Knowlton, Stephanie, Bekir Yenilmez, Shivesh Anand, et Savas Tasoglu. 2017. « Photocrosslinking-Based Bioprinting: Examining Crosslinking Schemes ». *Bioprinting* 5: 10-18.
- [51] : Liu, Dinghua et al. 2019. « 3D Printed PCL/SrHA Scaffold for Enhanced Bone Regeneration ». *Chemical Engineering Journal* 362: 269-79.
- [52] : Tut, Tufan Arslan et al. 2022. « Gentamicin-Loaded Polyvinyl Alcohol/Whey Protein Isolate/Hydroxyapatite 3D Composite Scaffolds with Drug Delivery Capability for Bone Tissue Engineering Applications ». *European Polymer Journal* 179: 111580.
- [53] : Chang, Hyun Kyung et al. 2022. « 3D Printing of Cell-Laden Visible Light Curable Glycol Chitosan Bioink for Bone Tissue Engineering ». *Carbohydrate Polymers* 287: 119328.
- [54] : <https://zetamix.fr/categorie-produit/filaments/> consulté le 25-09-2023.
- [55] : <https://forward-am.com/material-portfolio/ultrafuse-filaments-for-fused-filaments-fabrication-fff/metal-filaments/ultrafuse-316/> consulté le 13-09-2023.
- [56] : Mobaraki, Mohammadmahdi et al. 2020. « Bioinks and Bioprinting: A Focused Review ». *Bioprinting* 18: e00080.

- [57] : Cho, Yong Sang et al. 2022. Strategy to Improve Endogenous Bone Regeneration of 3D-Printed Polycaprolactone/Hydroxyapatite Composite Scaffold: Collagen Designs with Bone Morphogenetic Protein 2 and Fibroblast Growth Factor 2. In Review. preprint. <https://www.researchsquare.com/article/rs-1903800/v1> (18 septembre 2023).
- [58] : <https://zetamix.fr/use-case/zetamix-and-lead-are-shaping-the-future-of-antenna-using-3d-printed-ceramic/> consulté le 18-09-2023.
- [59] : Rodzeń, Krzysztof et al. 2021. « The Surface Characterisation of Fused Filament Fabricated (FFF) 3D Printed PEEK/Hydroxyapatite Composites ». *Polymers* 13(18): 3117.
- [60] : <https://erpro-group.com/impression-3d/frittage-de-poudre> consulté le 12-09-2023.
- [61] : <https://www.media.stellantis.com/fr-fr/peugeot/press/technologie-innovante-l-impression-3d-dans-la-nouvelle-peugeot-308> consulté le 12-09-2023.
- [62] : Tarafder, Solaiman et al. 2013. « Microwave-Sintered 3D Printed Tricalcium Phosphate Scaffolds for Bone Tissue Engineering: 3D Printed TCP Scaffolds for Bone Tissue Engineering ». *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* 7(8): 631-41.
- [63] : Vorndran, E. et al. 2008. « 3D Powder Printing of β -Tricalcium Phosphate Ceramics Using Different Strategies ». *Advanced Engineering Materials* 10(12): B67-71.
- [64] : Butscher, Andre et al. 2012. « Printability of Calcium Phosphate Powders for Three-Dimensional Printing of Tissue Engineering Scaffolds ». *Acta Biomaterialia* 8(1): 373-85.
- [65] : Khalyfa, Alaadien et al. 2007. « Development of a New Calcium Phosphate Powder-Binder System for the 3D Printing of Patient Specific Implants ». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 18(5): 909-16.
- [66] : Leukers, Barbara et al. 2005. « Hydroxyapatite Scaffolds for Bone Tissue Engineering Made by 3D Printing ». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16(12): 1121-24.
- [67] : Mora, Samantha, Nicola M. Pugno, et Diego Misseroni. 2022. « 3D Printed Architected Lattice Structures by Material Jetting ». *Materials Today* 59: 107-32.
- [68] : Willems, E. et al. 2021. « Additive Manufacturing of Zirconia Ceramics by Material Jetting ». *Journal of the European Ceramic Society* 41(10): 5292-5306.
- [69] : Silber, Amir, Mark Baevsky, Tali Aqua, et Wael Salalha. 2018. « Simple Method for Developing Cracks-Free 3D Printed Green Part ».
- [70] : <https://xjet3d.com/additive-manufacturing-solutions/printing-systems/ceramic-systems/> consulté le 12-09-2023.
- [71] : Levi, Haim. 2018. « Changing the Way We Manufacture – AM in Technical Ceramics ». *Metal Powder Report* 73(6): 314-15.
- [72] : Cao, Ertai et al. 2023. « Mechanical Properties and Failure Analysis of 3D-Printing Micron-Scale Ceramic-Based Triply Periodic Minimal Surface Scaffolds under Quasi-Static-Compression and Low-Speed Impact Loads ». *Composites Science and Technology*: 110248.
- [73] : Blazy, Pierre, El-Aïd Jdid, et Jacques Yvon. 2006. « Fragmentation - Technologie ». *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/j3051> (14 septembre 2023).
- [74] : Thèse de doctorat de Othmane Bouchenafa. « Mécanosynthèse et matériaux de construction : optimisation et application pour la clinkérisation et la géopolymérisation ». *Matériaux*. Université Paris Est, 2019.
- [75] : <https://www.kanthal.com/en/products/furnace-products/electric-heating-elements/> consulté le 14-09-2023.
- [76] : Flynn, Joseph H., et Lee A. Dunlap. 1986. « Temperature Gradients in Horizontal Tube Furnaces ». *Thermochimica Acta* 105: 215-18.
- [77] : Marinel, Sylvain, François Valdivieso, et Charles Manière. 2021. « Frittage de céramiques par chauffage micro-ondes ». *Verres et céramiques*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/n4808> (14 septembre 2023).
- [78] : Borrell, Amparo, et Maria Dolores Salvador. 2018. « Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology ». In *Sintering Technology - Method and Application*, éd. Malin Liu. InTech. <http://www.intechopen.com/books/sintering-technology-method-and-application/advanced-ceramic-materials-sintered-by-microwave-technology> (28 août 2023).
- [79] : Mangkonsu, Chuthathip et al. 2016. « The Effect of Microwave Sintering on the Microstructure and Properties of Calcium Phosphate Ceramic ». *Procedia Chemistry* 19: 498-504.
- [80] : Siegkas, Petros. 2021. « A Computational Geometry Generation Method for Creating 3D Printed Composites and Porous Structures ». *Materials* 14(10): 2507.
- [81] : Norme XP E 67-305 – Fabrication additive – Particularités à respecter pour la fabrication d'un dispositif médical
- [82] : Norme ISO 52901 : 2017 – Fabrication additive – Principes généraux – Exigences pour l'achat de pièces
- [83] : « Technical Considerations for Additive Manufactured Medical Devices - Guidance for Industry and Food and Drug Administration Staff » document daté du 5 Décembre 2017.

[84] : Règlement délégué (UE) n° 2020/217 en accord avec le règlement européen 2017/745 relatif aux dispositifs médicaux.

[85] : <https://ansm.sante.fr/actualites/evolution-reglementaire-impactant-les-dispositifs-medicaux-qui-contiennent-du-cobalt> consulté le 01-09-2023

[86] : Kręcisz, Beata, Marta Kieć-Świerczyńska, et Dorota Chomiczewska-Skóra. 2012. « Allergy to Orthopedic Metal Implants – A Prospective Study ». *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health* 25(4).

[87] : Wawrzynski, Joseph, Joseph A. Gil, Avi D. Goodman, et Gregory R. Waryasz. 2017. « Hypersensitivity to Orthopedic Implants: A Review of the Literature ». *Rheumatology and Therapy* 4(1): 45-56.

[88] : Steven I Rabin, « Immune response to Implants and Biomaterials » Medscape, version 05 Avril 2022.

[89] : <https://www.marches-publics.gouv.fr/entreprise> consulté le 04-09-2023

[90] : M. Bonher, « In vivo behavior of calcium phosphates : the importance of surface chemistry. », *Bioceramics 33 Conference*.

Chapitre III : Montée en compétence en impression 3D

La fabrication additive comme tous les procédés de mise en forme nécessite d'acquérir une expérience pratique afin de pouvoir comprendre et corriger les défaillances pouvant subvenir. Le cas particulier de ce projet est la temporalité très restreinte et le nombre élevé d'acquisition dans un temps court accompagné par un manque de compétences dans le domaine ce qui a nécessité un temps d'apprentissage certain qui a été l'occasion de documenter de nombreuses erreurs et de réfléchir à chacun des choix technologiques pris.

III.1 Prise en main des appareils

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, l'état de l'art est déjà bien développé que ce soit concernant les phénomènes physiques, chimiques mais aussi les aspects numériques. Nombre d'équipes ont déjà atteintes l'étape clinique et sont très clairement matures sur les procédés qu'elles utilisent déjà depuis plusieurs années contrairement à nous. Il a donc été nécessaire dans un premier temps de contrôler la fiabilité avec lesquels interpréter nos résultats afin de déterminer l'influence du procédé sur les résultats.

Pour mieux comprendre les mécanismes en œuvre et leur importance mais également s'exercer dans différentes conditions afin de pouvoir détecter et résoudre les problèmes pouvant être rencontrés et gagner en expérience différents essais ont été effectués sur l'imprimante Admaflex 130.

III.1.1 La détermination des paramètres influants sur l'impression

La qualité de l'impression 3D de céramique par photopolymérisation dépend de plusieurs facteurs : la nature de la céramique, la composition du mélange d'organique photosensible et la réalisation du mélange entre ces deux composants en une ou plusieurs étapes. On peut notamment voir l'effet de quelques-uns de ces paramètres sur la figure 1. Nous avons déjà abordé certains de ces paramètres dans les chapitres précédents mais récapitulons les.

La résine photosensible

La partie organique doit polymériser et former un réseau tridimensionnel sous l'action d'une source lumineuse émettant dans l'UV (E_0) lorsque l'énergie apportée dépasse une valeur critique (E_c). Cette valeur E_0 doit être strictement supérieure à E_c afin de permettre l'amorçage de la réaction dans une épaisseur de résine suffisante pour permettre la photopolymérisation d'au moins l'épaisseur d'une couche. La réaction de photopolymérisation est amorcée par un photoinitiateur qui doit être sensible et sélectif à une longueur d'onde précise. La cinétique de réaction (amorçage-propagation-terminaison) doit être rapide afin de conserver l'information géométrique transmise par la source UV.

Le retrait causé par la polymérisation doit être limité. La réticulation doit permettre d'atteindre des propriétés mécaniques compatibles avec la manipulation. L'intégralité des composants doivent être éliminables lors d'une étape de déliantage sans laisser de résidus.

La céramique

Les particules de céramique sont piégées lors de la polymérisation de la matrice organique dans le réseau formé. Les particules doivent être de taille réduite (d) afin de pouvoir réaliser un empilement compact et être englobé dans la matrice organique. La céramique doit pouvoir être frittée à une température supérieure à la température de déliantage. La céramique doit ne pas interagir, ou interagir modérément avec le rayonnement incident.

Le mélange

Le mélange doit présenter une viscosité compatible avec le procédé d'impression 3D, la plus faible possible usuellement tout en permettant un taux de charge maximal en particules de céramiques (Φ). Pour cela, un comportement rhéofluidifiant est fréquemment recherché afin d'obtenir une viscosité minimale lors de l'étape de raclage. Le mélange doit permettre d'obtenir une bonne dispersion de la charge céramique afin d'homogénéiser la répartition des céramiques pour les étapes de post-traitement mais également harmoniser le comportement lors de l'exposition aux UV car les particules en suspension conduisent à la diffusion du rayonnement incident. Le phénomène est amplifié par les écarts d'indice de réfraction (figure III.1). La suspension doit finalement être stable au moins dans le temps caractéristique de l'impression.

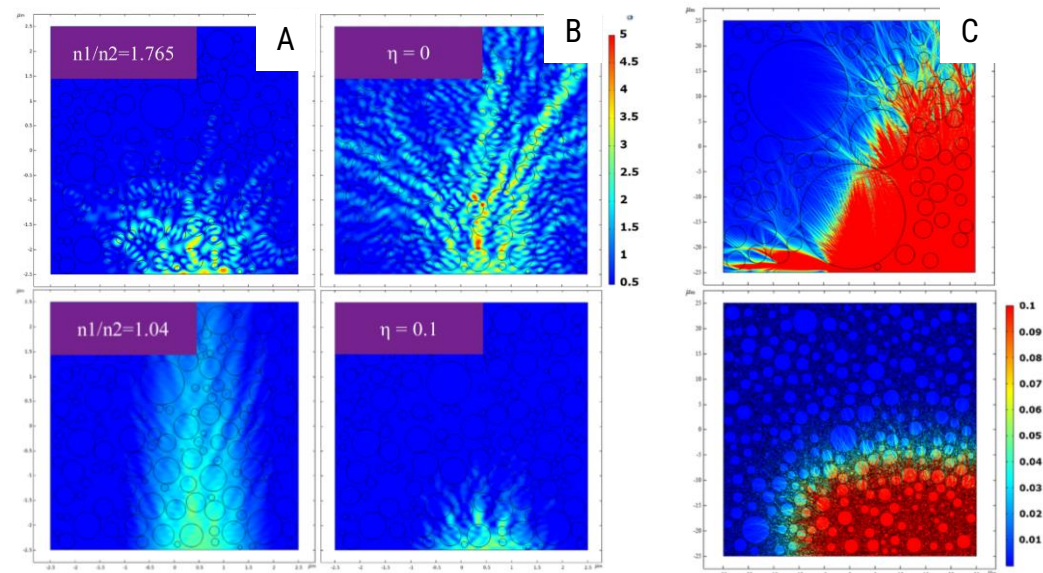


Figure III.1 : Images de simulations par FEA de la diffusion de la lumière lors des procédés de type stéréolithographie céramique avec différentes variations [1] : A) De l'indice de réfraction entre la résine et les particules ; B) De l'indice d'absorption des particules ; C) De la taille des particules.

Ces différents paramètres s'illustrent dans une équation (équation III.1) dérivée de la loi de Beer-Lambert [2] permettant d'accéder à la profondeur polymérisée (C_d). Cette équation repose sur la diffusion de la lumière par les particules en suspension et leur interaction avec la lumière incidente.

$$C_d = \alpha * \ln(E_0 * \beta) \quad \text{Équation III.1 [2]}$$

Avec $\beta = \frac{1}{E_c}$ et la profondeur de pénétration³⁹ : $\alpha = \gamma * \frac{d}{\phi} * \frac{1}{Q}$ où $Q = \frac{S}{\lambda} * \Delta n^2$ et γ un facteur de proportionnalité (approximé à 2/3 [3]).

³⁹ Appelé plus fréquemment D_p .

La taille des particules (d) et le taux de charge céramique (Φ) sont directement en relation avec la céramique. Le facteur Q est dépendant de la différence de l'indice de réfraction (Δn^2) entre la partie organique et les particules et un coefficient dépendant de l'interaction entre la longueur d'onde incidente (λ) et la distance entre les particules (S).

On peut observer sur la figure III.2 les mêmes informations que la figure III.1 mais à l'échelle d'une couche entière à partir d'une simulation par FEA. On remarque que la quantité d'énergie reçue par la résine photosensible n'est pas constante sur toute l'épaisseur polymérisée, la zone directement sous le faisceau dispose de bien plus d'énergie que celle située plus en profondeur mais qui permet également de franchir la barrière d'activation du photoinitiateur E_c . Donc toutes les zones photopolymérisées ne le sont pas avec le même taux de conversion, certaines sont « surréticulées » (l'intégralité des chaînes ont réagi) et d'autres auront seulement franchi partiellement le point de gel. Ceci est à l'origine de surépaisseurs de couche qui seront détaillés par la suite.

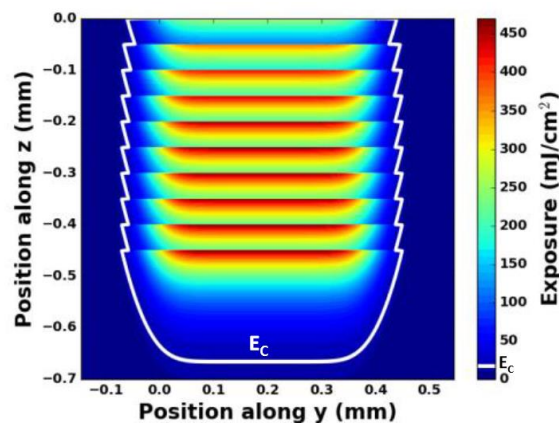


Figure III.2 : Simulation de la dispersion de l'énergie lors de la réalisation de plusieurs couches dans une résine photosensible chargée en céramique [4].

On peut remarquer également sur cette figure, que la largeur de polymérisation est la plus importante à la surface de la couche et ensuite diminue en s'enfonçant en suivant une forme de gaussienne. Cet effet donne aux côtés des couches un aspect crénelé qui est plus ou moins marqué selon la diffusion du rayonnement dans le plan de la couche. En d'autres termes, une gaussienne avec un écart-type élevé conduit à un fort crénelage contrairement à une gaussienne avec un écart-type faible qui conduit à des parois quasiment verticales. Cette propagation latérale de la réaction de photopolymérisation (C_w) est à l'origine de surépaisseur systématique⁴⁰ [3] et peut être quantifiée d'après l'équation III.2.

$$C_w = w_0 \sqrt{2 * \ln \left(\frac{E_0}{E_c} \right)} = w_0 \sqrt{\frac{2 C_d}{\alpha}} \quad \text{Équation III.2 [5]}$$

Avec w_0 la largeur de faisceau incident.

Cette dernière forme met en évidence la dépendance de la propagation latérale par rapport à la profondeur de polymérisation et la non-linéarité de celle-ci.

⁴⁰ Cet écart ne sera pas dépendant des tailles visées mais agit comme un décalage généralisé, c'est-à-dire, une cote de 0,1 mm sera mesurée à 0,3 mm et une cote de 1 mm à 1,2 mm.

Dans la limite de temps d'exposition relativement court (0,7 à 10 secondes) et en première approximation⁴¹, nous avons considéré dans la suite du manuscrit une équivalence entre le temps d'exposition et la puissance d'exposition : un temps d'exposition multiplié par deux est équivalent à une puissance d'exposition multipliée par deux. On se retrouve donc avec une simple équation (Équation III.3), un facteur de correction expérimentale est appliqué à la puissance. L'exactitude du temps d'exposition et de puissance n'a pas pu être contrôlée.

$$E_0 = Temps * Puissance \quad \text{Équation III.3}$$

Dans le cas du DLP, le temps et la puissance sont des paramètres directement contrôlables du fait de l'activation ou non des pixels illuminant la surface et de leurs mesures par unité de surface. Alors que dans le cas du SLA, l'équation III.4 prenant en compte la vitesse de balayage (v) et la puissance du laser (P) est préférée.

$$E_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} * \frac{P}{w_0} * v \quad \text{Équation III.4 [5]}$$

Maintenant que la théorie des phénomènes physiques en jeu lors de la photopolymérisation a été présentée, nous pouvons nous intéresser aux résultats expérimentaux.

III.1.2 Etude de la répétabilité

L'utilisation des appareils s'est accompagnée d'une période d'apprentissage sur les différents appareils qui a été l'occasion d'étudier leurs variances et l'influence des principaux paramètres.

III.1.2.1 Broyeur

Les différentes poudres ont été broyées avec différents programmes, il a donc été nécessaire de vérifier l'homogénéité des résultats obtenues sur un même cycle et définir le comportement de nos poudres lors du broyage. Pour cela, une même poudre de CDHA a été broyée dans les mêmes conditions (tableau IV.3.B3). Des prélèvements ont été effectués après 1 min, 10 min, 30 min et à la fin du broyage afin de contrôler la taille des particules par granulométrie laser (figure III.3). La valeur du deuxième bol (CDHA 3h – 2) a été également mesurée.

Les résultats de granulométrie laser permettent d'observer une diminution du maximum et du $D_v(50)$ dès la dizaine de minute de broyage avec une très faible diminution au fur et à mesure de l'augmentation du temps de broyage. Il est à observer que les résultats de granulométrie laser traduisent la présence de trois populations, reflétant la présence d'agglomérats qui ne sont pas cassés lors de l'application des ultrasons. La variation de la mesure est perceptible entre les deux bols d'un même essai (CDHA 3h et CDHA 3h – 2), les poudres ont donc été mélangés afin de moyenniser les disparités entre bols. Des différences sont également observables sur deux itérations du même programmes (CuCDHA450-B9-1 et -2). Ces écarts semblent donc plus liés à la mesure qu'à de réels disparités.

⁴¹ Cette équivalence n'est pas observée expérimentalement, notamment pour les temps longs, à cause de la diminution de la transmission du rayonnement incident par la couche déjà polymérisée.

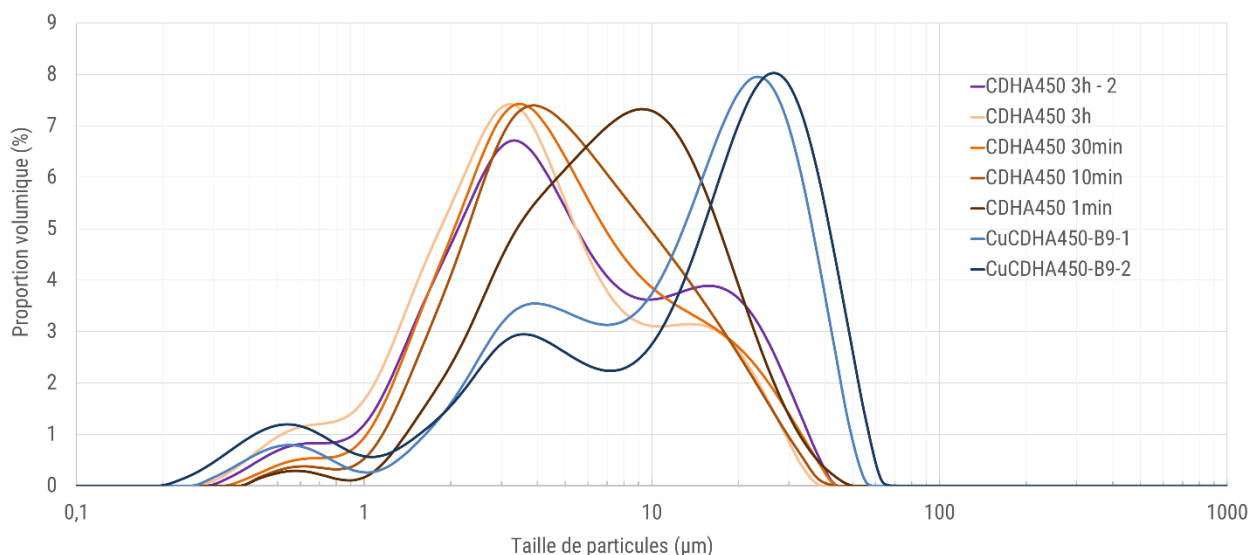


Figure III.3 : Distribution de granulométrie laser après différents temps de broyage

Les mesures de granulométrie laser sur nos poudres sont donc à considérer de manière qualitatives et non quantitatives sur les différentes valeurs de dispersions en taille. Le broyeur a été également utilisé pour réaliser des mélanges imprimables qui sont abordés en chapitre IV.

III.1.2.2 Imprimante 3D

Avant de pouvoir s'affranchir des limites des appareils, il a été nécessaire dans un premier temps de les découvrir et de comprendre leur influence sur le procédé. Pour ces essais de montée en compétence sur l'Admaflex 130 trois mélanges distincts d'Admatec ont été utilisés : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) et l'hydroxyapatite (HAp). Plusieurs lots de chaque matière ont été utilisés et pourront donc être comparé afin de déterminer la variation des paramètres à considérer comme acceptable. Les recommandations du fabricant ont été respectés pour chacun des paramètres d'impression et des cycles de traitement thermique. L'incertitude indiquée sur les différentes courbes dimensionnelles correspond à 3 fois l'écart-type + l'incertitude de l'outil de mesure.

Exposition

En l'absence de connaissances précises sur la composition des mélanges et des prémix, quelques tests ont été réalisés sur celles-ci afin de pouvoir déterminer leur comportement lors de l'impression et leur stabilité. Pour cela, un échantillon de prémix a été exposé pendant 8 heures au soleil dans un pilulier fermé avec un ajout au milieu de résine neuve (figure III.4.A). On peut voir y la création d'une interface et la présence de cavités avec de la résine non polymérisée.

L'efficacité des film UV (figure III.4.B) a également été mise à l'épreuve, la résine a été polymérisée au bout d'un mois (Mars 2022) dans la pièce d'impression (aucun début de polymérisation n'a été observé avec un pilulier placé dans l'enceinte des imprimantes après 1 an).

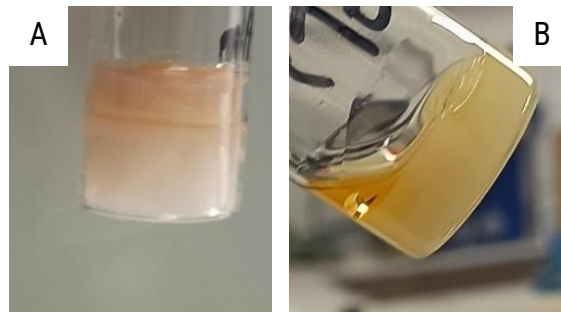


Figure III.4 : Photographie d'un pilulier contenant le prémix « Resin C (water debinding) » :
 A) Polymérisation au soleil en deux temps ; B) Laissé dans la salle d'impression après 1 an.
 Un résidu liquide persiste et ne polymérise pas même sous exposition solaire direct et prolongé.

Du fait du procédé d'impression 3D similaire à la coulée en bande⁴² céramique de l'Admaflex 130, l'évolution massique du prémix a été suivie lors de plusieurs journées afin de contrôler son séchage lors des longues impressions et entre deux journées afin de déterminer la fréquence de changement des consommables et leurs vieillissements.

Seule une variation de masse ($\Delta m = 0,09\%$) causée par la variation de l'humidité dans la pièce a été observé après 1 mois (Mars 2022) que ce soit sur un mélange neuf ou sur un mélange déjà utilisé pour l'impression, cependant d'autres phénomènes de vieillissement ont pu être observés (figure III.28).

Pour mettre en place les paramètres d'exposition à appliquer, des tests d'exposition sur des monocouches sont recommandés par le fabricant, l'épaisseur de polymérisation est ensuite mesurée à l'aide d'un micromètre. Pour cela, un damier est projeté sur la résine avec une intensité et un temps contrôlé. Les carrés sont décollés soigneusement du film avec une lame de cutter, puis essuyés délicatement avec du papier absorbant. Les valeurs sont issues de la moyenne de trois mesures à différents endroits de différents carrés augmenté à cinq en cas de variance élevée (supérieure à 10% de la mesure) et reconduite une fois en cas de variance supérieure à 20% de la mesure. Ces valeurs permettent d'établir une régression⁴³, équation III.1, afin de déterminer les paramètres à appliquer et pouvoir estimer l'épaisseur de polymérisation effective.

Les différents matériaux rencontrés ont des comportements à l'exposition drastiquement différent avec comme extrêmes l'alumine et la silice. Par exemple pour l'alumine, il n'a pas été possible de dépasser les 200 μm d'épaisseur de polymérisation alors qu'il a été impossible d'obtenir une épaisseur inférieure à 200 μm pour la silice, figure III.5.

⁴² La surface d'échange est donc élevée (157,5 cm^2).

⁴³ Cette régression a été réalisée sur Excel avec le solveur par Gradient Réduit Généralisé non linéaire.

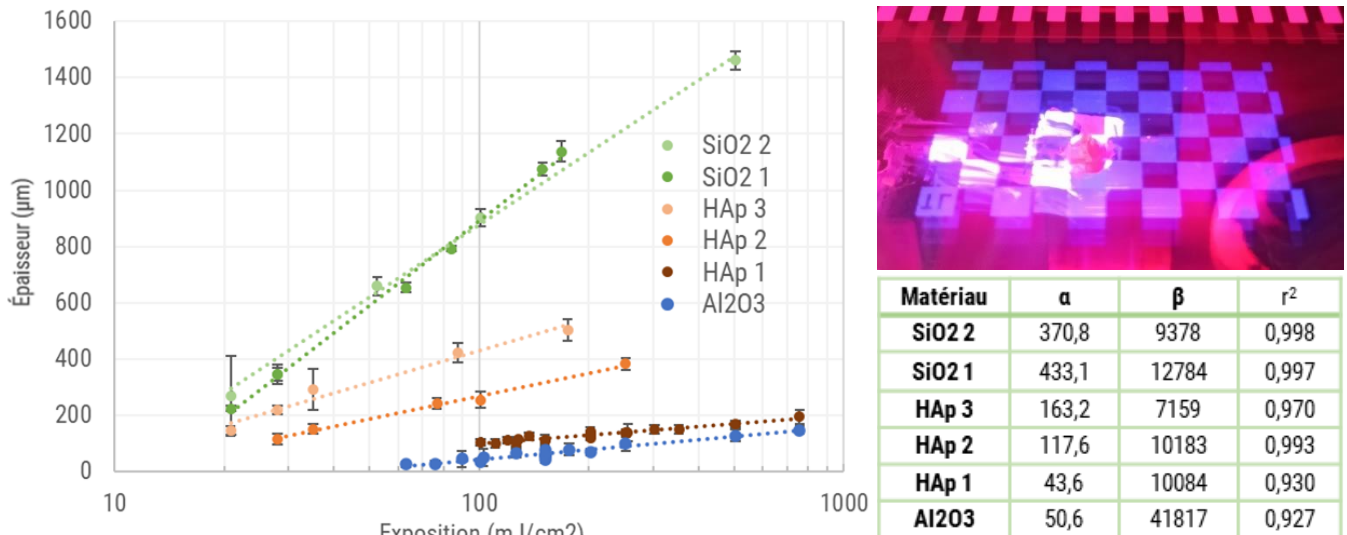


Figure III.5 : Courbes de l'épaisseur de polymérisation en fonction de l'exposition (échelle logarithmique) pour différents mélanges commerciaux et différents lots avec les coefficients associés d'après l'équation III.1. Une photographie de la démarche a été ajoutée.

Les différents paramètres de l'équation III.1 sont dépendants du mélange sélectionné à plusieurs égards : la nature, la proportion et la taille des particules et également la composition de la partie organique photosensible.

Les trois premiers points peuvent être estimés cependant, la composition de la partie organique n'a pas été déterminée, elle peut donc varier entre chacun des mélanges étudiés. Ceci est attendu, car les ajouts d'additifs (surfactants, dispersants...) dépendent de la céramique utilisée. Ces ajouts impactent le coefficient β qui repose sur l'énergie critique de polymérisation. Il évolue peu entre les différentes préparations, Al_2O_3 exclu, on peut donc supposer que la composition du prémix n'a pas été modifiée ($\sigma = 1990$) entre ces cinq mélanges, les quelques variations étant explicables par l'incertitude de mesure mais également par de légères variations dans la réalisation des mélanges. On peut néanmoins supposer que le mélange d'alumine a été réalisé avec un autre prémix.

On peut observer trois groupements matières : les mélanges peu sensibles avec $\alpha < 100$ (Al_2O_3 et HAp 1), les mélanges intermédiaires avec $100 < \alpha < 200$ (HAp 2 et HAp 3) et les mélanges très sensibles $\alpha > 200$ (SiO_2).

Le coefficient α varie selon plusieurs paramètres : la longueur d'onde incidente (415 nm), l'indice de réfraction de l'alumine (1,781 [6]), la proportion de céramique (45% volumique d'après une mesure ATG) et la taille de particule de 0,86 μm (mesures réalisées au MEB). A titre d'exemple, l'indice de réfraction du poly(vinyl n-octyl acrylate) a été choisi (1,474 [7]) pour le prémix et la distance entre les particules à 0,11 μm (1/4 du rayon des particules) de manière arbitraire.

On obtient $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 52$; $\alpha_{\text{HAp}} = 159$ et $\alpha_{\text{SiO}_2} = 668 \mu\text{m}$ ce qui nous donne un ordre de grandeur cohérent avec les valeurs obtenues expérimentalement au vu de toutes les approximations effectuées⁴⁴.

Rhéologie

La rhéologie des mélanges a été étudiée afin de déterminer l'objectif de viscosité dynamique (η^*) à atteindre pour s'assurer d'une bonne imprimabilité.

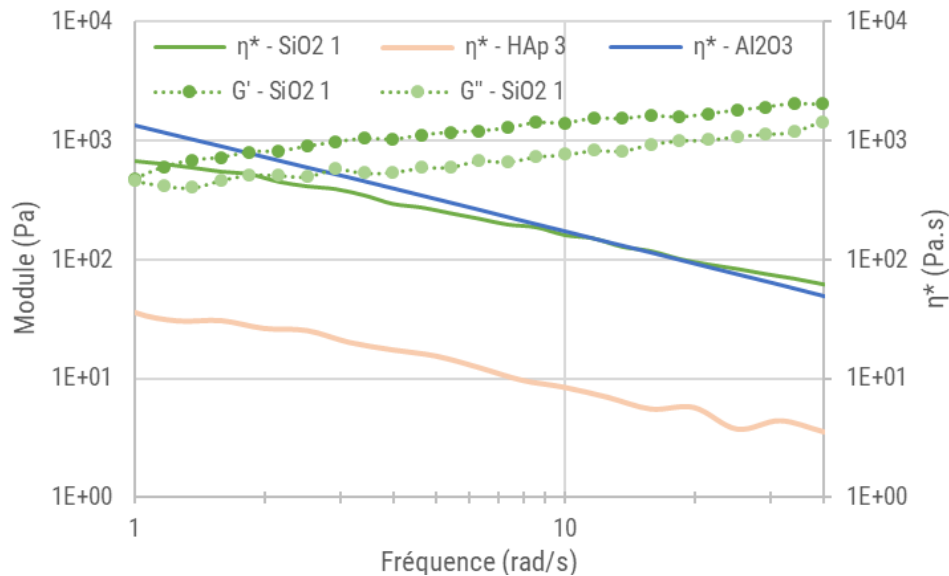


Figure III.6: Courbes des modules et de la viscosité dynamique de trois mélanges commerciaux.

On peut voir sur la figure III.6, les courbes de rhéologie de quelques-uns des mélanges commerciaux utilisés. On observe bien le comportement rhéofluidifiant de la préparation passant d'une viscosité dynamique de 662 à 56 Pa.s pour SiO₂ 1.

Du fait de la forte similitude de comportement entre les mélanges commerciaux de silices et les mélanges réalisés à l'agitateur (partie IV.2.3) que ce soit au niveau de la rhéologie et de la photosensibilité, cette matière a permis la réalisation de nombreux essais afin de déterminer l'influence de la géométrie sur les impressions et le comportement lors du déliantage.

Les post-traitements

À la suite des impressions, les pièces ont été nettoyées dans un bain éthanol/eau (50/50) puis déliantées chimiquement dans un excès d'eau à 30°C pendant au moins une journée. Les pièces ont ensuite été séchées pendant une journée à l'air libre, déliantées thermiquement puis frittées avec divers programmes. L'influence de ces différentes étapes sur la morphologie des pièces et leurs dimensions est visible en figure III.7.

Les pièces imprimées par DLP des figures III.7 et III.8 ont eu des paramètres d'impression pouvant varier afin d'améliorer leurs imprimabilités. Différentes tailles de couches ont été choisies (50-70 μm) en fonction des paramètres d'exposition de chaque mélange. Les valeurs

⁴⁴ Seuls les coefficients de réfraction ont été modifiés à 1,65 pour l'HAp et 1,56 pour le SiO₂.

indiquées de retrait correspondent aux mêmes paramètres de post-traitement d'où des tailles d'échantillons variables.

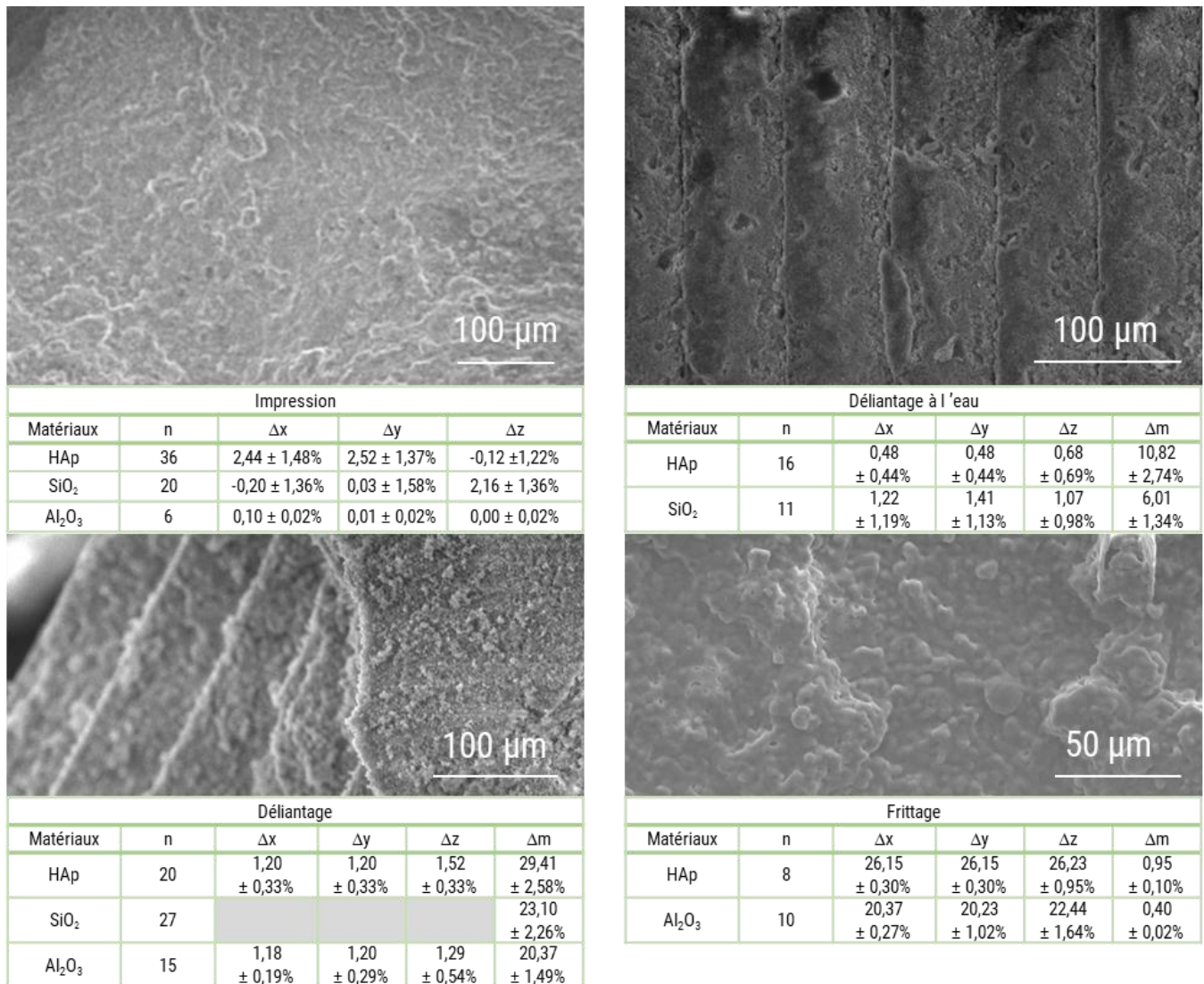


Figure III.7 : Clichés MEB de pièce en HAp 1 (MEBp) à 20 kV après différentes étapes de post-traitement accompagnées des valeurs des écarts relatifs macroscopiques et de pertes de masse (Bal1) avec leur écart-type.

La surface de la pièce juste après l'impression présente une surface relativement lisse avec des particules de céramique indiscernables de la matrice organique. Le surdimensionnement latéral observable sur l'HAp provient d'un équilibre difficile à trouver entre C_d et C_w avec ces mélanges.

Aucune variation sur la morphologie n'est visible lors de l'étape de déliantage par solvant. Un retrait massif non négligeable est cependant observable. Il est à noter que le saut de l'étape de déliantage conduit à une augmentation de la porosité intra-granulaire à la suite de l'étape de frittage.

L'étape de déliantage conduit à l'élimination de la matrice organique ce qui rend la pièce particulièrement fragile en l'absence d'un pré-frittage (visible par un début de retrait dimensionnel) ce qui a empêché la réalisation de mesures sur les échantillons de silice. Cette

étape s'accompagne d'une perte de masse importante ce qui révèle les particules de céramique formant une structure très poreuse et une surface irrégulière. Le MEB utilisé n'a pas pu mettre en évidence le pré-frittage.

On peut finalement voir que le frittage conduit à un grossissement des grains avec la formation d'une structure à la transition entre vermiculaire et dense avec un taux de densification de 83% pour l'HAp. La rugosité de surface s'en trouve réduite. Cette densification s'accompagne d'un retrait macroscopique homogène dans le plan XY et avec une légère anisotropie suivant Z, usuel sur les procédés de fabrication additive. L'écart-type relativement élevé des mesures post-impression provient du changement de paramètres d'exposition ayant été appliqués lors des impressions. Chacune des étapes de post-traitement est prévisible et répétable comme les faibles écart type l'indiquent.

Afin de mieux appréhender les étapes de traitement thermique, des petits cubes (2,5 mm de côté) ont été imprimés avec HAp 1 puis délianté chimiquement. Ensuite une analyse thermique différentielle accompagnée par une analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) ont été réalisées.

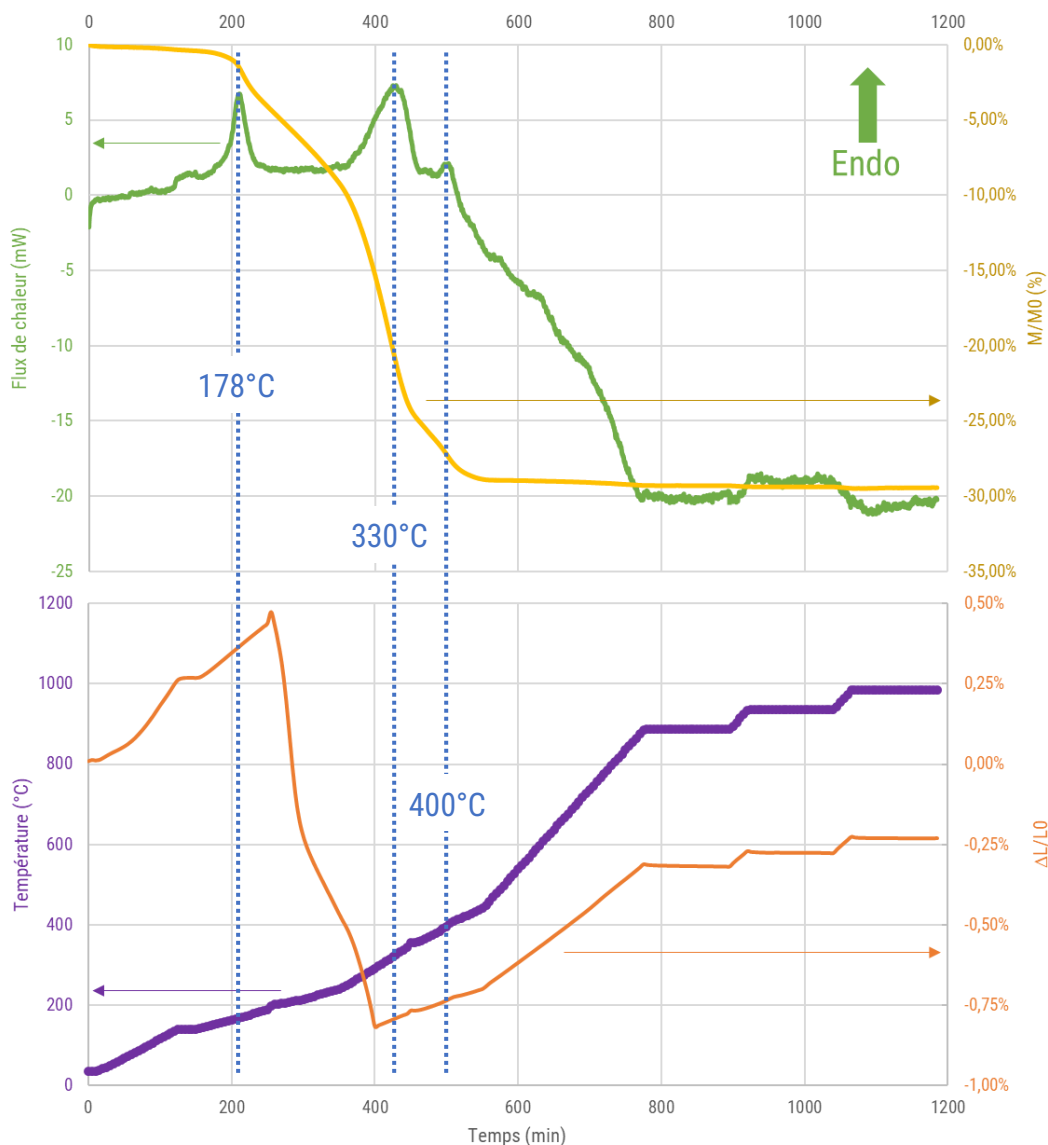


Figure III.8 : Courbes de dilatométrie et d'ATD/ATG (ATD/ATG-1) pour des pièces réalisées avec le mélange HAp 1. La montée en température est commune entre les deux analyses.

Les données ont été superposées avec des résultats de dilatométrie réalisés sur un cylindre de 3 mm de rayon et de 25 mm de hauteur (figure III.8). La structure cristalline de l'HAp a été confirmée par DRX, aucune variation ne semble induite par le post-traitement.

La première partie jusqu'au premier palier suit le premier programme de déliantage mis en place. Il est suivi de deux plateaux à différentes températures (950°C et 1000°C). On peut observer sur le l'ATD, trois pics endothermiques entre 178 et 400°C. Ces pics coïncident avec la perte de masse observable sur l'ATG. L'absence de palier sur la variation de la masse indique l'élimination progressive des différents composants de la matrice organique jusqu'à atteindre le palier de perte à 29,5% observé dans la figure précédente. En combinant avec la courbe de dilatométrie, on observe une contraction de 1,28% également présente sur cette plage de temps. Un retrait est directement observable sur les trois plateaux montrant une légère pente négative. Mais on peut également observer une pente anormalement basse entre 292 et 970°C conduisant à un coefficient de dilatation très faible de $8,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ par rapport à celui de l'HAp ($13,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) du tableau I.5. Ce coefficient très faible s'explique par la superposition des phénomènes de dilatation et de retrait due à la densification lors du reste du traitement thermique.

Le retrait total mesuré après la redescente en température est de 20% confirmant bien la densification. Un deuxième cycle identique a été appliqué sur la même pièce présentant un coefficient de dilatation de $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et un retrait final de 0,32%.

Ces courbes ont permis d'établir les programmes de déliantage initiaux qui ont ensuite été corrigés en fonction des ruptures ou déformations observées (tableau III.1).

Tableau III.1 : Exemple de programme utilisé pour le déliantage et le frittage

Programme de traitement thermique- Déliantage			
T _{ini} (°C)	T _{fin} (°C)	Pente	Remarques
25	190	60°C/heure	Séchage
190	200	3°C/heure	Début du déliantage
200	450	12°C/heure	Etape de déliantage
450	450	1 heure	Élimination de tout l'organique
450	800	30°C/heure	Préparation du pré-frittage
800	800	4 heures	Pré-frittage
800	30	$840 * e^{-x/159}$	Refroidissement naturel

Programme de traitement thermique- Frittage			
T _{ini}	T _{fin}	Pente	Remarques
30	195	165 °C/heure	Séchage
195	600	101 °C/heure	Vérification de la complétion du déliantage
600	600	5 heures	Élimination de tout l'organique
600	1000	200 °C/heure	Montée rapide
1000	1300	100 °C/heure	Ralentissement pour limiter les risques de ruptures
1300	1300	10 heures	Frittage et densification
1300	30	$1169 * e^{-x/145}$	Refroidissement naturel

III.2 Création des modèles

Une des grandes forces de l'impression 3D est de pouvoir réaliser des formes complexes et imbriquées avec la même difficulté que des formes simples. Cependant, la création de ces formes peut avoir une grande influence sur les propriétés finales des pièces. Il est donc primordial de s'assurer qu'il y ait le minimum de défauts possible et qu'aucun ne sera engendré lors du découpage et du hachage.

III.2.1 Description de la création des modèles

Lors de ma thèse, j'ai été amené à réaliser différentes pièces afin de tester les possibilités apportées par nos appareils et de monter en compétence. Ces pièces étaient de formes variées, très simples comme des cubes jusqu'à des implants chirurgicaux comme nous le verrons dans le chapitre V.

Il existe une multitude de logiciels pour réaliser des modèles mais l'utilisation de logiciels libres, open source et gratuits a été privilégiée. J'ai donc utilisé 3D Builder ou Paint 3D pour les formes simples, FreeCAD pour les formes paramétriques, Blender ou Rhino 3D pour les formes

de type « Design » et Grasshopper (un module de Rhino 3D) pour les formes par programmation. Les assemblages ont été réalisés par 3D Builder ou Blender. La réparation des modèles a été effectuée sur Grasshopper, Blender ou 3D Builder, et la reconstruction des modèles par Blender. Seul Rhino 3D a nécessité l'acquisition d'une version payante. La version utilisée pour chaque logiciel est répertoriée en annexe I. Le format STL a été utilisé pour chaque étape, de la création à l'impression des pièces.

Ce type de format de maillage est performant pour des pièces avec des angles droits, mais la présence de congés, de structures arrondies ou de formes organiques nécessite la création d'une multitude de triangles qui alourdissent très rapidement les fichiers 3D.

III.2.2 Structuration 3D

La réalisation de pièces structurées en 3D est un des objectifs de ma thèse. Il existe déjà des logiciels universitaires pouvant générer certaines structures 3D tels que MSLattice [8,9,10], ou d'autres solutions professionnelles dédiées, ou non, au domaine médical comme Materialise (Belgique), 3DExperience (Dassault Systèmes, France) ou nTop (nTopology, Etats-Unis). Cependant celles-ci sont soit coûteuses soit ne permettent pas de prendre une morphologie initiale en tant que forme initiale. Il est aussi important de noter que ces logiciels sont des boîtes noires pour l'utilisateur qui n'a pas accès à tous les paramètres. Il peut donc être difficile de faire évoluer les solutions avec l'ajout de nouvelles structures. C'est pourquoi j'ai décidé de développer ma propre solution en me servant de l'interface proposée par Rhino 3D et de son environnement de programmation Grasshopper.

Grasshopper est une interface de programmation utilisant un ensemble de fonctions et de blocs déjà programmés et enrichis par une communauté active. Ils sont disponibles sur un site internet dédié : <https://www.food4rhino.com/> ou bien par l'intermédiaire de forums. L'utilisation se veut simple, par la création de liens entre différents blocs afin de créer une forme finale dans Rhino 3D mais aussi de réaliser des calculs ou autres. Ces blocs sont, le plus souvent, des boîtes noires pour lesquels le code est inaccessible.

Il est également possible de créer des blocs à partir des langages de programmation Python, C# ou Visual Basic qui peuvent faire appel à des fonctions natives⁴⁵.

Pour la réalisation d'implants osseux, le modèle 3D est réalisé sur un logiciel de type « Design » alors que la structuration est créée avec un logiciel de type programmation. Il est donc nécessaire dans un premier temps d'insérer le modèle dans ce pipeline de structuration. Cette dernière n'est pas identique dans l'intégralité du modèle : certaines zones doivent être plus denses et d'autres plus poreuses. Il est donc indispensable de pouvoir diviser le modèle en plusieurs zones. Différents types de structures doivent être testés et, potentiellement combinés, ce qui implique la création d'interfaces. Ensuite, l'imprimabilité et la fidélité au modèle initial seront vérifiées. Pour plus de détails pratiques, des cas d'études sont présentés en chapitre V.

Les objectifs de mon programme sont donc :

- ❖ Intégrer un maillage préexistant
- ❖ Définir des zones à structurer ou non

⁴⁵ Toute la documentation des fonctions utilisées est disponible en ligne sur : <https://developer.rhino3d.com/api/RhinoScriptSyntax/> et <https://developer.rhino3d.com/api/rhinocommon/>.

- ❖ Structurer les zones avec la possibilité de contrôler le motif, sa taille et son emplacement
- ❖ Corriger les interfaces entre les différentes zones
- ❖ Adapter le modèle à la mise en forme
- ❖ Prévoir les déformations du modèle final

Dans l'intégralité des figures présentées à la suite, le temps de calcul est affiché sous les blocs (il est caché si inférieur à 5 ms) pour un même modèle initial. Afin d'illustrer chaque pipeline, un humérus entier (100,75*49,18*307,34 mm) disponible sur une plateforme en ligne [11] a été choisi. Les cases grisées ne sont pas visibles, le modèle rouge correspond à l'état initial et le modèle vert à celui final. L'unité utilisée est le millimètre. L'intégralité des sections codées, notées « - PY », a été réalisée avec Python et est disponible commenté en complément de ce manuscrit. Les programmes sont grandement améliorables et optimisables, quelques pistes y sont proposées. Les programmes sont encore en évolution, la version présentée ici peut donc être différente de celle disponible en ligne.

III.2.2.1 Intégrer un maillage préexistant

Nativement, Grasshopper ne permet pas l'ajout de modèles depuis un fichier. Cependant le module « Pancake » dispose d'un module « pclImportFrom » qui à partir de l'emplacement du fichier du modèle 3D, peut importer ce fichier STL et renvoyer sa documentation ainsi que son maillage en utilisant le moteur de Rhino 3D. Le maillage doit ensuite être placé pour être utilisable pour la suite. Cette intégration est présentée en détail dans la figure III.9.

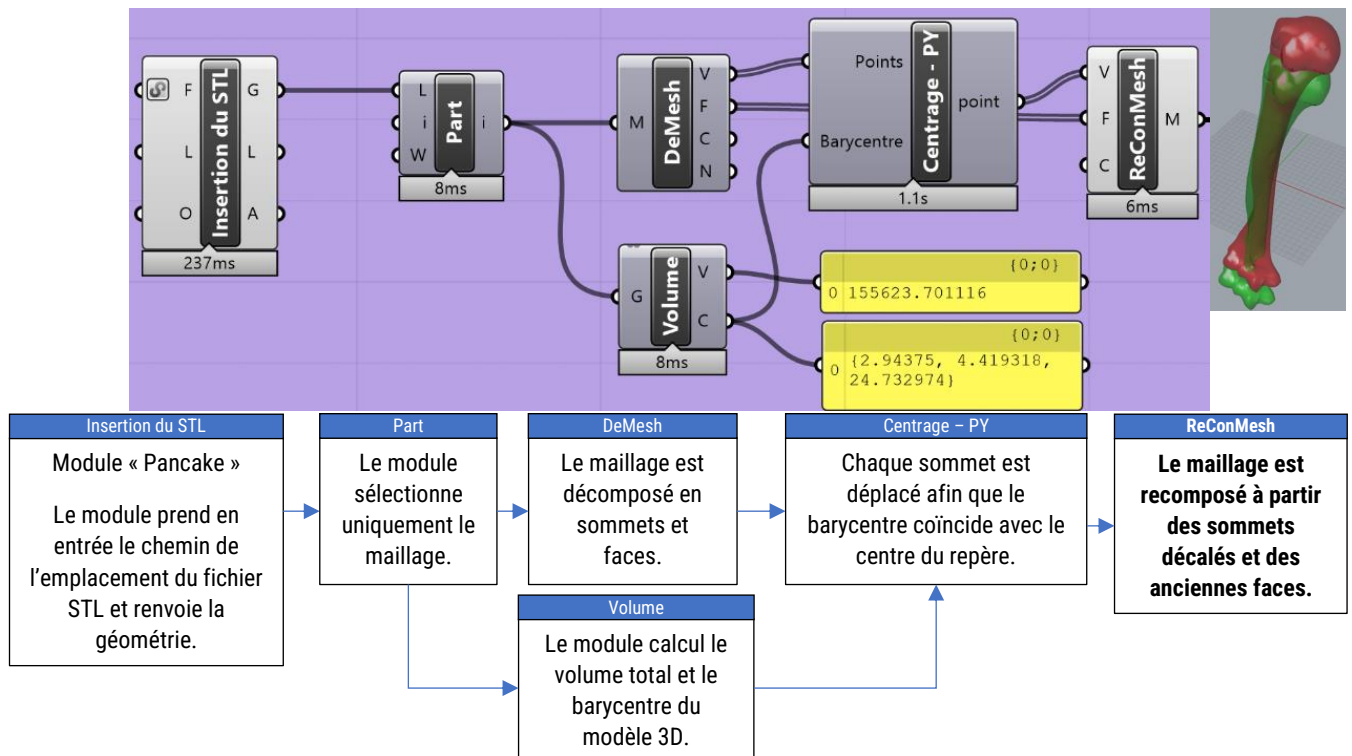


Figure III.9 : Module d'insertion du programme et de centrage du modèle.

III.2.2.2 Définir des zones à structurer ou non

L'objectif de ce programme est de permettre de distinguer des zones à structurer de zones denses. Il faut donc séparer ces deux volumes.

La découpe par soustraction

La solution, la plus simple est la découpe préalable du modèle avant son intégration dans le logiciel. Cependant, elle n'est pas satisfaisante car elle se contente de déplacer le problème et empêche toutes règles globales sur les zones à structurer (épaisseur, orientation...). Elle reste néanmoins utilisable en complément des deux approches présentées par la suite afin de proposer des structures encore plus complexes.

Le découpage par plans

La deuxième solution est la découpe de la pièce dans le logiciel par une forme complexe ou non, telle qu'une surface courbe ou un plan dont l'emplacement est contrôlé. La première approche testée a été la création d'une surface contrôlée par 4 points. Le modèle a été divisé en deux (partie structurée et une dense) comme montré en figure III.10. Néanmoins, ce découpage ne fonctionne pas pour des surfaces creuses, car la fonction « Patch » n'est pas compatible avec ce type de géométrie.

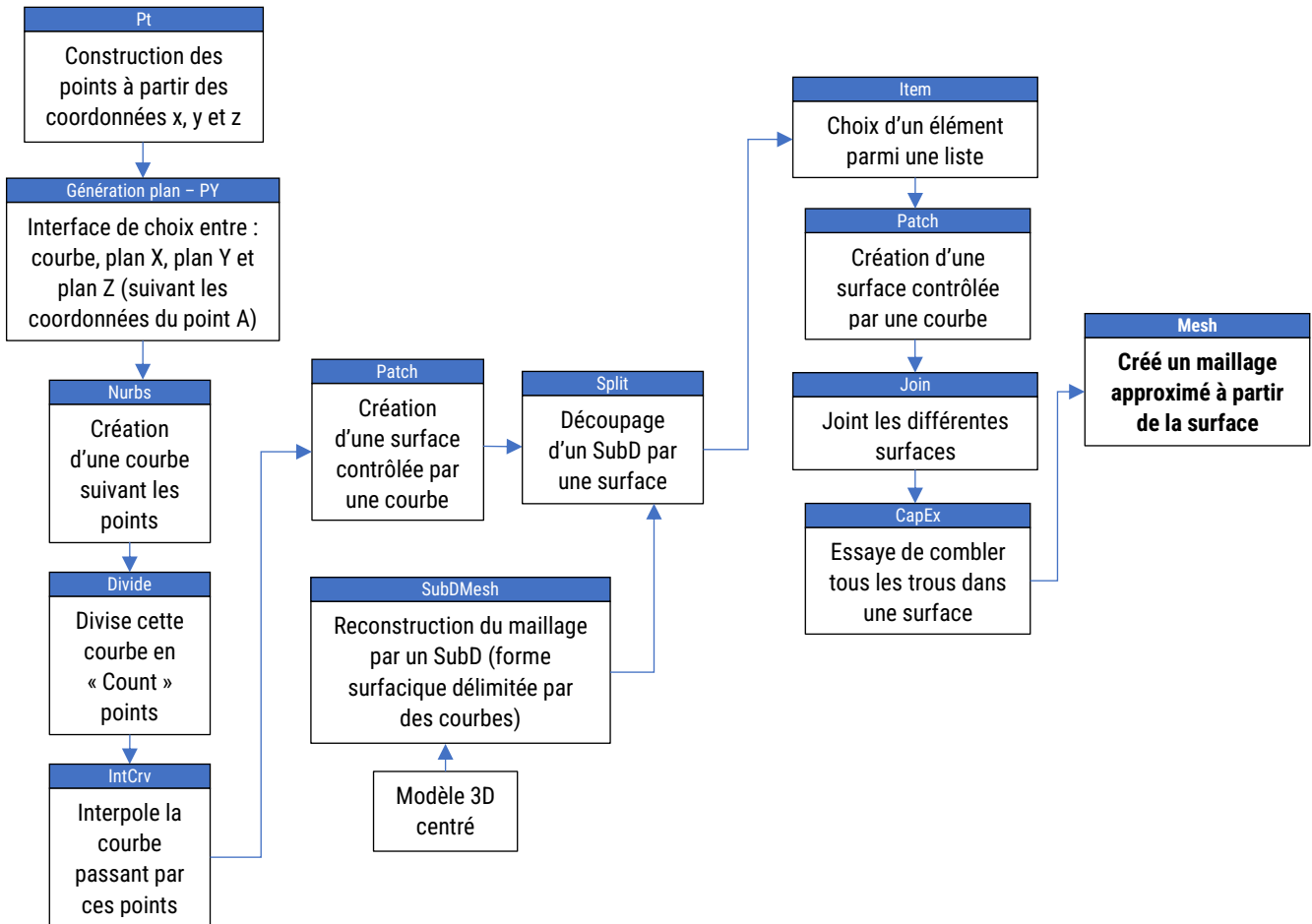
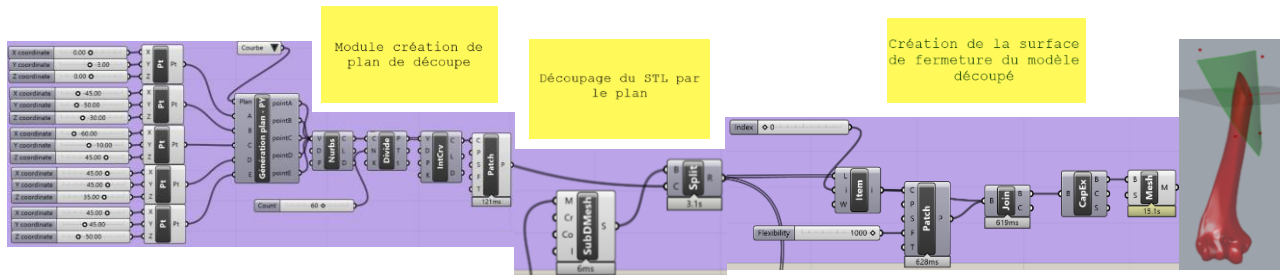


Figure III.10 : Découpage du modèle par plans.

Le découpage par exposition

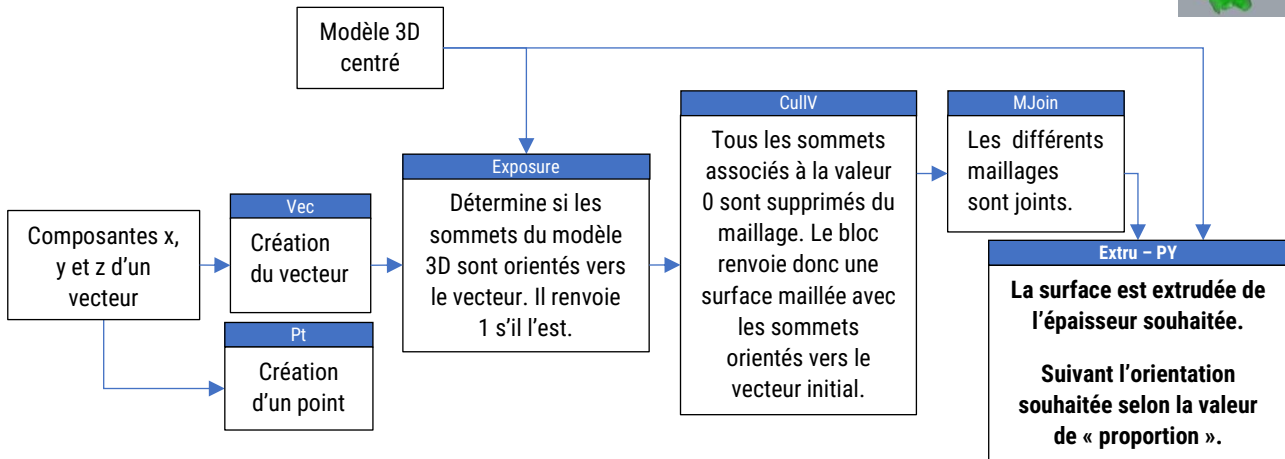
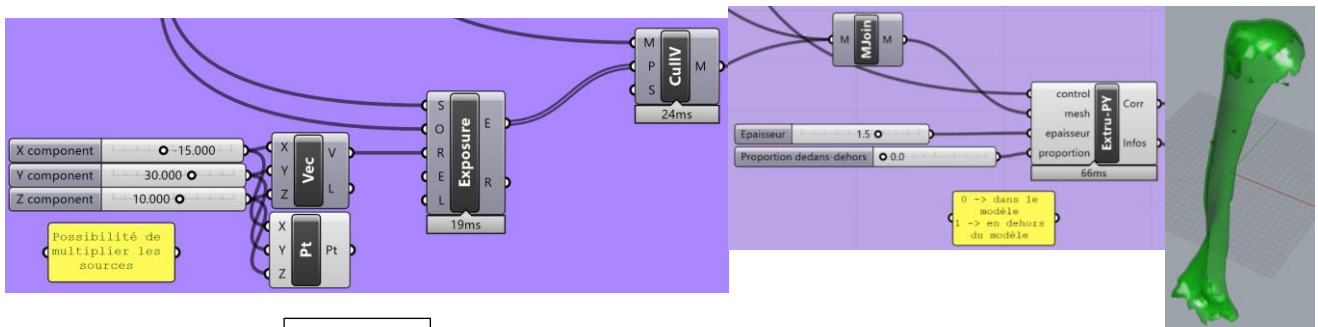


Figure III.11 : Découpage du modèle par exposition. Le module de gauche est duplicable à volonté afin d'ajouter les surfaces à considérer. Il est également possible de définir l'exposition à plusieurs vecteurs simultanément. Dans le cas présent, deux blocs de gauche ont été utilisés.

La troisième solution est la séparation des différentes zones par l'établissement de règles en fonction de l'orientation de la pièce. Pour cela, des vecteurs sont utilisés afin de déterminer les faces denses du reste de la pièce qui sera structurée. La construction des bordures denses est expliquée en figure III.11. Il est important de savoir que le bloc « Exposure » tire parti de la position des sommets. Ce bloc n'est donc pas adapté lors de l'utilisation de modèles simples avec peu de sommets. Dans ce cas, il peut être nécessaire de réaliser un remaillage plus fin de la pièce.

III.2.2.3 Structurer les différentes zones

Une fois les zones définies, il faut effectuer la structuration de la partie non dense tout en restant fidèle au modèle initial.

Le découpage par boîtes

Nativement, Grasshopper ne propose pas non plus de génération d'isosurface mais un module complémentaire « Millipede » le permet. Ce module repose sur la résolution d'équations à partir de valeurs au sein de boîtes cubiques qui sont ensuite dupliquées afin de générer le modèle 3D (cf. figure III.12). Ces boîtes ont l'avantage de pouvoir suivre des équations ou des formes prédéfinies telles que des croix.

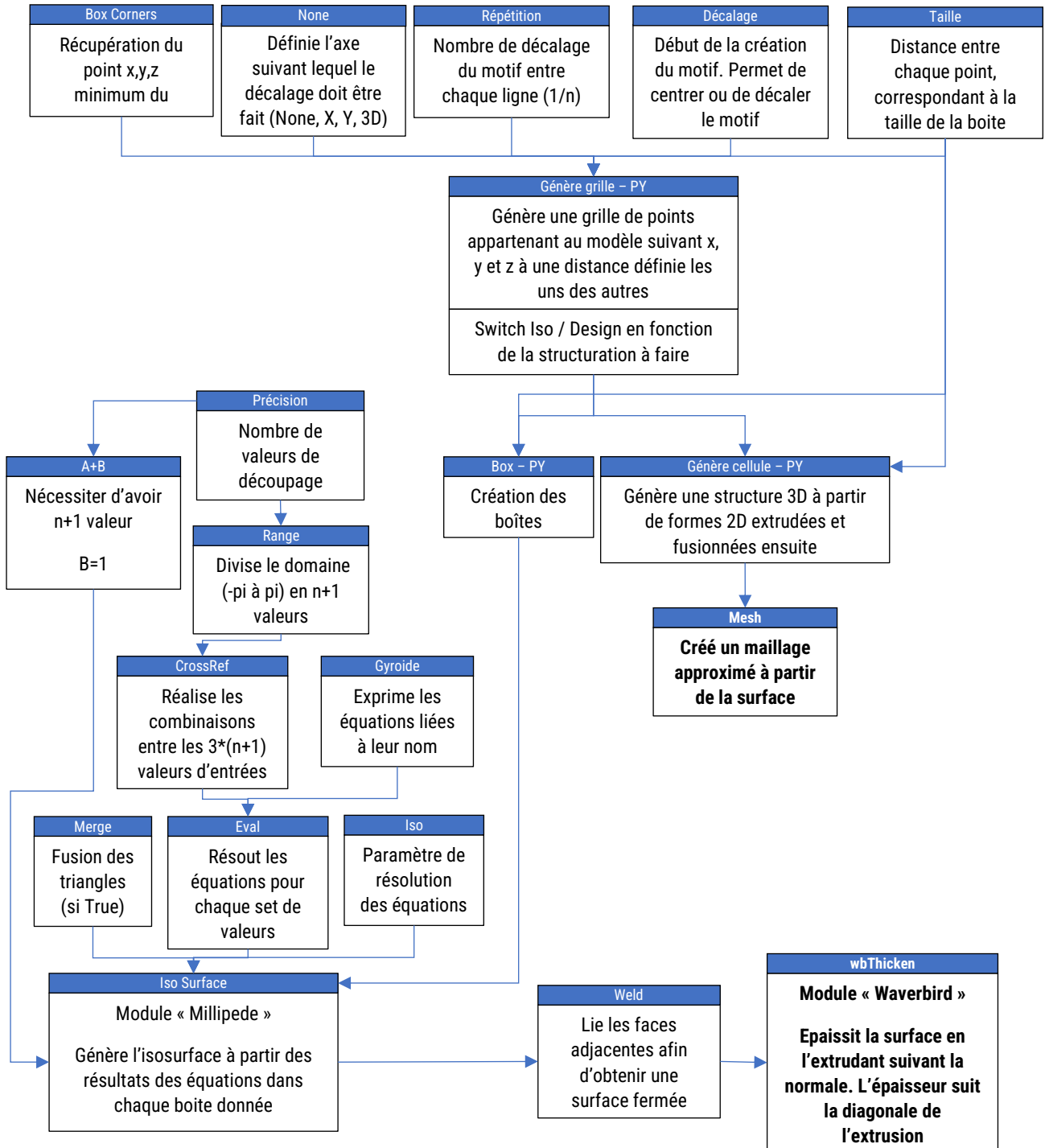
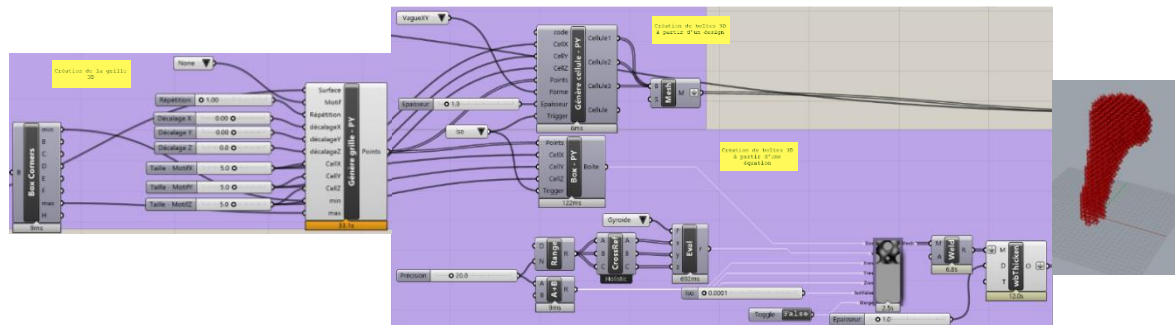


Figure III.12 : Réalisation de la structuration 3D du modèle par boîte.

Cette version n'est pas satisfaisante car le découpage par boîte crée une surface crénelée qui ne correspond pas forcément à la géométrie attendue, ce qui peut conduire à des aberrations lors de l'impression avec des surfaces irrégulières entre les couches. La gestion des contours est donc très laborieuse et nécessite une reprise du maillage avec de long temps de calcul (plusieurs heures pour des maillages plus simples que le cas présenté) qui n'aboutissent parfois pas. Il existe une multitude d'approches pour générer des TPMS [12,13]. J'ai donc décidé de développer mon propre programme de génération de TPMS à partir des travaux de Paul Bourke [13] sur la polygonisation d'un champ vectoriel dont un programme a été réalisé sur Rhino par Daniel Piker [14].

Le découpage par maillage

Tout débute comme précédemment, avec la création d'un tableau de points 3D dont le pas correspond au facteur précision ($1/\text{précision}$). Cette création de points est limitée au parallélogramme du point de coordonnée x , y et z minimum à celles maximum. La valeur en chacun de ces points est ensuite calculée par la formule de TPMS choisie à laquelle est appliqué un facteur de taille. Chaque point sert également de sommet pour un cube comme on peut le voir en figure III.13.

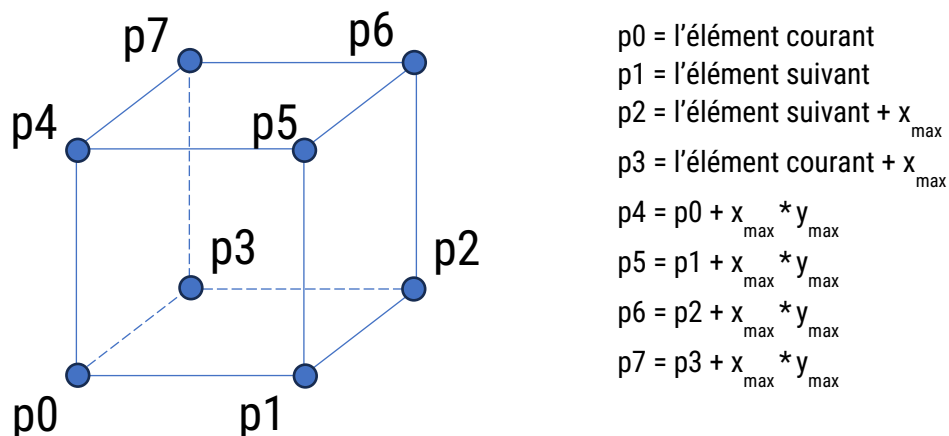


Figure III.13 : Schéma du cube de découpage. x_{max} et y_{max} correspondent respectivement au nombre maximal d'éléments suivant x et suivant y .

Ces cubes sont ensuite divisés en sous-boîtes tétraédriques (cf. figure III.14) au sein desquelles plusieurs situations sont possibles en fonction de la valeur des différents sommets. Si tous les points sont strictement inférieurs ou supérieurs à la valeur « iso », alors il est admis qu'il n'y a pas d'isosurface⁴⁶. Si au moins un des points ne l'est pas, alors une isosurface existe et la position des sommets de sa surface est linéairement proportionnelle aux valeurs associées aux sommets du tétraèdre.

⁴⁶ Le pas de découpage peut donc cacher des isosurfaces si celui-ci n'est pas assez fin.

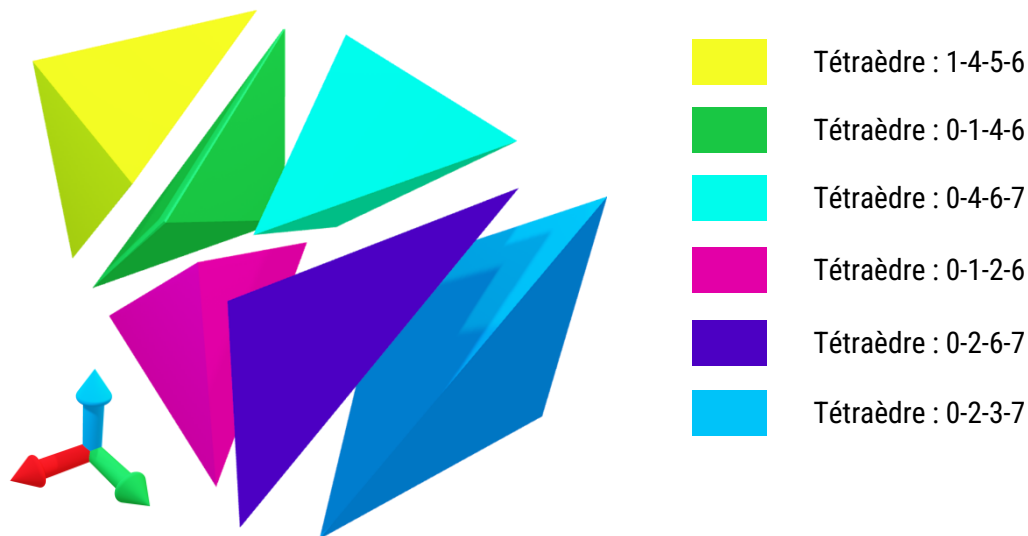


Figure III.14 : Schéma éclaté du cube en six tétraèdres. La position des sommets des tétraèdres est indiquée.

Il convient ensuite de déterminer l'emplacement de l'isosurface. Il y a donc une comparaison des valeurs afin de déterminer son emplacement et son orientation. Pour cela, le cas est décomposé en 2^4 possibilités en tenant compte de l'orientation de la face. Comme on peut le voir sur la figure III.15, chaque cas apporte des sommets et des faces qui forment ensuite la forme finale.

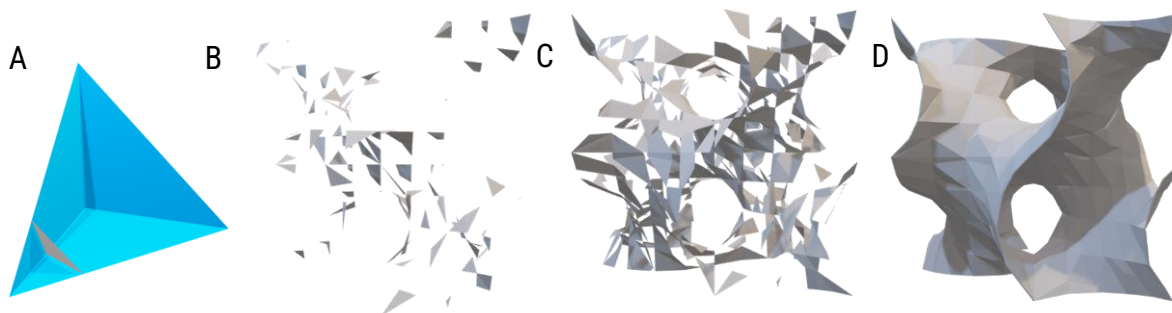


Figure III.15 : Illustration de la construction de TPMS par tétraèdres. A) Création d'une face type 1 (grise) d'un tétraèdre 0-2-3-7 ; B) Maillage gyroïde type 134 ; C) Combiné avec les types 1+34+13+23+124+234 ; D) Maillage finale

Les TPMS de la figure III.16 sont réalisables avec ce programme :

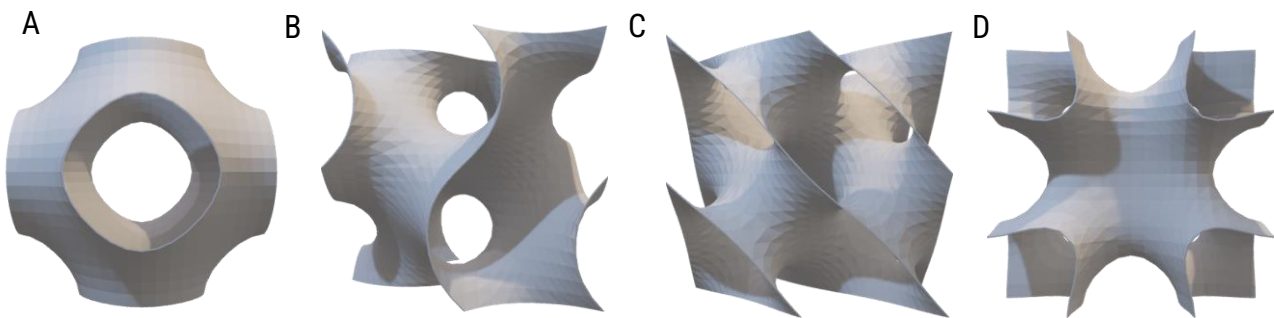


Figure III.16 : Formes TPMS réalisables. Elles ont été réalisées avec les mêmes paramètres : taille 2 mm – iso : 0,001 – taille de cellule : 2 – précision : 10. A) Primitive ; B) Gyroïde ; C) Diamant ; D) IWP

Ce programme est fonctionnel pour tout type de forme qu'elles soient simples ou complexes mais le temps de calcul peut rapidement être très élevé (cf. figure III.17) et les fichiers très volumineux.

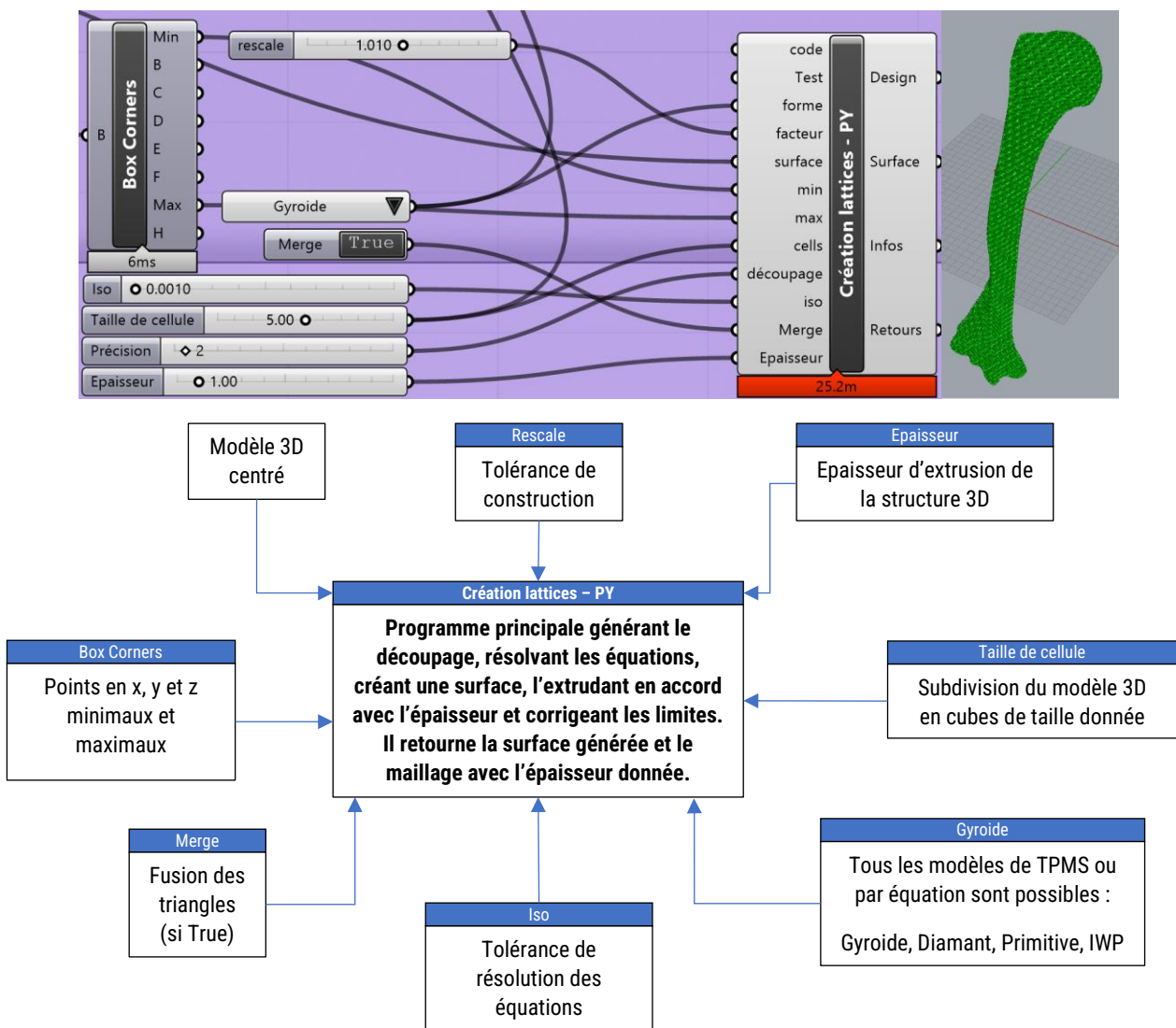


Figure III.17 : Réalisation de la structuration 3D du modèle par maillage.

Il est à noter que la forme finale des gyroïdes entre les deux approches est différente : pour la première, l'extrusion est uniquement faite suivant la normale de la surface alors que pour la deuxième, l'extrusion est réalisée symétriquement des deux côtés de la surface⁴⁷.

⁴⁷ Dans les faits, la surface est décalée de la moitié de l'épaisseur puis extrudée dans l'autre direction afin d'améliorer le rendu et d'éviter la multiplication de surfaces.

III.2.2.4 Corriger les interfaces entre les différentes zones

Les différentes parties sont ensuite fusionnées entre elles ce qui donne la pièce en figure III.18. Dans le cas du maillage par boîtes, il serait nécessaire de réaliser un calcul d'intersection entre le modèle généré et le modèle initial centré ou de réduire le pas afin de correspondre plus fidèlement au modèle. Cependant ceci allonge énormément les temps de calcul et aboutit même souvent à un refus de calcul du programme.

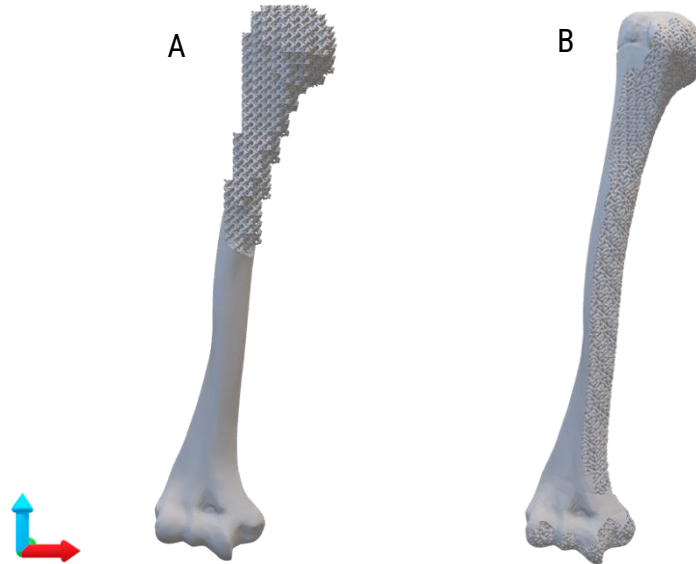


Figure III.18 : Humérus structuré après avoir suivi les différentes étapes :
A) Structuration par boîtes ; B) Structuration par maillage

Il est possible de vérifier le contour de chaque couche manuellement, figure III.19.

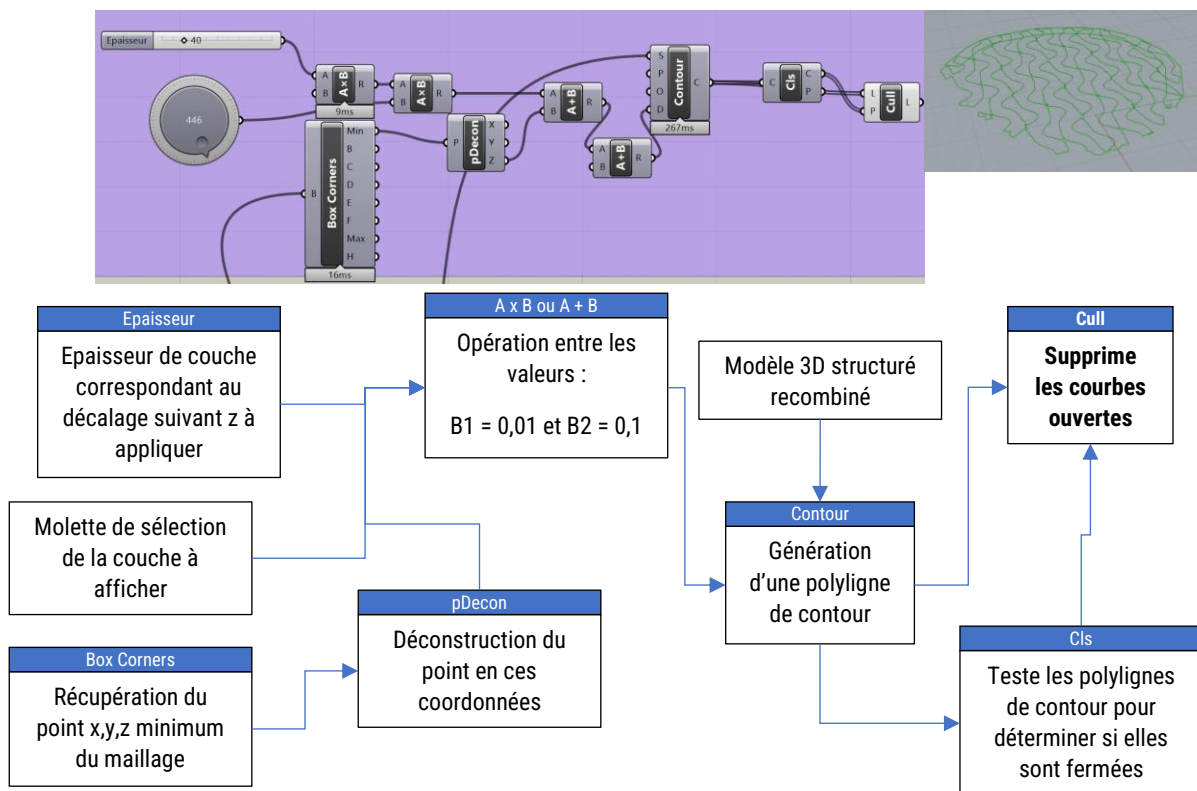
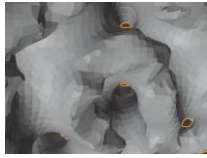






Figure III.19 : Visualisation des couches

On peut remarquer sur la coupe que les deux parties (denses et poreuses) se superposent ce qui devra être corrigé par la suite (c'est actuellement corrigé par un remaillage global effectué sur Blender). Ce remaillage peut également influencer la forme globale, faire disparaître des détails ou des cavités de l'implant comme on peut le voir sur le tableau III.2.

Tableau III.2 : Tableau de comparaison des maillages (les cavités débouchantes sont indiquées en orange).

Remaillage (mm)	Poids final (Mo)	Nombre de sommets faces	Exemple de détails sur une même zone
0,2	619	8 095 807 12 689 430	
0,25	392	5 830 053 8 035 624	
0,3	270	4 645 343 5 532 150	
0,35	196	3 953 728 4 014 630	
0,4	35	656 057 720 336	

La reconstruction à 0,2 mm fait apparaître 4 cavités alors qu'une de celles-ci disparaît dès le remaillage à 0,35 mm et toutes disparaissent à 0,4 mm. La structure interne est totalement perdue au-delà de 0,3 mm, il reste seulement une texturation de surface. Cette distance de maillage est également à mettre en comparaison avec la résolution de l'impression et le choix de l'épaisseur de couche.

III.2.2.5 Adapter le modèle à la mise en forme

La mise en forme a une influence majeure sur le modèle finale, que ce soit lors du découpage en couche ou du hachage comme nous avons vu dans le chapitre I. Le modèle produit est ainsi différent du modèle d'entrée à cause de la résolution de l'imprimante que ce soit dans le plan en fonction de sa résolution latérale (C_w) ou en profondeur (C_d), mais aussi à cause des stratégies de hachage.

Le hachage et le tranchage

Dans le cas de la SLA, le hachage se traduit par la trajectoire du laser pour le contour et pour le remplissage. Celui-ci est déterminé par différents paramètres tels que la distance entre deux passages, la direction⁴⁸, le motif... Alors que pour la DLP, le hachage est principalement influencé par la surface minimale d'activation d'un pixel. Le hachage est donc dépendant des épaisseurs et des emplacements de pièces choisies lors de la réalisation de structures très fines comme illustré en figure III.20.

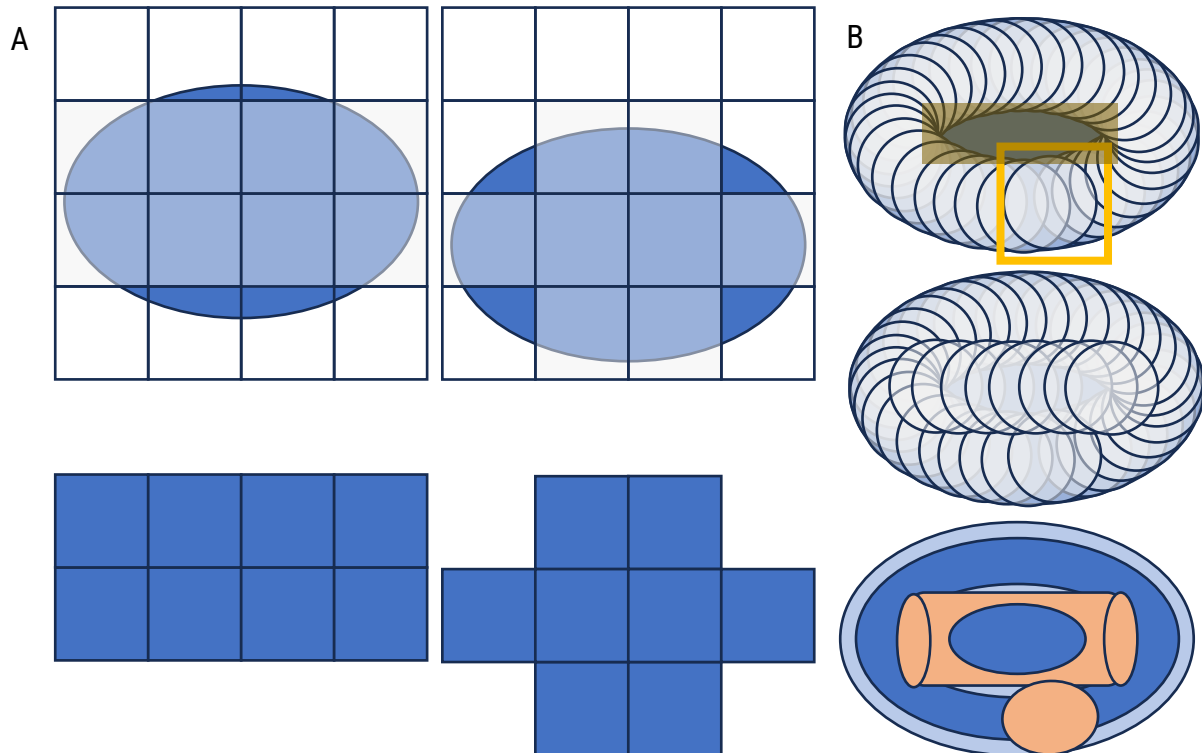


Figure III.20 : Influence du hachage sur l'exposition. A) DLP ; B) SLA avec une illustration de la disparité de l'exposition laser (bleu clair : faiblement exposé, bleu foncé : exposé comme attendu et orange : surexposé).

On peut donc observer l'activation de pixels drastiquement différents entre les deux projections par DLP suivant l'emplacement initial de la pièce. Pour compenser partiellement ce phénomène, des pixels gris (avec une intensité lumineuse intermédiaire et proportionnelle à la surface à polymériser) peuvent être utilisés. Ces derniers peuvent accompagner la polymérisation à proximité d'un pixel allumé et conduisent à un arrondissement des pixels de surface, cependant ils ne permettent le dessin intra-pixel.

Concernant la SLA, le contour est finement dessiné grâce à l'utilisation de galvanomètres, mais trois zones posent question. La première est liée au temps d'exposition entre le centre et la périphérie du faisceau laser. Comme on peut le voir sur la figure III.20, plus on s'éloigne du centre de l'empreinte laser plus le temps d'exposition est faible. Cela varie également en fonction de la géométrie : les angles convexes sont plus exposés que les angles concaves. Le deuxième point est la zone de recouvrement du laser (carré jaune, figure III.20). Similairement à la FFF, la couche débute d'un endroit et doit se terminer à ce même endroit afin de fermer la boucle.

⁴⁸ De l'intérieur vers l'extérieur ou inversement.

Cependant dans le cas présent, le faisceau laser vient repolymériser la zone déjà polymérisée initialement, ce qui conduit à une « surréticulation » locale. Et le troisième point concerne le remplissage des zones intermédiaires. Pour les zones de tailles importantes, des motifs de remplissage sont appliqués et leurs paramètres peuvent influencer les propriétés finales des pièces [15,16] comme en FFF céramique [17]. Pour des écarts plus restreints, inférieurs à la taille du faisceau (zone kaki, figure III.20), plusieurs stratégies sont possibles. Une des solutions, la moins risquée, est l'ajout d'un passage laser au sein de cette zone. Cependant, ceci se traduira par une « surréticulation » importante des zones en contact (zone orange, figure III.20). Une autre est l'augmentation de C_w et le décalage du trajet afin que cette zone soit désormais polymérisée. La troisième est de compter sur la prochaine couche afin que ce volume soit polymérisé en même temps, cependant cette solution est risquée et peut conduire à des zones de fragilité.

Le tranchage n'est également pas en reste, car celui-ci vient discrétiser le modèle en tranches. Ces tranches sont ensuite polymérisées d'une épaisseur dépendante de l'épaisseur de couche choisie, mais également des paramètres d'exposition. Comme on peut le voir sur la figure III.21, le modèle imprimé ne correspond pas au modèle numérique sur la face supérieure du modèle à cause de la polymérisation de la résine subséquente qui aboutit à une déformation suivant l'axe Z. Cet effet est compensable par le décalage des faces supérieures en modifiant artificiellement le modèle numérique⁴⁹.

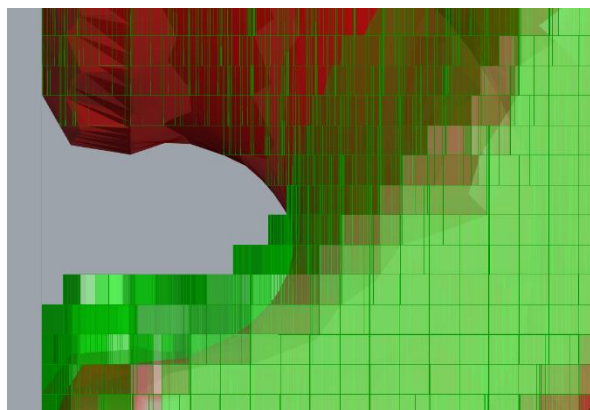


Figure III.21: Différences entre un modèle numérique de gyroïde (rouge) et une simulation du modèle imprimé (vert) avec une épaisseur de couche de 50 μm et des paramètres d'exposition aboutissant à une polymérisation effective d'une épaisseur de 150 μm .

La meilleure solution reste de prendre en compte ces phénomènes dès la conception du modèle en choisissant des structures et des épaisseurs en accord avec un nombre de passages défini du laser ou un nombre de pixels suffisant pour permettre une liaison entre deux pixels par une arête à tout moment.

⁴⁹ Cette correction est disponible sur le module de préparation des impressions de 3D Ceram « Build-it ». Il n'existe pas d'équivalent chez Admatec, il est donc nécessaire d'en développer une.

La géométrie

Les formes choisies ont donc une importance toute particulière lors de l'impression, mais également lors des étapes de post-traitement afin de limiter les risques de ruptures. Pour cela, certaines pièces exigeantes ont été imprimées afin de déterminer l'influence des paramètres optiques et géométriques sur les pièces finales. Pour obtenir des formes complexes, il est nécessaire de ne pas obtenir un C_w supérieur à la largeur d'un pixel, ce qui conduirait à une sous-estimation des cavités qu'il faudrait compenser par l'application d'un décalage du bord des pièces. Il est également nécessaire de prendre en compte les effets de pointes, que ce soit en additif ou en soustractif, car les angles sont des lieux privilégiés de ruptures lors de l'impression et lors du post-traitement. Cependant, la réalisation d'angles bien définis reste difficile étant donné que ceux-ci ont tendance à s'arrondir en créant un congé. L'application de congés de 0,5 mm sur le modèle numérique peut permettre d'éviter leur rupture, qui autrement s'accompagnerait d'inhomogénéités et de contamination de la matière première.

En complément, l'ajout de support permet la réalisation de pièces avec un porte-à-faux supérieur à 60° , qui autrement seraient déformées. Un programme de gestion des supports a permis la création d'un support sans contact⁵⁰ pour l'Admaflex d'atteindre un porte-à-faux de $83,7^\circ$ avec un angle de 7° au lieu des $6,3^\circ$ définis par la CAO (cf. figure III.22).

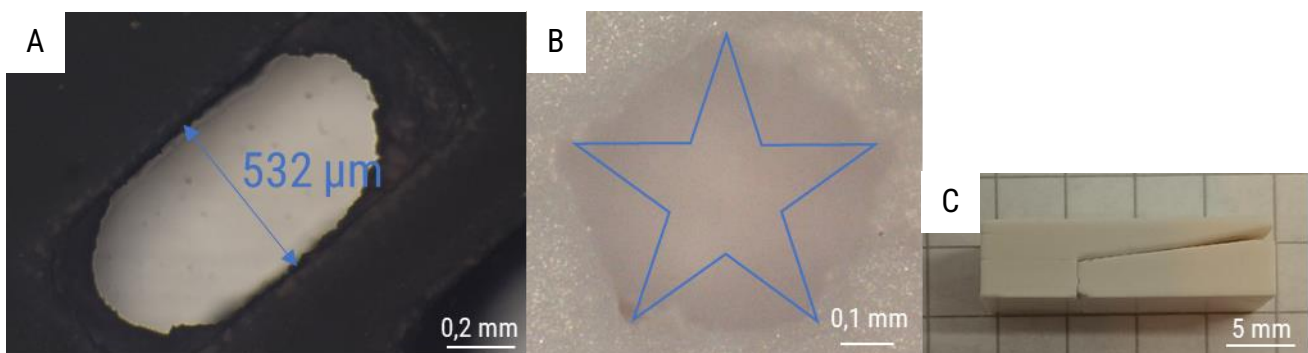


Figure III.22 : A) Cliché de MO d'une pièce avant traitement thermique (métallisée) présentant une cavité partiellement remplie à cause d'un nettoyage trop superficiel et d'un C_w trop important conduisant à une cavité de 0,5 mm pour 0,8 mm théorique ; B) Clichés de MO d'une pièce frittée avec une géométrie en étoile de 0,71 mm de côté. Seules les pointes restent visibles, les triangles intérieurs ayant cédé ; C) Cliché d'une pièce imprimée avec un porte-à-faux de $83,7^\circ$ avec un support sans contact.

Le nettoyage est également directement impacté par les géométries choisies [18]. Un mauvais nettoyage conduit à des résidus de pâte céramique qui fritteront avec le reste de la pièce et sont à l'origine de surépaisseurs, voire de comblements de cavités. Il peut donc être nécessaire de mettre en place des canaux d'évacuation de la résine non polymérisée. Ceux-ci sont d'autant plus importants que la viscosité de la résine est élevée.

⁵⁰ Une couche de résine liquide entre le support et la pièce assure le support et créer une zone de rupture privilégiée.

La résolution

La résolution du modèle et celle de l'imprimante doivent être en accord afin de respecter la géométrie souhaitée tout en limitant le temps de calcul. Dans notre cas, une très grande importance est accordée à la justesse géométrique des modèles. Nous avons donc privilégié un maillage fin sensiblement inférieur à la résolution de 40 μm de l'imprimante. Il est également nécessaire de considérer les possibilités d'erreurs, car la plupart des logiciels ne sont pas prévus pour la manipulation de fichier très lourd (>100 Mo). Ces erreurs peuvent se traduire par des volumes absents ou des surfaces au sein du maillage qui conduisent à des parcours laser incohérents et des zones internes non polymérisées.

La simulation

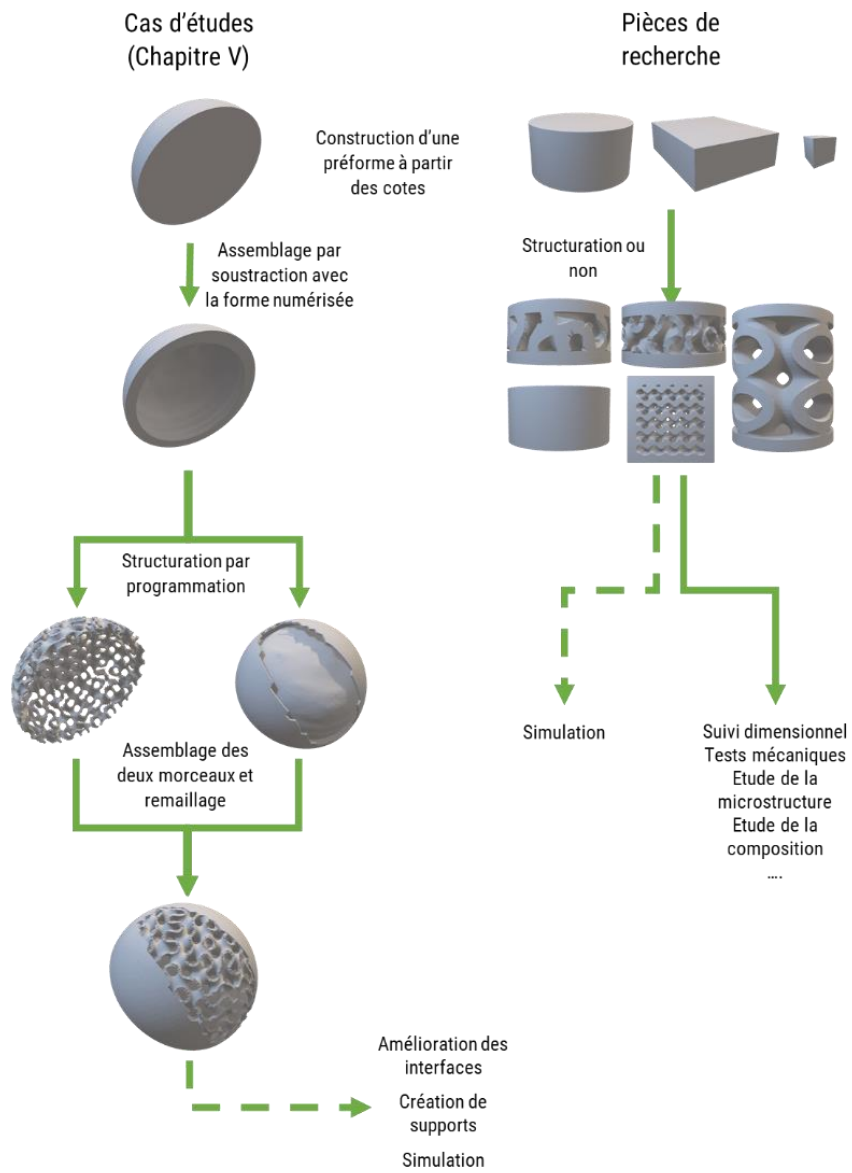
Lors des différentes étapes de mise en forme (l'impression, le déliantage et le frittage), la pièce est amenée à se déformer. Il serait donc souhaitable de pouvoir corriger directement le modèle. Grasshopper permet la mise en place de solution d'analyse par éléments finis (FEA) qui ont démontré leur intérêt pour comprendre [19,20], et potentiellement corriger les déformations liées aux différentes étapes, notamment le frittage. Ceci a déjà été mis en place par certains fabricants du domaine métallique [21], mais n'est pas encore proposé par les fabricants d'imprimantes pour les matériaux céramiques. Dans notre cas, la simulation serait très complexe à cause de l'utilisation d'un mélange biphasique dopé réactif lors du frittage. Cela n'a pas été mis en place mais reste un sujet très prometteur à approfondir.

III.2.2.6 Les améliorations à apporter

La dernière version du programme présenté est satisfaisante à bien des égards, et permet d'obtenir de bons résultats. Cependant il peut très largement être amélioré. Il faudrait notamment corriger l'interpénétration entre les différents morceaux lors de la jonction directement lors de la construction ou bien améliorer l'interface afin de ne pas avoir besoin de cette superposition. La continuité aux limites, pourrait aussi être améliorée afin de fournir un rendu lisse et non crénelé comme c'est le cas actuellement. Il serait également souhaitable d'optimiser le temps de calcul en réalisant des calculs en parallèle, et en ne se limitant qu'aux boîtes appartenant réellement aux modèles. L'implémentation de nouvelles formes (Neovius, IWP...) et de gradients [9,22,23] a été partiellement réalisée. L'ajout de textures pourrait également être intéressant.

Un autre aspect à améliorer est la correction des modèles 3D afin de s'assurer que ceux-ci ne présentent pas de défauts de maillage (chevauchement de faces, faces mal orientées... [24]). Ceci s'accompagnerait de la prise en compte dès la conception des règles de mise en forme à appliquer dès la création des structures. Il faudrait par exemple optimiser leur orientation, mettre en évidence les surfaces non supportées, voire proposer des supports pour l'impression. Actuellement, seul un programme de correction des supports à partir d'une préforme a été mis en place. Celui-ci décale les points du support trop proches de la pièce à une distance définie suivant les directions X, Y et Z.

Tableau récapitulatif : III.2 – Création des modèles 3D



III.3 Difficultés rencontrées

Étant donné notre gain en maturité sur les procédés d'impression 3D, l'imprimante Admaflex a été beaucoup plus sollicitée que la C100. Les difficultés rencontrées ont donc été très majoritairement faites sur la première. Il est à considérer également que certaines de ces difficultés sont directement liées à l'apprentissage et ne sont pas intrinsèquement dues à des problèmes d'appareillage, mais à des erreurs de paramétrage. Cette partie reprend toutes les difficultés que nous avons pu rencontrer avec les préparations commerciales de différents matériaux (Alumine, SiO₂ ou HAp) et pour certains avec nos préparations également.

L'utilisation de résines photosensibles conduit à des problèmes optiques en fonction du tranchage, comme vu précédemment mais également des effets de diffusion provoqués par les particules qui conduisent à une polymérisation « secondaire » sur les côtés de la pièce, comme on peut le voir sur la figure III.23.



Figure III.23 : Photographies des pièces après (A, B) et lors de l'exposition durant l'impression (C). On peut observer une déformation dans le plan conduisant à une connexion entre les pièces. Les cadres bleus correspondent à la forme attendue.

Ces déformations conduisent à des surépaisseurs allant de 0,2 à 1,0 mm. Elles ne sont pas régulièrement réparties autour des modèles avec un pontage visible entre les pièces et des déformations plus restreintes dans l'autre orientation du plan. Ces déformations ne sont pas continues sur toute la hauteur avec un effet plus important au milieu des pièces. Cet effet est lié à l'importante viscosité du mélange utilisé et de la tendance des particules dans ce mélange à réfléchir le rayonnement incident à l'intégralité de la pièce. Le rayonnement incident n'est donc plus diffusé uniquement parallèlement à l'axe Z mais dans toutes les orientations ce qui conduit à la polymérisation de la résine avoisinante qui habituellement mouille simplement la surface de la pièce.

Dans le cas de la C100, deux difficultés ont été rencontrées (cf. figure III.24). La première est un décalage progressif des couches avec l'apparition d'un effet griffé et la seconde est une déformation convexe ($r = 7,6$ mm) dans le plan des couches de la face supérieure lors de l'impression d'un cube de 2,5 mm de côté (mesuré à 2,46 mm).

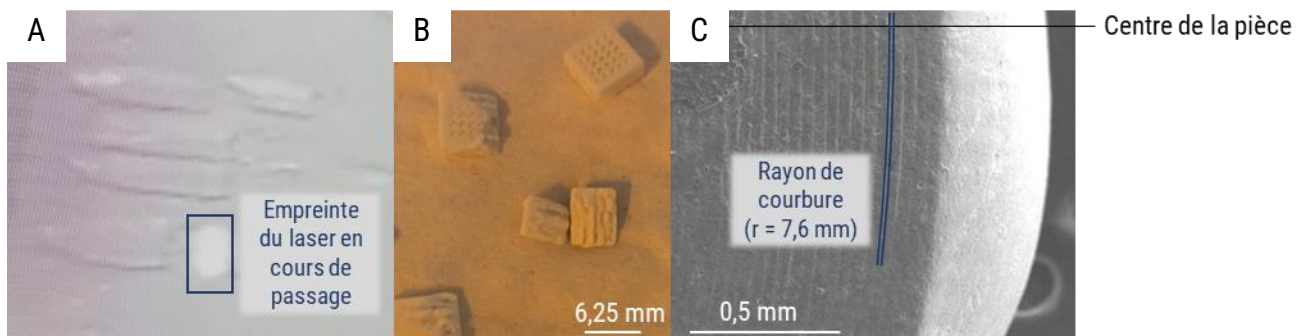


Figure III.24 : A) Image de la caméra de surveillance lors de l'impression ; B) Photographie des pièces imprimées ; C) Cliché MEB (MEBp) à 20 kV mettant en évidence la déformation convexe.

Le décalage a été causé par une viscosité excessive du mélange chargé en biocéramique, et la déformation est due à un problème de paramétrage lors du hachage entre les contours et la forme intérieure, non adapté à la réalisation de très petites pièces.

Dans le cas de l'Admaflex, qui utilise une approche par le bas, il est nécessaire d'avoir un très bon maintien entre la plateforme la pièce en fabrication, afin de garantir son adhésion et qu'elle ne soit pas déplacée à chaque couche. Un défaut d'adhésion conduit à de nombreuses ruptures, ou déformations, que ce soit au sein de la pièce, avec la plateforme ou avec la couche suivante comme on peut le voir sur la figure III.25. Ces défauts peuvent être corrigés par l'augmentation de la surface d'accroche, par l'ajout d'extensions permettant de répartir la charge sur toute la surface de la plateforme, par l'ajout de supports ou une modification des paramètres de retrait.

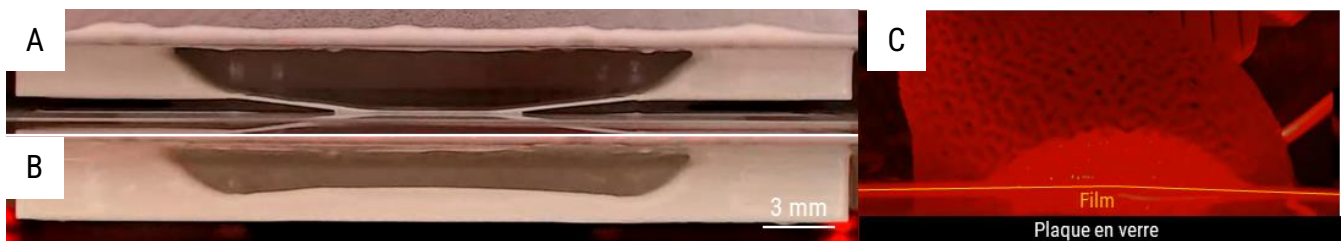


Figure III.25 : Photographies issues de la caméra de surveillance des impressions. A) Impression d'une éprouvette haltère sans support conduisant à une déformation convexe de la zone utile visible en B) ; C) Impression d'une pièce restée collée avec le film malgré la remontée conduisant à un décollement de la plateforme lors du mouvement du film.

Un problème récurrent ayant posé quelques difficultés, a été la formation de porosités de forme circulaire durant l'impression, visibles macroscopiquement lors de l'impression (cf. figure III.26) et qui persistent après traitement thermique (cf. figure III.27). Cet événement a lieu de manière imprévisible et répétée sur plusieurs couches mais n'a jamais été rencontré sur le contour des pièces. La concentration de ces pores semble être également plus importante en cas d'épaisseur de paroi élevée. Cette porosité a empêché d'obtenir une forte densification des pièces.

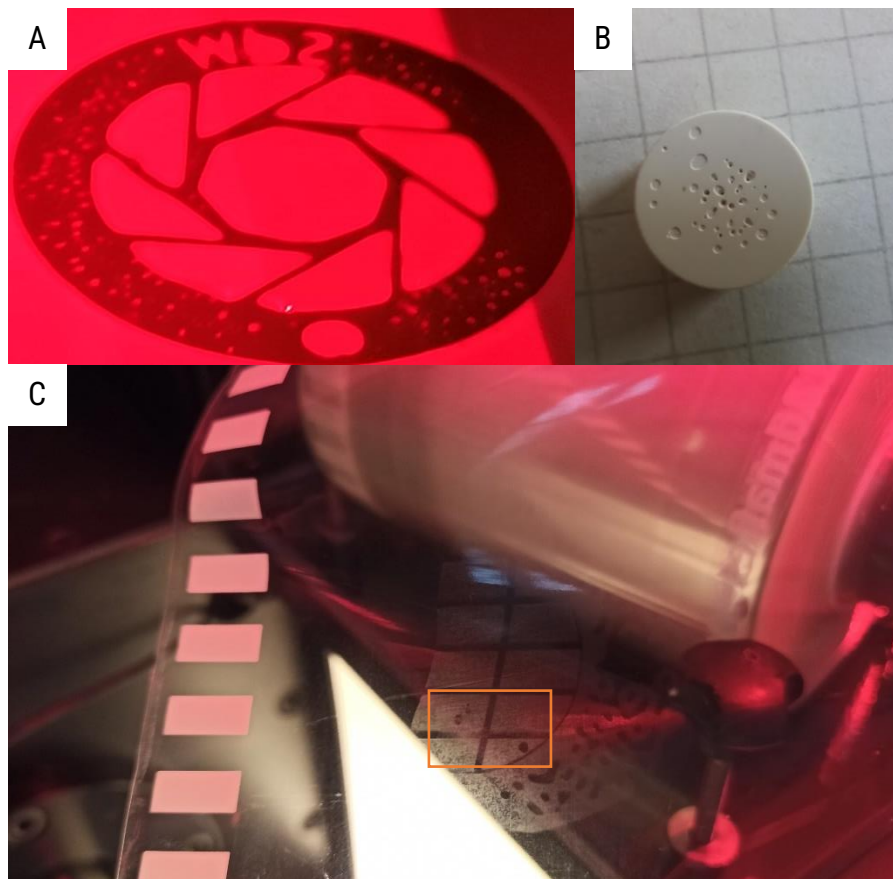


Figure III.26 : Photographies mettant en évidence la présence d'inhomogénéités lors des impressions. A) Empreinte d'impression, la résine non polymérisée est visible en rouge alors que la partie noire représente la partie polymérisée et accrochée au modèle en fabrication ; B) Une autre pièce où les porosités sont visibles ; C) Négatif d'impression permettant d'observer des cercles non polymérisés au sein de motifs numériquement pleins.

Le changement de différents paramètres (exposition, vitesses de retrait ou d'immersion, temps de stabilisation avant et après polymérisation) ne semble pas influencer leur apparition. La présence de bulles macroscopiques au sein de la préparation semble également décorrélée, notamment car la répétition spatiale de ces porosités s'étend sur plusieurs couches (figure III.27).

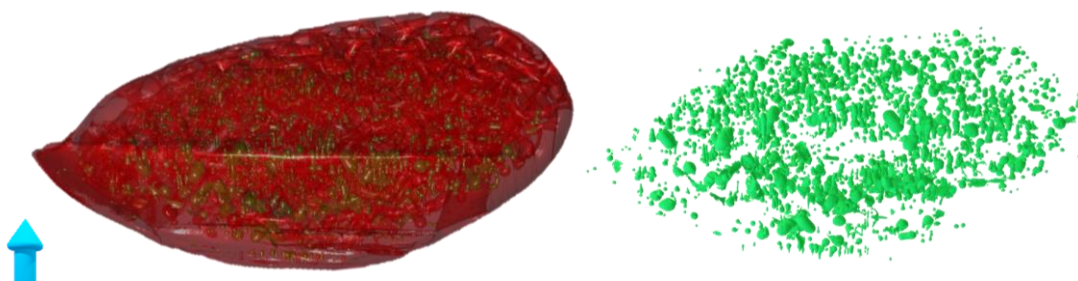


Figure III.27 : Porosités résiduelles comprises entre $0,001$ et $0,500 \text{ mm}^3$ après frittage. La pièce est en rouge et la porosité en verte. Les porosités sont majoritairement orientées suivant l'axe Z de l'impression.

La pièce a été imprimée suivant l'axe bleu. Les données sont issues d'un scan de tomographie X à 130 kV avec une résolution de $25 \mu\text{m}$ reconstruit sur Invesalious avec un seuil de 139-254.

Un paramétrage judicieux des vitesses de raclage et du racleur permet de garder un négatif sur les films des impressions comme on peut le voir sur la figure III.26.C, les zones polymérisées étant différenciables des autres. Il est à noter que cet aspect, en complément des caméras, permet d'assurer une très bonne traçabilité de l'intégralité des couches. Un suivi par caméra de ces négatifs serait intéressant afin de mieux répertorier les problèmes d'impression.

L'absence de polymérisation de ces zones a été confirmée par un comportement liquide des résidus de la figure III.26.A, aucune analyse de la composition de ces résidus n'a été effectuée.

Une des causes envisagées est numérique : les pixels n'auraient pas été considérés comme devant être allumés. Les modèles ont cependant été vérifiés et aucun défaut de maillage n'est visible. Le découpage en tranche indique bien une continuité de ces zones qui concernent plusieurs pixels. Une autre hypothèse est un souci matériel au travers d'un problème sur l'image projetée présentant des erreurs temporaires sur quelques zones. Cependant, cela n'explique pas de manière satisfaisante la forme circulaire de ces porosités. Également, la quantité de ces pores est dépendante du mélange utilisé : nos mélanges présentent peu cet effet. Il pourrait donc être causé par la composition des mélanges commerciaux ou leur viscosité. Une partie non réactive ou de l'air « dissout » piégé dans le mélange photosensible pourraient être repoussés lors du durcissement de la préparation et conduire à la formation de défauts circulaires si leur quantité est trop importante. Une combinaison de deux précédents facteurs avec certaines zones présentant un léger décalage temporel dans l'émission UV et un mélange non optimal pourrait être à l'origine des défauts observés. L'analyse des espèces présentes dans les résidus et des paramètres d'exposition n'a pas été réalisée mais pourrait permettre de valider cette hypothèse.

D'autres difficultés intrinsèques au procédé ont été rencontrées. L'utilisation d'un système avec de nombreuses pièces (racleur, réservoir, racle, tubulure, film) mobiles en contact avec le mélange est intéressant mais cela conduit à leur abrasion (figure III.28.F), qui s'accompagne de risques de contaminations chimiques (figure III.28.E). L'utilisation d'une pompe péristaltique aspirant une grande partie d'air pour permettre l'avancée de la suspension conduit à l'incorporation d'air dans le mélange en cas de forte viscosité (figure III.28.B et C), ce qui nuit à la qualité d'impression. L'utilisation d'un racleur permet de récupérer la matière première, mais une perte non négligeable persiste et risque de contaminer le mélange. Le racleur renvoie également les morceaux détachés de la pièce qui peuvent mener à des défauts en perturbant l'homogénéité du bandeau (figure III.28.A). Le milieu confiné de la tubulure a également tendance à provoquer la démixtion du mélange (figure III.28.A). D'autres sources de contaminations ont également été identifiées.

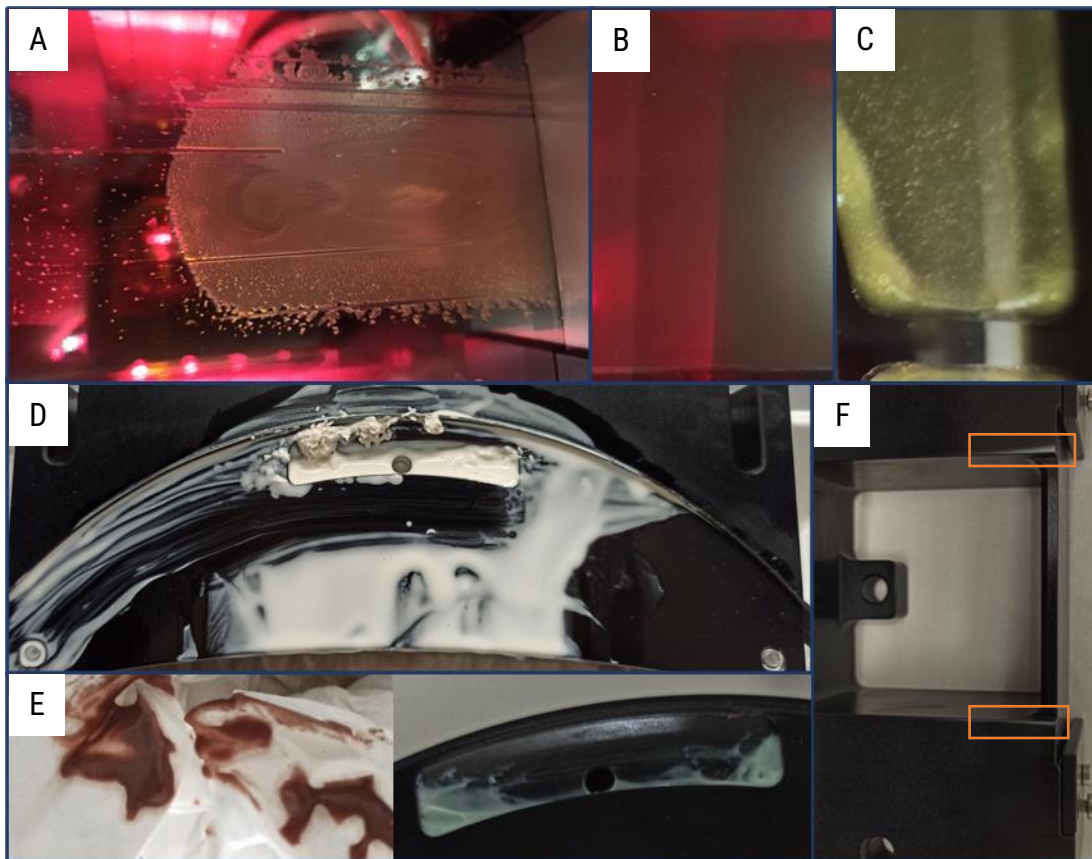


Figure III.28 : Photographies mettant en évidence différentes difficultés liées à l'Admaflex. A) Bandeau après une dizaine d'heures sans agitation ; B) Bandeau initial ; C) Bandeau après la réalisation d'une impression de 7 heures ; D) Résidus polymérisés séparés de la pièce en construction récupérés par le racleur et réinjectés dans le réservoir ; E) Coloration de la résine en contact avec le racleur par rapport à la résine normale ; F) Abrasion de l'anodisation du réservoir en aluminium. Les photographies sont à différentes échelles.

Lors des traitements thermiques différents phénomènes ont pu être observés : des délaminations, déformations, colorations et contaminations chimiques, ceux-ci ont été rassemblés dans la figure III.29.

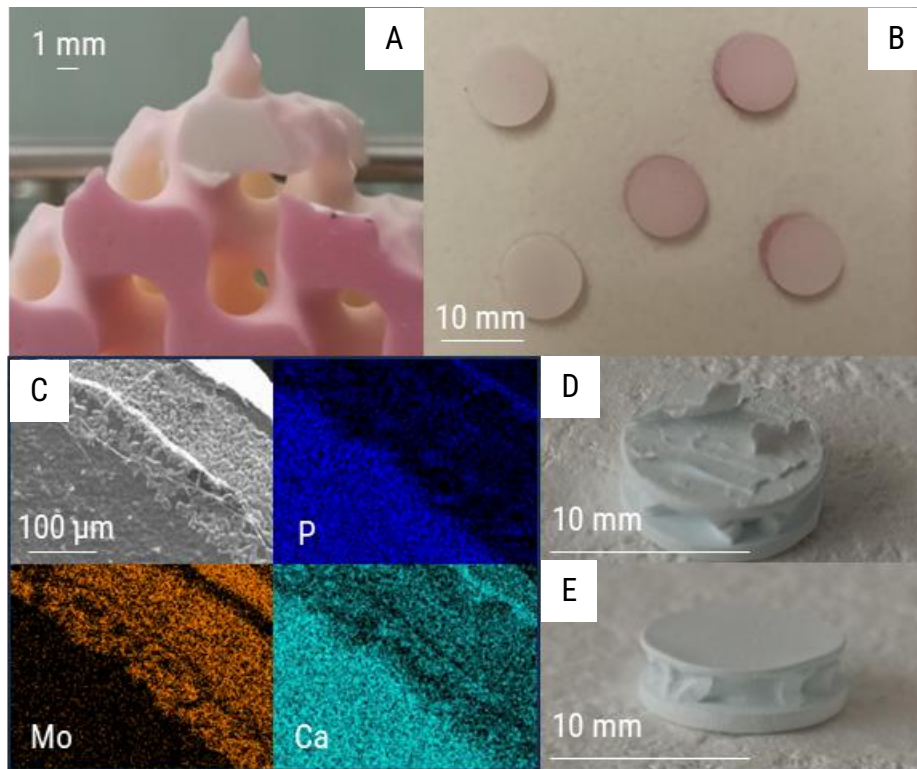


Figure III.29 : Clichés illustrant certaines difficultés rencontrées lors des étapes de traitement thermique. A) Contamination causée par le support de cuisson ; B) Coloration rose inhomogène au sein des pièces et entre elles ; C) Cartographie EDS d'un faciès de rupture montrant une contamination au molybdène ; D) Délaminage d'une pièce déliantée ; E) Déformation concave de la partie supérieure d'une pièce déliantée, dû à une épaisseur insuffisante.

La coloration rose des exemples A et B de la figure III.29 est de différentes origines. Pour le A, elle vient de l'utilisation d'une plaque en acier inoxydable ayant diffusée durant l'étape de déliantage, majoritairement en surface. Pour le cas B, les 5 pièces sont issues de la même impression et ont été traitées simultanément dans un même creuset en alumine, et cependant on peut observer une différence de coloration. D'autres cas de coloration ont été rencontrés et semblent être reliés à une trop faible adhésion entre les couches. Cette différence de coloration pourrait donc être causée par une différence de contraintes lors du décollement du film, qui seraient dépendantes de l'emplacement de la pièce. Cependant, cette hypothèse reste à confirmer.

La contamination au molybdène (figure III.29.C) provient du four de frittage HT utilisé pour ce traitement thermique. Le traitement thermique habituel avec un palier d'une heure à 800°C conduit à la détérioration de la couche d'oxyde des résistances, qui ont libéré une quantité vraisemblablement non négligeable de molybdène dans la chambre.

Conclusion Chapitre III :

Nous avons vu progressivement au cours des chapitres la théorie derrière les deux procédés d'impression 3D qu'il ne nous manquait plus qu'à expérimenter. Il nous a donc fallu gagner en expérience sur les procédés DLP et SLA. Cet apprentissage a été l'occasion d'étudier l'influence des différents paramètres sur les pièces lors de l'impression mais également leur influence sur le frittage des pièces. Les deux paramètres ayant été jugés comme les plus importants ont été : l'exposition et la rhéologie des mélanges. La première permet de définir la résolution latérale et l'adhésion entre les couches et la seconde influence davantage l'adhésion des couches et l'homogénéité. L'influence des autres paramètres (la vitesse de retrait de la plateforme, la tension du film...) intrinsèques à l'Admaflex 130 n'ont pas été présentés ici.

Des mélanges réalisés à partir de céramiques d'HAp, de silice et d'alumine ont été étudiés ce qui a permis de comprendre comment imprimer avec différentes familles de sensibilité à l'exposition UV avec des coefficients α variant de 44 pour l'HAp à 433 pour la silice.

Ces impressions ont permis de répertorier les difficultés rencontrées dont certaines ont pu être corrigées comme les déformations mais d'autres sont restées sans solutions fiables comme la présence des cavités cylindriques. L'effet des différentes étapes de post-traitement sur les pièces (le déliantage et le frittage) ont permis de déterminer les différents programmes de température à appliquer, observer leur influence sur le retrait et donc sur la géométrie afin de limiter les risques de rupture.

La répétabilité des broyages a été suivie mais la granulométrie laser s'est révélée être trop dépendante de l'agglomération de la poudre et n'est donc qu'un indicateur qualitatif sur l'effet des broyages.

Des programmes ont été développés pour permettre la création des différents modèles 3D ayant été utilisés dans ce chapitre et les suivant, notamment le chapitre V relatif à la réalisation de substituts osseux personnalisés et structurés. Ces substituts sont relativement ambitieux et ont donc nécessité l'expérience acquise avec les divers mélanges abordés dans ce chapitre. Ces programmes sont des premières versions fonctionnelles mais qui nécessitent d'être encore grandement améliorés.

De manière analogue à ce qui a été réalisé avec les mélanges commerciaux, nous avons ensuite pu mettre en place nos propres mélanges à partir d'un mélange d'organique commercial et la poudre de CDHA dopée ou non.

Références Chapitre III :

- [1] : Qian, Chuchu et al. 2021. « The Effect of Light Scattering in Stereolithography Ceramic Manufacturing ». *Journal of the European Ceramic Society* 41(14): 7141-54.
- [2] : Griffith, Michelle L., et John W. Halloran. 1996. « Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography ». *Journal of the American Ceramic Society* 79(10): 2601-8. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x.
- [3] : Zakeri, Setareh, Minnamari Vippola, et Erkki Levänen. 2020. « A Comprehensive Review of the Photopolymerization of Ceramic Resins Used in Stereolithography ». *Additive Manufacturing* 35: 101177. doi:10.1016/j.addma.2020.101177.
- [4] : Tarabeux, J., V. Pateloup, P. Michaud, et T. Chartier. 2018. « Development of a Numerical Simulation Model for Predicting the Curing of Ceramic Systems in the Stereolithography Process ». *Journal of the European Ceramic Society* 38(11): 4089-98.
- [5] : Jacobs, Paul F. « Fundamentals of Stereolithography ». 3D Systems, INC.
- [6] : Doremus, Robert H. « Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing ». 2008. *Choice Reviews Online* 46(03): 46-1502-46-1502. doi:10.5860/CHOICE.46-1502.
- [7] : <https://scipoly.com/technical-library/refractive-index-of-polymers-by-index/> consulté le 12-03-2024.
- [8] : <https://www.oraibkhiton.com/mslattice/> consulté le 27-09-2023.
- [9] : Al-Ketan, Oraib, et Rashid K. Abu Al-Rub. 2021. « MSLattice: A Free Software for Generating Uniform and Graded Lattices Based on Triply Periodic Minimal Surfaces ». *Material Design & Processing Communications* 3(6). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mdp2.205>.
- [10] : Weber, Dylan, et Sriharsha Srinivas Sundarram. 2023. « 3D -printed and Foamed Triply Periodic Minimal Surface Lattice Structures for Energy Absorption Applications ». *Polymer Engineering & Science* 63(4): 1133-45.
- [11] : <https://www.thingiverse.com/thing:367268> consulté le 28-09-2023.
- [12] : Reitebuch, Ulrich, Martin Skrodzki, et Konrad Polthier. « Discrete Gyroid Surface ». Conference Paper, Juillet 2019.
- [13] : <https://paulbourke.net/geometry/polygonise/> consulté le 29-09-2023.
- [14] : <https://discourse.mcneel.com/t/isosurfaces-signed-distance-fields/118745> consulté le 29-09-2023.
- [15] : Baumgartner, S., M. Pfaffinger, B. Buseti, et J. Stampfl. 2018. « Comparison of Dynamic Mask- And Vector-Based Ceramic Stereolithography ». In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, éd. Waltraud M. Kriven et al. Wiley, 163-73.
- [16] : Onuh, S O, et K K B Hon. 1998. « Application of the Taguchi Method and New Hatch Styles for Quality Improvement in Stereolithography ». *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* 212(6): 461-72.
- [17] : Gourdonnaud, Delphine et al. 2023. « Correlation between Filament Deposition Path, Microstructural and Mechanical Properties of Dense Alumina Parts Printed by Robocasting ». *Journal of the European Ceramic Society*: S0955221923007628.
- [18] : Xing, Zhanwen et al. 2022. « Efficient Cleaning of Ceramic Green Bodies with Complex Architectures Fabricated by Stereolithography-Based Additive Manufacturing via High Viscoelastic Paste ». *Additive Manufacturing* 55: 102809.
- [19] : Manière, Charles, Christelle Harnois, et Sylvain Marinel. 2021. « 3D Printing of Porcelain: Finite Element Simulation of Anisotropic Sintering ». *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 116(9-10): 3263-75.
- [20] : Tarabeux, J., V. Pateloup, P. Michaud, et T. Chartier. 2018. « Development of a Numerical Simulation Model for Predicting the Curing of Ceramic Systems in the Stereolithography Process ». *Journal of the European Ceramic Society* 38(11): 4089-98.
- [21] : <https://www.desktopmetal.com/products/livesinter> consulté le 09-10-2023.
- [22] : Vijayavenkataraman, Sanjairaj, Lei Zhang, Shuo Zhang, Jerry Ying Hsi Fuh, et Wen Feng Lu. « Triply Periodic Minimal Surfaces Sheet Scaffolds for Tissue Engineering Applications: An Optimization Approach towards Biomimetic Scaffold Design ».
- [23] : Maskery, I., A.O. Aremu, L. Parry, R.D. Wildman, C.J. Tuck, et I.A. Ashcroft. 2018. « Effective Design and Simulation of Surface-Based Lattice Structures Featuring Volume Fraction and Cell Type Grading ». *Materials & Design* 155: 220-32. doi:10.1016/j.matdes.2018.05.058.
- [24] : Nicolas Lebon. 2023. « Fichier STL ». *Techniques de l'ingénieur*, réf BM7982 V1.

Chapitre IV : Impression 3D de biocéramiques biphasiques

Une fois les bases acquises sur différents mélanges à l'état de l'art industriel, il a été possible d'avancer sur mon sujet de recherche et de réaliser nos propres mélanges de poudres avec un pré-mix d'organique fourni par les fabricants des imprimantes 3D. Pour cela, les poudres ont été synthétisées puis différentes stratégies de mélanges ont été étudiées. Avec les mélanges présentant des propriétés compatibles avec l'impression, des pièces ont été fabriquées et ont subi différents traitements thermiques afin d'étudier les conséquences sur les phases en présence et les propriétés des pièces en fonction de leurs géométries.

IV.1 Synthèse d'un mélange biphasique

La synthèse de phosphate de calcium et son dopage est un domaine ayant suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche qui ont conduit à une grande variété de publications et voies de synthèses différentes.

Dans le cadre de ma thèse, trois voies de synthèse ont été employées en fonction du dopage et de la masse de produit final à obtenir. La première a été réalisée par mes soins, les deux suivantes ont été réalisées par le docteur David Marchat de l'école des Mines de Saint-Etienne pour lesquels je n'ai pas pu prendre part. Ces deux poudres monophasiques de CDHA décrites sommairement dans la suite ont fait l'objet d'une publication [1] de leur part. Pour rappel, dans l'intégralité de ce document, les données des phases de références sont issues des fiches JCPDS pour l' α -TCP (09-0348), pour le β -TCP (09-0169), pour l'HAp (72-1243), en accord avec la norme NF ISO 13779-3. Les diffractogrammes ont été recalés avec le plan (2, 1, 1) de l'hydroxyapatite.

IV.1.1 BCP dopé au strontium

Cette synthèse par voie pseudo sol-gel est la synthèse historique utilisée par l'équipe MPS pour la réalisation de BCP dopé. Elle a déjà fait l'œuvre d'études poussées des mécanismes de dopage [2] et des tests *in vitro* [3]. Cette voie a l'avantage de permettre l'utilisation d'une grande variété de dopants notamment en substitution comme le strontium.

Ce dernier a été privilégié pour cette première voie de synthèse du fait de son influence positive sur le développement cellulaire et son mécanisme d'insertion au sein des différentes phases du BCP comme nous avons pu le voir dans le chapitre I. En complément de celui-ci, un autre dopage, au cuivre, a été utilisé afin de lui apporter une propriété antibactérienne étant à l'origine de défaillance de nombreux comblements osseux.

La synthèse a consisté en la dissolution de P_2O_5 dans un excès d'éthanol anhydre⁵¹ dans lequel ont été ajouté le nitrate de calcium et le nitrate de strontium dans respectivement 100 mL d'éthanol et 50 mL d'eau déionisée. Cette solution a été portée à reflux (87°C) pendant 24 heures sous agitation sans contrôle sur le pH. La solution obtenue a été séchée à l'étuve à 55°C puis à 80°C jusqu'à formation d'un gel. Ce dernier a été séché à 130°C pour obtenir une poudre puis broyé. Le traitement thermique a été fait en deux étapes afin de permettre un broyage entre celles-ci afin d'obtenir la séparation de phase de l'équation IV.1. La poudre est passée d'un gris inhomogène à une poudre blanche présentant un léger frittage. Cette synthèse a également été réalisée sans dopage (figure IV.1).

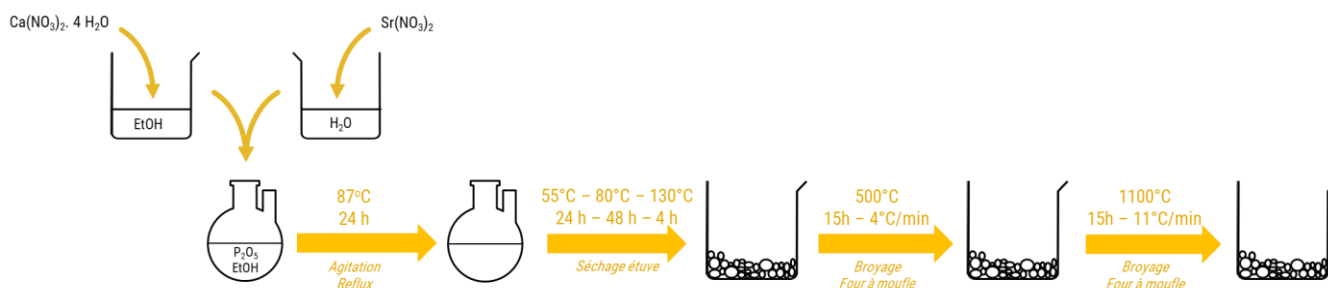
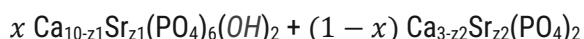


Figure IV.1 : Synthèse de BCP dopé 5% atomique en strontium.

Elles ont été réalisées dans un ballon de 250mL pour la réalisation de lots de 5 g de poudres après traitement thermique et ont conduit à des rendements respectifs de 86% et de 65%.



Équation IV.1

Des mesures de MP-AES ont abouti à un ratio (Ca+Sr)/P de 1,59 et de 1,65 pour la poudre non dopée soit des proportions $x = 0,53$ et $0,88$ respectivement en absence d'autres phases. La quantité de strontium a été mesurée à $0,46$ pour $0,50$ théorique.

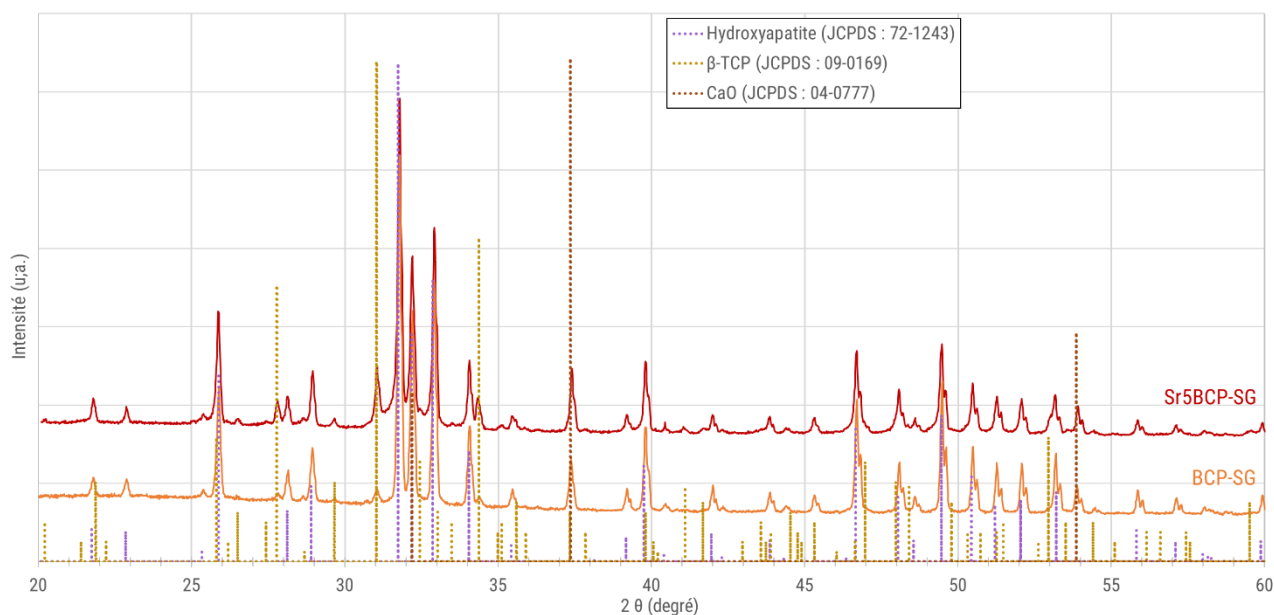


Figure IV.2 : Diffractogrammes des poudres réalisées par voie pseudo sol-gel dopée 5% atomique en strontium ou non dopée.

⁵¹ Le P_2O_5 est hygroscopique et réagit violemment au contact de l'eau.

La présence des deux phases est confirmée par la DRX de la figure IV.2 et leurs proportions ont été calculées par un affinement de Rietveld (cf. tableau IV.1). La difficulté de l'affinement Rietveld sur cette poudre provient de la concurrence sur la position du dopant au sein des deux phases synthétisées, z1 et z2. Les proportions attendues ne sont pas celles retrouvées par l'affinement, ceci s'explique par la présence d'une phase secondaire non souhaitée, la chaux.

Tableau IV.1 : Proportion des différentes phases données par affinement de Rietveld.

	BCP – SG (%massique)	Sr5BCP – SG (%massique)	Sr5BCP – SG – L (%massique)	Sr5BCP – SG – AC (%massique)
HAp	90,9 ± 0,5	79,4 ± 0,7	83,4 ± 0,9	89,3 ± 1,0
β-TCP	4,6 ± 0,2	15,1 ± 0,5	16,0 ± 0,7	10,6 ± 0,8
CaO	4,5 ± 0,1	5,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	-
CaCO₃	-	-	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1

Malgré une proportion de calcium sous stœchiométrique pour de l'HAp, confirmée par la présence de TCP, la synthèse conduit à la formation d'un mélange triphasique avec du CaO. Cette dernière a pu être éliminée par l'utilisation de lavage dans différentes conditions (eau ou eau légèrement acidifiée 60 mM d'HCl (figure IV.3). Aucune variations du temps de lavage ne sont observables sur les diffractogrammes pour des temps de 2, 5, 10, 15 et 30 minutes sous agitation dans la solution de lavage (2,000 g de poudre dans 140mL de solution). L'équilibre semble donc rapidement atteint.

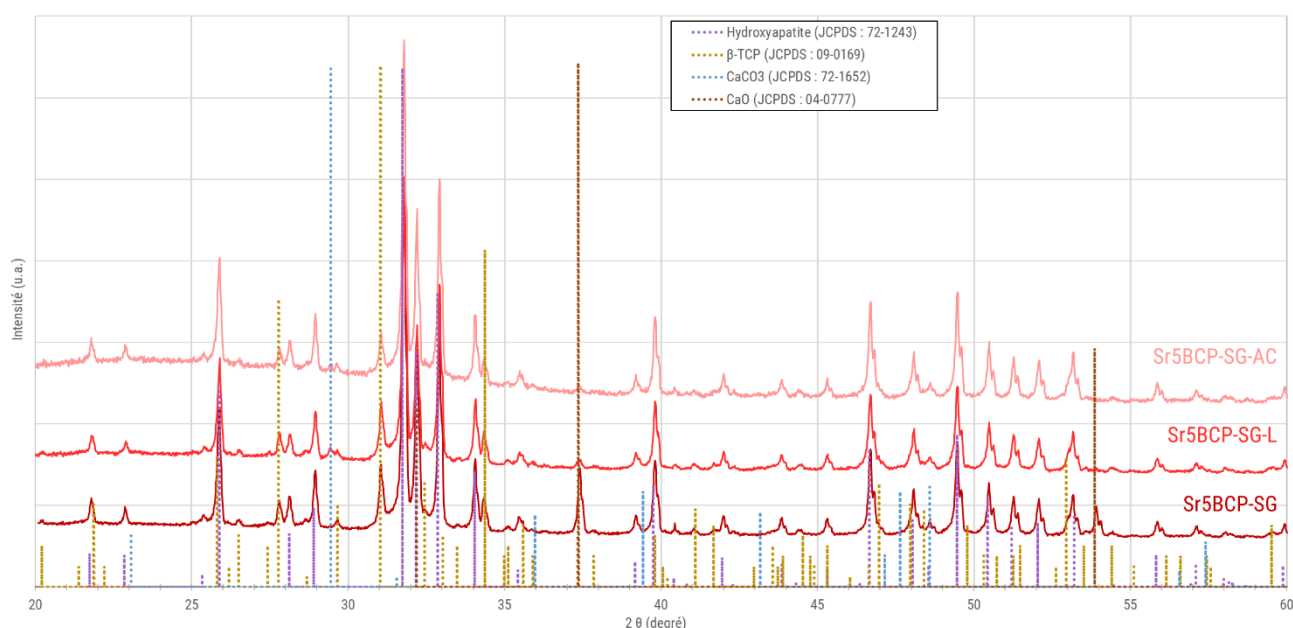


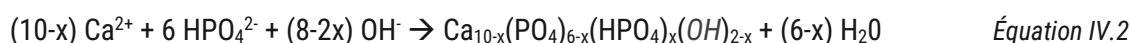
Figure IV.3 : Diffractogrammes des poudres dopées strontium après lavage à l'eau (-L) ou à l'eau acidifiée (-AC).

Cependant le lavage conduit à l'apparition d'une autre phase indésirable, la calcite. Il est à observer également que le lavage à l'eau légèrement acide conduit à une consommation de la phase TCP.

Cette voie de synthèse n'a pas été retenue pour la réalisation de lot à grande échelle auquel il lui a été préféré la précipitation aqueuse pour éviter l'utilisation de P₂O₅.

IV.1.2 Un CDHA non dopé

Cette synthèse est la méthode usuelle de fabrication de CDHA par précipitation aqueuse. Elle consiste en la réaction d'un acide phosphorique avec un nitrate de calcium, équation IV.2.



La poudre résultante a ensuite été séchée par lyophilisation et traitée thermiquement pour éliminer les résidus de synthèse (figure IV.4)

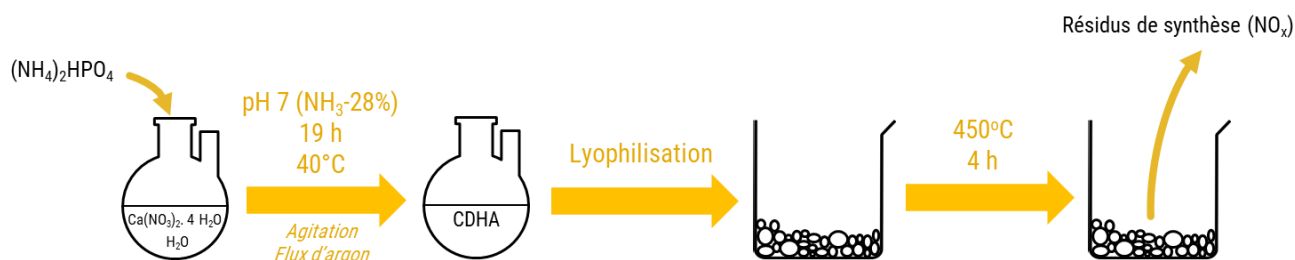
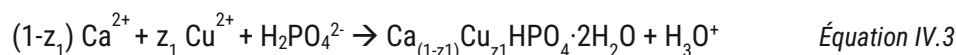


Figure IV.4 : Synthèse de l'hydroxyapatite déficiente en calcium non dopée.

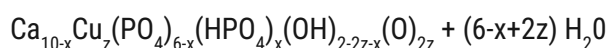
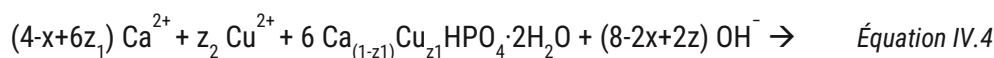
La poudre non dopée et la poudre dopée ont été réalisées de telle sorte à obtenir le même ratio Ca/P et donc la même proportion des deux phases lors de la décomposition thermique.

IV.1.3 Un CDHA dopé au cuivre

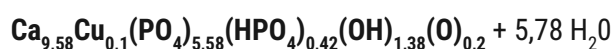
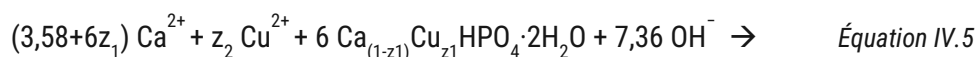
Cette synthèse repose sur deux étapes (figure IV.5), une première consistant en la formation d'une brushite partiellement substituée en cuivre (équation IV.3) à partir de nitrates de calcium et de cuivre avec de l'acide phosphorique ($3,5 < \text{pH} < 4,5$) afin de faciliter l'insertion du cuivre dans la maille cristalline. La réaction a lieu sous un flux d'argon pour limiter la présence de carbonates.



Cette brushite est ensuite hydrolysée par une modification du pH à l'ammoniaque ($\text{pH} = 7$) ce qui conduit à la formation de CDHA. Le dopage cuivre au sein du CDHA est en insertion ce qui nous donne l'équation IV.4.



Les valeurs théoriques obtenues pour $x = 0,42$ et $z = 6 \cdot z_1 + z_2$ pour un dopage à 1% atomique de cuivre par rapport au calcium (équation IV.5).



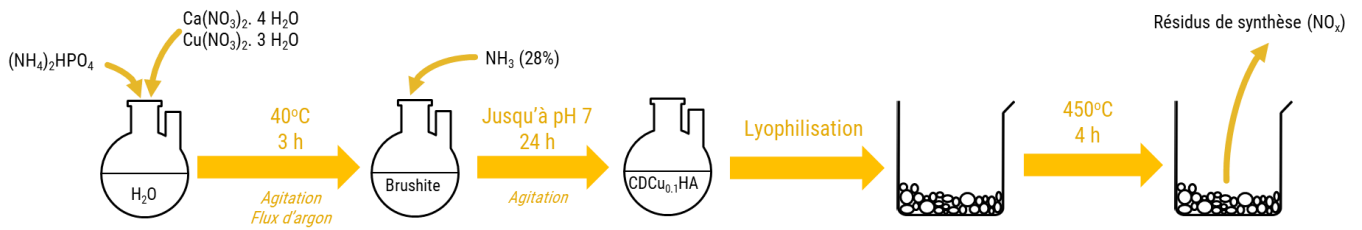


Figure IV.5 : Synthèse de l'hydroxyapatite déficiente en calcium dopé en cuivre à 1% atomique du calcium.

Elles ont été traitées thermiquement à 450°C pour éliminer les résidus de synthèse et empêcher son évolution. Elles m'ont ensuite été expédiées dans deux pots hermétiques (deux de chaque poudre) mais non scellés. Toutes les données suivantes ont donc été réalisés sur poudres traitées à 450°C.

Elles doivent encore être traitée afin de se décomposer thermiquement en HAp et TCP (α ou β) en accord avec la valeur x de l'Équation IV.4 afin d'obtenir l'Équation IV.5 avec un ratio théorique de 60/40 entre l'HAp et le TCP respectivement. Les deux synthèses précédentes ont été réalisées par lots d'environ 2 kg dans un réacteur de 30 L. Les deux synthèses ont été optimisées notamment lors de la réalisation de deux stages [4,5].

Les diffractogrammes de ces poudres n'ont pas montrés d'évolutions entre septembre 2021 et octobre 2023. Il a donc été supposé que ces poudres soient stables et n'ayant pas subi de modifications au cours de ces deux années dans le reste des analyses. Etant issu d'une même synthèse, chacun des lots a été considéré comme homogène et représentatif de l'intégralité du lot.

IV.1.4 Comparaison des deux poudres de CDHA

Les deux poudres malgré une structure cristalline très proche ont été synthétisées par des voies différentes ce qui conduit à des changements de la morphologie des grains. Dans la suite du document, l'orange sera associé à la poudre non dopée et le bleu à la poudre dopée cuivre.

Les phases cristallines, la composition chimique, le comportement en température, la réflectance dans la zone UV-visible, la granulométrie et la morphologie des deux poudres ont été étudiées. Les résultats sont présentés en figure IV.6. Les diffractogrammes entre les deux poudres sont très similaires, on retrouve bien la phase d'HAp. La taille des cristallites, calculé d'après, la loi de Scherrer sur le pic à $25,8^\circ$ d'après un paramétrage réalisé avec LaB₆, est légèrement différente suivant les poudres (tableau IV.2).

Sur les résultats d'ATD/ATG on peut observer une perte de masse progressive et non négligeable avec dans un premier temps, la désorption de l'eau adsorbée et d'eau de structure puis un plateau entre 400 et 450°C suivi d'une perte de masse plus prononcée notamment pour la poudre dopée. Cette perte de masse s'explique en partie par l'élimination des résidus de synthèses mais surtout par une perte des groupements hydroxyles ou oxygènes en fonction de la proportion de lacunes provoquée par la présence du cuivre. La masse totale perdue est de 5,4 % pour la dopée et 3,8 % pour la poudre non dopée. Les courbes d'ATD permettent de mettre en évidence un décalage du pic endothermique caractéristique de la décomposition du CDHA de +43°C pour la poudre dopée (802°C et 845°C). Ce pic est accompagné d'une très légère perte de masse répétable pouvant être causé par l'élimination de -OH entre le CDHA et le TCP.

Les résultats d'UV-visible ont mis en évidence une importante réflectivité des deux poudres dans la zone d'intérêt pour l'impression 3D (385 nm – 420 nm) avec un écart relativement limité ce qui n'est pas le cas à des longueurs d'onde moins élevées.

Les résultats de la granulométrie permettent de distinguer un léger décalage de D_{v50} qui est à considérer avec précaution à cause des distributions reflétant une agglomération des particules, résultats confirmés par les clichés MEB.

Les clichés MEB mettent en évidence des morphologies très différentes avec : pour la poudre dopée des particules très anisotropes en forme de plaquettes et pour la poudre non dopée des particules relativement sphériques. Les particules présentent une importante porosité ouverte sur les deux poudres ce qui est confirmée par une mesure obtenue par sorptométrie d'azote d'une surface spécifique très élevée pour une poudre micrométrique dense.

Le dopage couplé à la différence de voie de synthèse ont donc une influence majeure sur les différents paramètres étudiés à l'exception de la cristallinité. Les post-traitements à appliquer ont dû tenir compte de cet écart de comportement thermique. Lors de l'étape de frittage, cette perte de masse a été surveillée. Les différences morphologiques (taille et forme des particules) ont fortement influencé la rhéologie des mélanges ce qui a limité la réalisation d'un portage sur la deuxième poudre une fois que le mélange de la première a été compris.

Il est donc nécessaire de considérer les deux poudres comme indépendantes sans au préalable modifier leur morphologie.

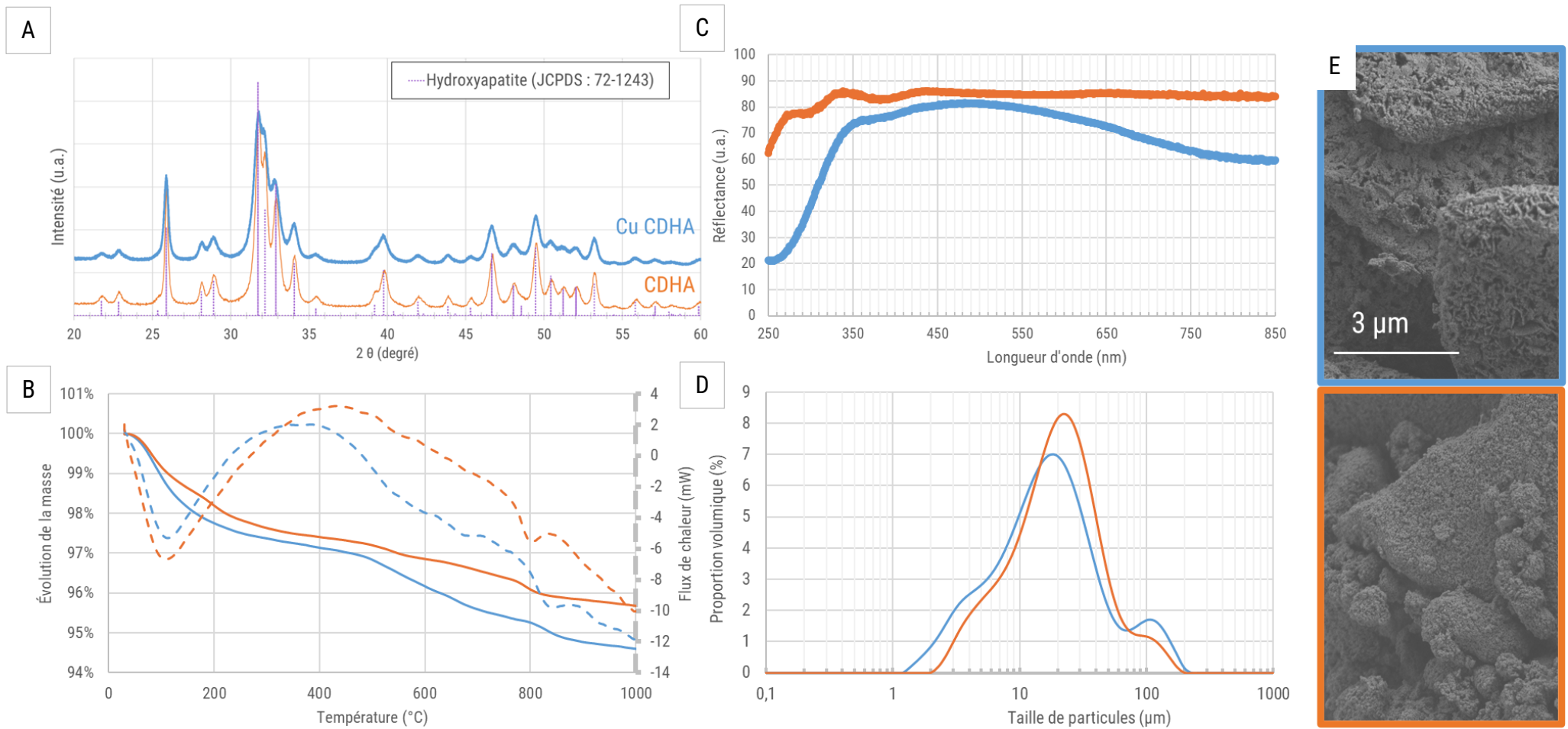


Figure IV.6 : Caractérisation des deux poudres, dopée cuivre (bleue) ou non (orange), après le traitement à 450°C. A) Diffractogrammes des deux poudres superposées ; B) Résultats de granulométrie laser ; C) Résultats d'UV-visible ; D) Résultats de l'analyse thermique (ATG-1) avec une rampe de 50°C/min (variation de masse en traits continus et flux de chaleur en traits discontinus) ; E) Clichés MEB (MEB-FEG) des deux poudres.

Tableau IV.2 : Caractéristiques des poudres synthétisées après élimination des nitrates

	CuCDHA450	CDHA450
Morphologie	Plaquettes	Sphéroïdales
Taille de particule par clichés MEB (μm)	13*8*1	1,6
D₅₀ déterminée par granulométrie laser (μm)	19,8	16,4
Surface spécifique par la théorie BET (m^2/g)	56	53
Taille des cristallites suivant la loi de Scherrer (nm)	31	41
Quantité mesurée par ICP-OES (Cu/Ca)	0,0095	-

IV.2 Mise en place des mélanges pour l'impression

Plusieurs solutions ont été envisagées afin de pouvoir imprimer avec ces poudres présentant une surface spécifique importante empêchant leur utilisation tel quel dans une suspension photosensible. Le choix d'utiliser un prémix commercial a également complexifié l'étape de mélange qui se réalise usuellement en plusieurs étapes avec, dans un premier temps, la fonctionnalisation de surface suivi par un mélange avec le prémix d'organique photosensible.

Pour réduire cette surface spécifique, deux solutions ont été étudiées. La première repose sur le traitement thermique des poudres afin de réduire la surface spécifique en frittant progressivement la poudre. Cependant, cette étape est complexe étant donné que la décomposition du CDHA peut débuter en dessous de 800°C en fonction des conditions de traitement. Un traitement thermique en deçà de 800°C n'aboutit pas à un changement de surface spécifique suffisant pour permettre d'apporter un intérêt significatif (cf. figure IV.20). En revanche, au-delà de cette température la surface spécifique chute drastiquement permettant d'utiliser cette poudre de BCP comme matière première au prix d'une étape supplémentaire et aux risques de changer la proportion HAP/TCP lors des différentes étapes de mise en forme.

Dans notre cas, j'ai préféré imprimer avec le CDHA et non un BCP afin de pouvoir étudier la décomposition lors des traitements thermiques, la seconde option a donc été privilégiée. Elle consiste en la réduction de l'anisotropie et de la porosité en compactant la poudre avec un broyage et ensuite travailler avec ces agglomérats plutôt que d'utiliser les particules dissociées.

Ces tests ont été réalisés avec des lots de matière de quelques grammes voire quelques dizaines de grammes, ils ont donc été testés sur l'appareil Admaflex 130. Les différentes proportions ont été suivies par des relevés massiques, les pourcentages indiqués sont donc massiques. Les billes et les bols de broyage utilisés sont tous en zircone (Retsch, Allemagne). Les mélanges sont nommés comme cela : CuCDHA450-B0-M0-T0 pour une poudre dopée cuivre prétraitée à 450°C puis broyée avec le cycle B0 puis mélangée avec le cycle M0 et finalement traitée avec le cycle thermique T0.

IV.2.1 Réduction de la taille de particules

Les objectifs des broyages est la réduction de l'anisotropie des poudres initiales et une réduction de leur dispersité en taille afin que les poudres présentent des morphologies et des distributions similaires. Des tests par voie sèche ont été effectués sans succès, la poudre se compactant immédiatement. La voie humide a donc été privilégiée, cinq aspects ont dû être traités :

- ❖ Le prétraitement et la quantité de poudre.
- ❖ La taille et la quantité de billes.
- ❖ La nature et la quantité du solvant.
- ❖ L'ajout et la proportion d'un additif de broyage.
- ❖ La vitesse et le temps de rotation.

Ces aspects font rarement l'œuvre de publications et sont le plus souvent des savoir-faire issus d'une expérience longue à acquérir. Quelques essais ont donc été réalisés afin d'obtenir une solution satisfaisante même si cette dernière était non optimale. Visant un objectif de particules de 1 μm , des billes de 1 mm ont été choisies. Lors de l'utilisation d'un broyeur à billes, la trajectoire des billes doit permettre de brasser le mélange, il en faut donc suffisamment pour couvrir la surface de l'intérieur du bol mais tout en leur permettant de se déplacer sur la hauteur en ayant uniquement un mouvement dans le plan. Sans prise en compte de cet effet, le broyage n'est pas homogène et les billes parcourent seulement des cercles sans être projetées d'un côté à l'autre par la force centrifuge et qui permet de broyer.

Afin d'éviter les échauffements et avoir une meilleure homogénéité, tous les cycles ont été conçus avec un arrêt suivi d'une inversion du sens de rotation toutes les 10 minutes. L'atmosphère de broyage n'a pas été contrôlée. L'ajout d'un surfactant soluble dans l'eau, pouvant être éliminé lors de l'étape de déliantage à l'eau, a été étudié avec l'ajout de dodécylsulfate de sodium (SDS) servant d'additif de broyage. L'ajout de liquide est réalisé jusqu'à obtenir une suspension homogène visqueuse, les billes permettant d'ajuster les masses entre les bols.

Après le broyage humide, les billes sont lavées à grande eau (eau déionisée) afin de récupérer la poudre. Après une sédimentation naturelle de 2 heures dans une étuve à 80°C, une grande partie du surnageant est éliminée puis la poudre est remise dans l'étuve. La poudre, une fois, sèche est ensuite désagglomérée sommairement avec un mortier en agate puis remise à l'étuve à 80°C puis 130°C jusqu'à la stabilisation de la masse. Un rendement supérieur à 98% est atteint entre la masse poudre insérée et celle récupérée. Une lyophilisation plutôt qu'un étuvage pourrait permettre de réduire l'agglomération de la poudre mais n'a pas pu être expérimenté.

La figure IV.7 répertorie les résultats observés après les différents broyages présentés dans le tableau IV.3. On peut tout d'abord observer que le protocole mis en place ne permet pas d'obtenir une seule population mais le plus fréquemment, trois sont présentes : une première avant 1 μm représentant les particules unitaires (approximativement le D_{v10}), une seconde entre 1 et 10 μm rassemblant les petits agglomérats et au-dessus une troisième population comprenant les gros agglomérats comme on peut le voir sur les images de microscopie.

Tableau IV.3 : Paramètres des broyages (Les proportions sont données à titre indicative).

Traitement	Proportions (Poudre:Liquide:Billes)	Billes	Dispersant (Proportion de poudre)	Broyage
B0	Pas de broyage			
B1	1:2:13	1 mm	Eau	8h – 350 rpm
B2	1:1,25:5	1 mm	Ethanol	3h – 300 rpm
B3	1:1,25:5	1 mm	Eau	3h – 300 rpm
B4	1:2:12	1 mm	Eau + SDS (0,5%)	5h – 330 rpm
B5	1:1,5:13	1 mm	Eau + SDS (1,0%)	5h – 330 rpm
B6	1:2:13	1 mm	Eau + SDS (1,0%)	8h – 350 rpm
B7	1:2:12	1 mm	Eau + SDS (1,5%)	5h – 330 rpm
B8	1:2:13	1 mm	Eau	5h – 350 rpm
B9	1:2:13	1 mm	Eau	10m – 330 rpm

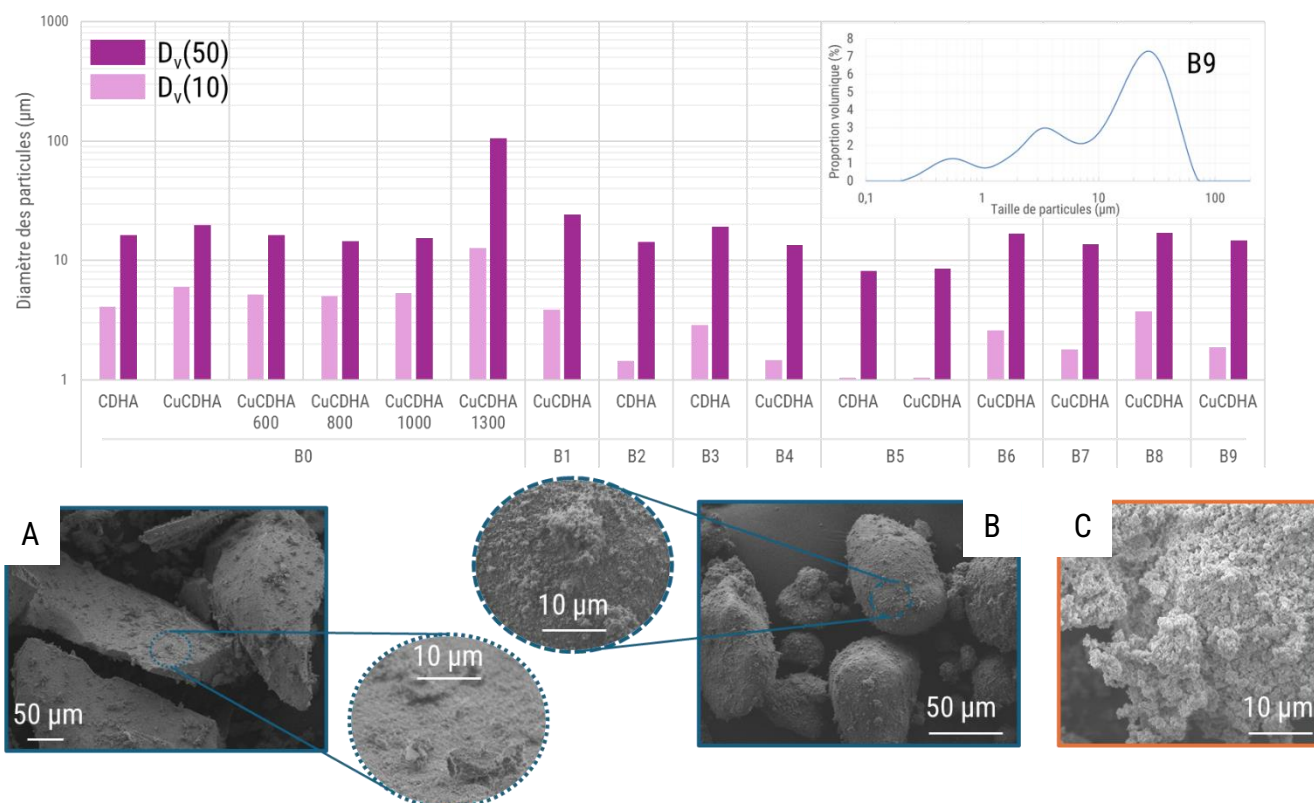


Figure IV.7 : Résultats de granulométrie laser après différents pré-traitements accompagnés d'une courbe typique (CuCDHA450-B9) et de quelques clichés de MEB (MEB). A) CuCDHA450-B1 ; B) CuCDHA450-B6 ; C) CDHA450-B4.

L'échelle du diamètre moyen est logarithmique afin de mettre en évidence les écarts notables.

Tous les traitements ont conduit à la formation d'agglomérats microscopiques plutôt qu'à une poudre dispersée. La granulométrie laser ne permet donc pas d'obtenir des résultats précis de l'influence du broyage sur les particules unitaires mais sur la présence plus ou moins marquée d'agglomérats, ces derniers ayant tendance à être plus facilement formés en présence de particules de petites tailles. Ces agglomérats ne sont pas sphériques mais présentent une anisotropie moins marquée que dans le cas de la poudre dopée. Ces agglomérats ont été tamisés pour conserver ceux inférieurs à 50 µm. Ces derniers ont été plus ou moins désagglomérés lors de l'étape de mélange en fonction des forces appliquées et de la compaction de ces agglomérats.

L'augmentation de la durée de broyage (B8-B9) conduit à une réduction de la taille des particules ce qui s'accompagne d'une plus forte agglomération et/ou d'une plus forte compacité.

L'utilisation d'éthanol comme dispersant à la place de l'eau (B2-B3) permet d'obtenir une meilleure dispersion des particules avec une proportion de particules inférieures à 1 µm plus élevées mais centrée autour de la même valeur à savoir 0,49 µm. L'utilisation d'eau a été privilégiée pour limiter les déchets pour une amélioration négligeable.

L'utilisation de SDS (B4-B5-B6-B7) permet de réduire la compaction des agglomérats qui sont donc plus facile à casser d'où leur arrondissement (image IV.7.B) contrairement à l'aspect saillant sans cet ajout (image IV.7.A). L'effet du SDS est similaire pour les deux poudres. Il est à noter que la proportion de 1,5% en SDS conduit à un changement de la coloration de la poudre dopée passant de bleue à marron (image IV.10.D) ce qui peut traduire une réaction entre la poudre [6] et le SDS.

Il est à savoir que l'étape de broyage peut conduire à une modification de la composition chimique et de la structure cristalline de la poudre, on peut par exemple citer la formation d'HAP par mécanosynthèse [7]. Aucune influence sur la cristallinité n'a été détectée sur les diffractogrammes et sur la composition d'après des résultats d'ICP-OES dans le cas de poudres de CDHA dopées ou non. On peut également remarquer l'effet de la température de prétraitement sur le diamètre des particules qui n'évolue qu'à partir d'une température supérieure à 1000°C mettant en évidence l'apparition du frittage.

En fonction de la méthode de mélange visée, les objectifs de broyage sont distincts : pour le premier il est nécessaire de réaliser une poudre homogénéisée en taille quand pour le second, seule la recherche de l'isotropie est visée. L'influence de la taille des particules initiale sur le BCP et son frittage n'a pas pu être étudié.

IV.2.2 Méthodes de mélange

La méthode de mélange des particules au sein du prémix⁵² est de première importance pour la rhéologie du mélange et il est nécessaire que le mélange soit homogène (au moins macroscopiquement parlant), c'est-à-dire, sans agglomérats supérieurs à quelques dizaines de micromètres sans quoi le bandeau d'impression est irrégulier. Pour cela, deux approches ont été expérimentées, une première avec l'aide d'un agitateur magnétique et un second avec l'aide du broyeur planétaire. Les taux ont été vérifiés par ATG après la soustraction de la perte mesurée précédemment pour la poudre seule. Un essai avec dispositif de dispersion T25 digital Ultra-Turrax (IKA, Allemagne) a été réalisé cependant celui-ci n'a pas été convaincant : le mélange a moussé et n'a eu aucune influence sur les agglomérats.

IV.2.2.1 Mélanges à l'agitateur magnétique

Le mélange à l'agitateur magnétique permet de travailler avec des très petits volumes de matière afin d'étudier le comportement avec la poudre du mélange. Cette solution a été la première à laquelle je me suis intéressé afin d'estimer les proportions de prémix et de poudre à utiliser. L'utilisation d'un système ouvert avec un agitateur magnétique permet d'ajuster le mélange à tout moment. Cependant, le couple appliqué est relativement faible ce qui limite la désagglomération mais également la viscosité maximale pouvant être atteinte.

Les poudres ont donc été préalablement tamisées (<50 µm) afin d'éliminer les plus gros agglomérats. La poudre tamisée a été ajoutée dans le prémix (environ 10 g) progressivement jusqu'à l'apparition d'inhomogénéités quelques gouttes de prémix sont ensuite ajoutées et le mélange a été laissé sous agitation pendant deux heures au minimum dans un environnement sans UV. Cet ajout a été répété, ce qui a permis d'observer une variation de ± 1% du taux de charge massique pour l'apparition des inhomogénéités avec ce protocole.

⁵² Le prémix est la « Resin C (water debinding) » fourni par Admatec.

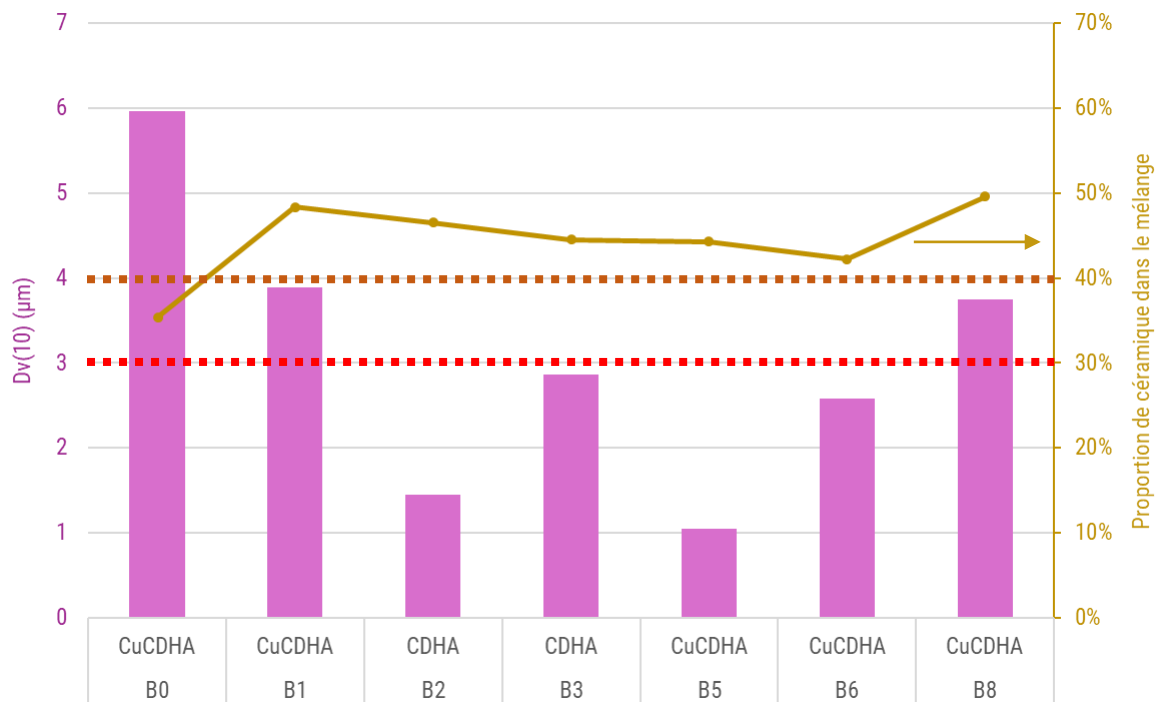


Figure IV.8 : Taux de charge massique en fonction de la granulométrie de la poudre. Un taux de charge à inférieur à 40% est très difficile à densifier et inférieur à 30% conduit à des ruptures.

La figure IV.8 rassemble les taux de céramique en fonction de la granulométrie mesurée et de la méthode de broyage. On peut y voir l'importance du broyage pour réduire l'anisotropie des particules à cause du taux de charge faible (<40%) de la poudre sans traitement et l'effet du broyage qui tend à lisser le taux de charge entre poudre dopée ou non. Cependant, il ne semble exister aucune corrélation entre le taux de charge et la taille des particules une fois dispersée pour la mesure de granulométrie laser, confirmant le caractère aggloméré de la poudre avec un tel mélange.

Ensuite, les mélanges ont été placés dans le réservoir et le film a été mis en mouvement afin d'étudier le comportement du mélange lors du passage de la racle.

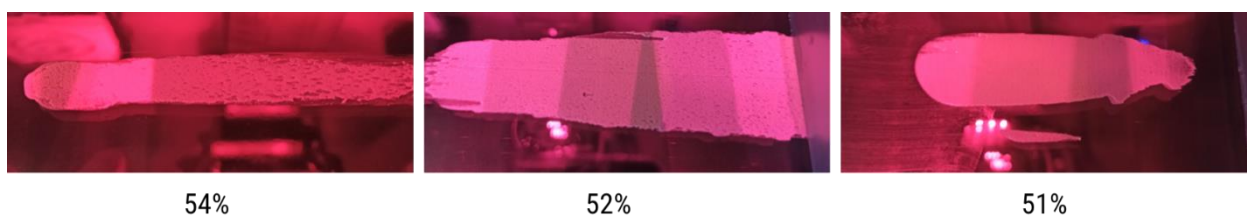


Figure IV.9 : Photographies de l'étalement à différents taux de charge (% massique) en céramique avec la même vitesse de cisaillement ($v = 20 \text{ mm/s}$) et une racle de 120 µm . Mélange : CuCDHA450-B8-M0.

Sur la figure IV.9, seul l'étalement à 51% massique de poudre a présenté un étalement homogène compatible avec l'impression et a donc pu passer à l'étape suivante, les tests d'imprimabilités. Ces essais nous ont permis d'étudier l'influence de l'étape de broyage de la poudre sur le taux de charge admissible, il faut néanmoins souligner que l'homogénéité de l'étalement est un critère subjectif et n'a pas pu être quantifié.

Ce taux de charge est faible au vu de la bibliographie qui est centrée autour de 50% volumique (soit 70% massique) mais reste au-dessus des taux de charge en biocéramique que nous avons obtenu avec le broyeur à billes planétaire.

IV.2.2.2 Mélanges au broyeur à billes

La première approche n'est pas utilisable avec des volumes de matière conséquents, supérieur à la dizaine de millilitres, à cause du manque d'homogénéité sur la hauteur du récipient. Pour des volumes plus importants, le broyeur a été utilisé (tableau IV.4), avec dans un premier temps les mêmes taux de charge que précédemment ce qui a été peu concluant et nous nous sommes donc orientés vers des taux entre 40 et 45%. Les différentes masses ont été mesurées avec une balance peu précise (Bal2).

Un équilibre a dû être trouvé entre le rendement, le nombre de tours par minute et la durée afin de limiter l'endommagement du prémix à cause des actions mécaniques exercées par les billes tout en obtenant un mélange homogène. Le potentiel endommagement de la partie organique et ses effets sur les mélanges n'ont pas été étudiés dans le cadre de ma thèse.

Tableau IV.4 : Paramètres des mélanges (La proportion de poudre/prémix est variable)

Traitement	Proportions (Poudre+Prémix:Billes)	Billes	Bols	Cycle
M0	Mélange à l'agitateur magnétique			
M1	1:1,6	3 mm	50 mL	16h – 150 rpm
M2	1:3	10 mm	50 mL	12h – 100 rpm 14h – 200 rpm
M3	1:2	10 mm	50 mL	24h – 200 rpm
M4	1:2	10 mm	50 mL	48h – 200 rpm
M5	1:2	10 mm	50 mL	64h – 200 rpm

Une solution satisfaisante a été l'utilisation du traitement M4, une vingtaine de billes en zircon de 10 mm sont placées dans un bol en zircon de 50 mL auxquelles sont ajoutées environ 20 g de poudre puis 20 g de prémix, les proportions de poudre étant variables selon les mélanges. Les bols sont équilibrés deux à deux par l'ajout de billes jusqu'à compléter le volume du bol à savoir entre 25 et 29 billes au total. Aucunes pertes de masse des bols n'ont été mesurées. Le mélange est récupéré à la spatule ou par coulée, le mélange résiduel sur les billes est récupéré à l'air comprimé afin d'obtenir un rendement entre 88 et 94% en fonction de la viscosité du mélange.

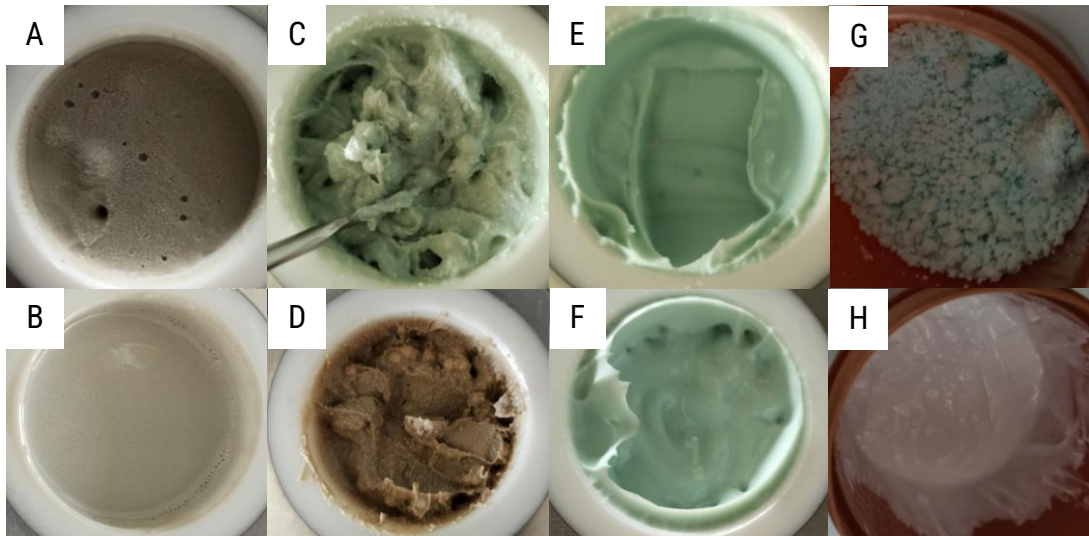


Figure IV.10 : Photographies des mélanges avec différents paramètres et un taux de charge de 40% en poudre pour A, B et F et 45% pour les autres. A) CuCDHA1000-B9-M4 avant mélange ; B) CuCDHA1000-B9-M4 après mélange et retrait des billes ; C) CuCDHA450-B4-M1 ; D) CuCDHA450-B7-M1 ; E) CuCDHA450-B9-M3 ; F) CuCDHA450-B9-M4 ; G) CuCDHA450-B0-M5 ; H) CDHA450-B0-M5.

La figure IV.10 reprend quelques-uns des mélanges réalisés dans différentes conditions, l'étape de mélange permet d'obtenir une homogénéisation de la préparation comme on peut le voir entre l'image A et B. Les mélanges C et D réalisés avec des billes de 3 mm ne parviennent pas à casser les agglomérats qui sont donc conservés dans le mélange final. Après 24 heures avec des billes de 10 mm, le mélange présente quelques hétérogénéités à cause de quelques agglomérats qu'il convient donc de filtrer. Après 48 heures le mélange est homogène macroscopiquement et l'étalement est régulier.

Afin de confirmer nos observations de la partie I entre les deux poudres, celles-ci ont été mélangées en suivant le même protocole M5 (les deux bols en vis-à-vis) avec le même taux de charge, figure IV.10.G et H. La poudre non dopée présente un mélange homogène et compatible avec l'impression contrairement à celle dopée qui montre un comportement granuleux même si un comportement rhéofluidifiant sous ultrason a été observé. Le prémix semble donc avoir été piégé par les pores visibles sur la figure IV.6.E.

IV.2.3 Etude de l'imprimabilité

Un nombre important de mélanges ont été abandonnés lors des essais d'étalement à cause d'un comportement hétérogène ne permettant pas la réalisation d'un bandeau régulier. Avec ceux qui ont pu passer cette étape, des films ont été réalisés pour étudier l'homogénéité des mélanges (figure IV.11) et l'épaisseur de polymérisation (figure IV.12).

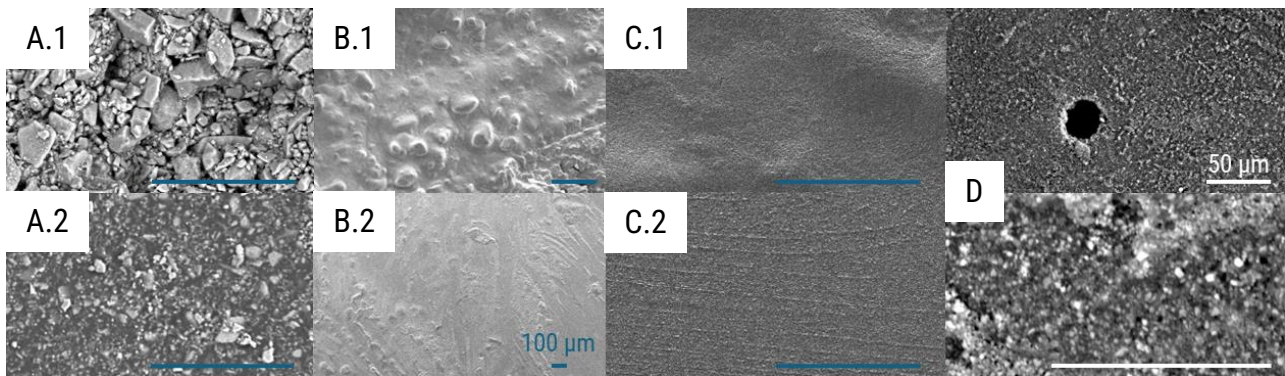


Figure IV.11 : Clichés de MEB (MEB) de films imprimés de la face supérieure (X.1) ou de la face inférieure (X.2) après différents broyages et mélanges : A) (BSE) CuCDHA450-B6-M0 ; B) CuCDHA450-B1-M2 ; C) CuCDHA450-B5-M2 ; D) (BSE) CDHA450-B4-M3 avec grossissement. Les échelles bleues sont de 100 μm et les échelles blanches de 50 μm .

Ces films ont mis en évidence deux répartitions distinctes de taille d'agglomérats comme attendu avec des particules d'une taille moyenne de $1,13 \pm 0,26 \mu\text{m}$ (CuCDHA450-B5-M2) et de $1,12 \pm 0,35 \mu\text{m}$ (CDHA450-B5-M3) pour le broyeur contrairement au mélange à l'agitateur de $21,1 \pm 12,8 \mu\text{m}$ (CuCDHA450-B8-M0) et de $15,0 \pm 10,2 \mu\text{m}$ (CDHA450-B3⁵³-M0). Les mesures ont été réalisées sur des clichés obtenus en utilisant les électrons rétrodiffusés. Ces derniers permettant de distinguer plus finement les particules de céramique par rapport à la matrice organique du fait de leurs différences de numéros atomiques.

Pour les mélanges à l'agitateur, la présence d'une forte hétérogénéité en taille des particules restant sous la forme de gros agglomérats plus ou moins dispersés similaires aux agglomérats observés post-broyage est conservé contrairement aux mélanges au broyeur. Ceux-ci présentent peu de résidus d'agglomérats, leur présence étant modulée par le broyage. Le broyage B1 (IV.11.B) conduit au maintien de la présence de quelques agglomérats dans le mélange (les clichés BSE confirmant la présence de particules de céramique submicroniques dans la matrice) contrairement au broyage B5 qui en est dépourvu et présente un aspect similaire aux mélanges M3 et M4.

La persistance de ces agglomérats dans le cas de B1 malgré le même mélange M2, confirme notre suspicion de compaction des agglomérats par l'utilisation de cycle de broyage long et sans additifs de broyage. Le SDS ajouté au broyage B5, a limité la compaction ce qui a permis aux agglomérats d'être divisés lors d'un cycle de mélange identique. Un temps de mélange plus long devrait pouvoir conduire à la disparition des agglomérats résiduels.

On peut également observer une disparité entre les couches inférieures contraintes par le film et les couches supérieures à l'air libre notamment sur les clichés IV.11.A et IV.11.B, l'effet étant renforcé par l'hétérogénéité des mélanges. Les faces inférieures présentent une surface lisse⁵⁴ avec une très forte proportion de résine contrairement aux faces supérieures étant plus rugueuse avec aucune résine visible. Ce déplacement de la résine vers le bas traduit une mauvaise liaison entre les particules et la résine. Cette dernière a donc tendance à tomber par sédimentation alors que les agglomérats sont bloqués par les particules en contact avec le film ce qui conduit à l'apparition d'un gradient du taux de charge suivant l'épaisseur de polymérisation.

⁵³ Un temps de 5 heures a été appliqué à ce broyage.

⁵⁴ On peut néanmoins observer les traces du film dû à son hétérogénéité.

Le broyage semble avoir rempli son rôle : rapproché les deux poudres en morphologie étant donné que les mélanges à base de poudres dopée ou non ont des aspects similaires. Deux aspects sont à considérer lors du choix des paramètres de mélange : l'homogénéité macroscopique défini par le temps de mélange et l'homogénéité microscopique de la suspension définie par la taille des billes et leur vitesse.

Des porosités cylindriques sont également présentes à l'instar de celles abordées dans le chapitre précédent mais dans des proportions (taille et nombre) moins importantes.

Préalablement à la réalisation des clichés, des mesures d'épaisseurs ont été réalisées sur ces films similairement à ce qui a été mis en place pour les mélanges commerciaux, figure IV.12.

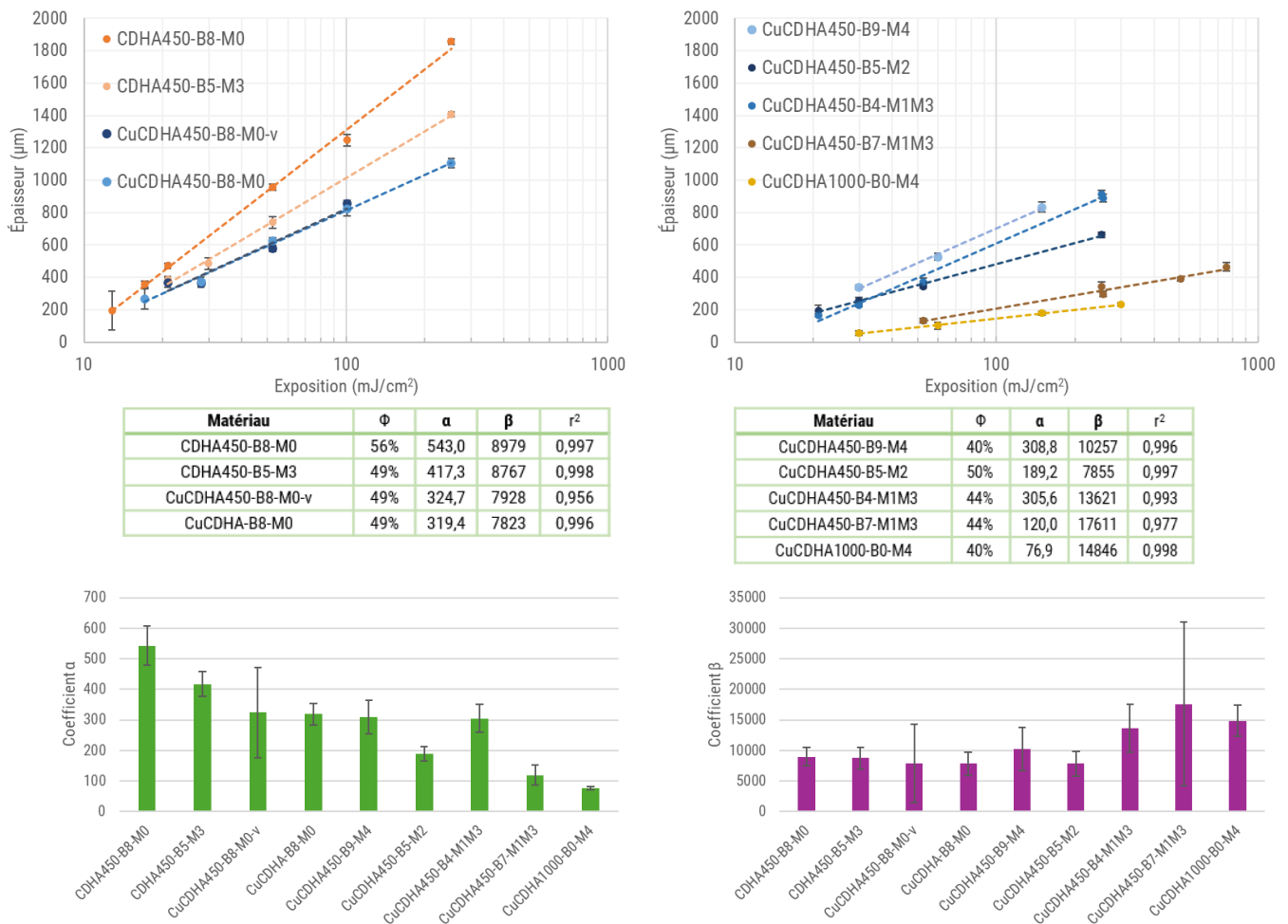


Figure IV.12 : Courbes d'épaisseur en fonction de l'exposition pour différentes poudres et différentes conditions de mélanges avec leur régression de la forme $a \cdot \ln(\beta)$ et leur taux de charge (Φ). Pour les coefficients α et β , l'incertitude correspond à 3 écarts-types.

Si l'on reprend l'équation III.1 et les coefficients α et β précédemment introduit comme étant la profondeur de pénétration et le rapport $\frac{1}{E_c}$ respectivement. Il est possible d'observer l'influence des différents paramètres lors du broyage et du mélange au travers de la valeur du facteur α directement impacté par les propriétés des particules et du coefficient β dépendant du prémix organique utilisé qui dans le cas présent a été identique pour toutes ces mesures.

Malgré l'utilisation du même prémix, on remarque que β varie plus fortement ($\sigma = 3403$) que les mélanges commerciaux de silice et d'HAp mais reste centré sur leurs valeurs avec un écart significatif après un traitement thermique à 1000°C par rapport à la valeur moyenne des autres mélanges et l'utilisation de SDS. Cet écart est significatif également sur le coefficient α pour les deux facteurs. Pour le premier, le traitement à haute température conduit à une augmentation de la taille des particules, un changement de la distance entre les particules et la décomposition thermique du CDHA en TCP et HAp. Au vu de la variation du coefficient β , la réactivité du prémix s'en trouve également modifiée. La partie IV.3 aborde plus en détails ces aspects.

L'utilisation du SDS à plus de 1% conduit à une diminution de α lors de l'augmentation de la quantité ajoutée lors du broyage. Cependant, cet effet peut être d'origine multiple : en améliorant la dispersion des particules, en réduisant réellement la taille de celle-ci ou encore en se dispersant dans le prémix changeant ainsi son indice de réfraction.

On peut remarquer l'absence de changement des deux paramètres après l'utilisation du mélange et une période de deux mois (CuCDHA450-B8-M0-v), confirmant la bonne tenue au vieillissement des mélanges.

Le dopage de la poudre est à l'origine d'une légère variation du comportement optique (figure IV.6.C). Cette modification peut causer une faible variation de l'indice de réfraction expliquant la diminution significative de α entre les deux mélanges réalisés à partir des deux poudres.

L'utilisation du broyeur plutôt que de l'agitateur ne fait pas varier significativement les deux paramètres ce qui n'était pas attendu mais la présence des agglomérats pourrait être compensée par un plus grand écartement entre les particules. Cependant, la méthode de mélange à une influence majeure sur la rhéologie des mélanges.

Celle-ci a été étudiée (figure IV.13) en faisant attention à les exposer un minimum aux UV (la salle du rhéomètre n'étant pas protégée des UV). Aucun début de polymérisation n'a été recensé à la fin de la mesure.

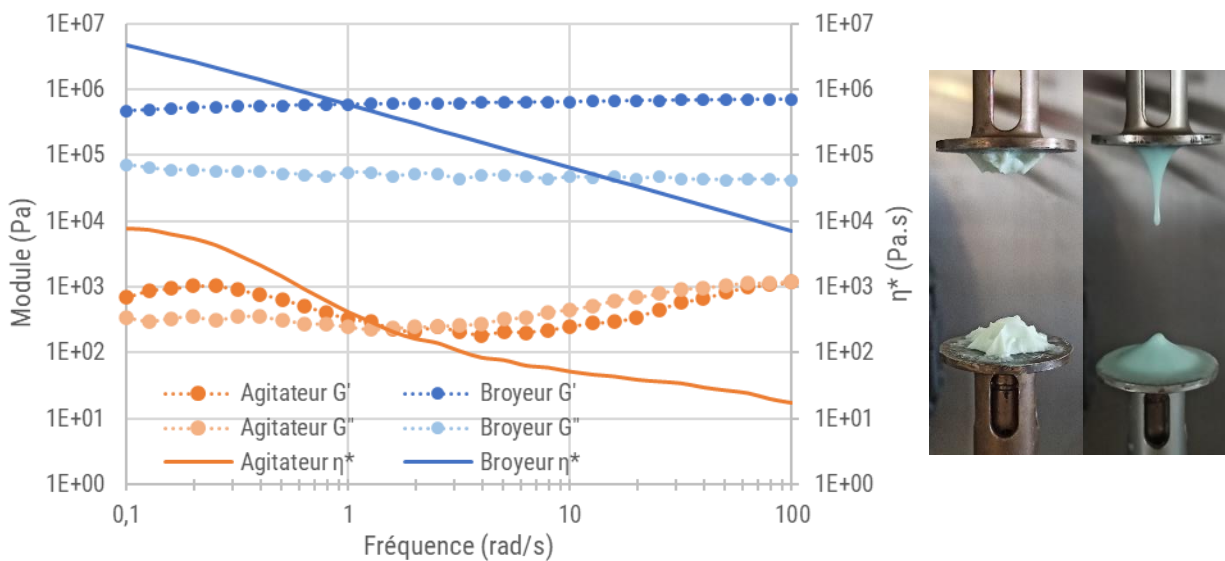


Figure IV.13 : Comparatif des courbes de rhéologie entre les préparations par agitateur magnétique et par broyeur pour des taux de charges de 56% et 40% respectivement : CDHA450-B8-M0 (Agitateur) et CuCDHA450-B9-M3 (Broyeur). Photographies de CuCDHA450-B8-M0 (droite) avec un taux de charge de 49% et de CuCDHA450-B9-M4 (gauche) avec un taux de charge de 40%.

Deux familles se distinguent sur les résultats de rhéologie entre les mélanges réalisés avec l'agitateur magnétique et ceux avec le broyeur. Les premiers montrent des modules de conservation (G') et de perte (G'') autour de 1 GPa avec un G'' supérieur à G' dès qu'une fréquence supérieure à 2 rad/s est atteinte. Contrairement au second pour lesquels le G'' est toujours supérieur au G' qualifiant un comportement de type matériau élastique. On peut également observer des modules bien plus élevés même si la viscosité dynamique (η^*) évolue similairement pour les deux types de mélange avec un comportement rhéofluidifiant. Le tableau IV.5 reprend quelques-unes de ces valeurs avec leur taux de charge massique en céramique. Il est à garder en mémoire que les valeurs indiquées supposent un caractère homogène de l'échantillon analysé et ne prend donc pas en compte la disparité dans le mélange suivant l'épaisseur que nous avons observé avec les films.

Tableau IV.5 : Valeurs de module et de viscosité dynamique des deux poudres après différents broyages et mélanges.

Lot	Taux de charge	η^* (f=0,1 rad/s)	η^* (f=100 rad/s)
CDHA450-B8-M0	56%	7729 Pa.s	17 Pa.s
CuCDHA450-B8-M0	50%	229 Pa.s	9,8 Pa.s
CuCDHA450-B5-M2	49%	2 471 400 Pa.s	1226 Pa.s
CDHA450-B5-M3	49%	673 210 Pa.s	170 Pa.s
CDHA450-B0-M5	45%	15 400 Pa.s	55 Pa.s
CuCDHA450-B9-M3	40%	4 734 600 Pa.s	7120 Pa.s
CuCDHA450-B9-M4	40%	697 860 Pa.s	487 Pa.s
CuCDHA800-B0-M3	40%	588 Pa.s	2,73 Pa.s
CuCDHA1000-B0-M4	40%	50,5 Pa.s	0,45 Pa.s

L'étude de la rhéologie de milieux formulés complexes comme les cas étudiés ici est loin d'être triviale et nécessite une véritable étude centrée autour de cela. Dans mon cas, la rhéologie des suspensions a été un moyen de contrôle de son imprimabilité les phénomènes sous-jacents n'ont donc pas été explorés.

On peut confirmer le caractère rhéofluidifiant de toutes les suspensions au vu de la chute de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence de la déformation appliquée, ce qui est encourageant pour leur étalement et donc leur imprimabilité. Cependant même pour des fortes fréquences, la viscosité dynamique reste très élevée et confirme l'aspect très pâteux des mélanges contrairement, au mélange avec une poudre traitée à 1000°C qui présente une viscosité dynamique très basse, voire trop basse, avec un comportement très fluide. Il serait donc nécessaire d'essayer le même mélange avec un taux de charge plus élevée afin d'augmenter sa viscosité.

Le taux de charge nécessite une recherche d'optimum mais vu qu'il s'agit ici d'avantage d'une recherche de méthode, l'augmentation du taux de charge ne montre qu'une augmentation de la viscosité dynamique pour un même mélange. Il est à noter que l'influence des paramètres du mélange est un facteur majeur, on peut notamment voir une chute importante entre CuCDHA450-B9-M3 et CuCDHA450-B9-M4 lors de l'augmentation du temps de mélange. Une des hypothèses est l'endommagement du prémix par un temps long de broyage mais elle reste à confirmer.

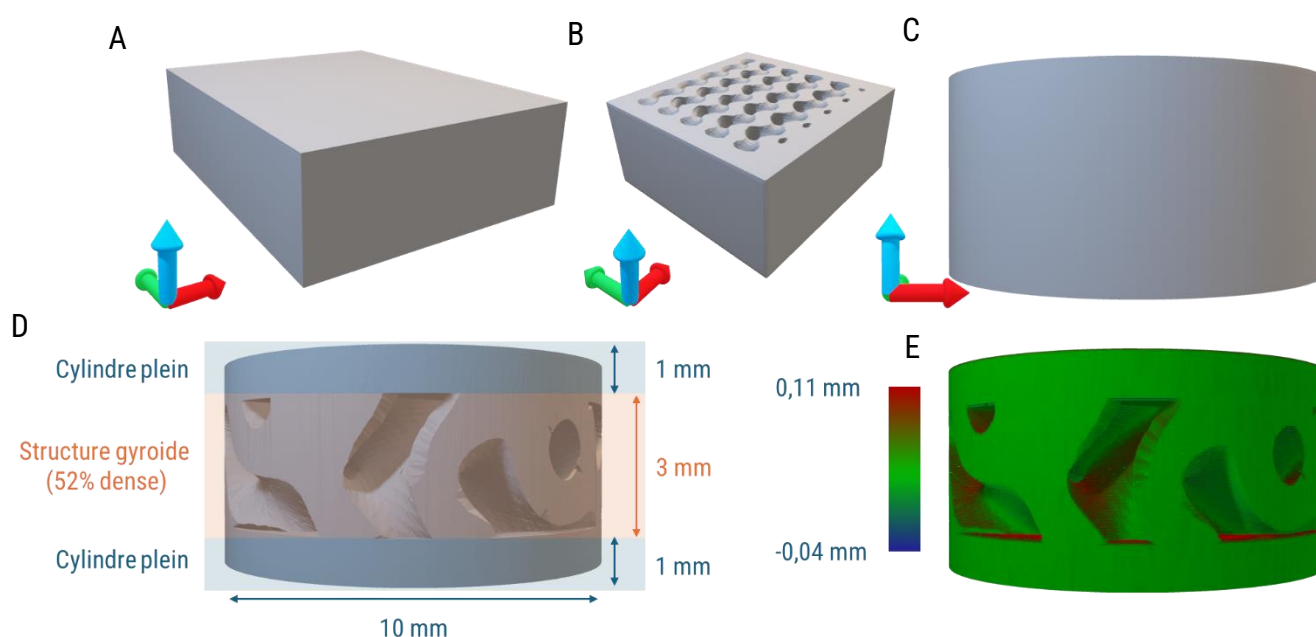
L'effet du broyage initial semble avoir porter ces fruits pour les mélanges à l'agitateur, l'anisotropie des particules est moins présente et le comportement rhéologique est similaire entre la poudre non dopée et celle dopée. Cependant, cet effet n'est pas observé sur les mélanges au broyeur.

Le choix de la stratégie de mélange a une influence majeure sur la rhéologie des préparations avec un comportement beaucoup plus pâteux lorsqu'elles sont réalisées avec le broyeur mais également beaucoup plus homogène avec des agglomérats de taille bien plus réduits.

Entre la réalisation des mélanges et leur utilisation, une durée maximale d'un mois a été respectée même si aucune évolution de l'épaisseur de polymérisation et de la rhéologie des mélanges n'a été observée après deux mois.

IV.2.4 Détermination des paramètres d'impression

Lors des impressions avec différents mélanges, les paramètres ont dû être adaptés, principalement les paramètres d'exposition afin de déterminer l'épaisseur polymérisée pour chaque couche. D'autres paramètres, tel que la vitesse de retrait et d'insertion et la tension du film ont été ajustés lors des impressions. Plusieurs formes ont été imprimées denses ou structurées avec des motifs gyroïdes (figure IV.14). Les formes ont été choisies afin qu'elles ne nécessitent pas de supports, néanmoins une base⁵⁵ a pu être réalisée en fonction de la viscosité du mélange. Les paramètres des gyroïdes ont permis d'obtenir une taille de pore de 0,5 et de 1,25 mm afin d'être dans la gamme après le retrait causé par le frittage autour de 300 et 1000 μm , respectivement, étant considéré comme favorisant la reconstruction osseuse selon différentes études (cf. chapitre I.3).



IV.2.4.1 Les paramètres d'exposition

Comme nous avons pu le voir précédemment, l'épaisseur de couche polymérisée (C_d) est dépendante de l'énergie apportée par le projecteur. Pour permettre d'obtenir une relativement bonne fidélité au modèle et limiter le nombre de couches, une épaisseur de couche de 50 μm a été choisie même si C_d de 100 μm (deux couches) n'a pas pu être atteint. Donc les paramètres d'exposition minimale acceptable ont été pris (35% de la puissance et 700 ms) en deçà desquels le comportement de la solidification est imprévisible ce qui se traduit, par exemple, par un C_d d'environ 300 μm pour le mélange CuCDHA450-B8-M0 d'après les courbes figures IV.12. L'épaisseur de couche est donc déterminée au cœur par l'épaisseur de couche souhaitée mais sur les bords par l'épaisseur de bandeau, dans notre cas 120 μm avec les bonnes conditions de raclage ce qui est à l'origine de surépaisseurs comme on peut le voir sur la figure IV.14.E.

⁵⁵ Il s'agit de quelques couches formant un plateau permettant d'améliorer le maintien à la plateforme lors de l'impression et de limiter les ruptures lors du retrait de la plateforme.

Les conditions de raclage permettent d'obtenir un bandeau homogène et d'une hauteur constante, ce qui est dans le cas de mélange très réactif comme les nôtres un facteur clef car cette hauteur définit la fidélité au modèle numérique.

IV.2.4.2 Vitesse de raclage

Dans le cas des mélanges avec des modules très élevés, l'utilisation du racleur et de la pompe n'a pas été possible. Le mélange a donc été récupéré manuellement et remis dans le réservoir. Le bandeau n'a pas été régulier suivant l'axe Y mais seul le centre de celui-ci est critique.

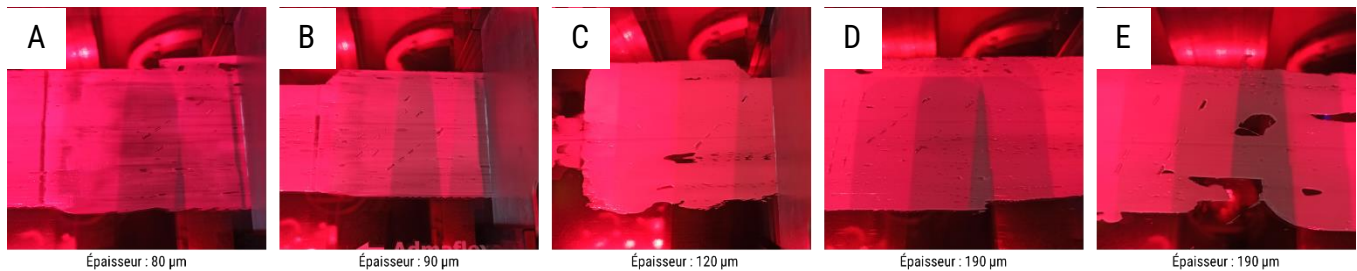


Figure IV.15 : Influence de la vitesse de raclage sur l'épaisseur du bandeau mélange CDHA450-B0-M4 réalisé avec une racle de 200 µm : A) $v = 5\,000\ \mu\text{m/s}$; B) $v = 10\,000\ \mu\text{m/s}$; C) $v = 20\,000\ \mu\text{m/s}$; C) $v = 25\,000\ \mu\text{m/s}$; D) $v = 30\ \text{mm/s}$. L'épaisseur est mesurée avec un peigne embouti (Elcometer, Royaume-Uni). La vitesse de 25 000 µm/s a été choisie pour ce mélange.

On peut voir sur la figure IV.15 que l'augmentation de la vitesse conduit à une augmentation de l'épaisseur du bandeau confirmant le comportement rhéofluidifiant observé précédemment avec un maximum inférieur à la hauteur de la racle. Cette hauteur est donc ici davantage dépendante de la rhéologie de la suspension que de la hauteur de la racle.

Au contraire, dans le cas des modules très faibles, le mélange a pu couler du film au niveau du racleur, il a donc été nécessaire de réaliser des impressions courtes, réduire la vitesse de défilement du film et diminuer les espaces entre les pièces dans le sens du déroulement du film.

IV.2.4.3 Résultats des impressions

Une fois les pièces imprimées, elles ont été retirées de la plateforme, nettoyées à l'air comprimé et au pinceau puis immergées dans une solution eau/éthanol (50/50) pour quelques minutes et enfin nettoyées à l'air comprimé de nouveau. Des mesures ont été prises au pied à coulisse et au micromètre (tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Moyennes des mesures macroscopiques de pièces imprimées à partir de différents mélanges.

	CDHA450-B9-M4	CuCDHA450-B8-M0	CuCDHA450-B9-M4	CuCDHA1000-B0-M4
n	10	8	15	6
Δx	1,0 ± 2,9%	1,6 ± 1,4%	1,9 ± 1,0%	1,1 ± 0,1%
Δy	1,2 ± 2,9%	1,6 ± 1,5%	1,9 ± 1,0%	1,1 ± 0,1%
Δz	-0,7 ± 3,3%	0,7 ± 2%	-0,7 ± 0,4%	-27 ⁵⁶ ± 1,4%

⁵⁶ Le retrait des pièces de la plateforme a engendré la rupture des premières couches.

Les disques denses de 1 mm ont été imprimés avec d'autres paramètres d'exposition conduisant aux légers surdimensionnements observés qui ne sont pas présents sur les zones utiles. Pour les autres formes, le surdimensionnement est régulier, ce qui se traduit par une épaisseur systématiquement plus grande que le modèle numérique.

Comme précédemment sur les films, on peut voir sur la figure IV.16 une certaine homogénéité sur les échantillons réalisés au broyeur contrairement à ceux obtenus à l'agitateur magnétique présentant une surface rugueuse et hétérogène. Les échantillons ont ensuite été déliantés par solvant (eau à 30°C) pendant au moins une journée puis sécher et finalement déliantés thermiquement dans le mois suivant.

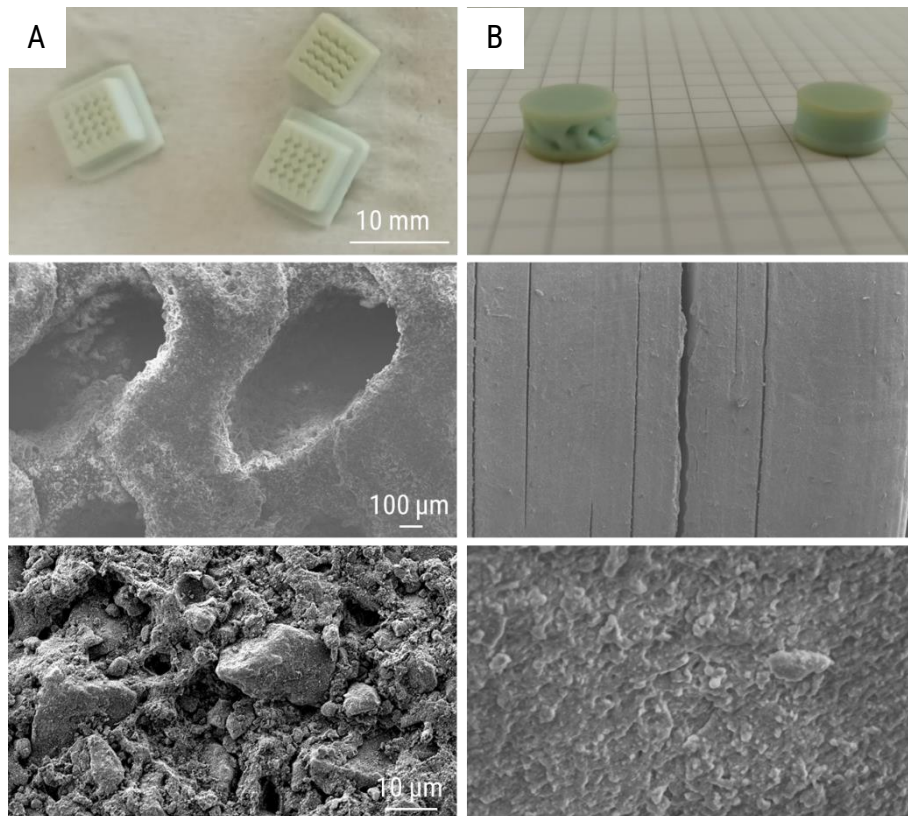


Figure IV.16 : Clichés MEB (MEB ou MEBp) post-impression des pièces réalisées à partir des mélanges : A) CuCDHA450-B8-M0; B) CuCDHA450-B9-M4. Les couches et des ruptures inter-lamellaires sont visibles sur l'échantillon B. L'échelle est harmonisée sur une même ligne.

IV.2.5 Création des cycles de traitement thermique

Les cycles thermiques à appliquer ont été un mélange entre les cycles thermiques utilisés pour les pièces réalisées avec les mélanges commerciaux et les traitements usuels de nos poudres pendant 10 heures à haute température. Le comportement thermique a été suivi par ATD/ATG pour observer la dégradation de la matrice organique et optimiser les cycles de post-traitement.

On peut voir sur la figure IV.17 les deux mélanges G et H de la figure IV.10. Malgré la différence de morphologie, les deux mélanges présentent bien des proportions de céramique égales de 47%, ce qui conforte la répétabilité des processus de mélange. Une légère remontée de la masse est visible après 450°C, elle est liée à la différence effectuée avec la courbe de perte de masse de la poudre seule. On peut observer un léger décalage du début de la perte de masse et des pics endothermiques alors que le prémix utilisé a été identique et que la poudre seule a

été soustraite des courbes. Les valeurs des différents pics endothermique d'ATD, à savoir 195°C, 245°C, 282°C, 433°C et finalement 448°C, ont variés suivant les mélanges appliqués et les poudres initiales. On peut notamment observer un décalage avec les valeurs mesurées sur les mélanges commerciaux (figure III.8). On peut donc supposer une interaction entre le prémix et les particules lors du mélange ce qui se traduit par une dégradation plus ou moins forte des chaînes polymères conduisant à un décalage des pics. Cet endommagement pourrait être vérifié par chromatographie d'exclusion stérique après une séparation de la phase céramique, ce qui n'a pas été réalisé lors de cette thèse. Cette hypothèse est confortée par les résultats de rhéologie présentés précédemment.

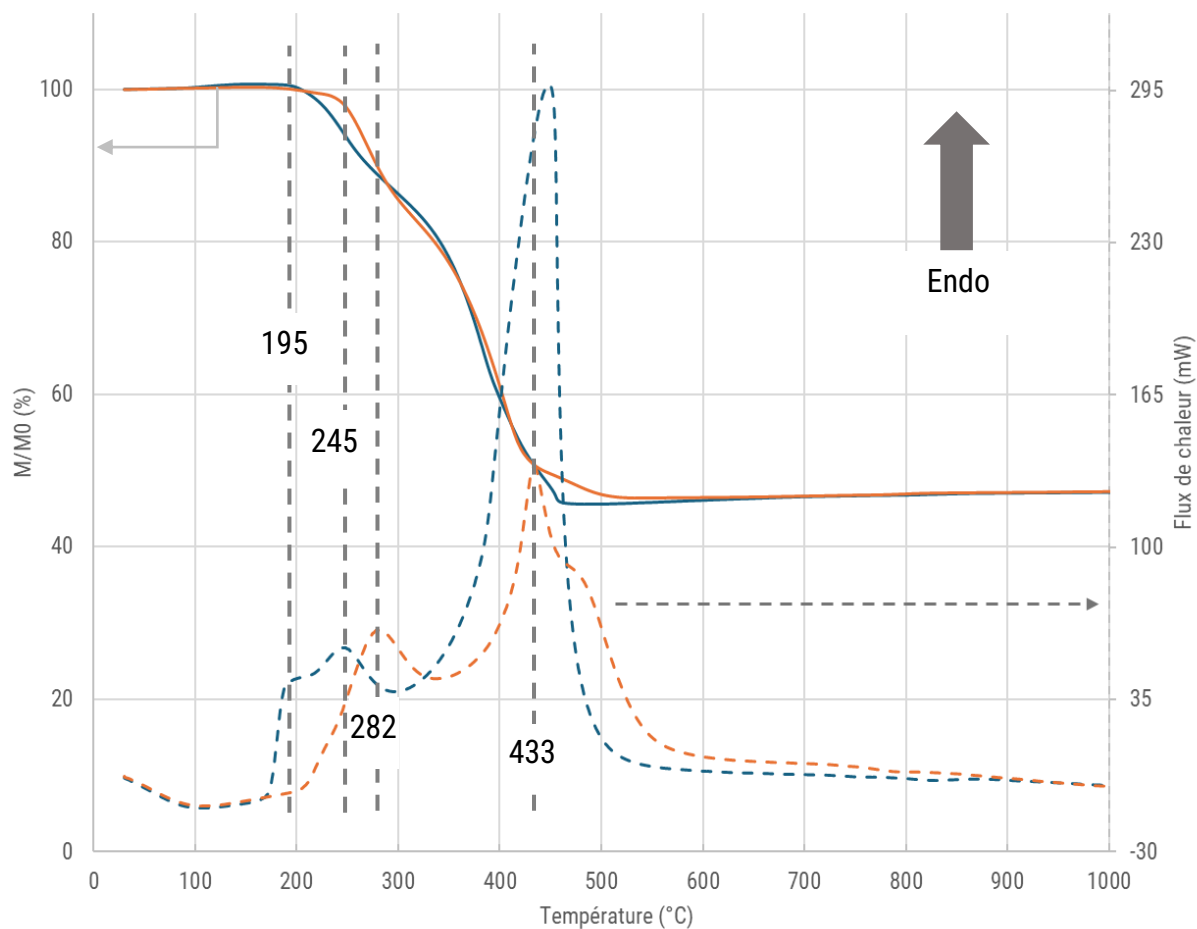


Figure IV.17 : Courbes ATD/ATG (ATD/ATG-1) des mélanges CuCDHA450-B0-M5 (bleue) et CDHA450-B0-M5 (orange) avec une pente de +50°C/min. Les courbes de perte en masse des poudres initiales ont été soustraites.

Les températures auxquelles accorder une attention particulière sont celles correspondantes aux pertes de masses les plus importantes (mis en évidence par les pics d'ATD) qu'il convient d'étaler temporellement afin de limiter les risques de vaporisation violentes conduisant à des ruptures de pièces. Les principaux événements ont lieu entre 190 et 200°C puis 250 et 450°C, le programme de déliantage prend en compte ces deux intervalles en réalisant un palier à 200°C puis une faible rampe jusqu'à 450°C puis un second palier afin de s'assurer de l'élimination totale de la phase organique (figure IV.18).

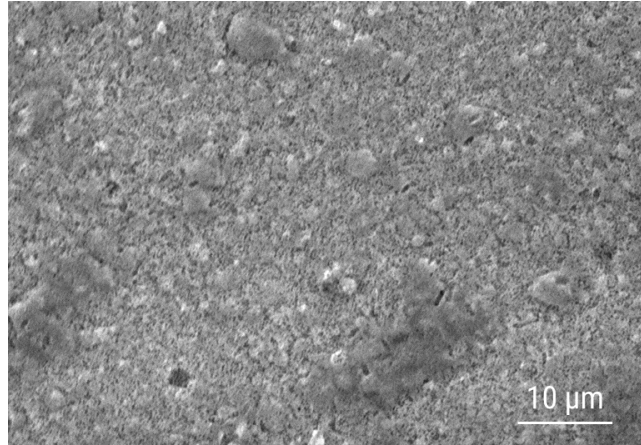


Figure IV.18 : Cliché MEB (MEB) après déliantage à 800°C du mélange CuCDHA450-B9-M4.

Ce cycle a été combiné avec un cycle de frittage à 1300°C puis analysé de manière analogue afin d'étudier d'éventuelles pertes de masses (figure IV.19).

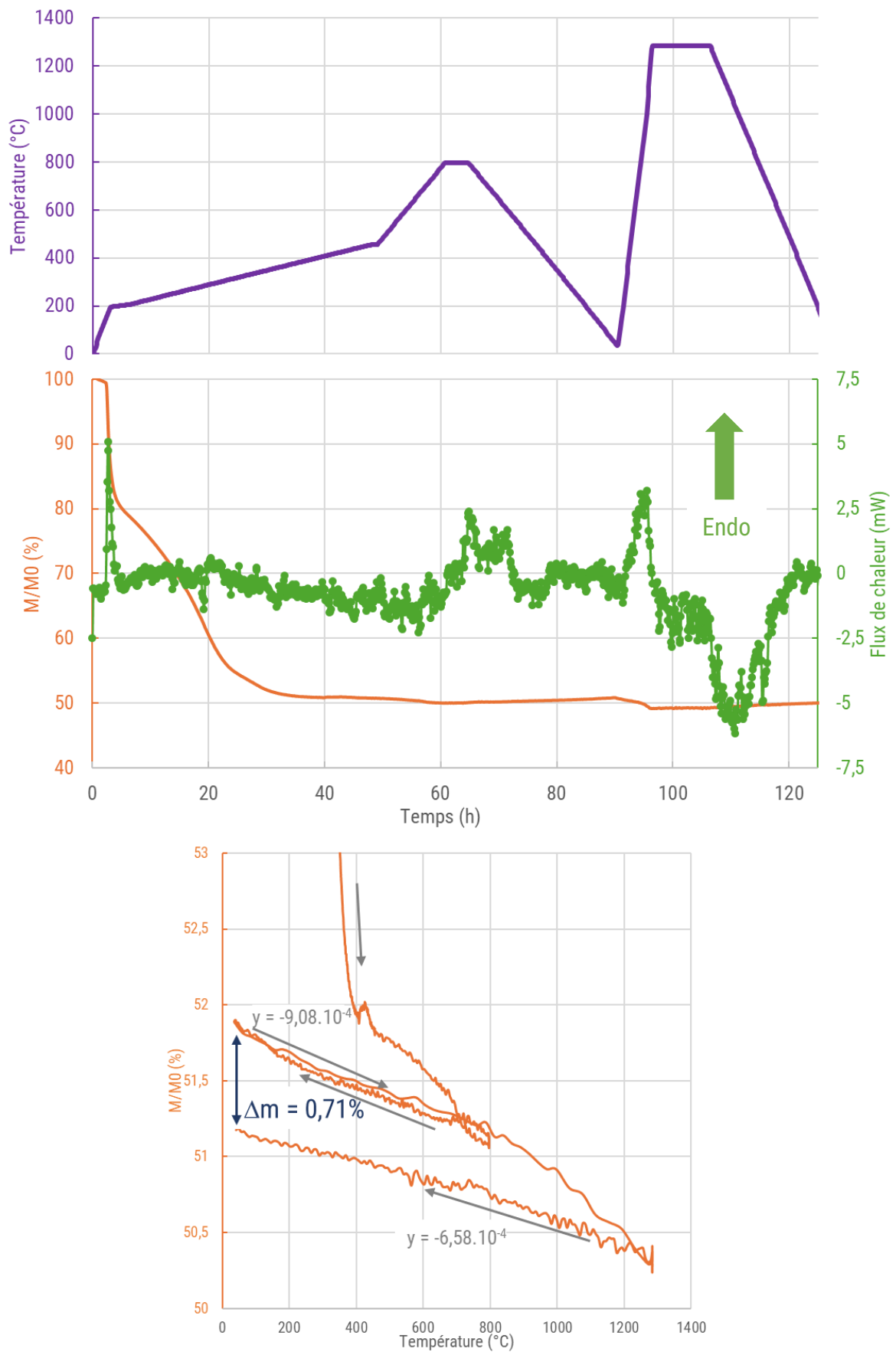


Figure IV.19 : Courbes ATD/ATG (ATD/ATG-2) d'un cube de 2 mm imprimé avec le mélange CDHA450-B5-M3 avec un grossissement centré sur la variation de masse en fonction de la température lors de l'étape de frittage.

Le cycle thermique appliqué se passe en deux temps avec une première étape de déliantage jusqu'à 800°C ($T_{\text{eff}} = 796^\circ\text{C}$) suivi d'une descente en température afin de représenter le changement de four, puis une remontée en température à 1300°C ($T_{\text{eff}} = 1284^\circ\text{C}$) pour le frittage. Comme précédemment, la perte de masse est importante lors du déliantage. Des mesures de spectroscopie de masse (Annexe III) ont été réalisées à cette occasion (une mesure toutes les 8 minutes entre 100 et 450°C pour des masses de 5 à 100 m/z) et ont montré l'apparition de pics de CO_2 , CO caractéristiques de l'oxydation thermique de la matrice organique. On peut également voir leurs disparitions avant la fin de l'étape de déliantage permettant de confirmer les durées de traitement pour cette taille de modèle.

On peut voir sur le grossissement centré sur la variation de masse entre l'étape de déliantage et de frittage une perte de masse réversible linéaire en fonction de la température. Cette perte de masse se confirme avec le cycle de frittage qui conduit à une perte de masse supplémentaire et à une pente plus faible que la précédente lors de la redescente en température. La réversibilité de cette perte pose question sur son origine, une hypothèse est la perte des groupements hydroxyles à haute température formant de l'OAp (les groupements hydroxyles représentant 1,7% de la masse molaire de l'HAp stœchiométrique) qui serait ensuite réincorporé [8] dans la structure par l'humidité du balayage d'air lors de la descente en température. Le changement de pente peut s'expliquer par le frittage et la densification conduisant à une réduction de la surface d'échange avec le milieu réduisant la cinétique de celle-ci. La mesure de la masse de l'échantillon après un temps long afin de laisser le temps de revenir à l'équilibre n'a pas été réalisée. Cela aurait pu permettre de déterminer si seulement la cinétique avait été modifiée ou si l'écart de masse était définitif. Cet écart de masse pouvant également être expliqué par une vaporisation du phosphore [9].

L'appareil a été utilisé après la réalisation d'un blanc et dans ses masses d'échantillon usuels, cependant il n'est pas exclu que cette variation soit causée par une dérive du système sur des temps si longs. Les observations ont été réalisées avec et sans retour à T_{amb} sur le même appareil ($\Delta m_{\text{finale}} = 0,1\%$). Le coefficient de retour sans redescente est de $6,93 \cdot 10^{-4}$, l'autre coefficient étant impossible à calculer.

Ces traitements thermiques permettent de fritter et de densifier les pièces afin de leur fournir une intégrité structurelle mais également de transformer le CDHA en BCP.

IV.3 Traitements thermiques : la décomposition du CDHA en deux phases distinctes

Afin de former le mélange de TCP/HAp, le CDHA est chauffé à plus de 800°C. Lors de l'impression deux situations ont été rencontrées : la poudre est déjà sous forme de BCP ou la poudre est encore sous forme de CDHA, la poudre étant dopée ou non. On a pu voir précédemment que le traitement thermique préalable aux mélanges a des conséquences sur celui-ci notamment sur la rhéologie et son comportement à l'impression malgré le peu de changement sur la taille des particules (figure IV.7) mais des changements importants de leur surface spécifique sont visibles comme il est possible de voir en figure IV.20.

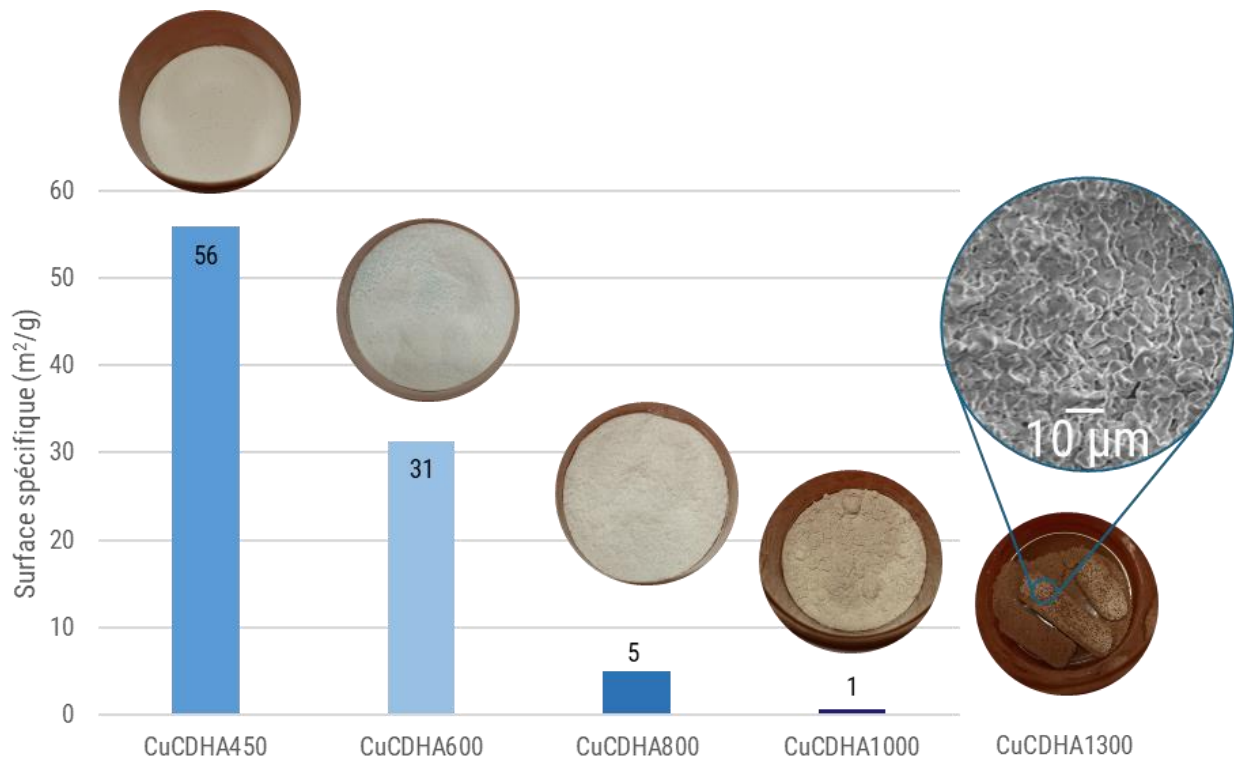


Figure IV.20 : Surfaces spécifiques de la poudre dopée cuivre après traitement thermique obtenues par sorptométrie par adsorption d'azote d'après la théorie BET. Photographies des poudres avant broyage et cliché MEB (MEB) de la poudre traitée à 1300°C. La surface spécifique de cette poudre n'a pas pu être mesurée par sorptométrie d'azote.

Tous les cycles thermiques appliqués aux poudres de la figure IV.20 sont identiques avec une montée en température de 5°C/min jusqu'à un palier à la température souhaitée de 10 heures suivi par une redescente naturelle. On peut observer une chute de la surface spécifique lors de l'augmentation de la température de palier et un changement de la coloration des poudres passant d'un bleu clair à un marron foncé. La fluidité de la poudre diminue également à partir de 800°C et une structure vermiculaire poreuse est visible à 1300°C. Cependant le frittage n'est pas suffisant pour garantir l'intégrité structurale de l'échantillon. Le manque de fluidité de la poudre à partir de 1000°C a empêché la réalisation de mélange avec l'agitateur magnétique.

IV.3.1 Effets de la mise en forme sur la composition

Afin de suivre l'évolution de la composition du BCP en fonction de la température, des diffractogrammes (figure IV.21) ont été réalisés sur lesquels des affinements de Rietveld (tableau IV.7) ont permis de calculer les proportions des différentes phases.

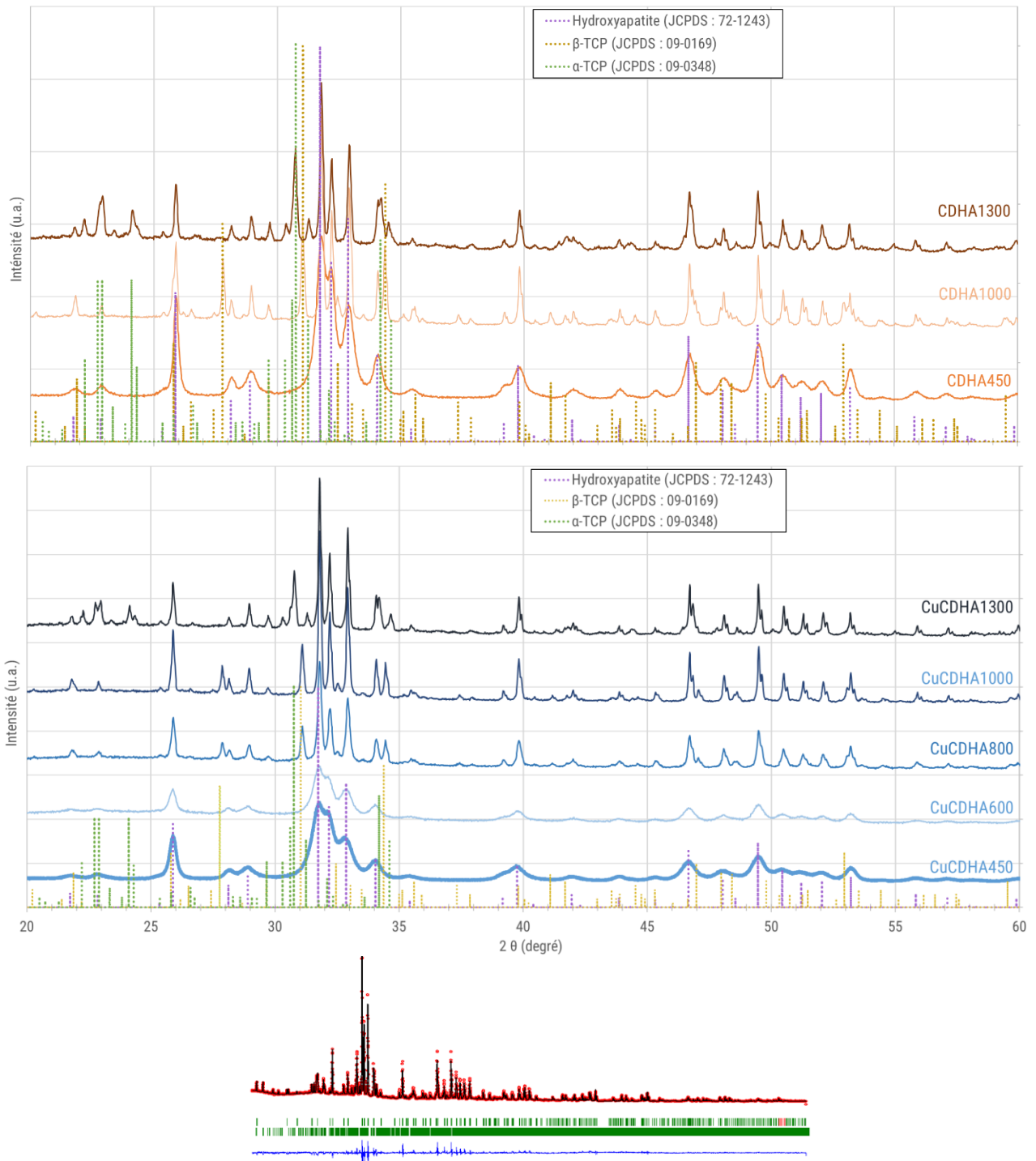


Figure IV.21 : Diffractogrammes des poudres dopées cuivre ou non après des traitements thermiques à différentes températures pendant 10h après une montée de 5°C/min. Un exemple d'affinement de Rietveld représentatif réalisé sur CuCDHA1300 a été ajouté.

Dans le cas des deux poudres, le BCP se forme à partir de 800°C. La phase TCP est sous sa forme β jusqu'à 1100°C puis sous sa forme α à 1300°C, aucun essai n'a été réalisé au-delà de cette température. Des traces de calcite ont également été rencontrées (< 1%).

Tableau IV.7 : Proportion des différentes phases calculée par affinement de Rietveld des poudres après traitement thermique.

	CDHA1000	CDHA1300	CuCDHA1000	CuCDHA1300
HAp	64,6 ± 0,6%	56,6 ± 0,3%	71,3 ± 0,6%	66,8 ± 0,3%
β-TCP	35,5 ± 0,3%	-	28,7 ± 0,4%	-
α-TCP	-	43,4 ± 0,3%	-	33,2 ± 0,3%

On peut remarquer que la température de traitement conduit à la diminution de la proportion d'HAp au profit du TCP pour les deux poudres. Une variation des proportions entre l'α ou le β-TCP et HAp est observable selon le dopage, néanmoins dans la suite de cette partie seules les poudres dopées seront décrites.

Au vu des mauvaises propriétés mécaniques des pièces traitées à une température inférieure à 800°C, il a été décidé de procéder à la décomposition du CDHA lors de l'étape de pré-frittage car cette décomposition permet d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces. Des mesures de MP-AES (tableau IV.8) ont également été réalisées afin de vérifier la teneur en cuivre à ces différentes températures.

Tableau IV.8 : Résultats de MP-AES après dissolution dans une solution de HNO₃.

	Ca/P	Cu/Ca
T1100	1,98	0,0086
T1200	1,99	0,0085
T1300	2,04	0,0091

La variation du rapport Cu/Ca est négligeable (théorique : 0,01). Le rapport Ca/P est quant à lui élevé (supérieur au 1,60 attendu) à cause notamment d'une forte incertitude sur la quantification du phosphore ou bien d'une vaporisation de celui-ci lors du traitement thermique. Cependant, le rapport Ca/P n'évolue pas significativement suivant la température de traitement.

Les pièces imprimées ont été traitées thermiquement pendant 10h à 1100°C, 1200°C ou 1300°C après un temps de montée en température entre 1000°C et la température cible de 3h. Le temps total de traitement thermique est donc resté inchangé. La température de 1000°C n'a pas été retenue à cause de la grande fragilité des échantillons, il lui a été préféré une température de 1100°C présentant la phase β-TCP mais également des propriétés mécaniques compatibles avec la manipulation. Il est à noter qu'une température de traitement du mélange CuCDHA1000-B0-M4 inférieure à 1300°C conduit à une grande fragilité de l'échantillon.

Les diffractogrammes (figure IV.22) sont similaires pour différentes formes de pièce et les proportions de chaque phase ont été calculées (tableau IV.9). Aucun écart significatif en fonction de la géométrie n'a été observé. Tous les mélanges permettent d'aboutir à la formation de BCP avec la présence de phase β jusqu'à 1100°C et sinon de phase α en plus de l'HAp.

Tableau IV.9 : Proportion des différentes phases données par affinement de Rietveld des pièces après traitement thermique.

	CuCDHA450 -B8-M0- T1100	CuCDHA450 -B8-M0- T1200	CuCDHA450 -B8-M0- T1300	CuCDHA450 -B9-M4- T1100	CuCDHA450 -B9-M4- T1200	CuCDHA450 -B9-M4- T1300	CuCDHA1000 -B0-M4- T1300
HAp	61,6 ± 0,4%	56,0 ± 0,4%	51,5 ± 0,3%	67,3 ± 0,2%	67,0 ± 0,3%	45,0 ± 1,3%	65,7 ± 0,4%
β-TCP	38,4 ± 0,5%	-	-	32,7 ± 0,2%	-	-	-
α-TCP	-	44,0 ± 0,4%	48,5 ± 0,3%	-	33,0 ± 0,2%	55,0 ± 1,5%	34,4 ± 0,3%

Similairement aux affinements réalisés sur poudre, on peut voir que la proportion d'HAp diminue avec la température. Cependant, la nature du mélange influence fortement ce rapport avec la présence de la phase TCP privilégiée lors des mélanges à l'agitateur, excepté pour le traitement à 1300°C. Le pré-traitement de la poudre permet de stabiliser le BCP aux proportions obtenues dans le cas de la poudre seule.



Figure IV.22 : Diffractogrammes des pièces dopées au cuivre après des traitements thermiques à différentes températures : A) Mélange au broyeur (CuCDHA450-B9-M4 et CuCDHA1000-B0-M4) ; B) Mélange à l'agitateur (CuCDHA450-B8-M0). La déviation du fond est liée à la réalisation d'un diffractogramme sur pièce, elle n'a pas été corrigée sur CuCDHA450-T1300A.

L'homogénéité des pièces et la répartition du dopant ont été vérifiées par des cartographies EDS. Une répartition homogène du calcium, du phosphore et du cuivre est obtenue dans les échantillons (Figure IV.23).

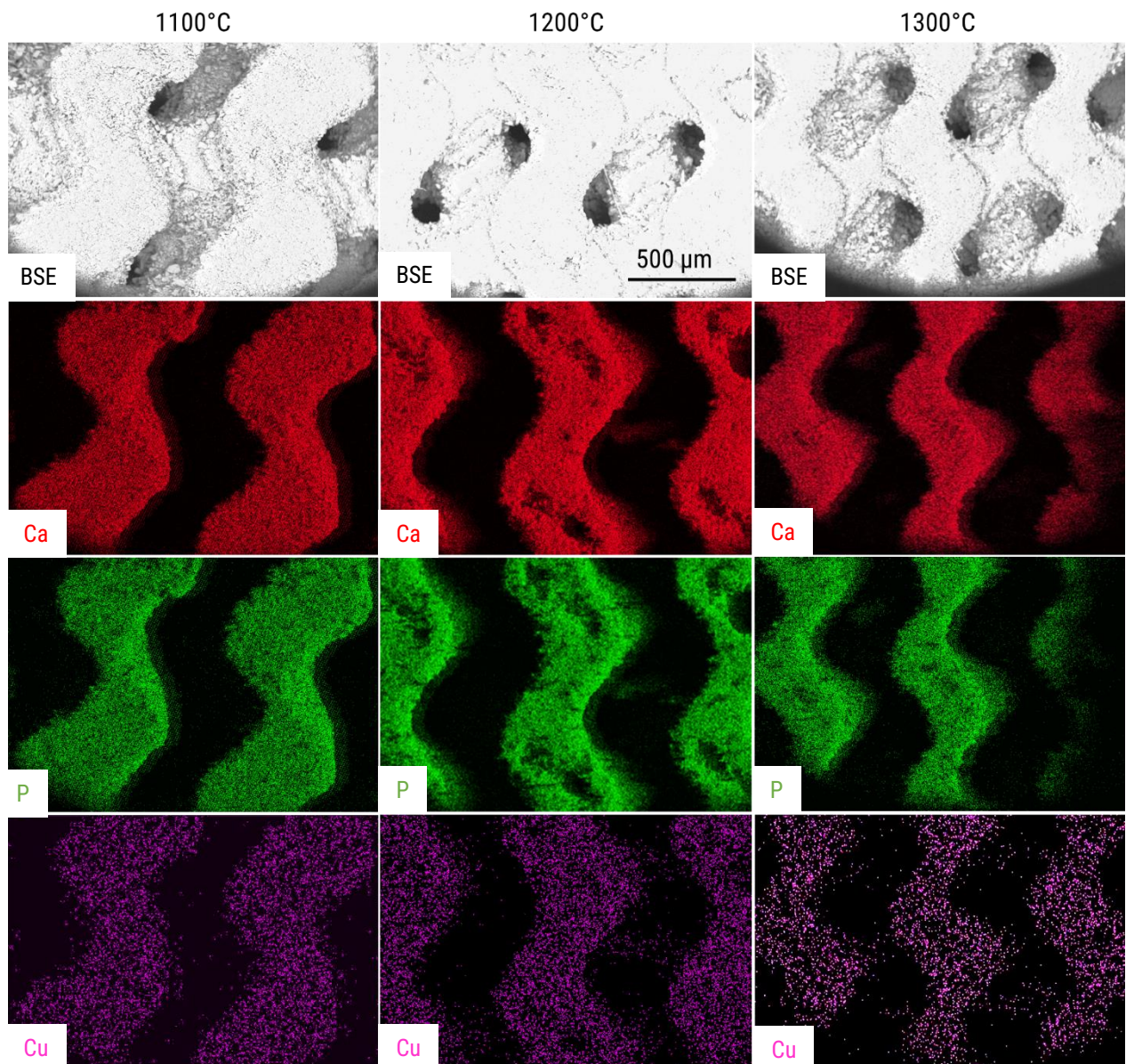


Figure IV.23 : Cartographies EDS sur les échantillons issus du lot CuCDHA450-B8-M0. On peut observer des cavités à l'intérieur de la structure, elles sont liées à un problème géométrique lors de la formation du modèle numérique.

Nous avons observé un comportement similaire entre les poudres avec ou sans la mise en forme avec la formation du BCP dont les proportions varient suivant la température, le traitement de la poudre et le mélange utilisé. Lors du traitement thermique, d'autres phénomènes entrent en jeu : le frittage et la densification.

IV.3.2 Influence du frittage

L'objectif du frittage est la formation de jonction entre les différentes particules permettant d'obtenir une cohésion de l'intégralité de la pièce permettant de lui fournir une intégrité structurelle. Cette étape est donc primordiale pour garantir la résistance mécanique du substitut osseux notamment si celui-ci est soumis à des contraintes mécaniques.

Du fait du faible taux de charge en céramique, des retraits importants ont été observés (tableau IV.10). Les pertes de masses sont cohérentes avec les taux de céramiques ajoutés aux mélanges. Lors de l'étape de frittage, une perte de masse de $0,4 \pm 0,2\%$ a été observé similairement à la variation observée sur les analyses ATG malgré les temps relativement élevés entre la fin du cycle et la pesée des pièces (plusieurs jours) ce qui confirme le caractère non réversible de la perte observée par ATG. Une perte de masse plus importante ($3,5 \pm 1,1\%$) lors du frittage des échantillons issus du mélange M0 a été associée au caractère très friable des pièces après l'étape de déliantage.

Tableau IV.10 : Retrait massique et dimensionnel relatif global suivant les différentes orientations d'impression pour plusieurs mélanges mais issus d'un même lot.

	CuCDHA450- B8-M0- T1100	CuCDHA450- B8-M0- T1200	CuCDHA450- B8-M0- T1300	CuCDHA450- B9-M4- T1100	CuCDHA450- B9-M4- T1200	CuCDHA450- B9-M4- T1300	CuCDHA1000- B0-M4- T1300
n	2	2	2	7	3	7	2
Δx	$17,7 \pm 0,2\%$	$18,8 \pm 0,3\%$	$19,4 \pm 0,6\%$	$31,7 \pm 0,5\%$	$38,9 \pm 0,2\%$	$39,1 \pm 0,7\%$	$34,2 \pm 0,2\%$
Δy	$17,4 \pm 0,2\%$	$18,3 \pm 0,2\%$	$20,1 \pm 0,3\%$	$31,7 \pm 0,5\%$	$38,9 \pm 0,2\%$	$39,1 \pm 0,7\%$	$34,2 \pm 0,2\%$
Δz	$19,0 \pm 0,2\%$	$20,5 \pm 0,2\%$	$22,9 \pm 0,6\%$	$33,4 \pm 0,5\%$	$40,2 \pm 0,8\%$	$40,3 \pm 1,5\%$	$24,4 \pm 2,0\%$
Δm	$56,2 \pm 1,3\%$	$58,0 \pm 1,7\%$	$55,4 \pm 1,7\%$	$62,2 \pm 0,4\%$	$62,2 \pm 0,4\%$	$62,0 \pm 0,3\%$	$59,8 \pm 2,0\%$
ρ_{app}	1,5	1,5	1,7	$1,9 \pm 0,1$	2,6	$2,6 \pm 0,1$	1,0
D^{57}	48%	50%	56%	61%	85%	87%	33%

Comme attendu, on peut voir sur les valeurs de retrait qu'une augmentation de la température conduit à une augmentation du retrait pour tous les mélanges. Ce retrait est homogène dans le plan et légèrement plus important suivant Z (CuCDHA1000-B0-M4 exclu), l'écart étant comparable aux valeurs trouvées pour les mélanges commerciaux.

Un retrait, et donc une densification, plus important est observé pour les mélanges au broyeur notamment lors du passage du β à l' α -TCP. Ce passage s'accompagne d'un changement de masse volumique ($3,08 \text{ g/cm}^3$ et $2,86 \text{ g/cm}^3$ respectivement) devant conduire à un gonflement global de la pièce. Au contraire, on observe un retrait plus important conduisant à une densification bien plus élevée entre les mélanges B9-M4-T1100 et B9-M4-T1200. Cet effet n'est pas rencontré pour les mélanges réalisés à l'agitateur pour lesquels le retrait est bien plus restreint et aucun saut de densification n'est observé. Cette différence de comportement s'explique par des écarts importants de microstructure comme on peut le voir sur la figure IV.25.

Pour les mélanges M0, on peut voir une structure hétérogène sans motif de frittage caractéristique entre les particules pour les températures inférieures à 1300°C . À cette

⁵⁷ La valeur ρ_{app} a été divisée par la masse volumique du BCP dont les proportions ont été déterminées précédemment par un affinement de Rietveld (tableau IV.8). Le facteur D permet donc de rendre compte de la densification.

température, on commence à observer une structure vermiculaire (visible seulement au sein des agglomérats pour des températures inférieures) entre les particules. Malgré cela, la surface des échantillons reste très hétérogène et une importante rugosité est visible au contraire des mélanges M4.

Pour ces mélanges, le frittage est visible avec une structure vermiculaire pour T1100, relativement dense pour T1200 et enfin dense (avec quelques porosités résiduelles) pour T1300. Ce changement de structure s'accompagne d'un grossissement des grains (figure IV.24) suivant la température. Pour le mélange avec la poudre traitée à 1000°C, une structure de frittage hétérogène est visible avec des zones denses et des zones vermiculaires mais présentant une taille de grain inférieure à la poudre sans prétraitement.

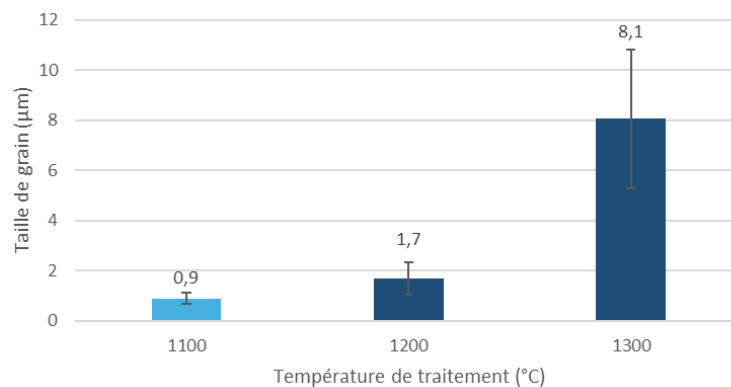


Figure IV.24 : Mesure de la taille des grains sur des clichés MEB sur les lots réalisés avec CuCDHA450-B9-M4.

Les géométries visées ont pu être réalisées avec tous les mélanges et la géométrie a été conservée pour toutes les températures de traitement. On peut néanmoins observer des ruptures sporadiques sur tous les échantillons, notamment lors d'important changement de surface entre deux couches. Sur les mélanges réalisés à l'agitateur, des strictions importantes sont visibles lors de porte-à-faux important, ceci est notamment visible sur la structure gyroïde à 1300°C, traduisant des ruptures lors du frittage.

La coloration des échantillons a été très variable en passant de mélanges hétérogènes visibles à l'œil nu pour les échantillons M0 à homogène pour les échantillons M4 en passant par hétérogène à la loupe pour le lot CuCDHA1000-B0-M4. La coloration est fortement dépendante de la température de traitement, au travers de la microstructure mais également du degré d'oxydation du dopant, ce qui a déjà été étudié [6].

Le mélange utilisant une poudre déjà traitée à 1000°C présente un retrait inférieur à ceux réalisés sans prétraitement de la poudre. En revanche, ce dernier présente une très faible densité apparente qui est confirmé par les clichés MEB (figure IV.25) et par un scan de μ -CT (figure IV.29).

Nous avons pu observer le changement de la structure cristalline de nos échantillons passant de CDHA en BCP dans des proportions variables suivant la température et le mode de mélange utilisé ainsi que les modifications résultantes sur la microstructure. Ces changements, cristallins et morphologiques, ont une influence sur la réactivité de cette céramique en milieu biologique. On a pu voir dans le chapitre I, que la cinétique de dégradation *in vivo* de ces céramiques varie fortement, la forme α étant dégradée plus rapidement que la phase β qui l'est elle-même plus rapidement l'HAp. Afin de pouvoir garantir l'intégrité structurelle d'un substitut

osseux lors de sa dégradation, il convient d'étudier la répartition spatiale de ces différentes phases.








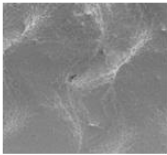
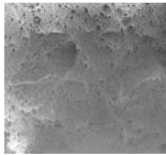
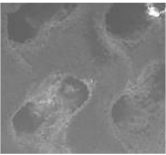

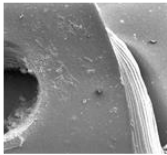
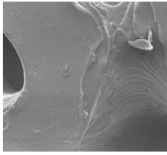
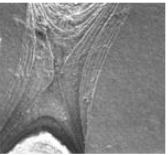
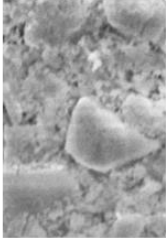
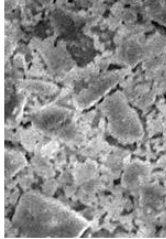
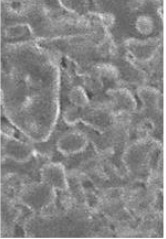
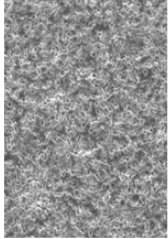
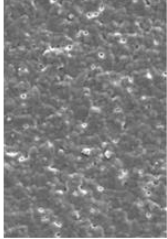
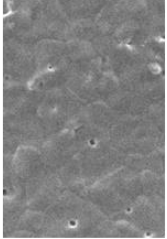
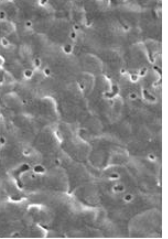
	CuCDHA450- B8-M0-T1100	CuCDHA450- B8-M0-T1200	CuCDHA450- B8-M0-T1300	CuCDHA450- B9-M4-T1100	CuCDHA450- B9-M4-T1200	CuCDHA450- B9-M4-T1300	CuCDHA1000- B0-M4-T1300
Macrostructure 5 mm							
Structure 500 μm							
Microstructure 25 μm							

Figure IV.25 : Photographies et clichés MEB (MEB) des pièces après différentes températures de frittage et à partir de différents mélanges. Pour les pièces issues du lot CuCDHA450-B9-M4-T1300, il est à noter que la coloration est blanche en périphérie du modèle et rosâtre de façon hétérogène en son sein.

IV.3.3 Répartition des phases

Les deux phases de TCP et d'HAp sont proches en termes de composition mais présentent des structures différentes. La thermodynamique de dissolution [10] et la densité des deux phases sont différentes ce qui nous permet d'espérer observer des différences de comportement de manière analogue aux étapes de lavage que nous avons mis en place pour la poudre Sr5BCP afin de déterminer l'organisation spatiale des deux phases présentes. Pellenc *et al.* [11] ont utilisé une méthode similaire afin d'éliminer préférentiellement les résidus de TCP pour conserver exclusivement l'hydroxyapatite avec de l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique).

IV.3.3.1 Mise en place de la procédure d'observation par dissolution sélective à HNO₃

Cherifa *et al.* [10] ont réalisé une étude calorimétrique de la dissolution de l'HAp et du β -TCP dans HNO₃. Ils ont pu mettre en évidence une importante différence d'enthalpie molaire de dissolution entre les deux espèces. Cet écart bien exploité peut permettre d'envisager une dissolution préférentielle de la phase avec l'enthalpie la moins élevée à savoir le β -TCP.

Pour cela, un protocole a été mis en place qui consiste au traitement de la poudre dopée à 1000°C (1,000g) puis son immersion dans un bêcher avec 25 mL d'eau acidifiée à 30°C sous agitation pour différentes proportions massique d'HNO₃. Les pH ont été de 5,7 ; 1,0 et 0,3 pour 0% ; 1% et 5% en HNO₃ respectivement. La poudre est ensuite rincée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve et pesée. Un affinement de Rietveld sur les diffractogrammes (figure IV.26) permet ensuite de calculer la proportion de β -TCP restant qu'il convient de corrélérer avec la perte de masse observée (figure IV.27). Nous supposons donc qu'il n'y a pas de phases amorphes et que seuls l'HAp et le TCP sont présents.

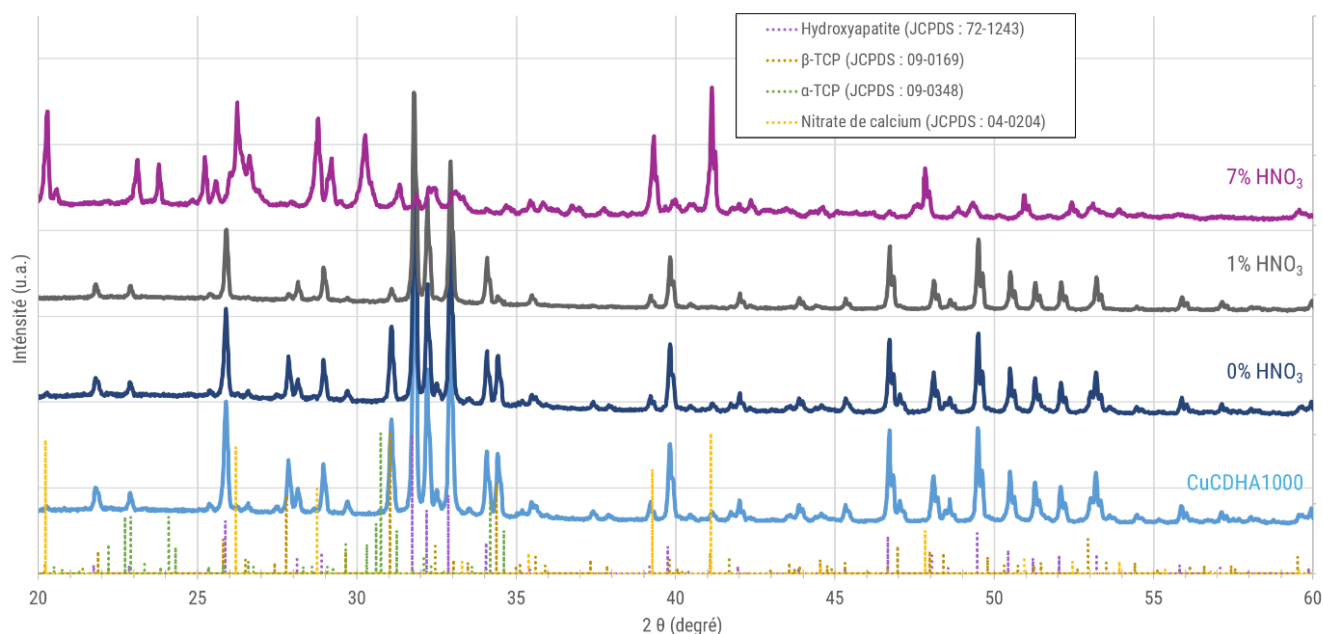


Figure IV.26 : Diffractogrammes des poudres avant et après dissolution pour traitement à 1100°C et 1300°C. Au-delà de 5% HNO₃, l'intégralité de l'HAp est consommée (en plus du β -TCP). Il ne reste plus qu'une solution de nitrate sans particules. Le diffractogramme est issu du séchage de la solution.

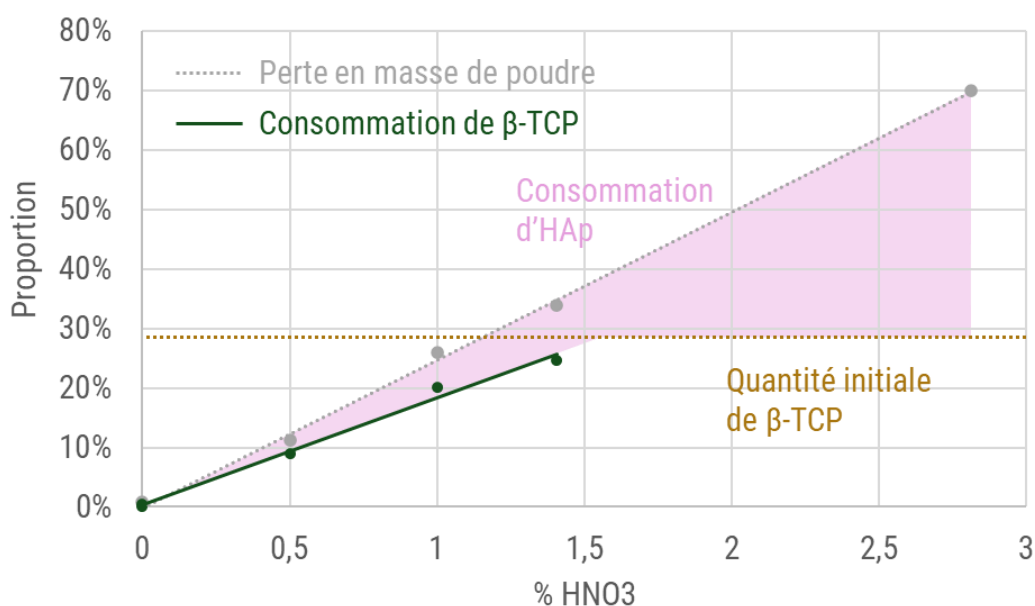


Figure IV.27 : Evolution de la masse et du pourcentage de β -TCP présent dans un mélange de BCP dopé cuivre traité à 1000°C pour différentes ajouts d' HNO_3 . Au-delà de 1,4% en HNO_3 , le TCP n'est pu visible sur les diffractogrammes.

A partir de cette figure, il est possible de voir que la proportion de β -TCP évolue proportionnellement à la quantité d' HNO_3 dans le milieu. Trois essais à 0% ont été réalisés afin de confirmer que la proportion de β -TCP n'évoluait pas seule dans le milieu et estimer les pertes systématiques de l'expérience (1,3%). Cette valeur a été soustraite des différentes variations de masse. Finalement, la variation de la masse permet de déterminer la proportion de β et d'HAp perdue lors de l'expérience.

Tableau IV.11 : Tableau récapitulatif des mesures accompagnées des mesures de Cu/Ca déterminées par ICP-OES.

%HNO ₃	Perte de poudre	TCP éliminé (max 28,7%)	Part d'ions issus de l'HAp	Part d'ions issus du TCP	Cu/Ca
0,5%	11,2%	9,0%	20%	80%	0,019
1,0%	25,9%	20,1%	22%	78%	0,019
1,4%	34,0%	24,7%	27%	73%	0,017
2,8%	70%	-	62%	38%	0,013

Des prélèvements ont été réalisés afin de déterminer la proportion de cuivre dans la solution (tableau IV.11), l'équilibre de dissolution est rapidement atteint (< 5 min).

On peut également observer une diminution du rapport Cu/Ca au fur et à mesure que la proportion d'HAp dissout augmente. En d'autres termes, le relargage de cuivre diminue lorsque l'HAp est dissoute, ou encore la phase contenant majoritairement le cuivre a tendance à être dissoute préférentiellement. On peut donc supposer que le dopage affecte principalement le TCP ou que le dopage augmente la solubilité de l'HAp dans l' HNO_3 et donc que le dopant n'est pas réparti de manière homogène avec la présence de phases riches et pauvres en cuivre.

Une démarche analogue a été mise en place pour la poudre non dopée traitée à 1300°C, donc en présence d' α -TCP qui a été directement consommé sous ajout d' HNO_3 . Une étude centrée sur des proportions plus faibles d'acides (ou d'autres espèces) permettant d'augmenter la sélectivité permettrait de confirmer les observations présentées ici.

Une fois la démarche mise en place sur poudre, elle a été utilisée dans les mêmes conditions à 1% en HNO_3 sur des pièces frittées dans le but d'observer son effet sur la surface des échantillons.

IV.3.3.2 Application sur pièces

Pour cela, quelques-unes des différentes pièces présentées précédemment ont été utilisées. Les proportions de solvant ont été ajustées à la masse des pièces et l'agitation par un barreau aimanté a été remplacée par une agitation extérieure. Le temps d'immersion dans 1% d' HNO_3 a été de 10 min. Un essai a été réalisé pour l' α -TCP dopé cependant aucune variation de masse et de microstructure n'a été observée. Un second cycle avec 1% HNO_3 a conduit à la perte de masse équivalente aux autres échantillons ayant subi un unique cycle ($10\% \pm 2\%$). Aucun résidu de poudre dissocié des pièces n'a été observé.

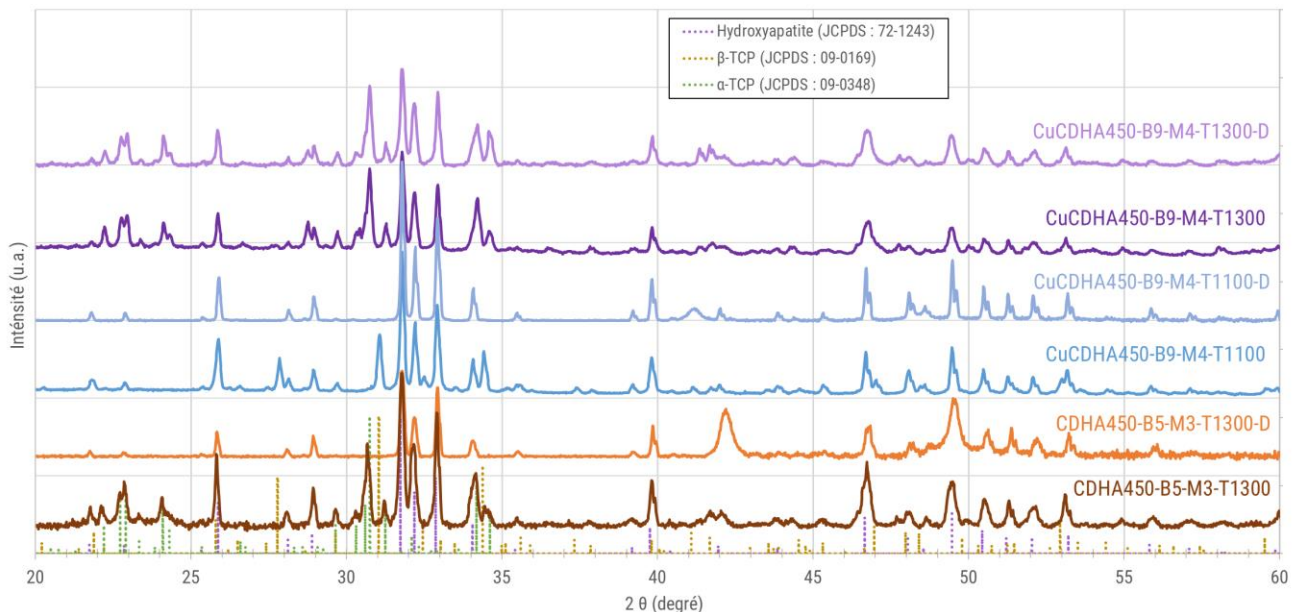


Figure IV.28 : Diffractogrammes sur pièces avant dissolution et après dissolution (-D) pour des traitements à 1100°C ou 1300°C. Les lignes de base ont été corrigées. Le diffractogramme de CuCDHA450-B9-M4-T1300-D est réalisé sur une pièce broyée, les proportions ont été calculées avant dissolution à 45/55 (HAp/TCP) et à 48/52 ensuite.

Les diffractogrammes de la figure IV.28 confirme l'élimination du TCP en surface, il est donc possible d'observer l'influence de cette élimination sur la microstructure par MEB (figure IV.29).

Pour le cas A, les particules ont peu été consommées (la distribution en taille est constante) seuls les joints de grains sont impactés. Pour le cas B, la structure vermiculaire persiste mais les grains sont désormais facettés et facilement identifiables. Pour le cas C, il n'y a plus de grains clairement définis, on peut voir une sorte de matrice englobant des particules. L'effet du dopage sur la microstructure engendrée par la dissolution est donc notable.

On peut donc voir que pour les trois cas l'immersion dans l'acide nitrique a consommé le contour révélant des cavités intergranulaires absentes précédemment. Les résultats sont à nuancer mais il semblerait que la répartition soit du type matrice englobant des particules avec la phase la plus soluble, à savoir le TCP, entourant les grains d'HAp.

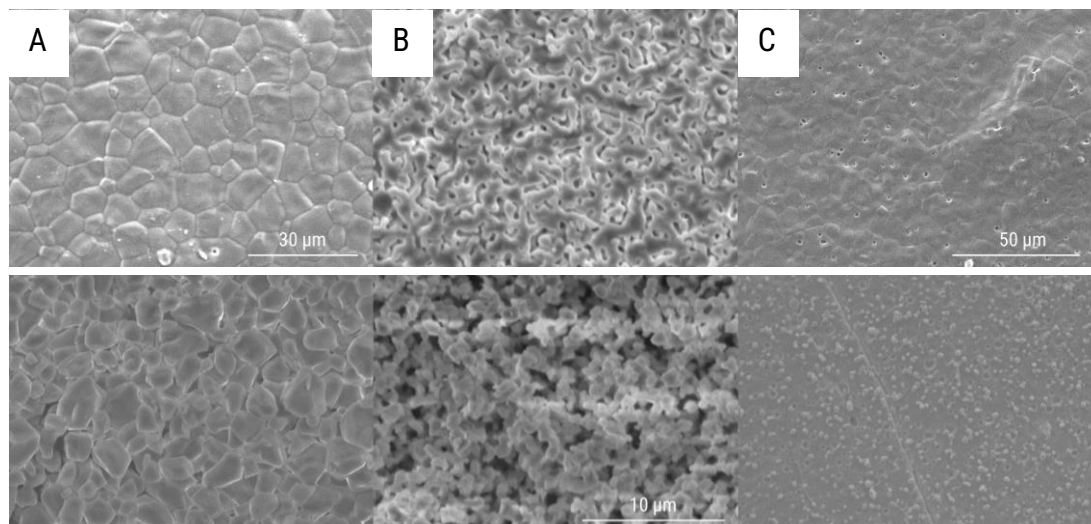


Figure IV.29 : Clichés MEB avant (haut) et après (bas) une immersion de 10 min :
 A) CDHA450-B5-M3-T1300 dans 0% HNO_3 ; B) CuCDHA450-B9-M4-T1100 dans 1% HNO_3 ;
 C) CuCDHA450-B9-M4-T1300 dans 1% HNO_3 .

Au vu de la cinétique de dégradation *in vivo* des différentes phases, dans le cas d'une répartition de type matrice-particule, il est préférable que l'on soit en présence d'une matrice d'HAp permettant d'assurer la pérennité de la tenue mécanique du substitut et des grains de TCP permettant l'amélioration de la biointégration.

IV.3.4 Résultats de tomographie X

En complément de la dissolution sur pièce, des pièces ont été étudiées par tomographie X avec une résolution 2 μm afin d'essayer de profiter de la différence de densité entre la phase α -TCP et l'HAp (la densité du β -TCP étant très proche de celle de l'HAp). Pour cela, trois pièces issues de différents lots ont été étudiées (figure IV.30).

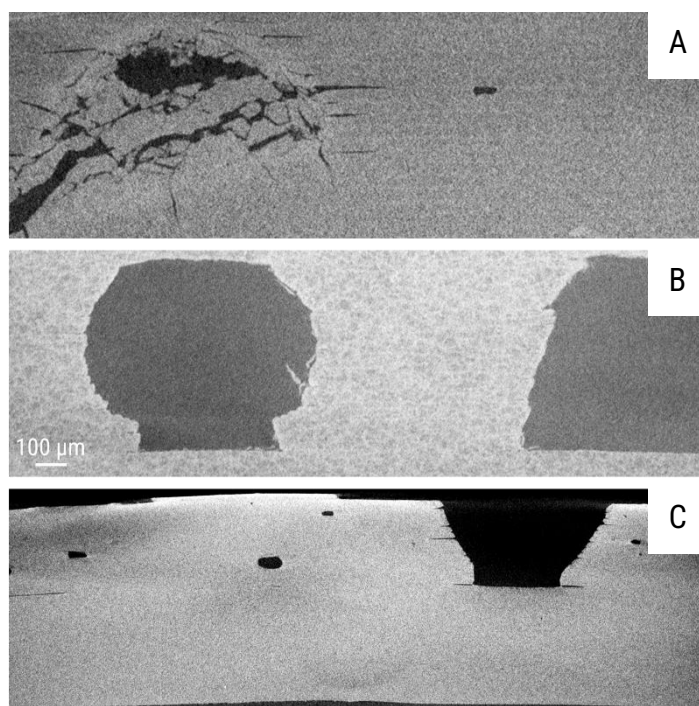


Figure IV.30 : Scans de μ -CT à 100kV (résolution de 2 μm) sur les lots : A) CuCDHA450-B9-M4-T1100 ;
 B) CuCDHA1000-B0-M4-T1300 et C) CuCDHA450-B9-M4-T1300.

On peut voir sur tous les échantillons quelques porosités fermées au sein de la structure et quelques fissures notamment en bordure d'échantillon et à l'interface entre les couches. La géométrie de forme gyroïdale souhaitée est visible même si sur l'échantillon A on peut observer des résidus dans les cavités. Sur ce même échantillon, on peut également observer des lignes rectilignes correspondantes au découpage en couche ce qui traduit une hétérogénéité de la masse volumique entre l'interface et le cœur des couches, ce qui n'est pas visible sur les autres échantillons. Sur l'échantillon B, on peut observer une disparité de la masse volumique se traduisant par l'apparition de motifs. Au vu de la microstructure visible dans la figure IV.26, ces disparités ne s'expliquent pas par une différence de masse volumique mais par la structuration très poreuse. L'échantillon C est le seul homogènement dense malgré l'existence de deux structures (confirmé par DRX) présentant des masses volumiques relativement différentes.

La différence de masse volumique entre le TCP et l'HAp n'est donc pas observable avec les scans réalisés à une résolution de 2 μm . Cela peut s'expliquer par une distribution inférieure à cette résolution et la complexité de différencier des phases de masse volumique proche.

Lors de l'analyse, l'échantillon CuCDHA450-B9-M4-T1300 a changé fortement de coloration (figure IV.31) sous le rayonnement X contrairement aux autres échantillons. Ce changement de coloration n'a pas pu être investigué en détails ici mais questionne sur les effets des rayons γ lors de l'étape de stérilisation et sur les effets des rayons X lors de scanners de contrôle sur le substitut osseux une fois implanté.

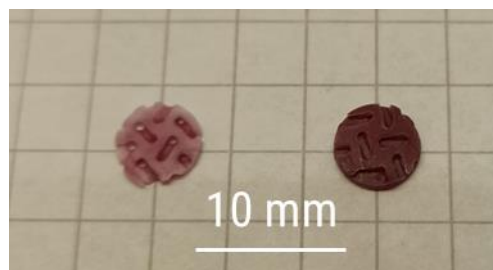


Figure IV.31: Photographie d'une pièce du mélange CuCDHA450-B9-M4-T1300 avant (gauche) et après (droite) une analyse de tomographie de 1h45 à 100 kV.

La répartition des différentes phases est importante mécaniquement afin de pouvoir comprendre l'évolution des propriétés mécaniques lors de sa biodégradation.

IV.3.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'HAp, de l' α -TCP et du β -TCP sont différentes (cf. tableau I.3) et leurs cinétiques de dégradations sont également différentes. Une phase est donc consommée avant les autres comme nous venons de le voir. Afin de maintenir l'intégrité structurelle de l'implant, il est donc important que la phase assurant le rôle de matrice soit celle ayant la cinétique de dégradation la moins élevée, à savoir l'HAp.

Les tests de compression ont été réalisés en mettant un morceau d'une feuille de papier standard (80g/m² d'une épaisseur de 109 \pm 2 μm) d'après Martin et Brown [12], afin de permettre d'obtenir une surface plane de contact sans avoir à dénaturer cette surface par un polissage (figure IV.32). Ce choix n'est pas conséquence, la déformation de la feuille de papier est assimilée à l'échantillon ce qui fait que la déformation et le module de Young sont difficilement interprétables du fait du caractère composite du montage.

Toutes les pièces sont issues de deux impressions réalisées à partir du même mélange CuCDHA450-B9-M4, ils seront appelés uniquement par leur température de frittage T1100 ou T1300. Seuls les échantillons ne présentant pas de ruptures visibles et sans déformation macroscopique ont été sélectionnés ce qui a limité le nombre d'échantillon pour chaque modalité à n=2. La surface de compression est assimilée aux diamètres des cylindres supérieurs et inférieurs⁵⁸. Elles sont de $6,93 \pm 0,01$ mm et $6,28 \pm 0,03$ mm⁵⁹ pour respectivement les pièces traitées à 1100 et 1300°C pendant 10 heures.

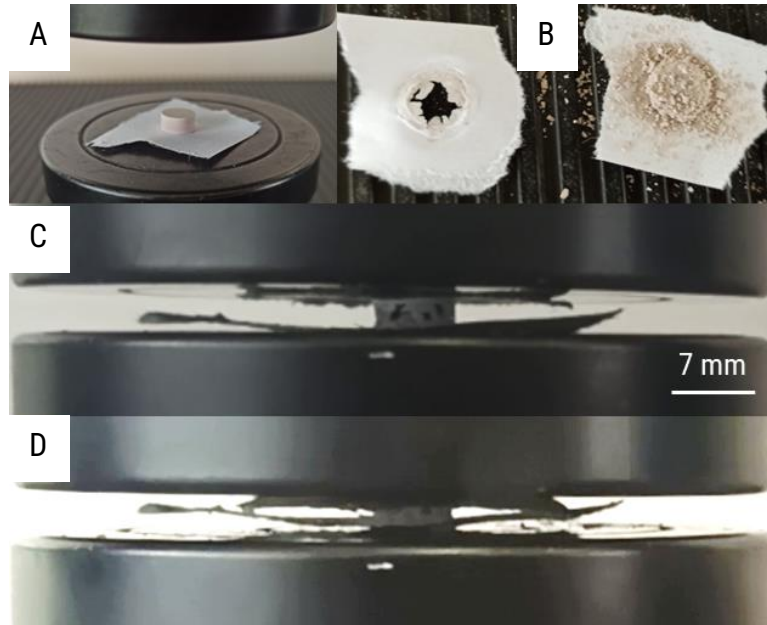


Figure IV.32 : Photographies des pièces lors des essais de compression. A) avant ; B) après (T1100-P) ; C) et D) à différents moments lors des essais de compression (T1300-G).

Tous les échantillons ont cédé dans la zone utile mais la surface retenue pour les contraintes maximales correspond au disque plein de contact et non à la surface réelle de la structure pour les pièces gyroïdes. La compression a été maintenue jusqu'à une déformation de 2 mm avec une vitesse de 0,01 cm/min. Les échantillons étant d'une hauteur de $3,31 \pm 0,02$ mm et $3,00 \pm 0,05$ mm, les taux de déformation sont très élevés. Comme on peut le voir sur la figure IV.32, la pièce après compression est fragmentée, le centre de la pièce étant friable. Aucune rupture brutale n'a été répertoriée. La feuille est percée et est indissociable de l'échantillon.

On peut observer sur la figure IV.33 les courbes de compression pour deux géométries, traitées à deux températures permettant d'être en présence des deux phases du TCP (β -TCP – T1100 | α -TCP – T1300) en plus de l'HAp. Les structurés disposent d'une contrainte maximale à la rupture de la structure proche des denses malgré la présence d'une macroporosité réduisant la section effective, confirmant l'intérêt des TPMS. Cependant, la contrainte maximale à la rupture évolue significativement en fonction de la température.

⁵⁸ Ceux-ci étant plus important que la zone utile à cause d'une exposition plus élevée, les propriétés sont donc volontairement sous-estimées.

⁵⁹ 6 mesures au pied à coulisse ont été réalisées en faisant tourner la pièce.

On a pu voir que la température influe sur les phases en présence, sur la taille des grains mais également sur le taux de densification. Il n'est donc pas possible de déterminer lequel, ou lesquels, de ces paramètres sont responsables de l'écart observés entre les frittages à 1100 et 1300°C. D'autant plus que les interprétations à tirer de ces courbes sont à nuancer du fait du faible nombre de réplica (n=2).

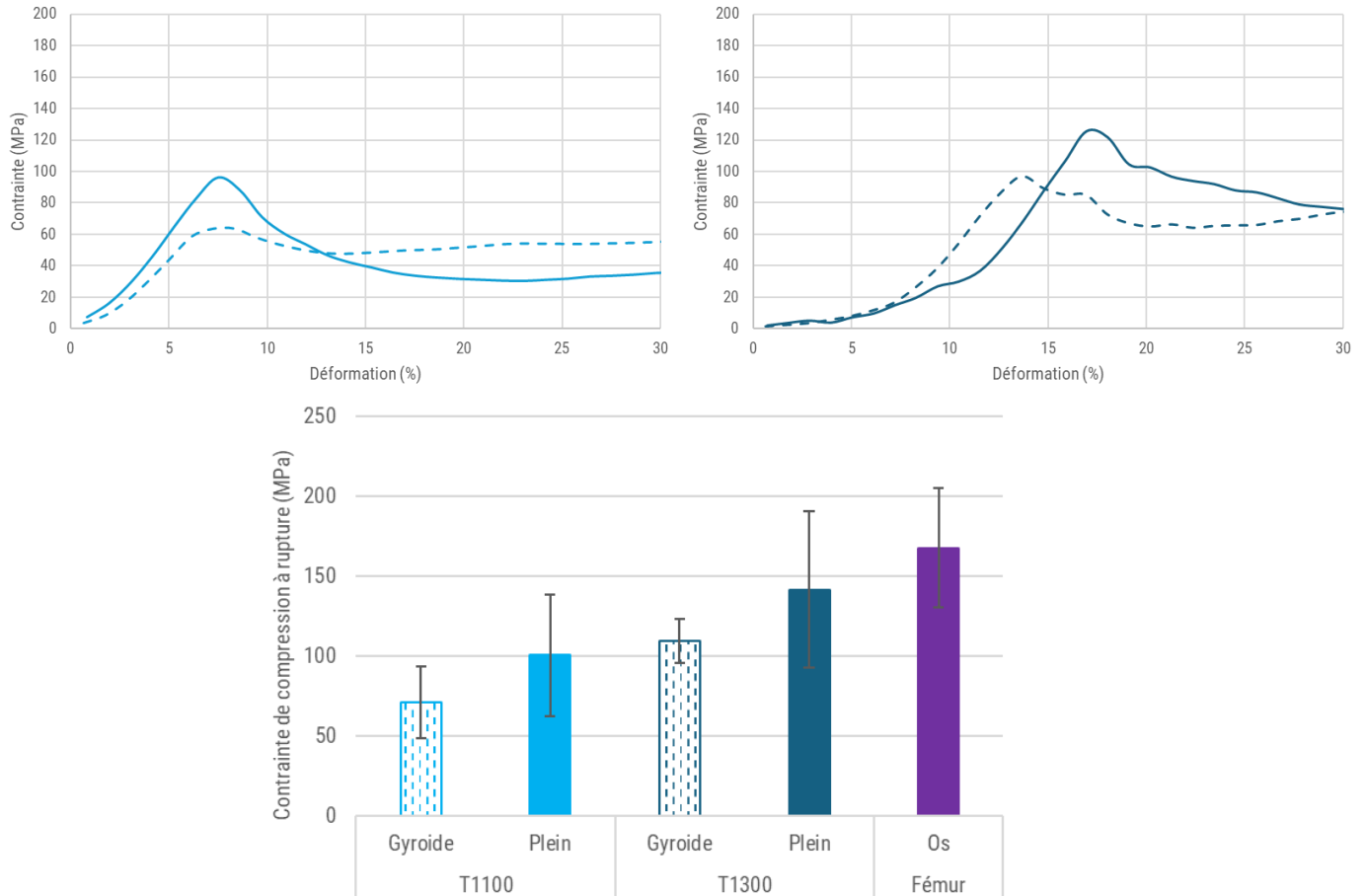


Figure IV.33 : Résultats des essais de compressions. Les structures gyroïdales sont indiquées en traits discontinus. La valeur de compression d'un fémur du chapitre I est présentée à titre de comparaison.

Les valeurs obtenues sont faibles par rapport à la littérature (tableau I.3) ce qui s'explique par le manque de densification mais reste comparable aux valeurs obtenues sur des os, entier ou seulement cortical, en fonction du cycle thermique appliqué ce qui est encourageant pour les applications visées notamment pour des zones soumises à des contraintes mécaniques.

Conclusion Chapitre IV :

Une poudre de CDHA dopée en cuivre à 1% et une seconde poudre de CDHA non dopée ont été synthétisées par hydrolyse d'une brushite et par voie aqueuse classique respectivement. La différence de voie de synthèse et le dopage ont conduit à des changements morphologiques et optiques notables qui ont nécessité de considérer les deux poudres comme indépendantes pour les étapes de préparation des mélanges imprimables.

Les différences morphologiques entre les deux poudres ont été partiellement compensées par une étape de broyage avec ou sans additif de broyage. Cependant, cette étape a conduit à la formation d'agglomérats difficiles à éliminer qui ont complexifié les mesures par granulométrie laser et l'homogénéisation des mélanges.

Deux façons de mélanger distinctes ont été expérimentées, une première avec un agitateur magnétique et une seconde avec un broyeur à bille. La première a permis d'étudier le taux de charge compatible rhéologiquement avec le procédé d'impression et l'influence de la présence d'agglomérats dans le mélange pour l'impression. Leurs présences ont également eu un impact lors des étapes de déliantage et frittage en étant à l'origine d'une microstructure hétérogène avec de gros agglomérats frittés mais peu connectés aux autres particules.

Les mélanges au broyeur ont présenté une bonne homogénéité mais ils ont conduit à une augmentation très importante de la viscosité des mélanges passant d'un liquide visqueux pour les mélanges à l'agitateur à des pâtes difficile à étaler. Cependant, il a été possible d'imprimer avec ces mélanges grâce aux connaissances acquises avec l'utilisation de différents mélanges commerciaux. Les pièces issues de ces mélanges sont bien plus homogènes et présentent une structure variée dépendante de la température de frittage allant d'une structure vermiculaire pour des traitements à 1100°C à une structure dense pour des traitements à 1300°C. Toutes deux ont présenté des propriétés mécaniques intéressantes similaires au tissu osseux pour lesquels la structuration a permis d'accroître la surface d'échange pour des pertes mécaniques en compression négligeables.

La décomposition du CDHA en HAp et TCP a lieu lors du traitement thermique de déliantage ce qui a permis une amélioration des propriétés mécaniques des pièces. Le traitement thermique sur pièces lors du frittage a conduit à la formation d' α -TCP au-delà de 1100°C et à la modification des proportions HAp/TCP par rapport à la poudre seule sauf dans le cas du traitement thermique préalable de la poudre. Cependant cette préparation de la poudre diminue la densification des pièces finales qui présentent donc une structure poreuse malgré des traitement thermique aboutissant à des structures denses précédemment. Le changement de phase semble donc participer aux mécanismes de densification des pièces.

Au vu de la rhéologie des mélanges avec CuCDHA1000, il est néanmoins possible d'augmenter fortement le taux de charge sans complexifier l'impression ce qui devrait pouvoir augmenter la densification.

Des tentatives d'identification des différentes phases ont été réalisées par dissolution sélective à l' HNO_3 et par $\mu\text{-CT}$. La $\mu\text{-CT}$ n'a pas permis de mettre en évidence la répartition des phases notamment à cause de la différence de densité causée par la microstructure non dense à 100%. Cependant des hétérogénéités et des porosités résiduelles ont été observées ce qui nécessite donc un travail sur l'homogénéisation des mélanges.

Lors de la dissolution sélective, on a pu observer une dissolution privilégiée des joints de grain accompagnée d'une disparition des pics de diffraction du TCP à la surface des échantillons, pour les pièces traitées à 1100°C ou 1300°C . Cela laisse supposer que le TCP assure la cohésion des grain d'HAp cependant des analyses complémentaires sont nécessaires afin de valider cette hypothèse.

Nous pouvons reprendre la figure I.30 permettant d'illustrer la dégradation de nos substituts osseux en conditions biologiques avec nos derniers résultats et hypothèses (figure IV.34).

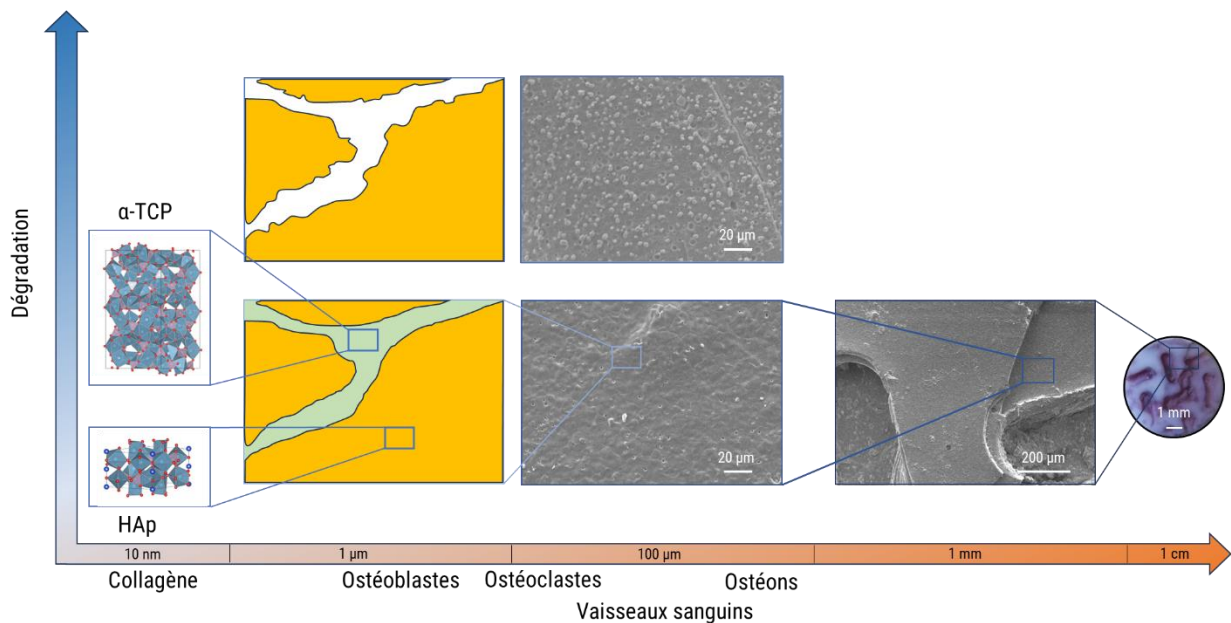


Figure IV.34 : Schéma I.30 avec les informations nouvellement acquises sur la répartition des différentes phases dans nos échantillons de BCP traité à 1300°C .

Références Chapitre IV :

- [1] : Thoraval, L. et al. 2023. « The Acute Inflammatory Response to Copper(II)-Doped Biphasic Calcium Phosphates ». *Materials Today Bio* 23: 100814.
- [2] : Renaudin, Guillaume, Sandrine Gomes, et Jean-Marie Nedelec. 2017. « First-Row Transition Metal Doping in Calcium Phosphate Bioceramics: A Detailed Crystallographic Study ». *Materials* 10(1): 92.
- [3] : Thèse de doctorat de Aurélie Jacobs. « Dopage et mise en forme de biocéramiques apatitiques pour applications en ingénierie tissulaire osseuse ». Université Clermont Auvergne. 2020.
- [4] : Stage de master 2 de Lorélène Gasnier sous la direction de D. Marchat. « Synthèse de phosphates de calcium apatitiques dopés au cuivre ». Centre Ingénierie et Santé, Département BioPI – Mines Saint-Etienne. 2018.
- [5] : Stage de master 2 de Mathilde Prudent sous la direction de D. Marchat. « Etude du comportement thermique de céramiques phosphocalciques dopées au cuivre ». Centre Ingénierie et Santé, Département BioPI – Mines Saint-Etienne. 2018.
- [6] : Gomes, Sandrine et al. 2018. « Cu-Doping of Calcium Phosphate Bioceramics: From Mechanism to the Control of Cytotoxicity ». *Acta Biomaterialia* 65: 462-74. doi:10.1016/j.actbio.2017.10.028.
- [7] : Nasiri-Tabrizi, Bahman, Abbas Fahami, et Reza Ebrahimi-Kahrizangi. 2013. « Effect of Milling Parameters on the Formation of Nanocrystalline Hydroxyapatite Using Different Raw Materials ». *Ceramics International* 39(5): 5751-63.
- [8] : Trombe, J.C., et G. Montel. 1978. « Some Features of the Incorporation of Oxygen in Different Oxidation States in the Apatitic Lattice—I On the Existence of Calcium and Strontium Oxyapatites ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 40(1): 15-21. doi:10.1016/0022-1902(78)80298-X.
- [9] : M. Bonher, « In vivo behavior of calcium phosphates : the importance of surface chemistry. », *Bioceramics 33 Conference*.
- [10] : Cherifa, A Ben, J Rogez, et M Jemal. 2001. « Dissolution de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique beta dans les solutions d'acide nitrique ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol. 63: 689-97.
- [11] : Pellenc, Delphine et al. 2006. « Removal of Surface By-products from Sintered Hydroxyapatite: Effect of a Chelation Treatment on Fibronectin Adsorption and Cell Adhesion ». *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 76B(1): 136-42.
- [12] : Martin, R. I., et P. W. Brown. 1995. « Mechanical Properties of Hydroxyapatite Formed at Physiological Temperature ». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 6(3): 138-43.

Chapitre V : Impression 3D d'implants structurés

Afin de profiter de la présence de chirurgiens orthopédistes au sein de l'équipe Matériaux pour la Santé de l'ICCF, il a été décidé de traiter deux cas d'études pour lesquels la fabrication additive répond à un besoin des praticiens et qui pourraient présenter des avantages lors de l'implantation et pour le confort de vie du patient. La réalisation d'implants osseux sur mesure au sein du CHU de Clermont-Ferrand est une nouveauté, il a donc fallu mettre en place les différents outils pour leurs réalisations.

V.1 Les cas d'études choisis

Ces deux cas d'études ont été sélectionnés à partir de cas auquel ont été confrontés les chirurgiens orthopédistes de l'équipe lors de leurs interventions et pour lesquels les conditions suivantes ont été observées :

- ❖ Une Perte de Substance Osseuse (PSO) nécessitant un comblement osseux
- ❖ Dimensions maximales finales dans le plan XY inférieures à 70*70 mm
 - *La surface imprimable disponible est de 100*100 mm pour l'imprimante C100 et de 102*64 mm pour l'imprimante Admaflex 130 pour la pièce crue. Il faut ensuite compter 20% de retrait pour des résines commerciales et la perte de précision aux bords de la zone d'impression.*
- ❖ Volume nécessaire compris entre 3 et 30 cm³
 - *Ce volume est supérieur à un volume critique et correspond au domaine déjà étudié dans le cadre de pièces complexes afin de pouvoir appliquer les cycles de déliantage/frittage correspondant.*
- ❖ Anisotropie de forme
 - *Une trop grande disparité dimensionnelle selon les axes conduit à des déformations lors des étapes d'impression et surtout lors du post-traitement. Par exemple, des longues barres rectilignes ou des structures en T ne sont pas souhaitables.*
- ❖ Suffisamment de données préopératoires
 - *La reconstruction nécessite un très fin découpage 3D du scanner et ceci suivant plusieurs axes afin de garantir la fidélité de la reconstruction.*
- ❖ Plus-value d'un implant sur-mesure
 - *L'idée étant d'apporter une nouvelle solution aux chirurgiens orthopédistes, il a été préféré de choisir des cas potentiellement plus complexes mais pour lesquels une véritable valeur ajoutée est envisagée.*

Deux cas nettement différents ont satisfait ces conditions, une chirurgie de la tête humérale ainsi qu'une reprise de prothèse totale de hanche. Les données correspondantes m'ont été transmises anonymisées par le CHU sous la forme d'un Digital Imaging and COmmunications in Medicine (abrégée DICOM). Le DICOM est un standard pour la gestion informatique des données issues de données médicales.

V.1.1 Le cas 1 : PSO dans une tête humérale

Ce premier cas a été apporté par le docteur Guillaume Villatte, chirurgien orthopédiste et traumatologue du Centre Hospitalier Universitaire de Clermont-Ferrand spécialisé dans les membres supérieurs. Ce cas correspond à une intervention de la jonction gléno-humérale. Ce type d'intervention est courant étant donné que la luxation de cette jonction est la plus fréquente du corps humain [1] avec 23,9 cas pour 100 000 personnes par an [2]. Les luxations gléno-humérales sont à 95% antérieures [1] et 54% de celles-ci sont associées à des lésions d'Hill-Sachs selon Hovelius *et al.* [3]. Ces lésions peuvent, par exemple, être causées par un impact violent de la tête humérale sur le glénoïde lorsque l'épaule est déboîtée antérieurement [4] et conduisent à une instabilité de l'épaule.

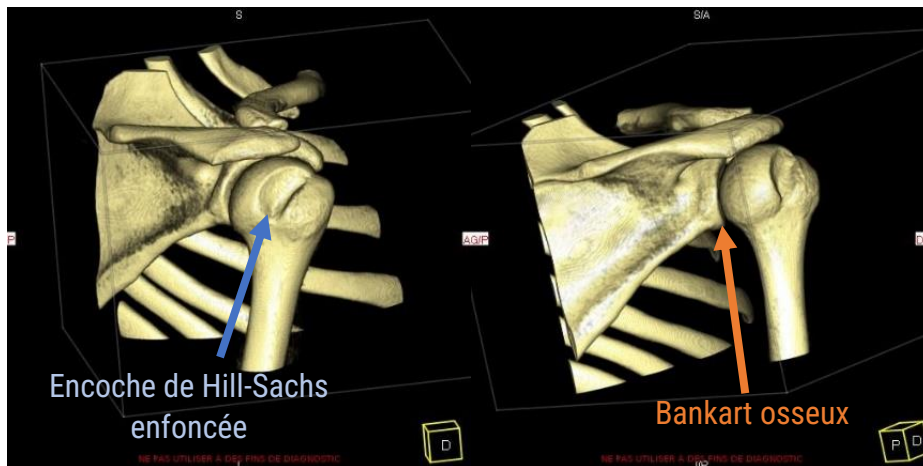


Figure V.1 : Reconstruction 3D à partir de scanners du cas 1 suivant deux orientations mettant en évidence les défauts osseux.

On peut observer sur la figure V.1, une perte de substance osseuse de la tête humérale ainsi qu'une lésion de la cavité glénoïdale. Ces observations confirment la présence d'une lésion d'Hill-Sachs accompagnée d'une lésion de Bankart. Elles se traduisent respectivement par un enfoncement de la zone postérolatérale de la tête de l'humérus et une perte osseuse du glénoïde comme on peut le voir sur la figure V.2.

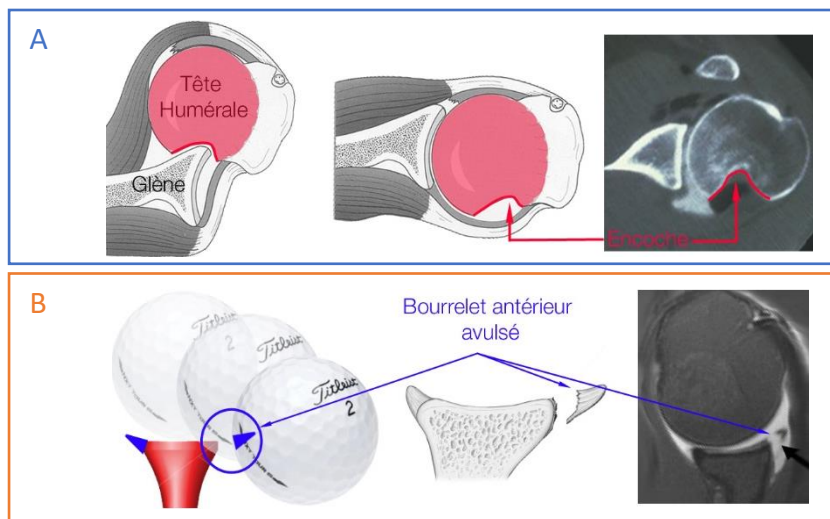


Figure V.2 : Schéma explicatif des deux lésions osseuses [5] :
 A) Lésion de la tête humérale (Hill-Sachs) ; B) Lésion de la cavité glénoïdale (Bankart).

Il a donc été choisi de procéder à l'implantation d'un comblement osseux de type « Hill-Sachs remplissage » [6] combiné à une opération de Bankart. D'autres approches peuvent être envisagées en cas de PSO moins importantes, telles que dans le cas présenté par Natalia *et al.* (figure V.3) ou en fonction du patient. On peut notamment citer le score Instability Severity Index Score (ISIS) de Balg et Boileau [7], prenant en compte, entre autres, l'âge du patient, l'activité physique et la laxité de l'articulation afin de fournir une solution « à la carte » [8].

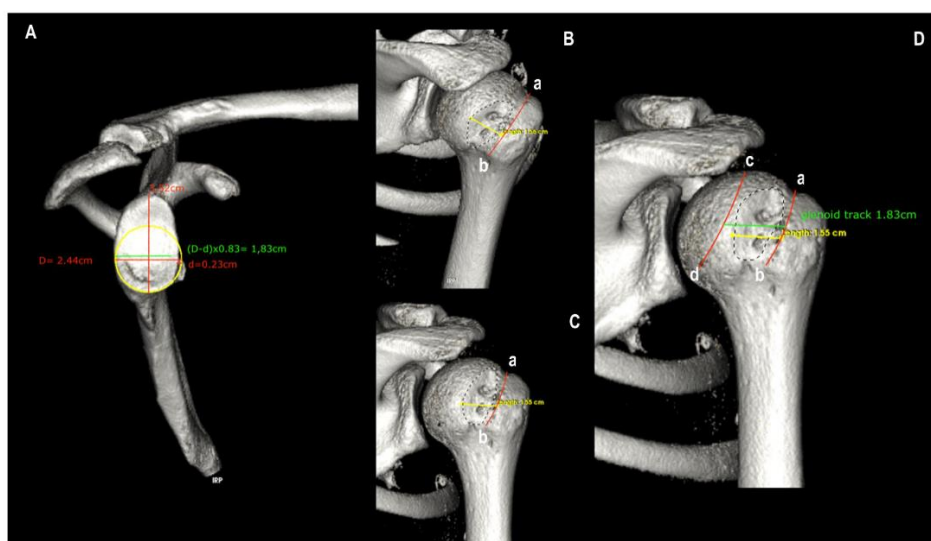


Figure V.3 : Descriptif des facteurs d'une lésion d'Hill-Sachs [6]

La figure V.4 met en évidence les allogreffes qui ont pu être installées et fixées par des vis. Ces substituts osseux ont dû être taillés lors de l'intervention, ce qui permet une bonne adaptabilité, mais au prix d'une perte de temps et de précision non négligeables. Ce substitut est issu d'une tête fémorale de donneur sur prélèvement multi-organes et tissus. Pour des questions de praticité, je ne me suis intéressé qu'au comblement de la tête humérale et non à celui du glénoïde, qui ne sera donc pas traité dans cette étude de cas.



Figure V.4 : Scanner post-opératoire après ajout des comblements osseux.

Ce premier cas est très intéressant sur plusieurs points :

- ❖ La forme extérieure relativement simple
- ❖ L'ajout de fonctionnalités telles que des pré-perçages pour assister le praticien lors de l'implantation
- ❖ La liaison os spongieux/cortical qui permet une structuration de l'intérieur de l'implant
- ❖ Le faible volume de la pièce qui convient parfaitement aux volumes d'impression disponibles
- ❖ Peu de contraintes mécaniques

Ce cas correspond à un besoin régulier qui est actuellement rempli par l'utilisation d'un bloc de biocéramique à tailler lors de l'opération. Un implant correspondant exactement au défaut osseux pourrait donc faciliter l'implantation pour le chirurgien.

L'étude d'un deuxième cas plus ambitieux, nécessitant un implant d'une taille bien plus conséquente, a ensuite été réalisée.

V.1.2 Le cas 2 : PSO lors d'une reprise d'une prothèse totale de hanche

Ce deuxième cas a été apporté par le docteur Roger Erivan, chirurgien orthopédiste et traumatologue du Centre Hospitalier Universitaire de Clermont-Ferrand spécialisé dans les membres inférieurs. Ce cas correspond à un besoin exprimé lors d'une reprise de prothèse totale de hanche. Les arthroplasties totales de hanche représentent un enjeu de santé publique important avec un taux d'incidence de 241/100 000 habitants par an en 2014 en France et sont causées en majorité par l'arthrose, suivi par les fractures [9]. Les projections aboutissent à une augmentation drastique des besoins en prothèses totales de hanche en partie due au vieillissement de la population [10,11].

Ce sont des interventions lourdes sous anesthésie générale (d'une durée moyenne de 102 min [12]) qui consistent au remplacement de la tête fémorale et du cotyle naturel par un assemblage de quatre parties composant la prothèse (figure V.5). Cette dernière est divisible en deux parties. Le côté fémur est composé d'une tige fémorale (fixée dans le fémur) sur laquelle est placée une tête qui est en contact avec la deuxième partie.



Figure V.5 : Composition d'une prothèse de hanche totale [13]

Cette autre partie est fixée à l'os coxal par « pressfit⁶⁰ », vissage ou ciment. Elle est composée d'une cupule servant de support à la zone de contact : l'insert cotyloïdien. Cet insert, en complément de la tête, assure le rôle de l'articulation et permet le mouvement de la hanche artificielle. Les éléments structuraux sont souvent métalliques alors que les éléments en contact sont majoritairement en céramique ou plastique afin d'assurer une surface de contact sans frottements tout en conservant une bonne résistance à l'abrasion. Cependant, il existe une large gamme de matériaux utilisés dont quelques exemples sont donnés en tableau V.1.

Il est à noter que de nombreuses variations existent avec des polymères de différentes masses moléculaires ou des céramiques multiphasiques [14] ou dopées.

⁶⁰ Le « pressfit » est une technique d'insertion de la cupule consistant à l'insérer en force dans la cavité qui se déforme dans le domaine élastique. Elle revient ensuite en place ce qui assure à la cupule un maintien primaire.

Tableau V.1 : Principaux matériaux utilisés pour les différentes parties de prothèses de hanche, accompagnés de leurs propriétés mécaniques [15]. (UHMWPE : polyéthylène à très haut poids moléculaire, PTFE : polytétrafluoroéthylène).

Matériau		Utilisation	Résistance à la traction (MPa)	Module élastique (GPa)
Alliages métalliques	Co-Cr	Tige fémorale / Tête fémorale / Insert cotyloïdien	655-1896	210-253
	Co-Cr-Mo		600-1795	200-230
	Alliage Titane	Tige fémorale / Cupule	960-970	110
	Acier inoxydable (316L)	Tige fémorale	465-950	200
Polymères	UHMWPE	Insert cotyloïdien	21	1
	PTFE		28	0,4
Céramiques	Zircone	Tête fémorale	820	220
	Alumine		300	380
Os		Cortical	77-98	17-20
		Spongieux	25-55	0,2-2

Les arthroplasties totales de hanches restent relativement récentes avec un premier cas datant de 1891 [16]. De grandes avancées sont réalisées progressivement sur les prothèses grâce à une meilleure compréhension des interactions entre les implants et le milieu biologique. Par exemple, les éléments métalliques sont souvent texturés, voire structurés en 3D [17] et/ou revêtus d'une couche d'hydroxyapatite [18] afin d'accroître leur acceptation *in vivo* et permettre une meilleure accroche à l'os du patient.

Les arthroplasties totales de hanches ne sont pas exemptes de contraintes car la hanche est une zone porteuse soumise à de nombreuses forces avec une contrainte normale de la surface d'appui de la tête fémorale de 16 kg/cm² [19], ce qui peut conduire au déplacement de la prothèse et à un effet de « stress shielding » [20] en cas de propriétés mécaniques drastiquement différentes de celle de l'os.

Les reprises de prothèses sont usuelles après une durée moyenne de 7 ans [21]. Elles peuvent être nécessaires à cause de leur descellement, de leur usure, d'infections, de fractures (de tout ou partie des implants) ou bien de leur instabilité [21,22] et conduisent à des douleurs, des dislocations et une perte de mobilité.

Dans le cas étudié (figure V.6), l'intervention a consisté à un remplacement bipolaire de la prothèse gauche, pour répondre à un problème de descellement visible à la radio (les images ne sont pas disponibles ici).

Lors de ce remplacement de prothèse, l'intégralité de l'ensemble tige + cupule a été renouvelé, ce qui a nécessité un retrait important de substance osseuse. En effet, à la suite du contact prolongé avec une prothèse, le tissu osseux est détérioré par ostéolyse périprothétique [23] ; l'implant étant en métal, on parle ici de métallose. Cette métallose est à l'origine d'un tissu qui n'est plus sain et qui doit être retiré avant l'implantation de la nouvelle prothèse. Ceci engendre PSO importante (défaut type 3B dans la classification de Paprosky [24]) et nécessite l'utilisation d'une cupule de taille de plus en plus importante pour assurer sa fixation à un os coxal qui est de plus en plus fragilisé. Cette escalade conduit à des reprises de plus en plus fréquentes [25], et finalement à l'impossibilité du remplacement de la prothèse à cause du manque de substance osseuse.

L'idée ici est donc de créer un implant en 3D en biocéramique sur mesure, pour être l'interface entre l'os « sain » et la nouvelle prothèse du patient afin d'éviter l'augmentation de la taille de la cupule. Il s'agit donc d'une reconstruction du cotyle du patient.

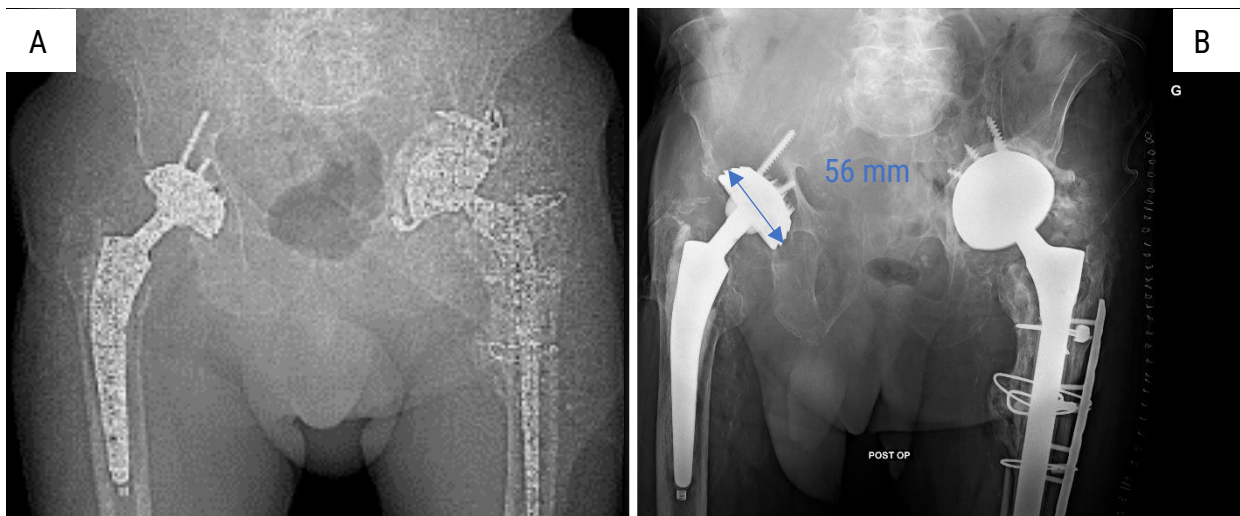


Figure V.6 : A) Scanner préopératoire du cas 2 ; B) Scanner post-opératoire après remplacement de la prothèse de hanche avec une cupule de 48 mm par une prothèse avec une cupule de 65 mm (visible ici à droite).

Ce comblement a pour objectif d'être intégré entièrement à la structure osseuse du patient avant le renouvellement de la prothèse afin de maintenir un volume osseux suffisant lors de son remplacement tout évitant les phénomènes de « stress shielding » et d'ostéolyse périprothétique. Ce type d'opération conduit, actuellement, à une immobilisation de 6 semaines [26] en cas d'utilisation d'un comblement osseux, et d'un délai de 3 à 6 mois avant de pouvoir retrouver une activité physique normale.

Pour que ce type de comblement osseux soit intéressant cliniquement parlant il serait donc souhaitable de maintenir ces délais avec une bonne intégration osseuse en 6 semaines et de bonnes propriétés mécaniques à 6 mois. Ceci permet d'avoir un ordre de grandeur temporel à respecter lors de la définition du ratio de phases dans le mélange biphasique d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique. Jensen *et al.* [27] ont montré, avec un mélange biphasique, un taux d'os nouvellement créé de 50% après 4 mois sur la mandibule du cochon. Ainsi la cinétique pourrait permettre de respecter cet échéancier.

Ce cas est intéressant et complémentaire au précédent cas sur de nombreux aspects :

- ❖ Un comblement osseux de taille importante
- ❖ Une morphologie complexe
- ❖ Un ajustement parfait avec la cupule est nécessaire afin d'éviter tout déplacement de la prothèse
- ❖ Un filetage des passages de vis de maintien de la cupule est nécessaire
- ❖ Une zone soumise à d'importantes contraintes mécaniques

Tableau récapitulatif : V.1 - Les études de cas

	Cas 1	Cas 2
Type de reconstruction	Comblement osseux de la tête humérale	Reconstruction du cotyle gauche pour la reprise d'une prothèse de hanche
Causes	Lésions d'Hill-Sachs	Perte de substance osseuse par ostéolyse périprothétique
Intérêt d'un implant sur mesure en biocéramique	Facilitation de l'implantation par le chirurgien Limitation des risques de gênes lors du mouvement	Limiter la perte de substance osseuse lors des reprises de prothèses
Intérêt pour cette étude	Défaut avec une morphologie simple Faible volume Pas de contraintes mécaniques	Défaut avec une morphologie complexe Volume important Problème important des chirurgiens orthopédistes sans solution actuellement
Difficultés	Bonne précision dimensionnelle pour présenter un réel intérêt	Reconstruction 3D complexifiée par des données difficiles à utiliser Grand volume de défaut Zone avec d'importantes contraintes mécaniques Sur mesure dépendant de l'étendue de la perte de substance osseuse Adéquation avec la nouvelle prothèse de hanche

Une fois les défauts osseux des deux cas compris et, la zone d'intérêt et les besoins des praticiens cernés, une ébauche de la situation préopératoire a été réalisée.

V.2 Création des modèles 3D de la zone préopératoire

Il a fallu dans un premier temps reconstruire la zone du défaut. Pour cela des solutions logicielles plus ou moins performantes et plus ou moins onéreuses existent. Une des solutions employées dans le domaine de la fabrication additive médicale, notamment métallique, est la suite de Materialise (Belgique). Cependant, ne disposant pas d'une licence, je me suis orienté vers des logiciels open source et/ou gratuits tels que Blender, Invesalius, FreeCAD et 3D Builder ainsi que Rhino 3D et son module de programmation Grasshopper comme nous avons pu le voir en chapitre III. Ces reconstructions ont suivi les recommandations de la norme ISO TR 52916:2022. Dans la suite, les échelles ne sont ni indiquées ni harmonisées afin d'améliorer la lisibilité. L'orientation des pièces est indiquée avec l'axe Z en bleu, l'axe X en rouge et l'axe Y en vert.

V.2.1 Reconstruction du cas 1

Cette reconstruction a été réalisée à partir des données de tomodensitométrie suivant 3 directions : axiale, coronale et sagittale. Elles ont été transférées sous la forme de DICOM et importées dans Invesalius. Ce logiciel combine les résultats des scanners pour afficher les différentes coupes et pouvoir interagir sur toutes les coupes en même temps (cf. figure V.7).

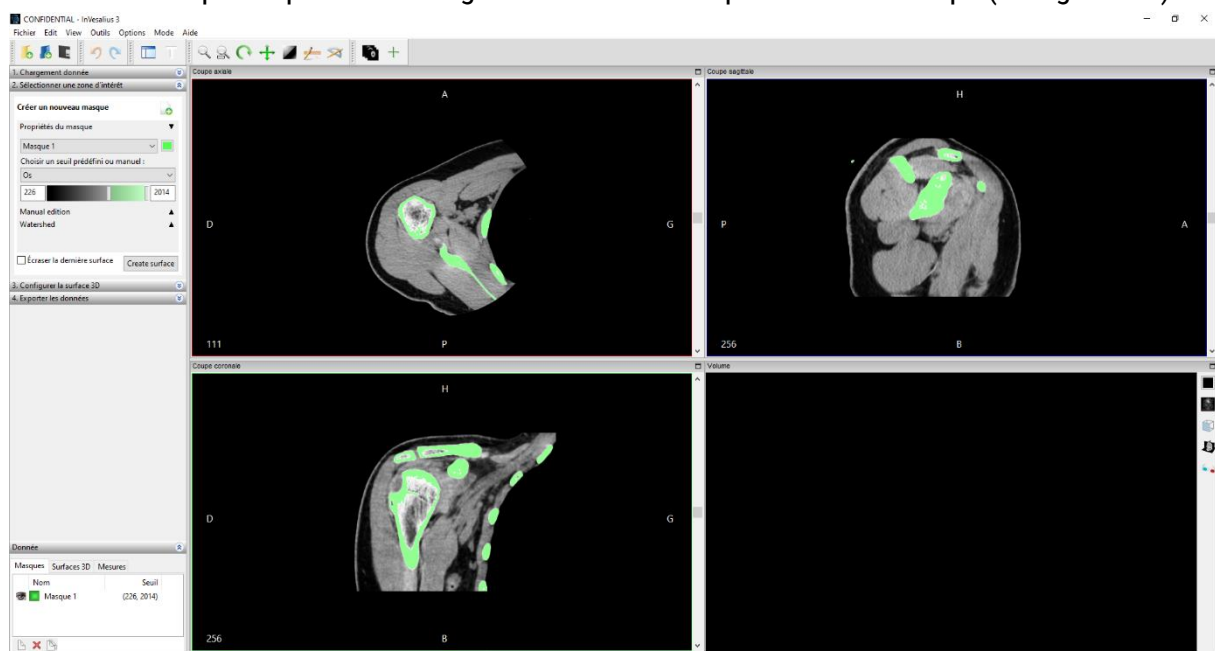


Figure V.7 : Interface du logiciel Invesalius après import des données DICOM

Une fois les données utilisables, un seuil a été appliqué sur les images afin de pouvoir distinguer les différents tissus. Différents seuils existent déjà sur le logiciel afin de discriminer les tissus : osseux compact, osseux spongieux, tissu mou, etc. Les pixels correspondants aux critères du masque sont ainsi colorés (en vert pour le masque 1, figure V.7). Ces pixels 2D peuvent être modifiés manuellement et leur combinaison est à l'origine de la création d'une surface 3D comme montré en figure V.8.

Cette reconstruction avec un seuil variant de 226 à 2014 a conduit à un résultat satisfaisant (en vert dans la figure V.8). Cependant, quelques corrections ont dû être effectuées et un deuxième seuil un peu plus bas (en bleu dans la figure V.8) a été appliqué afin d'améliorer le résultat et faciliter les étapes suivantes.

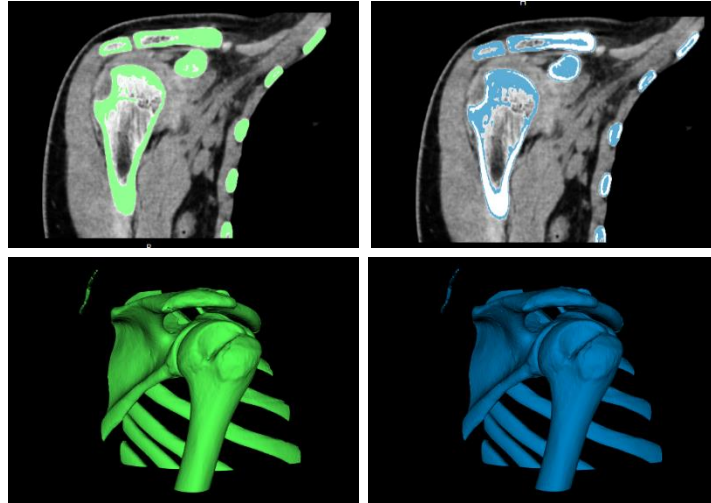


Figure V.8 : Reconstruction surfacique sur Invesalius avec un seuil de 226-2014 (vert) et corrigée avec un seuil de 176-618 (bleu)

Il est à noter que la récupération de l'os spongieux est ici impossible avec ce type de données et qu'un effet crénelé est observable à cause du découpage en couche des données initiales. Un scanner avec des couches plus fines pourrait résoudre ce problème.

L'ensemble de la reconstruction de l'épaule, sous la forme de surfaces disjointes, a ensuite été exportée en format STL. J'ai décidé de ne me concentrer que sur la tête humérale : l'omoplate, la clavicule et les côtes ont donc été supprimées. Les surfaces intérieures et extérieures de la tête humérale ont été rejointes manuellement par la création de faces sur Blender. Lors de cette étape, les résidus d'os spongieux ont été supprimés et les défauts de reconstruction comblés. Les surfaces internes et externes ont été sensiblement lissées. Les surfaces inférieures à 30 000 sommets ont finalement été filtrées sur Grasshopper puis corrigées (les orientations des surfaces ont été harmonisées et les petits trous comblés) par l'outil de 3D Builder ce qui a permis d'obtenir la pièce finale présentée en figure V.9.



Figure V.9 : Modèle 3D après reconstruction sur Invesalius après filtrages et corrections suivant différentes orientations selon l'axe Z:

Gauche : 0°

Milieu : 80°

Droite : 160°

La reconstruction du 1^{er} cas a été plus aisée que celle du 2^{ème} cas, car la segmentation par seuil a pu distinguer le tissu osseux sans interférences.

V.2.2 Reconstruction du cas 2

Ce deuxième cas a été reconstitué à partir des données de tomodensitométrie suivantes : sagittale hanche gauche, coronale bassin et axiale.

La reconstruction a été bien plus difficile à effectuer à cause de la présence des deux prothèses de hanche métalliques, comme on peut le voir sur la figure V.6. Elles sont clairement identifiables au scanner grâce à la densité plus élevée du métal par rapport aux tissus humains. Cependant ces implants métalliques posent un problème majeur d'interférences lors de la segmentation et donc lors de la reconstruction 3D, comme on peut le voir sur la figure V.10.

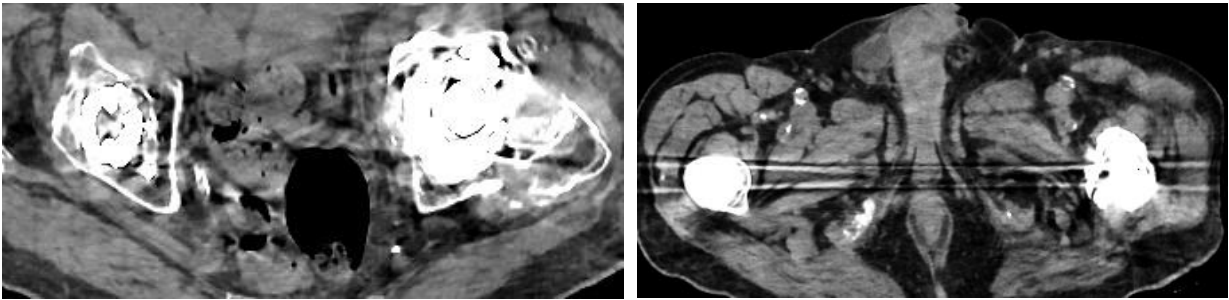


Figure V.10 : Images d'un scanner du cas 2 mettant en évidence le phénomène d'interférences.

Ces interférences sont à l'origine de « halos » à proximité des implants métalliques qui conduisent à une perte d'information importante sur la structure osseuse avoisinante et à une dégradation de l'image sur toutes les sections concernées. Étant donné la présence d'un léger décalage des deux implants, un nombre important de sections a été affecté par ces interférences ce qui a complexifié la reconstruction et réduit sa précision.

Cependant, étant donné qu'il s'agit d'un cas d'étude (et non d'un cas réellement implanté) et que le retrait de la substance osseuse détérioré n'aurait pas été réalisé avec des guides de coupe, cette perte de précision n'a pas été considérée comme critique. Une reconstruction plus précise aurait été possible en utilisant des outils de segmentation plus performants (par exemple U-Net [28]). Néanmoins, n'étant pas le sujet de cette thèse, il a été décidé de se satisfaire d'une reconstruction avec des outils accessibles.

Une reconstruction primaire a été réalisée par segmentation par seuil de 176 à 618, identique au cas 1 (figure V.11).

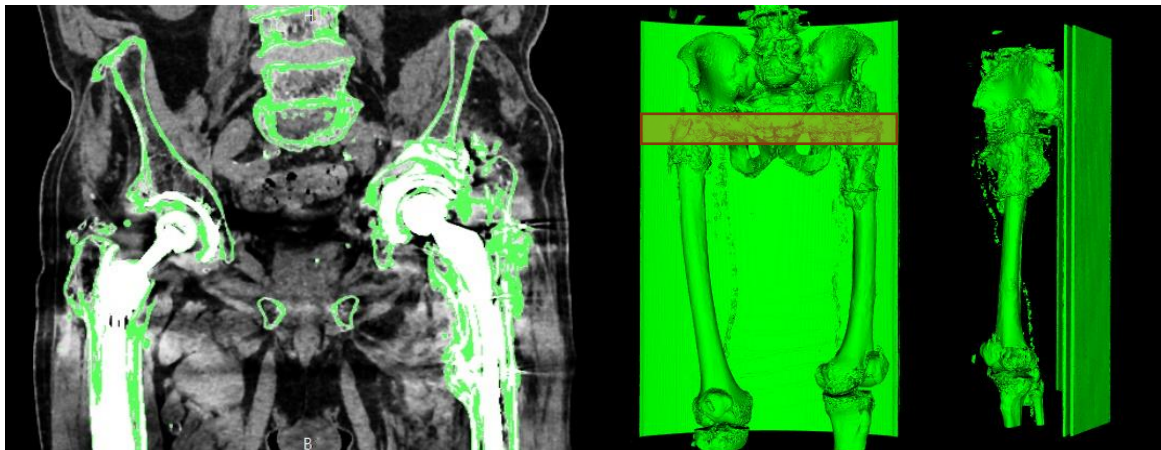


Figure V.11 : Image de la coupe coronale 259 illustrant les effets de la segmentation par seuil. Reconstruction 3D correspondante : face avant et côté gauche.

Cette reconstitution 3D met clairement en évidence l'effet des interférences avec des zones considérées dans le masque de segmentation sans que de la substance osseuse ne soit réellement présente. Une ligne de démarcation est également visible au milieu du bassin. En l'état, ce processus de reconstruction n'est donc pas adapté pour des modèles plus complexes et présentant des défauts de données substantiels. Cette reconstruction conduit également à des manquements de substance osseuse répartie sur tout le bassin, mais qui ne peuvent être totalement justifiés par une ostéoporose avancée (figure V.12).

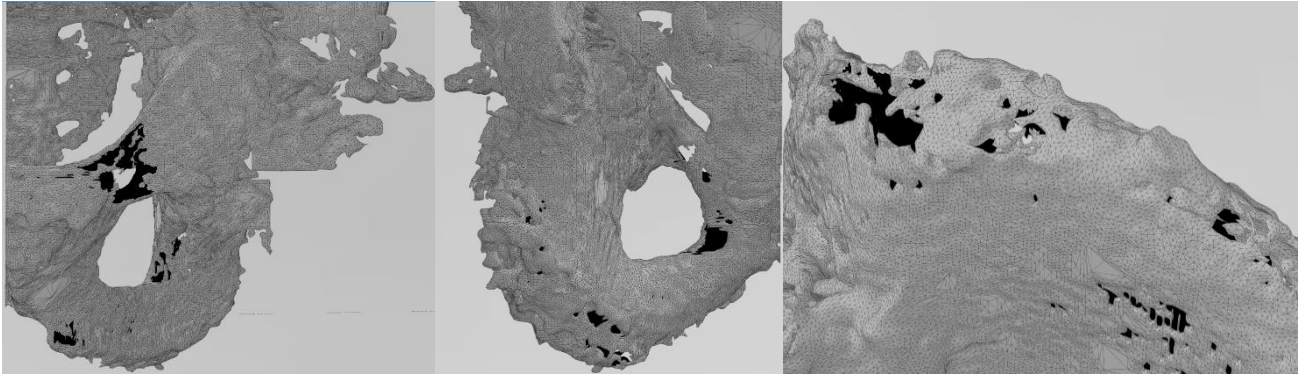


Figure V.12 : Images des manquements osseux après isolation du bassin et filtrage (face interne colorisée en noire) de la : a) branche ilio-pubienne, b) branche ischio-pubienne, c) crête iliaque.

Il est à noter qu'il est, contrairement à la structure osseuse, facile d'extraire et de reconstruire en 3D les implants métalliques comme on peut le voir en figure V.13.

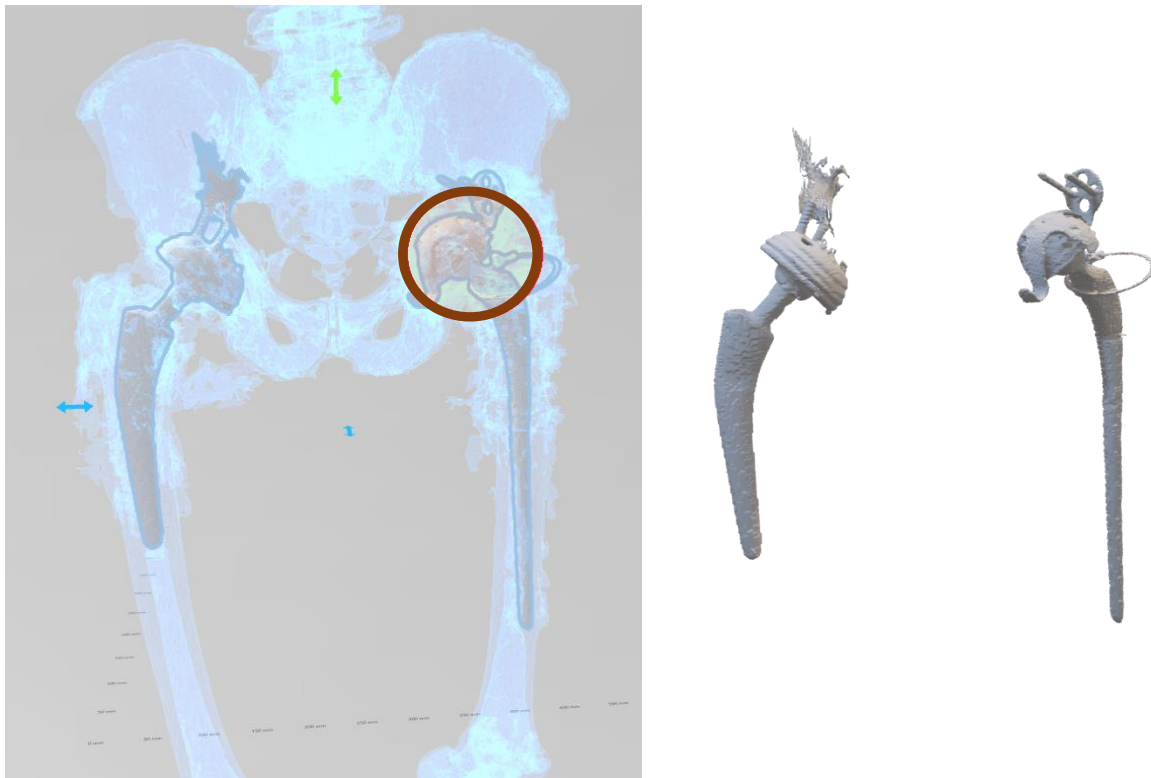


Figure V.13 : Reconstruction 3D des implants métalliques implantés. Un résidu de matière, réel ou lié aux interférences, est visible sur la prothèse ici à gauche.

Il est même possible de reconnaître le type de cupule installé (figure V.14). Ces éléments m'ont permis par la suite de distinguer la zone osseuse de la zone métallique.

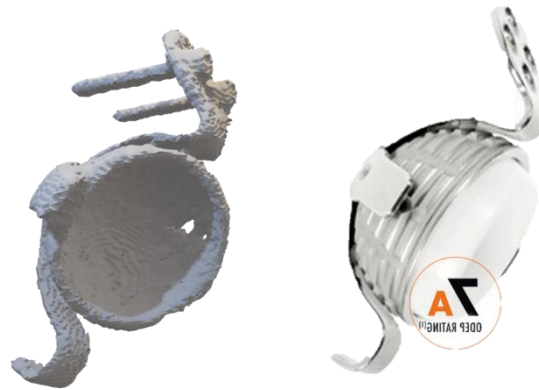


Figure V.14 : Reconstruction 3D de la cupule gauche précédemment implantée (gauche) et d'un modèle commercial avec une croix de Kerboull neuf retourné horizontalement (droite) [29]. La reconstruction par voxel est clairement visible grâce à la surface facettée sur le modèle 3D.

La reconstruction primaire par segmentation n'étant pas satisfaisante, j'ai réalisé en grande partie la segmentation manuellement pour la partie critique (l'acetabulum gauche). Il est très difficile de distinguer les bords de la cupule, je l'ai donc intégrée à la reconstruction osseuse et celle-ci sera soustraite par la suite. Ceci a permis d'extrapoler les zones atteintes par les interférences et de remplir l'intérieur du modèle. La figure V.15 représente donc la reconstruction pleine de la partie gauche du bassin où l'acetabulum est fusionné avec la cupule. Le reste n'a été reconstruit que partiellement. La reconstruction manuelle est à l'origine des trainées rectilignes donnant un aspect quadrillé.

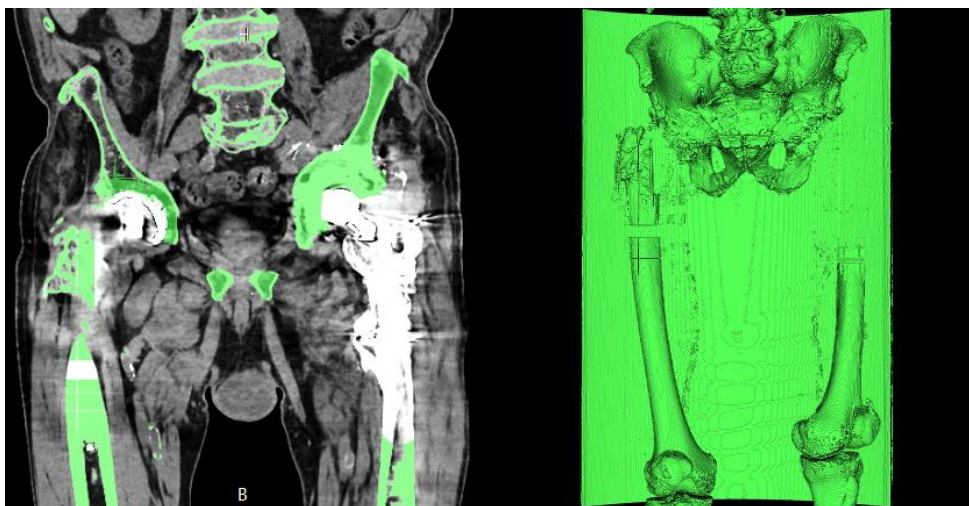


Figure V.15 : Image illustrant la segmentation manuelle des os du bassin gauche comprenant la cupule métallique (gauche). Reconstruction 3D résultante (droite). Les têtes fémorales n'ont pas été reconstituées. Les marquages correspondent à des couches non segmentées.

Le modèle a ensuite été filtré des éléments inférieurs à 30 000 points sur Grasshopper, les restes de fémur ont été supprimés, puis l'ensemble de la prothèse gauche a été supprimée du modèle sur 3D Builder. Les surfaces restantes entre le modèle osseux et l'implant ont été supprimées sur Blender (cf. figure V.16).

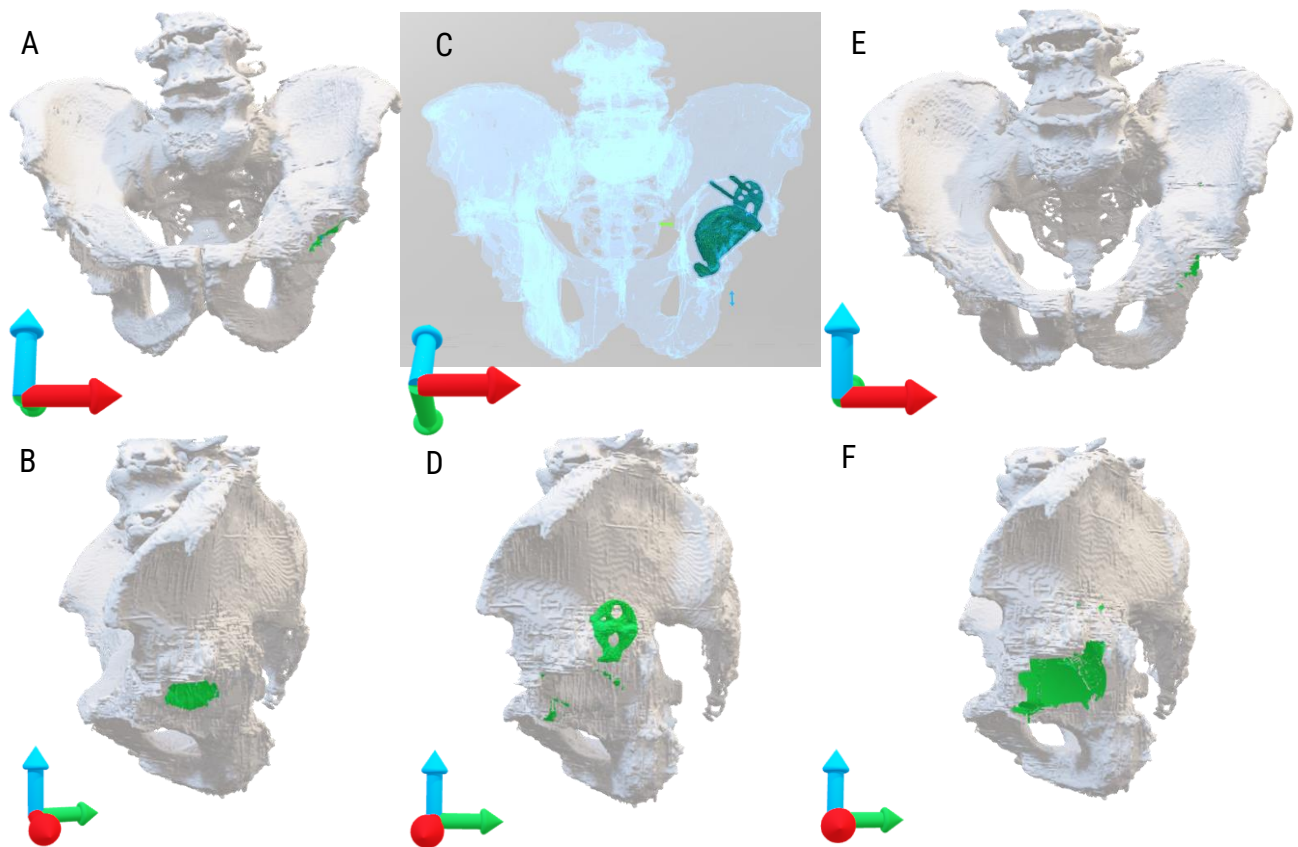


Figure V.16 : Images illustrant la reconstitution du cotyle gauche, l'acetabulum est mise en évidence en bleu. A) Modèle initiale vue de face, B) Modèle initial vue du côté gauche, C) Mise en évidence de l'emplacement de la cupule gauche de face, D) Mise en évidence de l'emplacement de la cupule du côté gauche, E) Résultat de la soustraction de face après retrait des surfaces résiduelles, F) Résultat de la soustraction du côté gauche après retrait des surfaces résiduelles.

Cette construction du modèle 3D par soustraction de l'implant métallique peut questionner sur sa fidélité à la situation opératoire. Cependant, les implants métalliques peuvent être très précisément identifiés, reconstruits et placés au sein du modèle osseux afin d'assurer un retrait de matière au plus juste. Il m'a donc semblé raisonnable de penser que les écarts lors de la reconstruction osseuse du cotyle préopératoire n'étaient pas critiques.

Le modèle a ensuite été corrigé, lissé légèrement sur Blender avec l'outil de Sculpture puis remaillé par voxel. La partie droite, le haut de la crête iliaque et un morceau de la colonne vertébrale ont été supprimés. Cela a permis d'obtenir un modèle 3D de la situation préopératoire plein et avec des surfaces orientées et fermées (figure V.17).

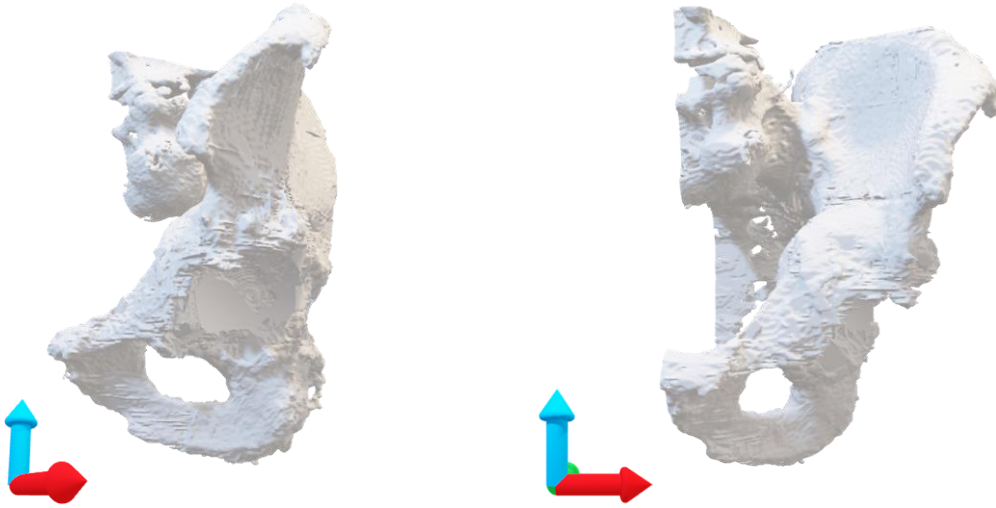
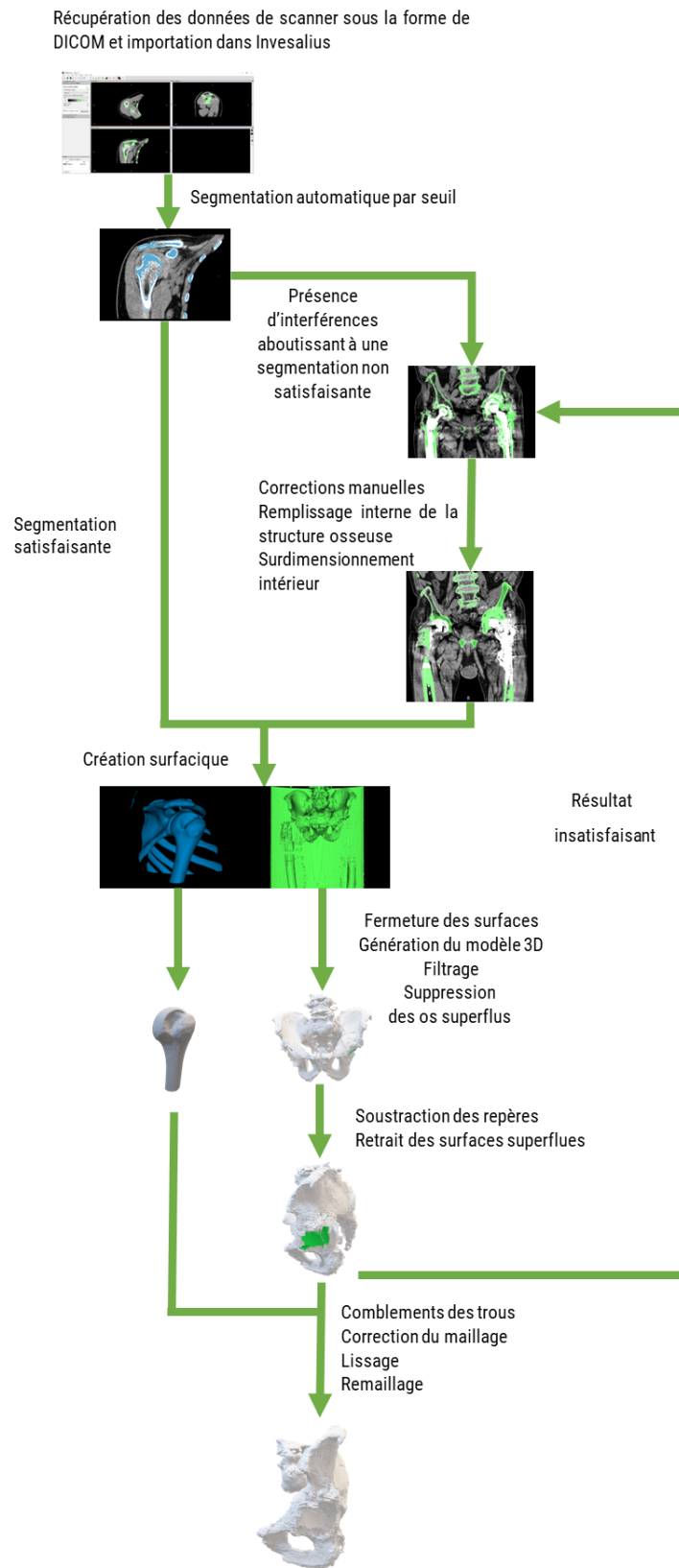


Figure V.17 : Modèle 3D préopératoire corrigé vu de sa gauche (gauche) et vue de face (droite).

Tableau récapitulatif : V.2 – Création des modèles 3D de la zone préopératoire



Ces modèles ont été imprimés en 3D, plus de détails sont disponibles en partie IV. Les défauts ayant été reconstruits en 3D, le dessin des comblements osseux a pu débuter.

V.3 Création des modèles d'implants

La création d'implants osseux nécessite de prendre en considération le défaut initial, le retrait de matière estimé lors de l'intervention et la forme finale de l'implant. Celle-ci débute par une ébauche qui représente au mieux le comblement osseux. Cette ébauche est ensuite modifiée afin d'apporter une structuration interne et potentiellement des fonctionnalités.

V.3.1 Création d'une ébauche

L'ébauche débute par l'estimation de la perte de substance osseuse engendrée par l'intervention. Donc dans un premier temps, les modèles préopératoires ont été modifiés en accord avec les recommandations des chirurgiens : pour le cas 1, jusqu'à atteindre l'os spongieux et pour le cas 2, avec la soustraction de substance osseuse d'une sphère de 65 mm autour de la prothèse (correspondant à la zone occupée par la cupule installée réellement), cf. figure V.18. Ces modèles creusés seront appelés par la suite « modèles opératoires ».

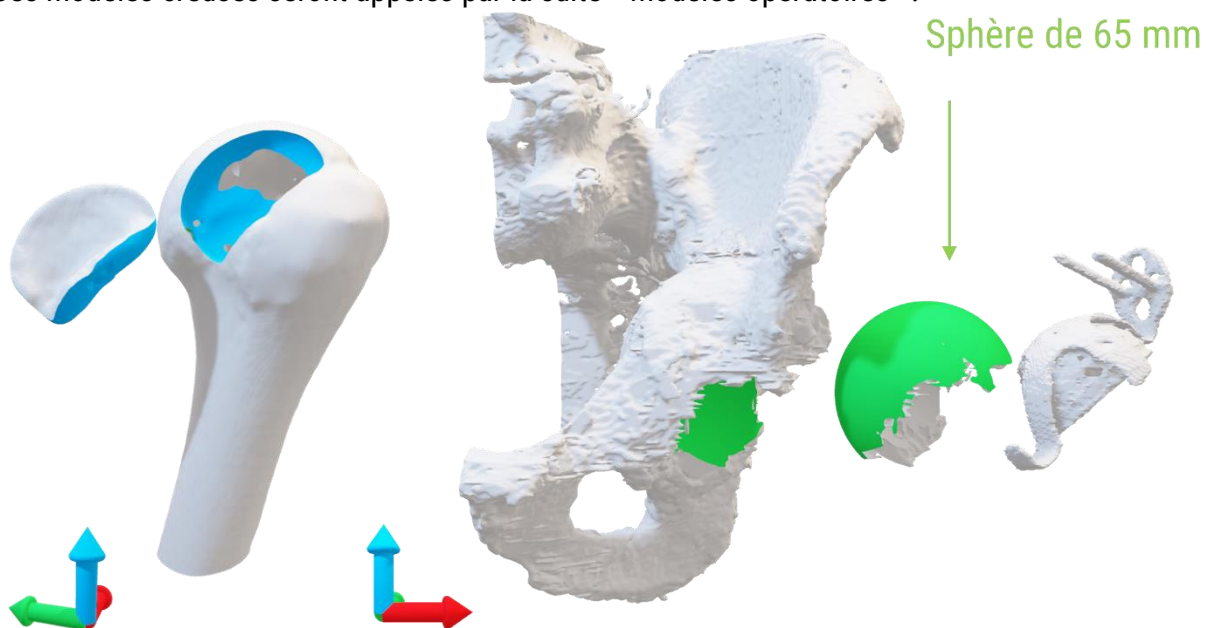


Figure V.18 : Modèles opératoires 3D creusés du cas 1 (gauche) et du cas 2 (droite) avec les parties soustraites mises en évidence.

V.3.1.1 Forme générale

Le remplissage a ensuite été réalisé sur Blender par l'intermédiaire de l'outil sculpture : une sphère UV⁶¹ (pour le cas 1) a été sculptée par déplacement des points, remaillages et lissages successifs, jusqu'à obtenir une surface extérieure similaire à la forme de l'os souhaité.

La préforme du cas 2 a été réalisée sur FreeCAD après soustraction de la cupule droite de 56 mm. Le modèle 3D de la cupule a été récupéré lors de la reconstruction et les percages ont été comblés. Le modèle a été orienté suivant les recommandations de placement de la référence [30], soit 45° d'inclinaison et 20° d'antéversion. Le modèle a ensuite subi les mêmes étapes que pour le cas 1. La surface intérieure a été créée en soustrayant le modèle préopératoire à l'ébauche (figure V.19). Les emboitements entre les modèles préopératoires et les ébauches ont été vérifiés.

⁶¹ Sphère maillée à partir de quads et de triangles uniquement pour le dessus et le dessous.

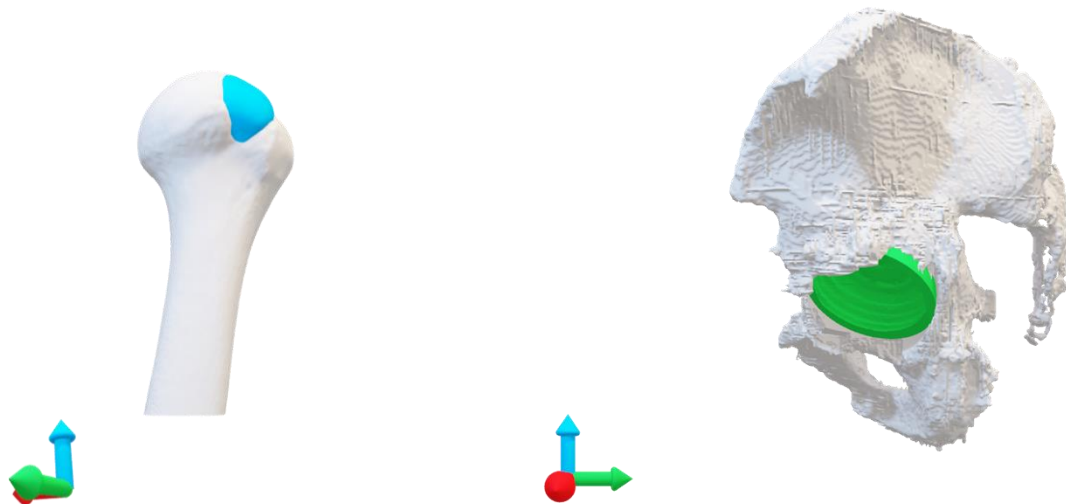


Figure V.19 : Ébauches 3D de comblement osseux du cas 1 (gauche) et du cas 2 (droite).

V.3.1.2 Structuration

Les différents modèles, une fois implantés, seraient en contact avec la structure spongieuse de l'os, une surface totalement dense n'est donc pas souhaitable afin d'améliorer la prolifération cellulaire. Il est également important que le volume de l'implant ne soit pas totalement dense afin de permettre le traitement thermique de la pièce imprimée comme abordé précédemment. Pour ces raisons, j'ai structuré les implants en appliquant une structure poreuse de type gyroïde pour la face intérieure et l'intérieur de l'implant et une surface pleine pour la face extérieure. Cette structuration a été réalisée sur Grasshopper par le même type de programme que ceux abordés dans le chapitre III (découpage par plan et structuration par boîte pour le cas 1, découpage par exposition et structuration par maillage pour le cas 2). Les deux modèles ainsi réalisés sont présentés en figure V.20.

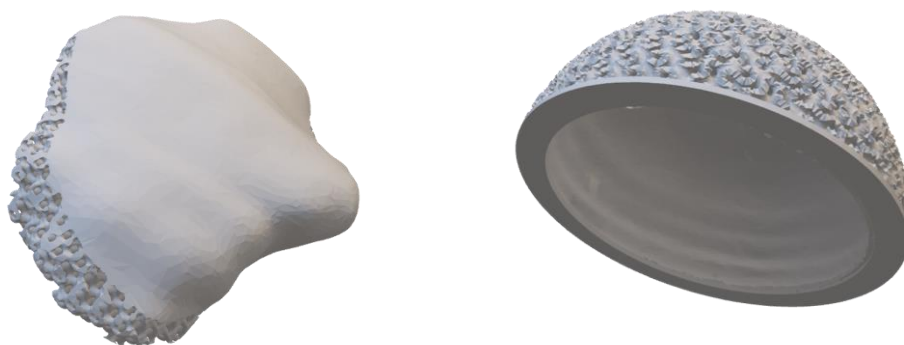


Figure V.20 : Modèles 3D après application d'une structure gyroïde du cas 1 (gauche) et du cas 2 (droite) (cellule : 5 mm – épaisseur : 1 mm – précision : 2 – iso : 0,001). La surface en contact avec l'extérieur est laissée pleine.

Le paramètre « cellule » définit la taille des canaux interconnectés. Pour une valeur de 5 mm la taille de ces derniers sera de 1,1 mm après impression et 0,9 mm après frittage, ce qui correspond aux recommandations de Ghayor et Weber [31].

V.3.1.3 Ajout de fonctionnalités

Une des forces de l'impression 3D est de pouvoir assister le chirurgien lors de l'intervention au travers de placements et d'orientations prévus lors de la phase préopératoire et adaptés pour chaque patient. Cependant, il est à noter qu'afin de respecter ces placements en pratique, des guides de coupes personnalisés seraient également nécessaires.

Le perçage/taroudage des céramiques est possible mais reste une étape critique car il peut mener à la fissuration de l'échantillon qui conduirait à une chute drastique de ses propriétés mécaniques et finalement à une rupture prématurée à l'usage. Il est donc intéressant d'ajouter directement les perçages à la CAO. Pour cela, des modèles de vis ont été réalisés sur freeCAD à partir des vis présentes sur les clichés post-opératoire (figure V.21) et les cotes de vis médicales standards.

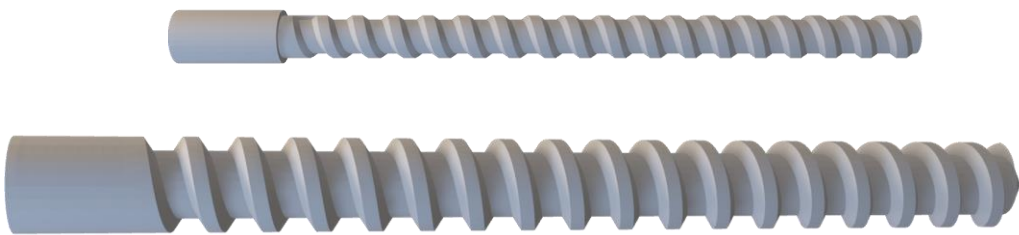


Figure V.21 : Modèles 3D du type de vis pour le cas 1 (haut) : vis avec une âme de 0,8 mm et une longueur totale de 35 mm et pour le cas 2 (bas) : vis avec une âme de 3,2 mm et une longueur totale de 51 mm.

Pour le cas 1, leurs orientations ont été inspirées de celles du cliché post-opératoire. Pour le cas 2, la situation étant totalement modifiée par le changement de la taille de la cupule et par le comblement osseux, le cliché post-opératoire n'a pas pu être utilisé. Les vis ont été placées après discussion avec le docteur Erivan.

Les perçages ont ensuite été soustraits des modèles 3D des implants et des modèles préopératoires creusés (figure V.22). Afin d'obtenir le meilleur résultat final, les perçages ont été réalisés avant ou après la structuration.

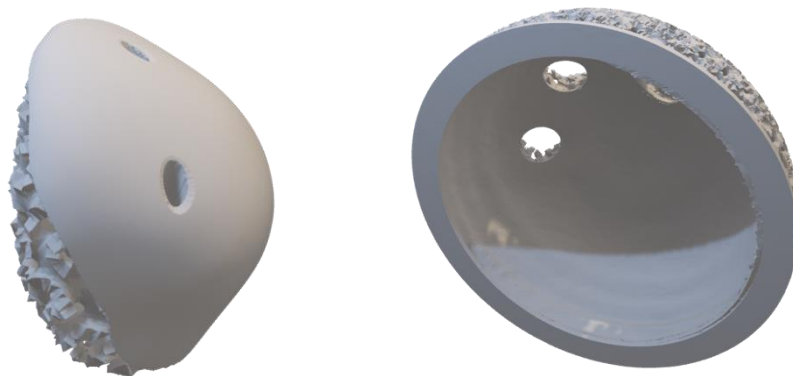


Figure V.22 : Modèles 3D après applications des perçages et de la structuration pour le cas 1 (gauche) et pour le cas 2 (droite). Application d'une coque de 1 mm et d'une structure gyroïde (cellules : 5 mm – épaisseur : 1 mm – précision : 2 – iso : 0,001).

Les différents modèles ont ensuite été présentés aux chirurgiens orthopédistes, qui ont proposé des révisions. Ces échanges ont abouti à plusieurs versions.

V.3.2 Échanges avec les chirurgiens orthopédistes

Une première version du cas 1 a été utilisée en tant que démonstrateur 3 (chapitre II). Celui-ci a été réalisé lors de ma première année de thèse et était encore rudimentaire : l'ébauche était imprécise et la structuration réalisée manuellement par soustraction de parallélépipèdes courbés (figure II.23). La première version de l'ébauche est présentée en figure V.20 alors que la seconde version est présentée en figure V.22.

Cette seconde ébauche est plus précise et correspond mieux au comblement osseux nécessaire. Cette version 2 est plus arrondie et plus lisse avec des bords moins anguleux facilitant son implantation et son maintien. La structuration des implants a fortement évolué avec mes compétences sur Grasshopper, ce qui a influé grandement sur la qualité et la fidélité des modèles 3D. Les différentes versions sont présentées dans la figure V.23.

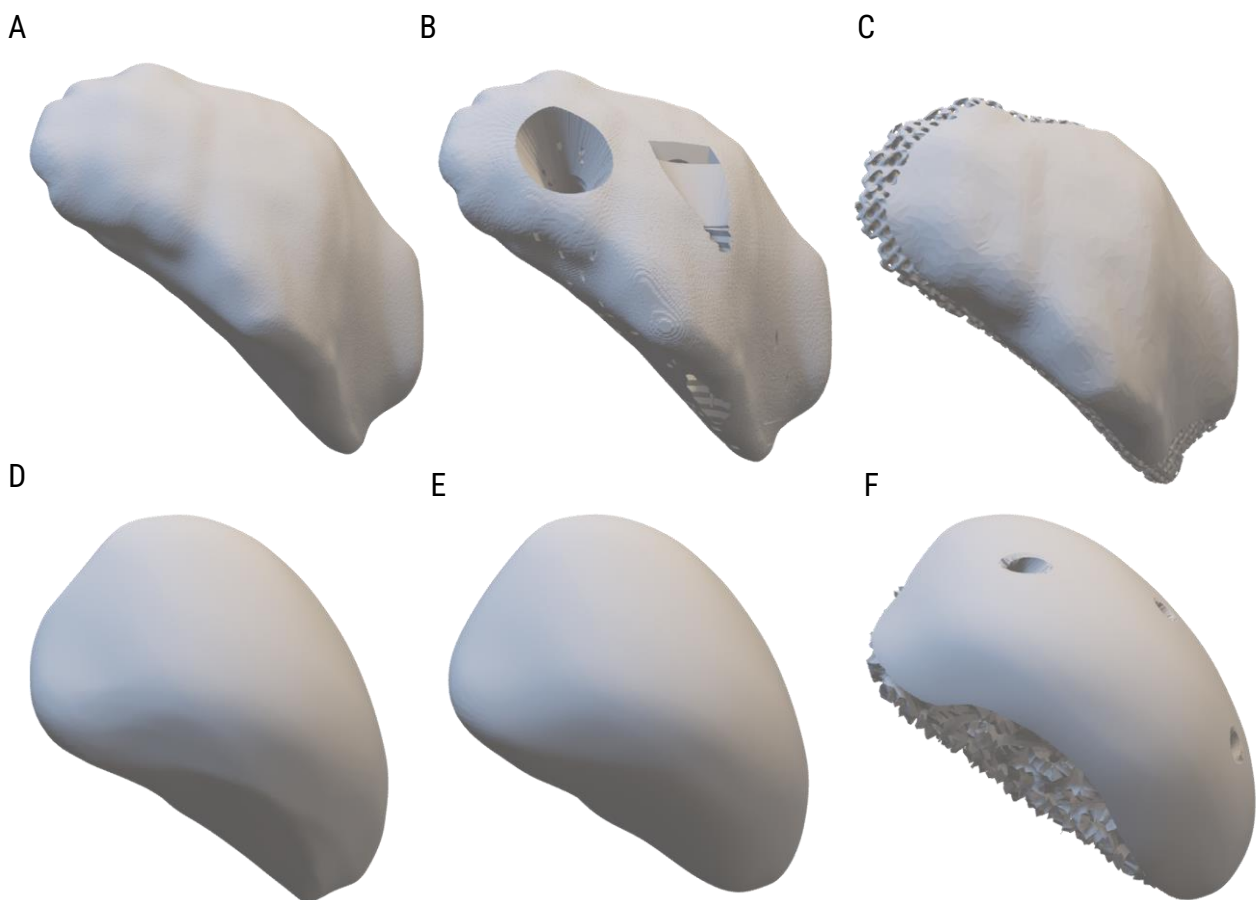


Figure V.23 : Modèles 3D des différentes versions de comblement osseux du cas 1 : A) Ébauche 1 ; B) Version Démonstrateur 3 ; C) Version 1 structurée (structuration par boîte) ; D) Ébauche 2 ; E) Version 2 ; F) Version 2 structurée (structuration par maillage).

Le deuxième cas a également connu différentes versions. Ces différentes versions sont présentées en figure V.24. La première version était trop générique et ne prenait en compte que la zone directement autour de la cupule. Cette deuxième version prend en compte les spécificités morphologiques du cas 2 et l'intégralité de la cupule, incluant la croix de Kerboull.

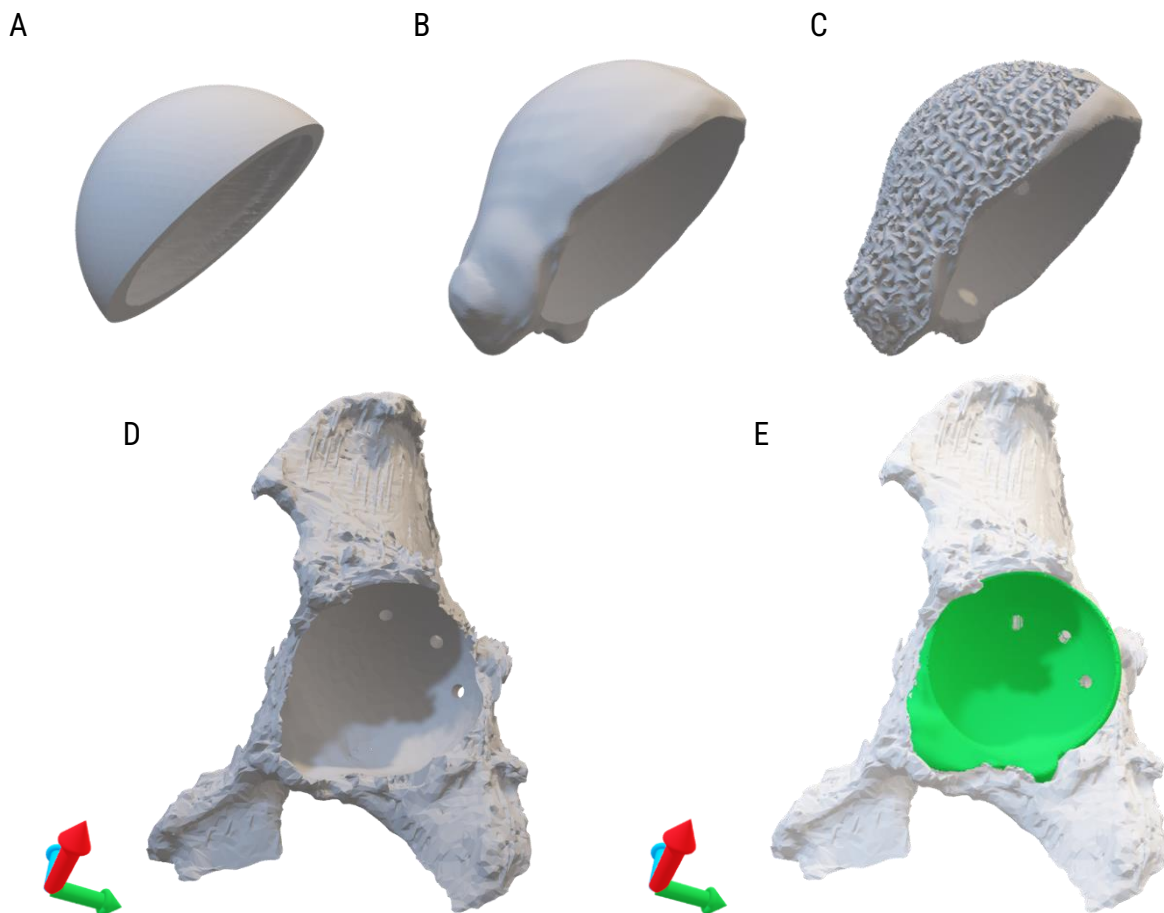


Figure V.24 : Modèles 3D des différentes versions de comblement osseux du cas 2: A) Ébauche 1 ; B) Ébauche 2 ; C) Version 2 structurée (cellules : 5 mm – épaisseur : 1 mm – précision : 2 – iso : 0,001) ; D) Version 2 opératoire ; E) Assemblage version 2

Le modèle préopératoire a été modifié comme précédemment afin de supprimer 4 mm autour de l'intégralité de l'implant par remodelage sur Blender. Le modèle de comblement a été ajusté puis structuré avec un modèle gyroïde et une coque de 1 mm sur la surface extérieure. Celui-ci a ensuite été percé selon les mêmes orientations que précédemment.

Ce deuxième modèle convient mieux au besoin d'adaptabilité au patient demandé par le docteur Erivan. Cette version est également plus proche des modèles d'implants présents dans la littérature.

V.3.3 Un modèle d'implant de la littérature

La reconstitution du cotyle représente un enjeu important pour les chirurgiens orthopédistes car l'impression 3D permettrait un gain de personnalisation et répondrait à des problèmes sans solution satisfaisante, comme pour des défauts acétabulaires étendus [32,33,34], figure V.25.

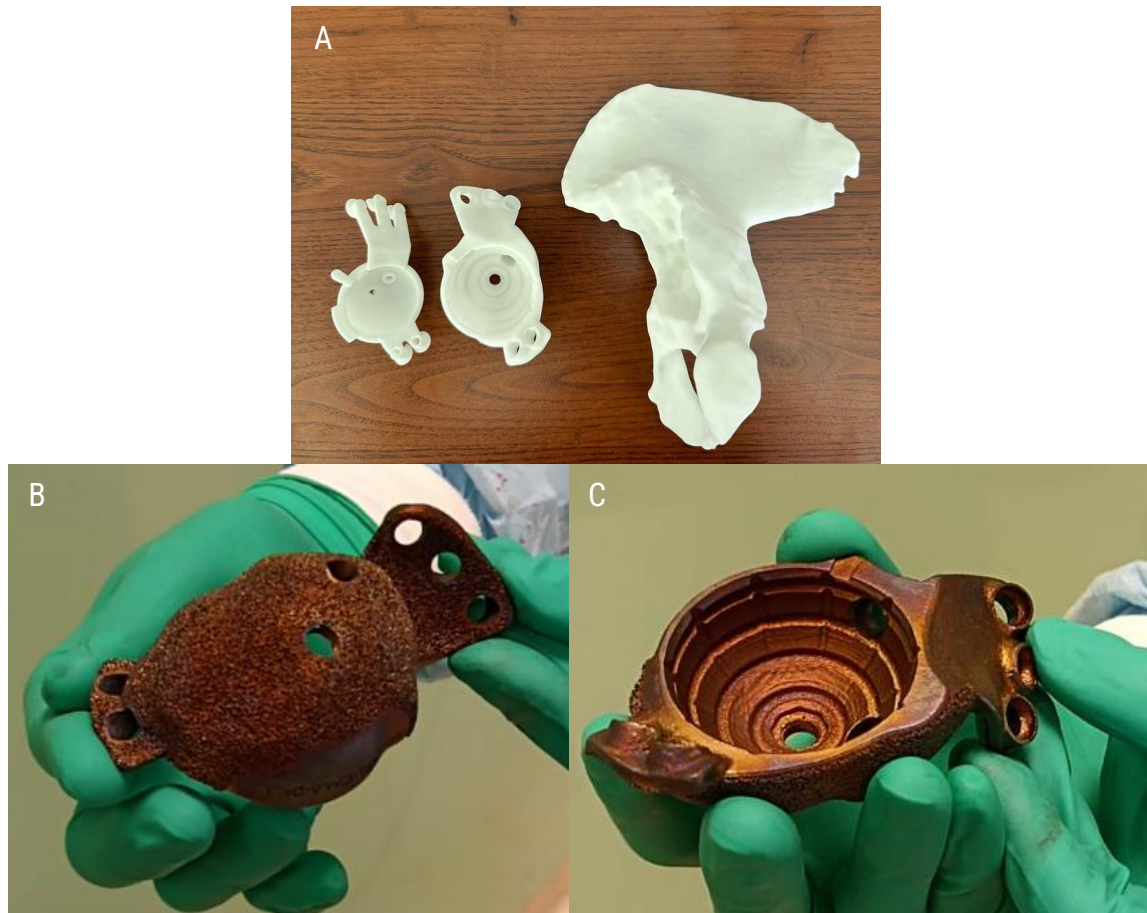
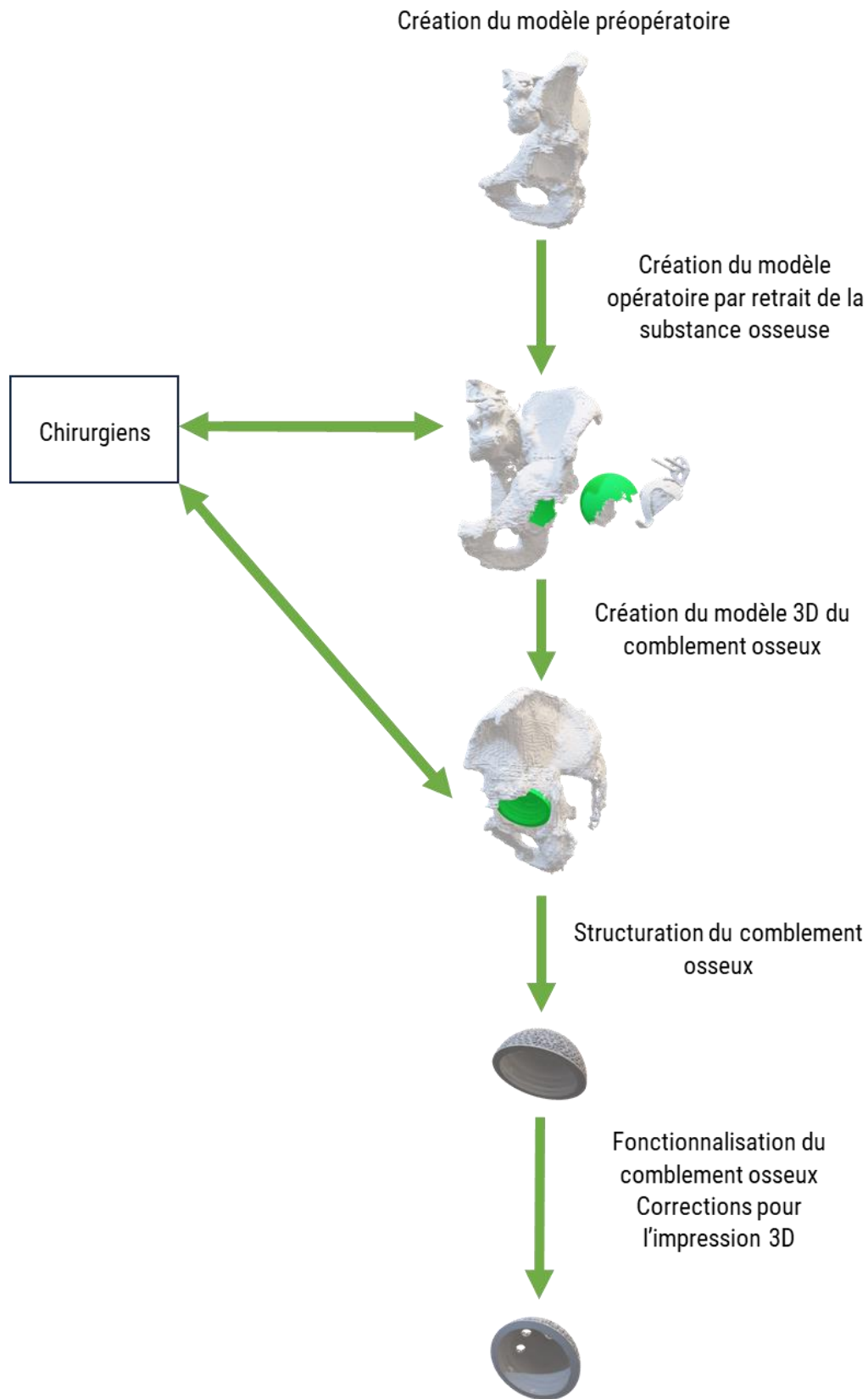


Figure V.25 : Exemple de reconstruction de l'acetabulum implanté en Pologne en 2023 [35,36]. A) Modèles de faisabilité imprimés en plastique, B) modèle implanté imprimé en titane revêtu de carbure de silicium, avec mise en évidence de la structure poreuse côté os, et C) avec mise en évidence du système de maintien de la cupule.

Cependant, il n'existe encore que peu de cas traités par des implants métalliques imprimés en 3D et peu de recul à long terme. À ma connaissance, aucun cas similaire n'a été traité par un implant en biocéramique imprimé en 3D. Ceci peut être expliqué par le comportement fragile des céramiques mais aussi car l'impression 3D céramique est moins maîtrisée actuellement que celle métallique même si des implants crâniens en céramiques ont déjà été réalisés par exemple [37].



Les différents modèles ont été imprimés afin d'illustrer au mieux ces études de cas. Ils ont été réalisés dans un premier temps en plastique pour valider les formes avec les chirurgiens et leur imprimabilité. Ils ont ensuite été imprimés en biocéramique (HAp).

V.4 L'impression des modèles

Les différents modèles ont été réalisés par divers procédés d'impression 3D : FFF plastique, DLP plastique, SLA céramique, DLP céramique. Différentes imprimantes ont donc été requises en fonction du matériau, du volume de la pièce et du type de modèle. Cette section ne présentera que des impressions effectuées sur nos appareils avec des matériaux commerciaux.

Un récapitulatif des conditions d'impression est disponible dans le tableau récapitulatif V.4. L'impression de ces modèles a permis d'échanger factuellement sur les cas avec les praticiens. Ceci m'a permis également de mieux comprendre les besoins lors d'une implantation. Les différents comblements osseux ont d'abord été imprimés en plastique afin de valider leur imprimabilité et leur emboîtement avec le modèle opératoire. Les modèles plastiques ont été imprimés à l'échelle 1:1 et les modèles céramiques à l'échelle 9:10 en accord avec les recommandations de la FDA [38].

V.4.1 Cas 1 : Un comblement osseux réalisable

Ce premier cas a servi de modèle dès le début du projet et une version a été utilisée dans les démonstrateurs d'achat des imprimantes 3D. Les conditions d'impression de la version démonstrateur 3 de l'implant en céramique ont été présentés dans le chapitre II.

V.4.1.1 Impressions plastiques

Les modèles ont été réalisés par DLP sur une Phrozen Sonic Mini 4K. Cette imprimante 3D est un modèle grand public avec une bonne résolution latérale (29 μm) et un plateau similaire à ceux de nos imprimantes céramiques (134*75 mm). Les impressions ont été préparées sur Chitubox, le logiciel grand public de référence pour les imprimantes 3D résine. Ce logiciel permet de préparer l'impression, de modifier et placer les supports sur les pièces et génère un fichier CTB interprétable par l'imprimante 3D. Les paramètres ont été optimisés et les pièces orientées avec les règles de conception déduites des observations du chapitre III.

Le modèle opératoire a été rempli par un motif gyroïde (paramètres : cellules : 10 mm – épaisseur : 1,5 mm – précision : 2 – iso : 0,001) avec le défaut qui peut venir s'y loger. Les différentes pièces sont présentées en figure V.26. Après impression, les supports ont été retirés et les pièces ont été nettoyées avec un pistolet à air comprimé, puis immergées dans de l'éthanol pendant 10 min sous ultrasons. Les pièces ont ensuite été laissées au moins 1 journée devant une fenêtre pour permettre la finalisation du traitement UV.

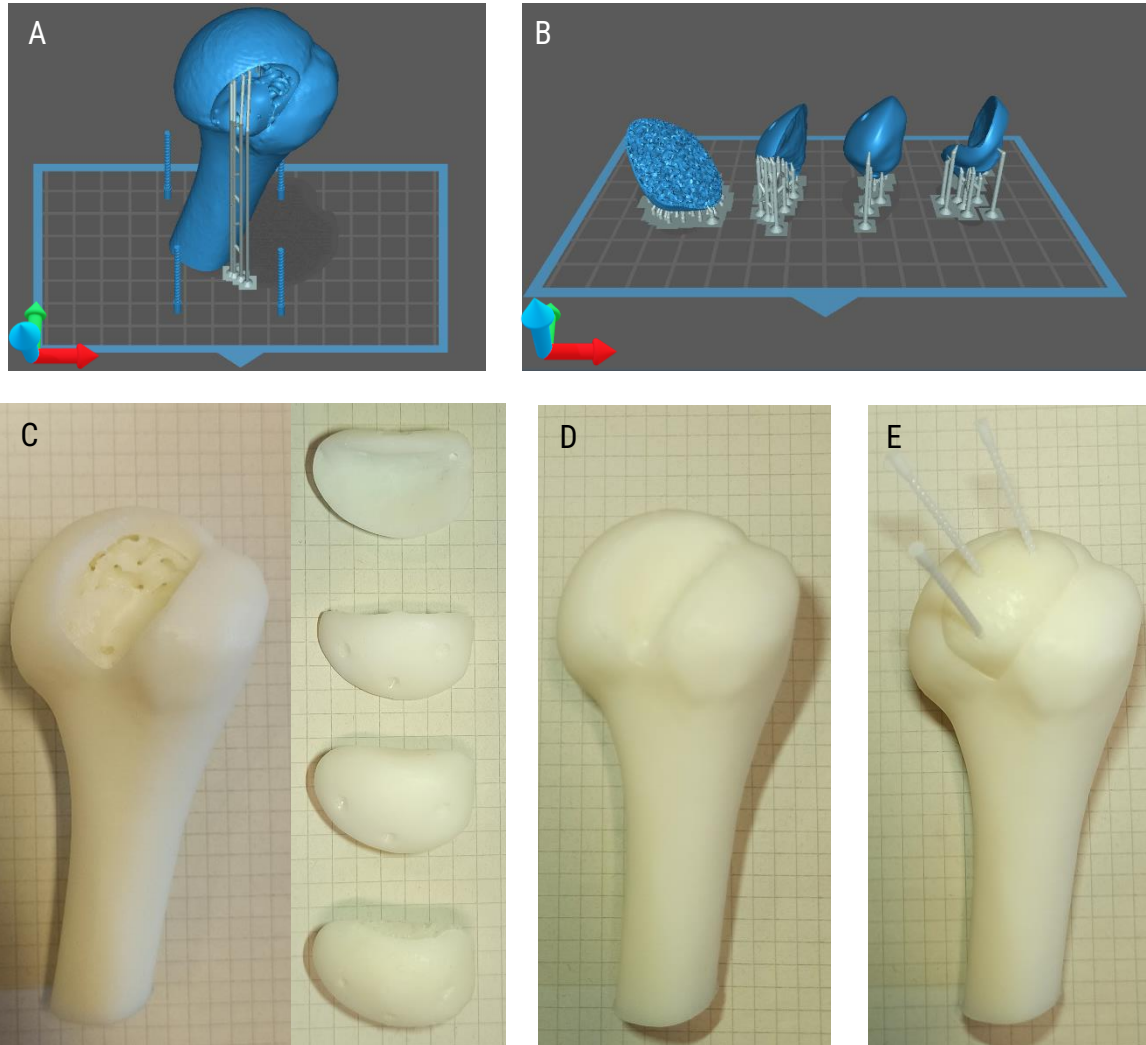


Figure V.26 : Impression par DLP des deux parties complémentaires du modèle préopératoire du cas 1, la pièce est affichée en bleu et les supports en gris. A) Plateau d'impression comprenant le modèle opératoire et 4 vis ; B) Plateau d'impression comprenant de gauche à droite : le comblement osseux v2 structuré, le comblement sans la partie poreuse, le comblement osseux v2 non structuré et la zone complémentaire de la tête préopératoire ; C) Pièces imprimées après nettoyage et post-traitement UV ; D) Reconstitution de la situation préopératoire ; E) Pièces imprimées assemblées.

Quelques problèmes ont été détectés tels que des arêtes trop saillantes sur le modèle opératoire. Une fois les problèmes d'impression sur les pièces corrigés (déformations, zones fragiles, rajout de support), celles-ci ont été imprimées en céramique.

V.4.1.2 Impression céramique

Les modèles ont été imprimés avec une seule des deux technologies céramiques à notre disposition, par DLP avec l'Admaflex 130 à cause d'un manque de temps et d'un problème de fuite d'air comprimé sur la C100.

La tête humérale ne pouvant être imprimée convenablement dans une unique orientation sur le plateau de l'Admaflex 130, les modèles ont tous été imprimés à une échelle réduite à savoir 9:10. La comparaison des pièces à différentes étapes est disponible en figure V.28. Les supports peuvent être générés grâce aux logiciels propriétaires des imprimantes. Il est à noter que les logiciels d'impression 3D grand public sont au moins aussi performants que d'autres solutions professionnelles notamment pour la génération de supports. Un programme de modification des supports a donc été mis en place par l'intermédiaire de Grasshopper, similairement à la structuration abordée dans le Chapitre III.

Les pièces de ce cas ont été réalisées avec le même lot matière (HAP 2) à partir de résine neuve, pour des couches de 50 μm et un coefficient d'anamorphose de 1,2615 dans le plan XY et 1,265 suivant Z d'après des mesures effectuées préalablement sur quatre parallélépipèdes.

L'impression de la tête humérale a rencontré de nombreux arrêts liés à la nécessité de remplissage en mélange, mais également à cause d'une erreur de défilement du film répété (13 fois) qui a causé un temps de pause de maximum 20 minutes. De nombreuses ruptures sont visibles après le déliantage, majoritairement inter-lamellaires. Quelques ruptures intra-lamellaires sont observables dans la zone fonctionnelle. Celles-ci ont pu être causées par les pauses précédemment mentionnées, un séchage insuffisant avant le déliantage, un retrait hétérogène entre la coque et la structure interne et/ou un nettoyage insuffisant conduisant au déliantage de parois trop épaisses. La dernière hypothèse est cependant en contradiction avec les résultats de tomographie présentés plus tard dans ce chapitre.

Le comblement a été imprimé plusieurs fois avec différentes orientations et différents supports afin de peaufiner les paramètres utilisés pour le cas 2. Celui présenté en figure V.27 a été découpé afin de pouvoir contrôler la structure interne. Une orientation à plat avec des supports à une distance de 150 μm a présenté le meilleur résultat cependant, sans moyens d'appliquer la compensation en Z, il ne permet pas de combler le défaut de la tête humérale ADM imprimée. En revanche, une orientation suivant Z permet de combler le défaut au prix de nombreuses ruptures inter-lamellaires.

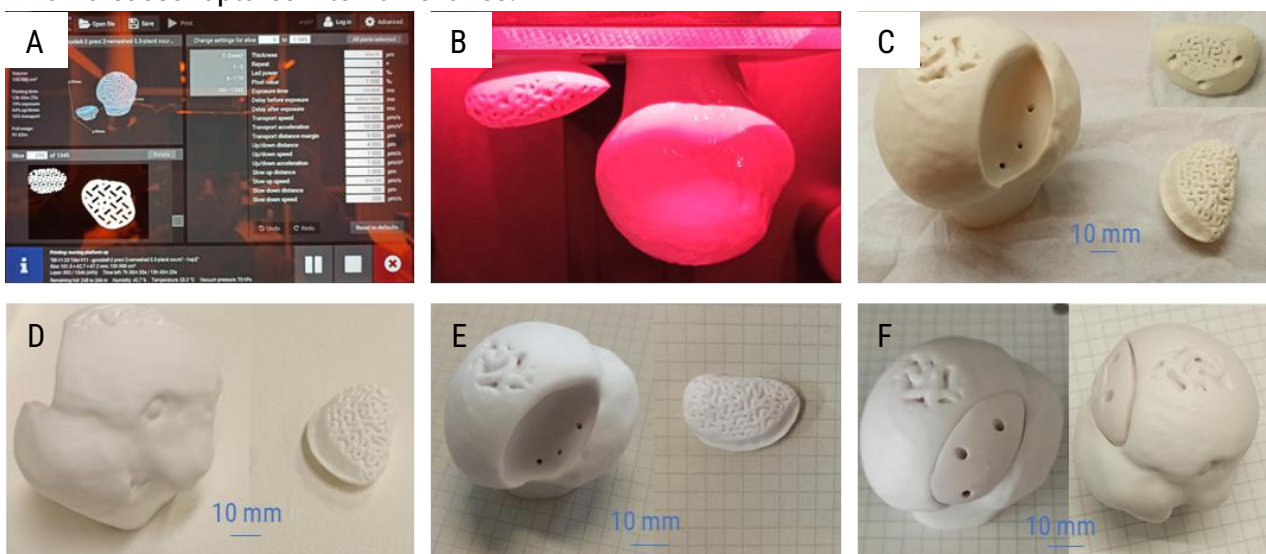


Figure V.27 : Impression 3D céramique des différents modèles du cas 1. A) Plateau d'impression numérique ; B) Plateau d'impression après impression ; C) Ensemble de pièces nettoyées ; D) Pièces après déliantage ; E) Pièces après frittage ; F) Assemblages des pièces. Plusieurs complements ont pu être imprimés.

Après l'impression, les pièces ont été nettoyées conformément aux recommandations des fabricants, à savoir, un nettoyage à l'air comprimé avec un mélange éthanol/eau (50/50 volumique). Les supports ont été décrochés des pièces mais conservés pour les étapes de post-traitement. Les étapes de post-traitement ont été réalisées avec les cycles de déliantage et frittages optimisés précédemment abordés aux chapitres III et IV avec des cycles pour parois épaisses avec un maximum à 1300°C et une pente de déliantage de 7°C/h et de 5°C/h pour le cas 2 (tableau V.2).

Tableau V.2 : Programmes de déliantage et de frittage appliqué aux pièces céramiques

Programme de traitement thermique- Déliantage			Programme de traitement thermique- Frittage		
T _{ini} (°C)	T _{fin} (°C)	Pente	T _{ini}	T _{fin}	Pente
25	180	30°C/heure	30	195	165 °C/heure
180	210	4°C/heure	195	800	25 °C/heure
210	450	5-7°C/heure	800	800	1 heures
450	450	1 heure	800	1300	10 °C/heure
450	800	10°C/heure	1300	1300	10 heures
800	800	4 heures	1300	700	40 °C/heure
800	30	840*e ^{-x/159}	700	30	647*e ^{-x/151}

V.4.2 Cas 2 : Un comblement osseux ambitieux

Le deuxième cas a été ardu à imprimer du fait de ses grandes dimensions et de ses formes biologiques non optimisables pour l'impression 3D. Cependant les modèles ont été réalisés en prenant en compte ces difficultés dès la phase de conception ce qui a permis de les imprimer de manière plus ou moins satisfaisante avec une technologie.

V.4.2.1 Impression des modèles préopératoires et opératoires

L'impression du modèle préopératoire, de par ses dimensions (141*108*201 mm), n'a pu être réalisée que par FFF à l'échelle 1:1. Il a été nécessaire de découper une partie de la crête iliaque pour que ce modèle puisse être imprimé sur un plateau de Creality Ender 3 Pro. Cette imprimante 3D est une imprimante grand public d'entrée de gamme avec un plateau chauffant de 235 mm*235 mm et une tête d'extrusion simple. Elle fonctionne sous Marlin et utilise des données sous la forme de G-code, une suite d'instruction de commande numérique. Le G-Code est créé sur Ultimaker Cura à partir d'un modèle 3D et d'un ensemble de paramètres très varié allant de l'épaisseur de couche à la trajectoire de la buse en passant par la nature du remplissage. La figure V.28 illustre le découpage en couches des modèles et l'impression de ceux-ci.

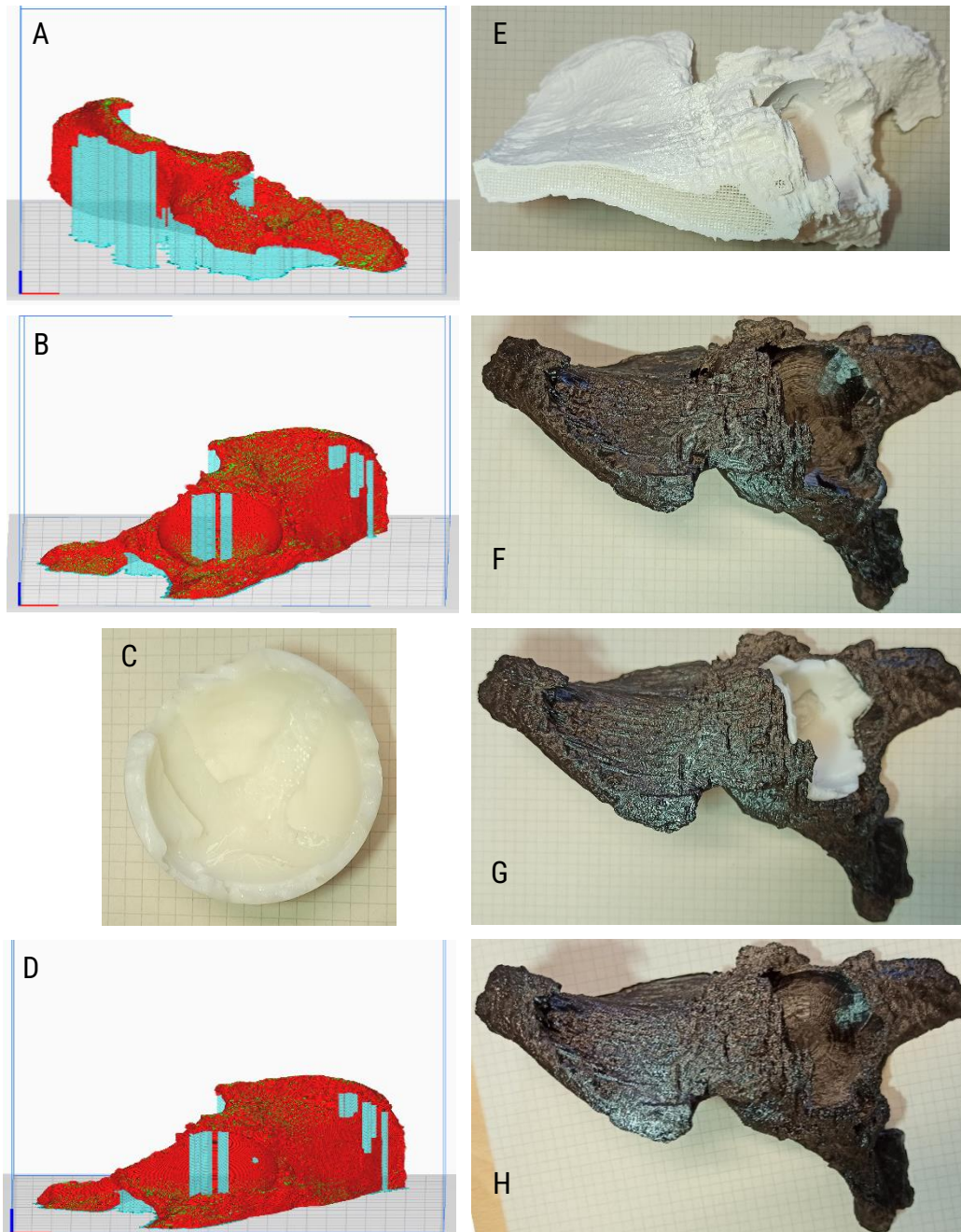


Figure V.28 : Impression par FFF du cotyle gauche du cas 2, la pièce est affichée en rouge et les supports en bleu. A) Découpage du modèle préopératoire ; B) Découpage du modèle opératoire v1 ; C) Complémentaire de la situation préopératoire imprimée par DLP ; D) Découpage du modèle opératoire creusé v2 ; E) Modèle opératoire creusé v1 imprimé ; F) Découpage du modèle opératoire creusé v2 ; G) Reconstitution situation préopératoire ; H) Modèle opératoire creusé v2 imprimé.

Après les impressions, les supports ont été retirés, les modèles ébavurés et sensiblement poncés. Le modèle préopératoire a été interrompu à la couche 440, car la partie supérieure a été jugée sans intérêt. Les modèles ont été redécoupés afin d'améliorer leur imprimabilité. Ce modèle n'a pas été imprimé en céramique.

V.4.2.2 Impression du comblement osseux

Comme précédemment, les complements osseux ont d'abord été imprimés par DLP plastique avec les mêmes paramètres que pour le cas 1. La figure V.29 montre les différents plateaux d'impression préparés sur Chitubox. Les pièces ont été post-traitées de la même manière que précédemment.

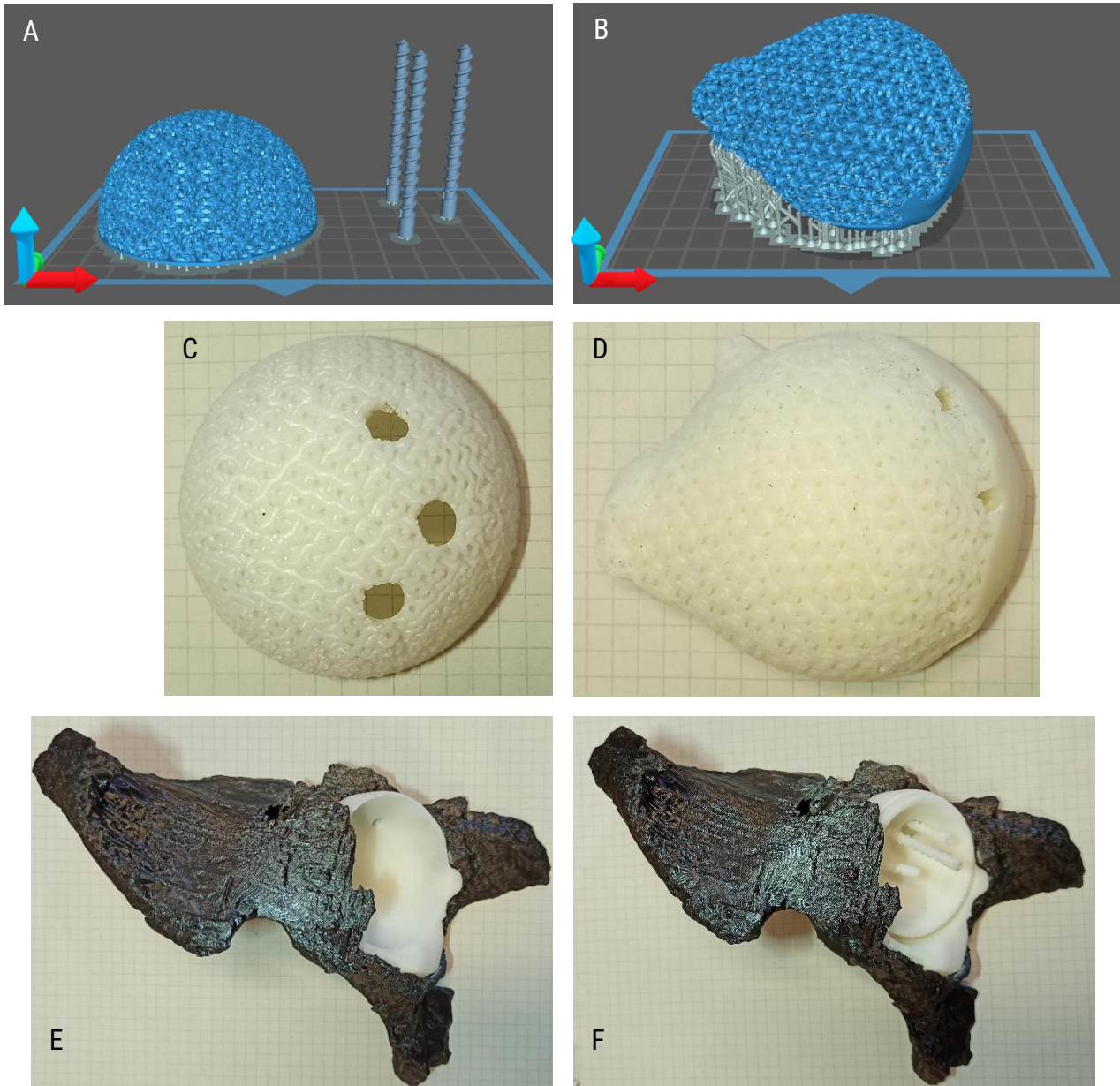


Figure V.29 : Impression par DLP du comblement du cotyle gauche du cas 2, la pièce est affichée en bleu et les supports en gris. A) Plateau d'impression du comblement v1 ; B) Plateau d'impression du comblement v2 ; C) Comblement v1 et v2 imprimés ; D) Assemblage avec modèle opératoire v2 ; E) Assemblage avec cupule et vissage.

Une fois les défauts corrigés, le modèle v3 a été réalisé en céramique sur nos deux imprimantes, une unique fois de par les volumes de matière engagés (123 cm³). Malgré des différences notables entre les modèles du cas 1 et du cas 2, ceux-ci sont structurés de manière analogue.

La pièce ADM de ce cas a été réalisée avec de la matière neuve du lot (HAP 3) pour des couches de 70 µm et un coefficient d'anamorphose de 1,274 suivant les directions XYZ d'après des mesures effectuées préalablement sur quatre parallélépipèdes pour correspondre à l'échelle de 9 :10. Les supports et les paramètres ont été choisis afin d'augmenter la chance de réussite de l'impression au détriment des étapes subséquentes et de la qualité de la pièce finale. L'impression de cette pièce a nécessité 24h et de nombreux remplissages, aucune erreur d'impression n'a été répertoriée. Afin de prévenir les défauts observés pour la tête humérale, une étape de séchage de quatre jours⁶² ($T = 18 \pm 2^\circ\text{C}$) a été intégrée et la vitesse de montée en température a été sensiblement réduite.

Le retrait des supports a été très laborieux et a conduit à la casse de quelques zones (cf. figure V.30) notamment en contact avec les supports qui ont été dimensionnés afin de favoriser la tenue de la pièce plutôt que de faciliter leur retrait. Ces endommagements auraient pu être limités par une meilleure conception des supports qui n'a pas été le cœur de mes travaux étant donné que la majorité des modèles a été conçue pour ne pas en nécessiter. Plus d'expérience sur le retrait des supports et un équipement adapté⁶³ auraient également pu permettre de limiter l'endommagement de la pièce.

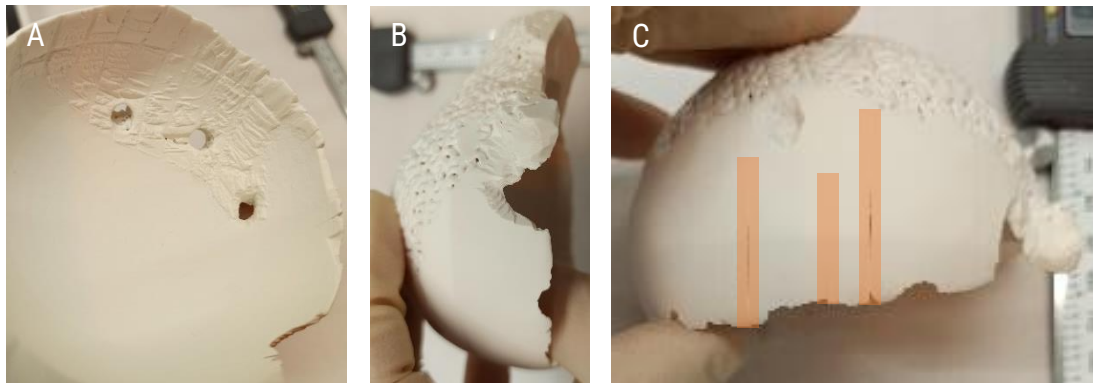


Figure V.30 : Photographies des défauts post-impression du comblement après nettoyage et retrait des supports.

A) Zone de retrait des supports supérieurs ; B) Zone de rupture ; C) Zone de ruptures inter-lamellaires.

Ces amorces de rupture ont été ouvertes lors du frittage, ce qui a conduit à une déformation majeure de la pièce (figure V.31). Ces endommagements de la pièce n'ont pas été rencontrés lors de la réalisation d'une demi-pièce qui a pu être frittée sans présenter de ruptures.

Une meilleure compréhension des supports et une optimisation de ceux-ci sont donc nécessaires avant de pouvoir réaliser des implants aussi ambitieux.

⁶² Précédemment, elle était d'une journée avec un contrôle de la stabilisation de la masse.

⁶³ Les supports ont été retirés en 5 heures avec une pince coupante et une lame de cutter.

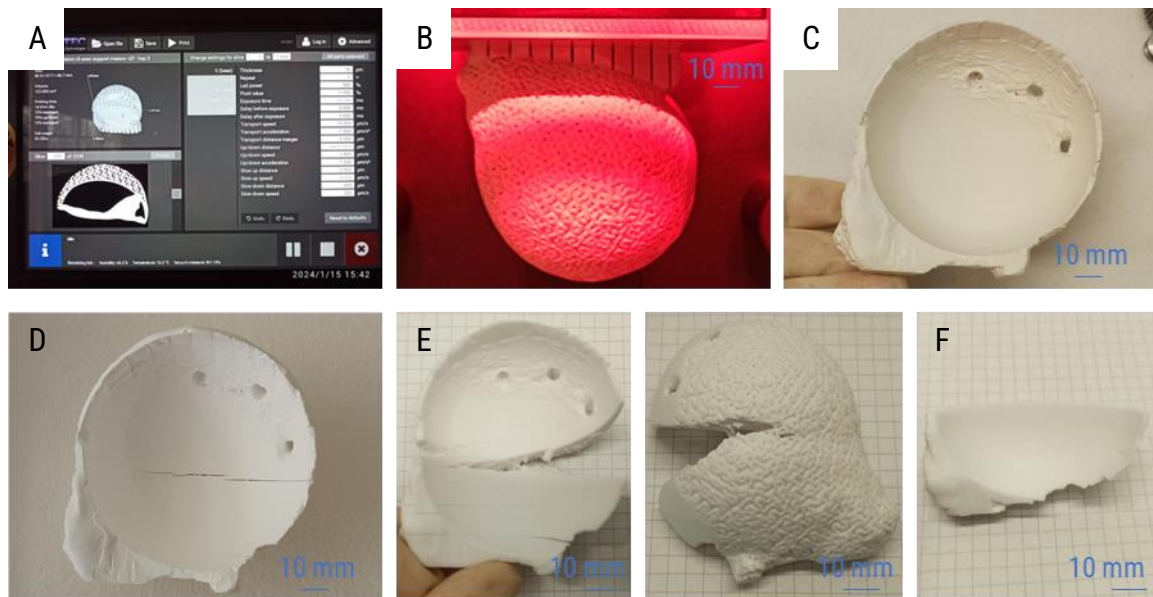
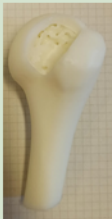
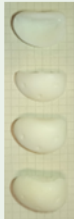
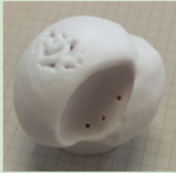


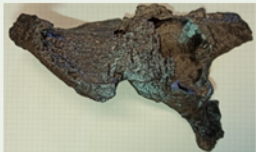
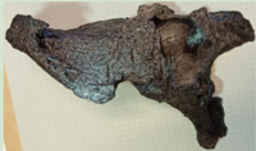
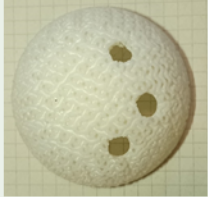




Figure V.31 : Impression 3D céramique des différents modèles du cas 2 par l'Admaflex 130. A) Plateau d'impression numérique ; B) Plateau après impression ; C) Pièce nettoyée sans supports ; D) Pièce après déliantage ; E) Pièce après frittage (vu avant et arrière) ; F) Demi-pièce frittée sans rupture causée par le frittage.

Tableau récapitulatif : V.4 – Impression des modèles 3D

	Pièce	Imprimante (Technologie)	Matériaux (Fournisseur)	Paramètres	Photographie
Cas 1	Modèle 3D préopératoire avec défaut creusé et intérieur structuré	Phrozen Mini 4K (DLP)	ABS-Like Creamy white (Phrozen)	Logiciel : Chitubox v1.9.3 Épaisseur de couches : 0,05 mm Temps de polymérisation : 2,5 s Temps d'impression : 7h50	
	Complements osseux	Phrozen Mini 4K (DLP)	ABS-Like Creamy white (Phrozen)	Logiciel : Chitubox v1.9.3 Épaisseur de couches : 0,05 mm Temps de polymérisation : 2,5 s Temps d'impression : 2h20	
	Modèle 3D préopératoire avec défaut creusé et intérieur structuré	Admaflex 130 (DLP)	HAp (Admaflex)	Logiciel : Admaflex Épaisseur de couches : 0,05 mm Support : Aucun Echelle : 9:10 Temps d'impression : 14h	
	Comblement osseux structuré V11	Admaflex 130 (DLP)	HAp (Admaflex)	Logiciel : Admaflex Épaisseur de couches : 0,05 mm Support : Personnalisé Echelle : 9:10 Temps d'impression : 4h	

	Pièce	Imprimante (Technologie)	Matériau (Fournisseur)	Paramètres	Photographie
Cas 2	Modèle 3D préopératoire	Creality Ender 3 Pro (FFF)	PLA blanc (Amazon Basics)	<i>Logiciel:</i> Ultimaker Cura v4.12 <i>Épaisseur de couche:</i> 0,2 mm <i>Remplissage:</i> Grille - 30% <i>Temps d'impression:</i> 23h	
	Modèle 3D préopératoire avec défaut creusé V1	Creality Ender 3 Pro (FFF)	PLA noir (Amazon Basics)	<i>Logiciel:</i> Ultimaker Cura v4.12 <i>Épaisseur de couche:</i> 0,2 mm <i>Remplissage:</i> Grille - 20% <i>Temps d'impression:</i> 25h	
	Modèle 3D préopératoire avec défaut creusé V2	Creality Ender 3 Pro (FFF)	PLA noir (Amazon Basics)	<i>Logiciel:</i> Ultimaker Cura v4.12 <i>Épaisseur de couche:</i> 0,2 mm <i>Remplissage:</i> Grille - 25% <i>Temps d'impression:</i> 23h	
	Comblement osseux structuré V1	Phrozen Mini 4K (DLP)	ABS-Like Creamy white (Phrozen)	<i>Logiciel:</i> Chitubox v1.9.3 <i>Épaisseur de couche:</i> 0,05 mm <i>Temps de polymérisation:</i> 2,5 s <i>Temps d'impression:</i> 4h	
	Comblement osseux structuré V2	Phrozen Mini 4K (DLP)	ABS-Like Creamy white (Phrozen)	<i>Logiciel:</i> Chitubox v1.9.3 <i>Épaisseur de couche:</i> 0,05 mm <i>Temps de polymérisation:</i> 2,5 s <i>Temps d'impression:</i> 4h	
	Comblement osseux structuré V3	Admaflex 130 (DLP)	HAp (Admaflex)	<i>Logiciel:</i> Admaflex <i>Épaisseur de couches:</i> 0,07 mm <i>Support:</i> Personnalisé <i>Echelle:</i> 9:10 <i>Temps d'impression:</i> 24 h	

Afin de suivre la fidélité des pièces aux modèles 3D, des contrôles par tomographie X et par scanner 3D ont été réalisés.

V.5 Résultats des impressions

L'impression 3D permet une liberté de conception et une personnalisation importante cependant la multitude d'étapes peut être à l'origine de déformations au sein des pièces.

Directement après les impressions des défauts majeurs tels que des ruptures macroscopiques ont été observés notamment au niveau des zones proches des supports. D'autres sont apparus également lors des étapes de post-traitement (ruptures inter-lamellaires). Aucune autre déformation globale n'a été clairement identifiée visuellement, une analyse 3D a donc été réalisée. La porosité et la justesse de la structure tridimensionnelle ont été contrôlées par μ -CT.

V.5.1 Mesures tridimensionnelles

Les scans 3D ont été réalisés sur une machine de mesure tridimensionnelle avec une tête P10M (Renishaw, Royaume-Uni) complétée par un scanner 3D Zephyr III-50 (Kreon Technologies, France). Les données ont été traitées et les surfaces reconstruites sur le logiciel Metrolog x4 V14 Sp1 (Metrologic Groupe, France).

Préalablement à la mesure, chaque orientation a été calibrée. Le scan d'un étalon d'une épaisseur de 10,000 mm a notamment été mesuré à 10,007 mm. Notons que, la reconstruction repose sur l'alignement de surfaces disjointes qui est à l'origine de défauts et que la surface des pièces frittées est difficilement détectée par le scanner. Il a donc été nécessaire d'ajuster les paramètres de détection menant à l'apparition de points parasites. Des maillages sous format STL ont été calculés et ensuite manipulés afin de reconstruire le modèle manuellement. L'incertitude sur cette reconstruction est donc très élevée de l'ordre du millimètre.

Afin de réduire cette incertitude et d'étudier la structure interne des échantillons, des mesures sur l'intégralité de leur volume ont été réalisées sur un tomographe (RX Solutions, France) à différentes tailles de voxel : 25 μ m et 50 μ m pour le comblement de la tête humérale ADM (130kV) et la tête humérale ADM (120kV) respectivement. Les échantillons ont été immobilisés dans un béccher par des cales en mousses polymères ($\rho \ll 1$). Les résultats de tomographie ont également permis de mettre en évidence quelques problèmes de nettoyage et d'obstruction des canaux.

Les données ont été récupérées sous format TIFF, puis les surfaces ont été générées de manière analogue aux clichés médicaux précédemment traités afin d'obtenir des fichiers STL pour lesquels les déformations et la porosité ont été calculées (figure V.32).

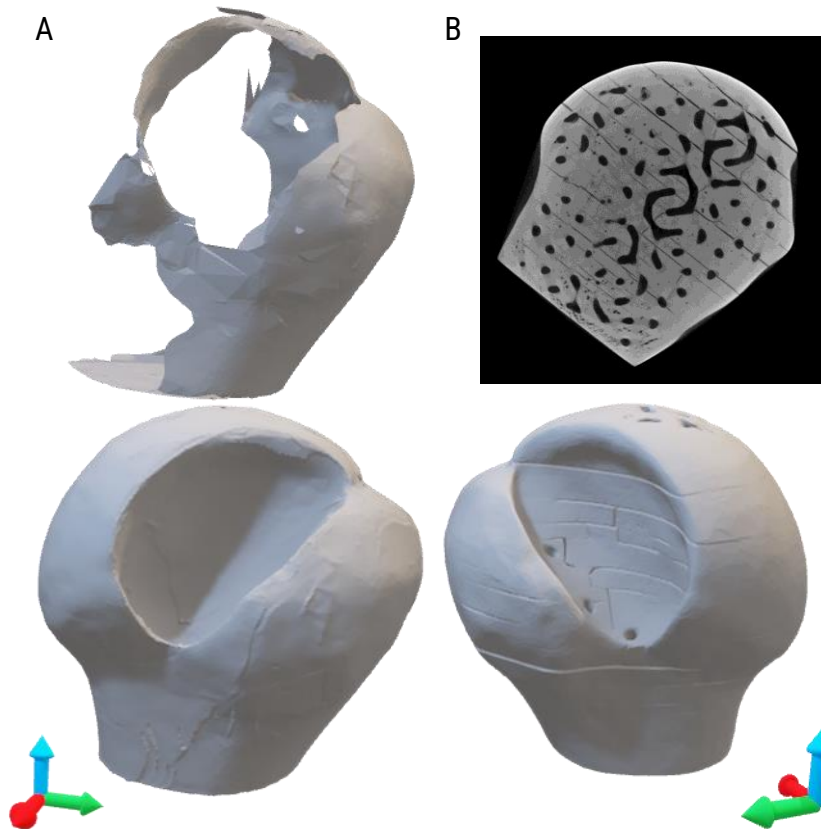


Figure V.32 : Fichiers sources (haut) et modèles STL de la tête humérale obtenus après : A) un scan 3D, assemblage des surfaces, et remaillage ; B) une tomographie X reconstruite sur Invesalius (résolution de 50%) avec un seuil de 122-255, simplifié et dont les éléments inférieurs à 2 000 sommets ont été éliminés.

La tomographie X utilisant une image projetée, un effet de miroir est présent. La différence de taille entre les deux numérisations est significative.

Pour cela, deux programmes ont été mis en place sur Grasshopper. Le premier permet de superposer un modèle théorique à un modèle scanné et calcule les écarts⁶⁴ entre les sommets et la plus proche surface du modèle théorique conduisant à une cartographie de ceux-ci. Et le second répertorie la distribution de porosité à partir des sous-maillages.

Le cheminement pour la tête humérale est présenté en détail ci-après. Les différentes surfaces générées par les scans 3D et de leurs points communs, les différentes surfaces ont été combinées puis remaillées ce qui a permis d'obtenir la pièce présentée en figure V.33. Les modèles numériques ont eu leurs échelles modifiées (cf. tableau V.3) afin de correspondre aux mesures et la recherche du meilleur alignement a été réalisée afin de mesurer les écarts pour étudier les déformations.

⁶⁴ L'intégralité des points a pu ne pas être considérée du fait des capacités de calcul disponibles. L'écart d'alignement a été mis en évidence par l'utilisation d'un pseudo r^2 qui tend vers 1 lorsque tous les points sont situés sur la surface exacte du modèle numérique.

Tableau V.3 : Comparaison des facteurs d'échelle entre les deux techniques

Axe d'anamorphose	Scanner 3D	Tomographie X
X	0,88	0,85
Y	0,92	0,87
Z	0,88	0,82

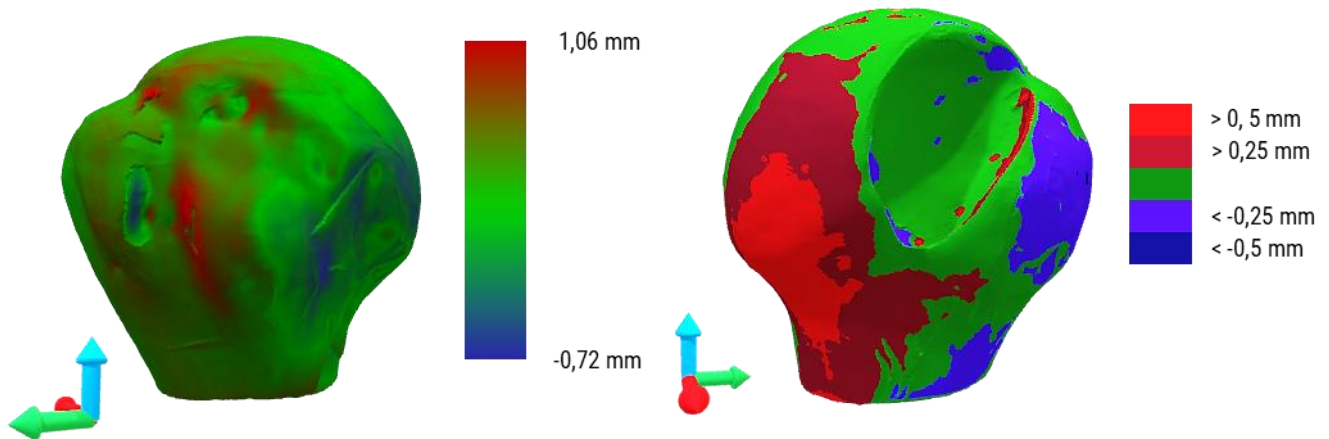


Figure V.33 : Modèle scanné aligné et modifié par anamorphose pour permettre une meilleure adéquation avec le modèle numérique. Un centième des points a été utilisé pour un pseudo $r^2 = 0,97$.

La structure interne est responsable d'une multitude de points, elle dispose donc d'un poids majeur lors de la recherche d'alignement. Celle-ci a donc été faite en deux temps, avec dans un premier temps, un calcul de la forme extérieur simplifiée par un remaillage grossier (figure V.34).

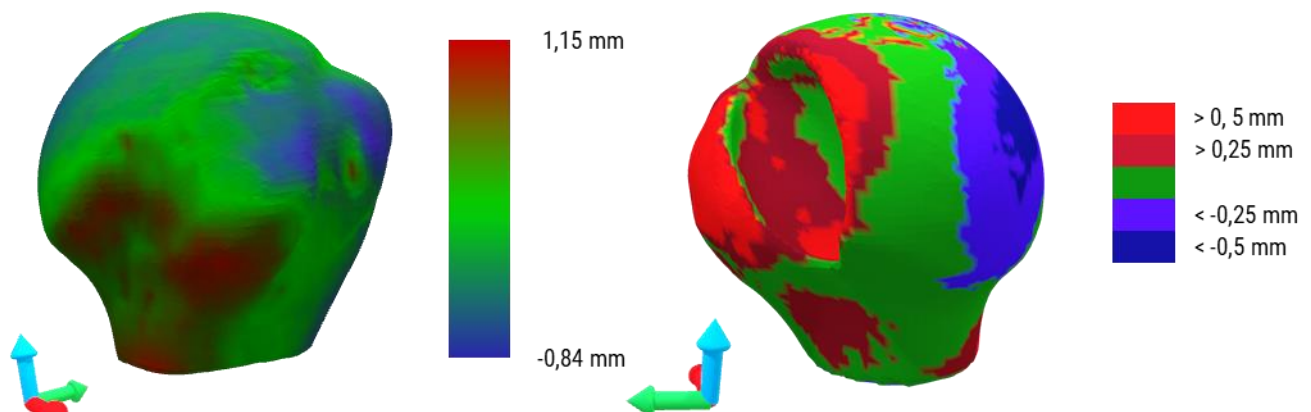


Figure V.34 : Modèle de tomographie X aligné après un remaillage générant des arêtes jusqu'à 1 mm permettant de combler la structure interne. Tous les points ont été utilisés pour un pseudo $r^2 = 0,96$.

Dans un second temps, la structure interne a été prise en compte (figure V.35).

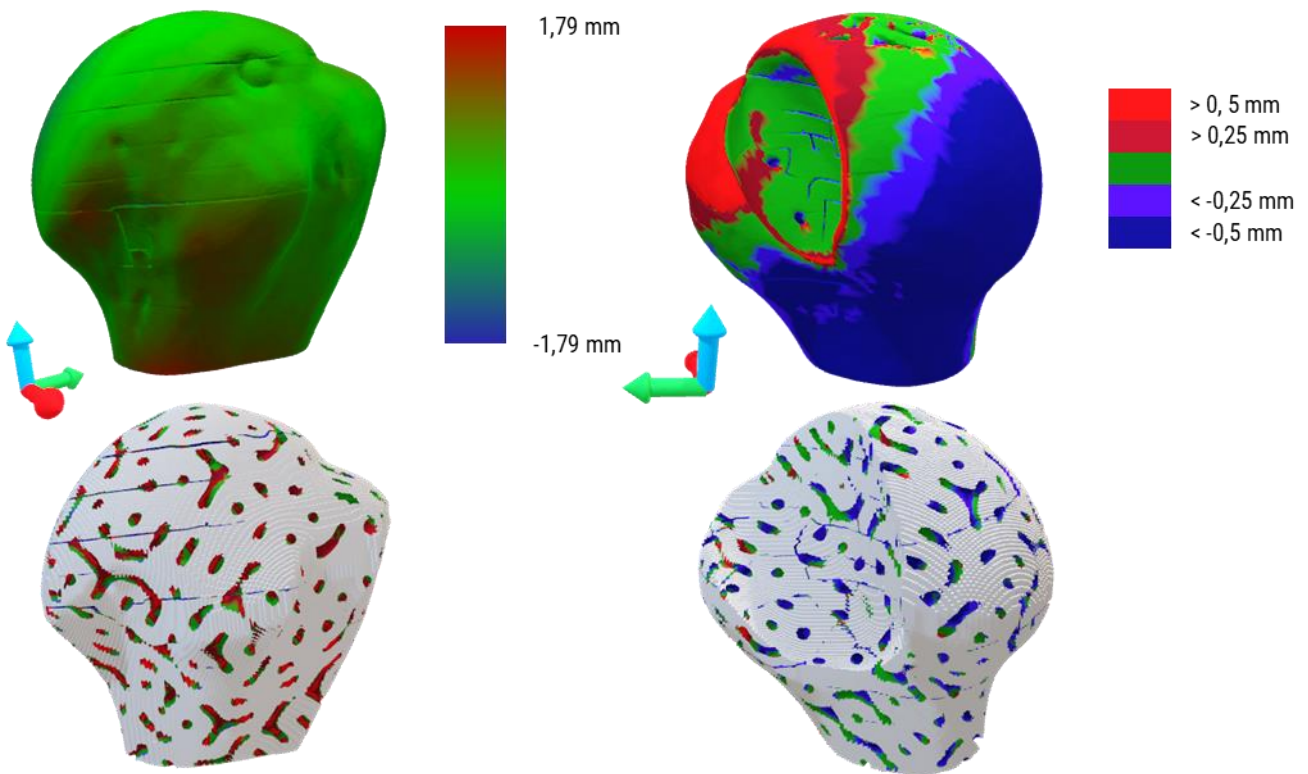


Figure V.35 : Modèle numérisé par tomographie X complet. La structure interne est mise en évidence par la suppression d'une coque de 3 mm d'épaisseur sur toute la périphérie. Un dixième des points a été utilisé pour un pseudo $r^2 = 0,94$.

De manière analogue aux résultats présentés dans le chapitre III, une porosité importante est présente au sein de la tête humérale, notamment au niveau du bas de la pièce. On peut également observer des plaques orientées dans le plan d'impression correspondant à des ruptures localisées.

Les porosités ont été considérées de $0,001 \text{ mm}^3$ (correspondant à une résolution de $100 \mu\text{m}$) jusqu'à $0,5 \text{ mm}^3$. D'autres porosités ont été répertoriées, certaines plus importantes correspondant à un remplissage partiel de la structuration par un manque de nettoyage ou d'accès, et d'autres plus petites que l'intervalle choisi pouvant être originaire de défaut de maillage ou de parasites lors de la reconstruction. La somme de toutes les porosités de la gamme étudiée est de $36,78 \text{ mm}^3$ (0,1 % du volume estimé de la pièce).

V.5.2 Discussions

L'estimation du volume poreux est à prendre avec précaution. Par exemple, la tête humérale ADM frittée a une masse de 105,26 g pour un volume estimé numériquement à 29971 mm³ ce qui correspond à une masse volumique de 3,51 qui est bien au-dessus de celle attendue pour l'HAp ($\rho = 3,16 \text{ g/cm}^3$) et bien au-delà de la masse volumique attendue pour ce mélange ($\rho = 2,72 \text{ g/cm}^3$) déterminé sur des parallélogrammes non structurés ayant subi le même traitement thermique.

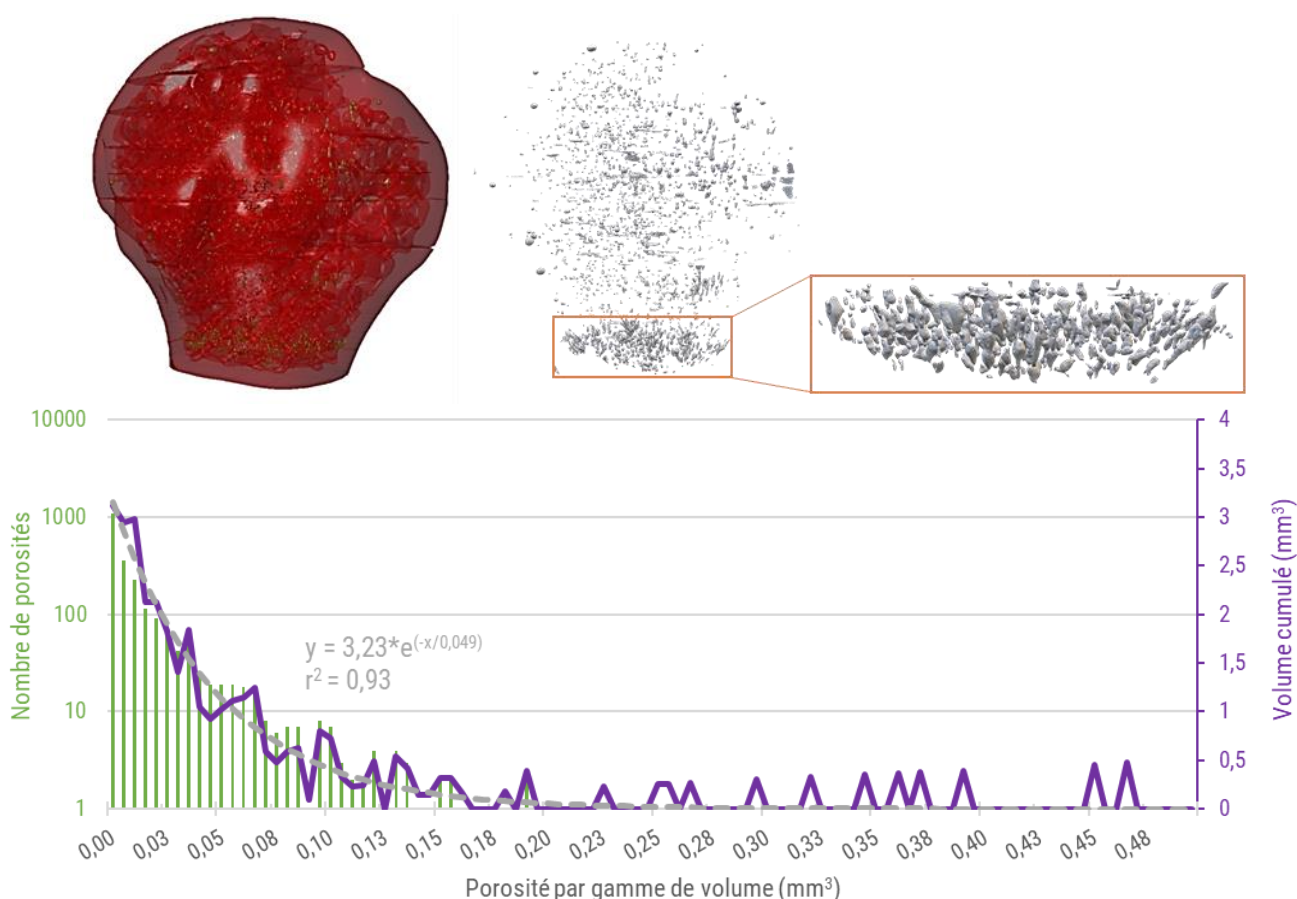


Figure V.36 : Distribution des porosités pour un filtrage entre 0,001 mm³ et 0,5 mm³ d'après une tomographie X de la tête humérale. Les porosités considérées sont mises en évidence en vert dans la pièce rouge.

L'échelle des figures n'est pas respectée.

La figure V.36 et l'image de la figure V.32 mettent en évidence les porosités présentes au sein de la tête humérale ADM. Tout d'abord, il convient de remarquer que la porosité est peu présente au sein de la coque dense et se divise en deux populations dans le volume. La première concerne la porosité homogènement répartie dans toute la structure, et la deuxième est fortement orientée et se concentre dans la partie basse de la pièce. La très grande majorité des porosités est inférieures à 0,1 mm³ et leur distribution de volume suit une exponentielle décroissante caractéristique d'une distribution aléatoire. L'absence de porosité dans la coque est à relativiser compte tenu du nombre élevé de ruptures qui peuvent avoir été causées par leur présence. La distribution aléatoire de la porosité est prévisible, comme nous avons pu le voir dans le chapitre III et n'est pas anormale avec l'utilisation de ce mélange qui limite les fortes

densifications. Contrairement au reste de la pièce, la partie basse présente moins de ruptures (aucune débouchante) et est la seule surface de contact horizontale entre la structure et la coque.

Les deux techniques d'analyse ont permis d'observer un retrait et une anisotropie plus importants que prévu (cf. tableau V.3). Cette anisotropie peut être expliquée par les ruptures inter-lamellaires qui ont conduit à des déformations lors de l'ouverture des fissures. Du fait de la morphologie complexe de cette pièce, certaines zones sont moins épaisses que d'autres. On peut remarquer une zone bleue sur la figure V.34 qui coïncide avec une zone relativement simple et lisse à l'opposé de la zone rouge de cette même figure qui correspond à une zone dense (où la coque est majoritaire sur la structuration) et accidentée. Ces zones rouges présentent un retrait moins important du fait de la présence des arêtes de la zone d'intérêt. En effet, celles-ci présentent un retrait proche de celui attendu (correspondant à des pièces denses) alors que les zones structurées présentent un retrait plus important. Une rupture avec une ouverture importante est également visible et amplifie ce phénomène.

On peut également observer un léger décentrage des pas de vis lié à l'anamorphose. L'anamorphose des modèles suppose un caractère homogène du retrait et indépendant de la taille visée ce qui est en désaccord avec les données précédemment présentées. La pénétration du rayonnement UV d'une épaisseur de 160 μm (d'après les paramètres choisis) conduit également à un surdimensionnement suivant Z de la structuration. Les écarts provoqués sur la structuration sont donc attendus et expliquent les décalages globaux observés sur la figure V.35.

Les déformations de cet exemple ne peuvent pas être causées par la présence de supports. Néanmoins, ça a été le cas pour certaines itérations du comblement du cas 1. Étant donné les faibles déformations à l'intérieur de la zone d'intérêt, un emboîtement satisfaisant avec le comblement a été obtenu lorsque celui-ci n'était pas impacté par l'absence de facteur correctif suivant Z.

L'étude des écarts est très fortement influencée par différents facteurs qui demandent une compréhension plus approfondie. Cette étude est directement dépendante de la qualité de l'ajustement entre le modèle scanné et le modèle numérique, il est donc important de rappeler que ce programme est simpliste et peut être grandement amélioré (il est par exemple incapable de corriger de légères variations d'orientation sur un même modèle). La manipulation de fichier sous le format STL a nécessité une segmentation et/ou une extrapolation de la surface pouvant être fortement impactées par la présence de défauts lors des analyses. Les résultats apportés par le scanner 3D ont notamment abouti à la formation de multiples surfaces pour une pièce pourtant immobile, ce qui a complexifié la reconstruction et diminué la confiance à accorder à ces données. Au vu de la méthodologie, le coefficient apporté par la tomographie X est le plus fiable et sera celui conservé, bien que les *extrema* soient plus élevés et que le r^2 soit moins proche de 1.

Ces déformations illustrent parfaitement le besoin de simulation pour les pièces créées par fabrication additive, car elles présentent une grande variété de zones avec un comportement au retrait variable nécessitant donc d'imprimer une pièce déformée pour obtenir une pièce dimensionnellement juste.

Conclusion Chapitre V :

La reconstruction à partir de scanners médicaux n'est pas aisée dans de nombreux cas notamment lors de la présence d'implants métalliques. Il nous a donc été nécessaire de nous adapter à ceux-ci afin de fournir un modèle satisfaisant de la situation préopératoire au prix de quelques approximations notamment causées par des limitations de puissance de calcul. Il sera donc nécessaire de confirmer le pipeline de création d'un implant pour des essais cliniques en l'améliorant ou en acquérant des logiciels spécialisés.

Ces modèles ont été structurés avec les programmes introduits dans le chapitre III permettant de générer une coque dense et une structure interne avec différentes tailles de structures gyroïdes. Les structures gyroïdes ont été choisies en réalisant un compromis entre l'imprimabilité et la taille de pores d'après les résultats présentés dans le chapitre I.3.

Nous sommes parvenus à imprimer en 3D les différents complements osseux, d'abord en plastique puis en céramique. Dans les deux cas, l'impression a pu être menée à bien malgré des modèles imposants et des orientations contraintes par les dimensions des pièces. Nous avons pu étudier l'influence de l'orientation sur la justesse des modèles en imprimant le comblement du cas 1 de différentes façons. L'orientation suivant Z a conduit à plus de ruptures inter-lamellaires mais à un meilleur ajustement que ceux imprimés dans le plan à cause d'un manque de maturité sur l'utilisation des supports. Ce manque de maturité a également conduit à l'importante rupture du cas 2 lors du frittage. D'autres ruptures ont été rencontrées après le frittage pour le modèle opératoire creusé du cas 1 à cause des arrêts répétés lors de l'impression.

Ces ruptures ont conduit à des déformations ayant été analysées par scans 3D et μ -CT. Cette analyse a révélé la présence d'une forte porosité résiduelle et de nombreuses ruptures inter-lamellaires. Le comblement a présenté également une forte porosité résiduelle mais aucune rupture.

Ces résultats sont donc encourageant pour nos deux premières études de cas qu'il convient de confirmer au travers d'autres essais. Il faudrait également les réaliser avec l'autre imprimante 3D céramique dont nous disposons et qui a déjà fait ses preuves pour la création de substituts osseux implantés chez l'Homme.

Références Chapitre V :

- [1] : Cutts, Steven, Mark Prempeh, et Steven Drew. 2009. « Anterior Shoulder Dislocation ». The Annals of The Royal College of Surgeons of England 91(1): 2-7.
- [2] : Zacchilli, Michael A, et Brett D Owens. 2010. « Epidemiology of Shoulder Dislocations Presenting to Emergency Departments in the United States »: The Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume 92(3): 542-49.
- [3] : Hovelius, L. et al. 1996. « Primary Anterior Dislocation of the Shoulder in Young Patients. A Ten-Year Prospective Study* »: The Journal of Bone & Joint Surgery 78(11): 1677-84.
- [4] : Provencher, Matthew T. et al. 2012. « The Hill-Sachs Lesion: Diagnosis, Classification, and Management »: Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons 20(4): 242-52.
- [5] : <https://www.sitedelepaule.com/les-douleurs-chroniques-de-lepaule/luxation-depaule-recvivante/> consulté le 27-07-2023
- [6] : Martinez-Catalan, Natalia et al. 2022. « Long-Term Outcomes of Arthroscopic Bankart Repair and Hill-Sachs Remplissage for Bipolar Bone Defects ». European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology 33(4): 947-53.
- [7] : Balg, F., et P. Boileau. 2007. « The Instability Severity Index Score: A SIMPLE PRE-OPERATIVE SCORE TO SELECT PATIENTS FOR ARTHROSCOPIC OR OPEN SHOULDER STABILISATION ». The Journal of Bone and Joint Surgery. British volume 89-B(11): 1470-77.
- [8] : Öztürk, Mehmet, Grégory Cunningham, et Nicolas Holzer. 2018. « Prise en charge d'un premier épisode de luxation antéro-inférieure de l'épaule chez l'athlète ». Revue Médicale Suisse 14(613): 1326-31.
- [9] : Putman, Sophie et al. 2017. « Épidémiologie des prothèses de hanche en France : analyse de la base nationale du PMSI de 2008 à 2014 ». Revue de Chirurgie Orthopédique et Traumatologique 103(7): S90.
- [10] : Erivan, Roger et al. 2019. « Évolution et projection de la chirurgie de la hanche en France de 2008 à 2070 : étude épidémiologique avec analyse de tendance et projection ». Revue de Chirurgie Orthopédique et Traumatologique 105(7): 803-12.
- [11] : Schwartz, Andrew M., Kevin X. Farley, George N. Guild, et Thomas L. Bradbury. 2020. « Projections and Epidemiology of Revision Hip and Knee Arthroplasty in the United States to 2030 ». The Journal of Arthroplasty 35(6): S79-85.
- [12] : Shah, Roshan P., David Lauthen, Jeffrey A. Geller, et H. John Cooper. 2019. « Average Operative Times for 1,313 Primary Total Hip Arthroplasty and 1,300 Primary Total Knee Arthroplasty Over 39 Months Are Roughly Equal to Medicare Attributed Operative Times ». The Journal of Arthroplasty 34(8): 1553-56.
- [13] : <https://www.chirurgiedusport.com/nos-specialites/quest-ce-quune-prothese-totale-de-hanche-pth/> consulté le 27-07-2023
- [14] : P. Massin, R. Lopes, B. Masson, D. Mainard. 2014. « La céramique composite Biolox® Delta limite-t-elle le risque de rupture ? », Revue de Chirurgie Orthopédique et Traumatologique, Volume 100, Issue 6, Supplement, p. S162-S166.
- [15] : Guo, Liyao et al. 2022. « On the Design Evolution of Hip Implants: A Review ». Materials & Design 216: 110552.
- [16] : Richard Knight, S., Aujla, R., Biswas, S. 2011. "Total Hip Arthroplasty – over 100 years of operative history". Orthopedic Reviews. Volume 3:e16 : 72-75.
- [17] : Kladovasilakis, Nikolaos, Konstantinos Tsongas, et Dimitrios Tzetzis. 2020. « Finite Element Analysis of Orthopedic Hip Implant with Functionally Graded Bioinspired Lattice Structures ». Biomimetics 5(3): 44.
- [18] : Herrera, Antonio et al. 2015. « Cementless Hydroxyapatite Coated Hip Prostheses ». BioMed Research International 2015: 1-13.
- [19] : cours d'anatomie de la Hanche du Docteur Valérie DUMAINE, Hôpital COCHIN à Paris.
- [20] : Nagels, Jochem, Mariëlle Stokdijk, et Piet M. Rozing. 2003. « Stress Shielding and Bone Resorption in Shoulder Arthroplasty ». Journal of Shoulder and Elbow Surgery 12(1): 35-39.
- [21] : Ulrich, Slif D. et al. 2008. « Total Hip Arthroplasties: What Are the Reasons for Revision? » International Orthopaedics 32(5): 597-604.
- [22] : <https://orthoinfo.aaos.org/en/treatment/revision-total-hip-replacement/> consulté le 31-07-2023.
- [23] : Goodman, Stuart B., et Jiri Gallo. 2019. « Periprosthetic Osteolysis: Mechanisms, Prevention and Treatment ». Journal of Clinical Medicine 8(12): 2091.
- [24] : Paprosky, Wayne G., Paul G. Perona, et Jeffrey M. Lawrence. 1994. « Acetabular Defect Classification and Surgical Reconstruction in Revision Arthroplasty ». The Journal of Arthroplasty 9(1): 33-44.
- [25] : Ong, Kevin L. et al. 2010. « Risk of Subsequent Revision after Primary and Revision Total Joint Arthroplasty ». Clinical Orthopaedics & Related Research 468(11): 3070-76.
- [26] : <https://www.orthopedie-bordeaux-sud.com/la-reprise-ou-changement-de-prothese-totale-de-hanche/> consulté le 01-08-2023.

- [27] : Jensen, Simon Storgård et al. 2007. « Evaluation of a Novel Biphasic Calcium Phosphate in Standardized Bone Defects. A Histologic and Histomorphometric Study in the Mandibles of Minipigs ». *Clinical Oral Implants Research* 18(6): 752-60.
- [28] : González Sánchez, José Carlos et al. 2020. « Segmentation of Bones in Medical Dual-Energy Computed Tomography Volumes Using the 3D U-Net ». *Physica Medica* 69: 241-47.
- [29] : <https://www.serf.fr/professionnel/hanche/gamme-novae-cupules-double-mobilite/> consulté le 31-07-2023
- [30] : Katsuya Nakata et al, « A Clinical Comparative Study of the Direct Anterior With Mini-Posterior Approach ». *The Journal of Arthroplasty* Vol. 24 No. 5 2009.
- [31] : Ghayor, Chafik, et Franz E. Weber. 2018. « Osteoconductive Microarchitecture of Bone Substitutes for Bone Regeneration Revisited ». *Frontiers in Physiology* 9: 960.
- [32] : Angelini, Andrea et al. 2019. « Three-Dimension-Printed Custom-Made Prosthetic Reconstructions: From Revision Surgery to Oncologic Reconstructions ». *International Orthopaedics* 43(1): 123-32.
- [33] : Yao, Angela, Daniel Mark George, Vijai Ranawat, et Chris John Wilson. 2021. « 3D Printed Acetabular Components for Complex Revision Arthroplasty ». *Indian Journal of Orthopaedics* 55(3): 786-92.
- [34] : Citak, Mustafa et al. 2018. « Preliminary Results of a 3D-Printed Acetabular Component in the Management of Extensive Defects ». *HIP International* 28(3): 266-71.
- [35] : <https://tvn24.pl/bialystok/lublin-wszczepili-proteze-stawu-biodrowego-wydrukowana-w-drukarce-3d-przez-polska-firme-6892987?source=rss> consulté le 31-07-2023
- [36] : <https://www.3dnatives.com/prothese-hanche-imprimee-3d-170420238/#> consulté le 31-07-2023
- [37] : Thèse de doctorat de médecine de Julie Usseglio. « Reconstruction des pertes de substances osseuses cranio-faciales au moyen d'un implant sur mesure en hydroxyapatite : une série de 19 cas ». Université de Limoges. 2015.
- [38] : « Technical Considerations for Additive Manufactured Medical Devices - Guidance for Industry and Food and Drug Administration Staff » document daté du 5 Décembre 2017.

Conclusion Générale et Perspectives

Cette thèse retrace les différentes étapes nécessaires à l'adoption d'une nouvelle technique de mise en forme allant de la découverte des technologies jusqu'à leur utilisation dans des projets complexes. Elle a été très diversifiée sur les thèmes abordés qui ont été aussi bien numériques au travers de la conception des modèles que traitant de la photopolymérisation ou encore du frittage de céramique. A bien des égards, cette grande variété a été faite au détriment d'analyses plus spécialisées sur certains aspects à cause du côté exploratoire de cette étude. Néanmoins, cela était nécessaire afin de pouvoir comprendre nos recherches et pouvoir différencier ce qui relève du manque d'expérience des résultats fiables et répétables.

L'acquisition simultanée des appareils a permis d'établir une synergie entre eux et de ne pas avoir de problèmes de dimensionnement ou de compatibilité mais leur achat, leur installation et leur prise en main ont nécessité un temps important impactant le déroulement de la thèse.

Cet apprentissage a, néanmoins, été mis à profit pour tester les modèles qui ont été réalisés ensuite avec nos poudres et pour la réalisation de deux études de cas. Ces études de cas représentent fidèlement des situations rencontrées par les chirurgiens orthopédistes qu'il a donc fallu préparer en amont puis réaliser un comblement en accord avec leurs recommandations. Même si le plus ambitieux des deux cas étudiés a connu une rupture importante lors de l'étape de post-traitement cela n'invalide pas la preuve de concept qu'il faudrait néanmoins répéter pour confirmer sa faisabilité avec de préférence nos mélanges et une meilleure gestion des supports. Cette demi-réussite nous a permis d'évaluer notre maturité à réaliser des substituts fonctionnels à court terme en une seule itération.

D'autres pièces plus délicates à imprimer ont été réalisées avec les mélanges commerciaux ce qui a permis de mieux appréhender les mélanges réalisés avec nos poudres présentant une moins bonne imprimabilité. Les deux céramiques, une poudre de CDHA non dopée et une dopée à 1% atomique du calcium en cuivre ont pu être imprimées malgré des différences de morphologies importante qui ont eu une influence sur les mélanges et son utilisation lors de l'impression. Différents essais de prétraitement ont été réalisés conduisant à l'utilisation d'une poudre broyée dans un temps court afin de compenser l'anisotropie des particules. Deux types de mélange ont été expérimentés, avec un agitateur magnétique ou bien un broyeur à bille, le premier a présenté des résultats hétérogènes mais avec une faible viscosité conduisant à la formation de structure hétérogènes et poreuse pour toutes les températures allant de 1100°C à 1300°C. Les seconds ont montré une viscosité plus importante mais une bonne homogénéité avec une structure évoluant très fortement avec les températures de frittage passant d'une structure poreuse à 1100°C à des structures denses à 1200°C et 1300°C conduisant à une augmentation des propriétés mécaniques en compression. Ces propriétés sont restées inchangées avec la structuration appliquée sur les modèles. La décomposition du CDHA en HAp et TCP a eu lieu mais les proportions sont impactées par la mise en forme et le mélange appliqué. L'emplacement spatial de ces deux phases a été investigué et semble montrer une structure de type matrice/particule avec le TCP servant de matrice ce qui corrobore également les résultats observés en compression.

Cette thèse a été l'occasion de développer de nombreux outils et de mettre en place des méthodes d'analyses de pièce, on peut notamment citer les outils d'analyses des résultats de μ -CT, la méthodologie pour la compression et la dissolution sélective et les programmes de structuration.

Mais des approfondissements sont nécessaires afin de confirmer les observations présentées ici, notamment sur les paramètres de dissolution sélective pour optimiser la sélectivité, l'influence du taux de charge sur la microstructure pour les poudres prétraitées et l'influence de ce prétraitement de la poudre sur la rhéologie des mélanges et leur réactivité. Des essais mécaniques plus nombreux avec des pas en température plus restreint devrait pouvoir permettre de distinguer l'influence du changement de phase et de la taille des grains sur la valeur maximale de compression à rupture.

Au cours de ce manuscrit, différents axes d'amélioration ont été abordés. Par exemple, sur toute la partie programmation, le choix a été fait de développer nos propres outils mais ceux-ci ne sont pas à l'état de l'art. Des solutions accessibles et faciles à implémenter ont été préférées, ceux-ci peuvent donc être très largement améliorées. On peut notamment citer la structuration qui ne permet pas la création de pièces directement prêtes à l'impression et l'ajustement des positions pour suivre les déformations par μ -CT.

Le choix d'avoir recourt à un prémix commercial nous a permis d'accélérer l'impression avec nos poudres mais la mise en place d'un prémix avec une composition adaptée à nos céramiques reste nécessaire afin de pouvoir pleinement utiliser nos céramiques et disposer d'une rhéologie compatible avec nos deux imprimantes pour la réalisation de formes ambitieuses.

Au vu des méthodes utilisées et de la rhéologie des mélanges rencontrés, il est possible d'imprimer avec des viscosités très élevées et donc des surfaces spécifiques très élevées tel que des nanoparticules. Des essais d'imprimabilité concluant ont été menés avec des nanoparticules de verre bioactif possédant un cœur magnétique de γ -Fe₃O₄ issues de la thèse d'un autre doctorant de l'équipe. Dans la limite que les matériaux concernés doivent pouvoir être frittés à des températures supérieures aux 450°C nécessaires pour la dégradation de la matrice organique. Nos appareils de fabrication additive peuvent donc s'appliquer bien plus largement qu'aux recherches sur les phosphates de calcium.

Annexe I : Liste des appareils et logiciels

Microscope Electronique à Balayage de paillasse (MEBp) : SH4000M (Hirox, Japon). Échantillons métallisés à l'or avec un métalliseur Desk V (Denton Vacuum, Etats-Unis) à 30 mV pendant 40s. Les clichés sont réalisés à 10 kV avec les électrons secondaires et à 20 kV pour les électrons rétrodiffusés.

Microscope Electronique à Balayage (MEB) : JSM-6060LV (JEOL, Japon). Échantillons métallisés au chrome. Les clichés sont réalisés à 3 kV avec les électrons secondaires et à 20 kV pour les électrons rétrodiffusés.

Microscope Electronique à Balayage – Field Emission Gun (MEB-FEG) : Regulus 8230 (Hitachi, Japon). Échantillons métallisés au chrome. Les clichés sont réalisés avec les électrons secondaires à 2 kV.

Sorptomètre : Tristar II (Micromeritics, États-Unis). La mesure a été réalisée après un dégazage d'une nuit à 120°C. Valeurs basées sur la physisorption d'azote d'après la théorie BET.

Diffraction des rayons X : D2 Phaser (Bruker, Etats-Unis) en géométrie Bragg-Brentano avec une anode cuivre sur plaque de verre, poudre ou pièce. Le pic principal de l'HAp (31,791°) a servi de référence pour recentrer les diffractogrammes.

Rhéomètre : Rheometric Scientific ARES (TA Instruments, États-Unis). Des plateaux de 25 mm de diamètre avec un écartement entre 1 et 2 mm thermostaté par un flux d'air comprimé à 27°C ont été utilisés. Une courbe de déformation à fréquence constante ($f = 10$ Hz) puis un balayage en fréquence à 90% de la perte de module G' a été effectué.

Système d'analyse thermique (ATD/ATG-1) : TGA/DSC 1 STAR^e System (Mettler Toledo, États-Unis). Un flux de 200 mL/min d'air a été appliqué sur les échantillons afin de représenter les conditions dans un four à moufle où les mouvements d'air ne sont pas contrôlés.

Système d'analyse thermique (ATD/ATG-2) : SetSys EVO (Setaram, France). Système pouvant monter jusqu'à 1600°C couplé à un détecteur de spectre de masse. Analyses appliquées avec un balayage d'air de 200 mL/min.

ICP-OES : 5800 (Agilent Technologies, États-Unis). Les poudres ont été digérées dans une solution d' HNO_3 .

MP-AES : 4200 (Agilent Technologies, États-Unis). Les poudres ont été digérées dans une solution d' HNO_3 à 20%(massique) puis dilué pour obtenir une solution finale à 5%. Une solution concentrée à 40 ppm de phosphore donc de quelques ppm pour les dopants et une seconde diluée d'un facteur 10 pour le calcium ont été utilisées pour les mesures.

Spectroscopie à dispersion d'énergie (MEBp-EDS) : XFlash Detector 630M (Bruker, États-Unis). Sonde EDS équipée sur MEBp. Cartographies effectuées à 20kV pendant 10 minutes à 2000 cps environ. Seul l'or est déconvolué sur les quantifications.

Scanner 3D : Bâti équipé d'une tête P10M (Renishaw, Royaume-Uni) complété par un scanner 3D Zephyr III-50 (Kreon Technologies, France). Les paramètres (sensibilité, temps d'exposition...) du scanner ont été régulièrement modifiés afin d'améliorer la détection de la surface à numériser.

Microscope Optique : BH2-UMA (Olympus, Japon) combiné à un appareil photographique DS126621 (Canon, Japon) pour les clichés numériques.

UV-Visible : UV-2600i (Shimadzu, Japon). Les mesures sur poudres ont été obtenus avec l'aide d'une sphère d'intégration sur un porte échantillon sensiblement tassé. Des variations de la ligne de base ont été observées en fonction de la préparation (tassement et épaisseur) mais la forme globale est restée inchangée.

Microtomographe à rayons X : (RX Solutions, France). Calibration et réglage de la tension effectuée pour chaque échantillon. Les échantillons ont été fixés par l'application d'une colle à l'extrémité d'une baguette composite ou bien immobilisé dans un bûcher par des cales en mousses polymères ($\rho \ll 1$).

Granulomètre : Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Pays-Bas) dans l'eau déionisée ($\eta=1,33$) pour une obscurité d'environ 1% ($\pm 0,5\%$) avec le module « Hydro ». Une moyenne de 5 mesures de 20s a été réalisé après une étape de dispersion par ultrason de 5 min suivi d'un dégazage. L'option poudre fine a été sélectionnée. Les propriétés matières choisies sont celles de l'hydroxyapatite stœchiométrique avec un indice de réfraction de 1,65 [[https://webmineral.com/data/Apatite-\(CaOH\).shtml](https://webmineral.com/data/Apatite-(CaOH).shtml)], un coefficient d'absorption de 0,0001 pour le laser rouge (632,8 nm) et de 0,01 pour le laser bleu (470 nm). Ces coefficients ont été minimisés tout en permettant la disparition d'un fond continue entre 0,01 et 0,1 μm , vraisemblablement lié à la mesure. Nous avons considéré que le dopage et la sous-stœchiométrie n'ont pas modifié substantiellement ces paramètres.

Compression : EZ 50 (Ametek, États-Unis). Les mesures ont suivi le protocole [Martin, R. I., et P. W. Brown. 1995. « Mechanical Properties of Hydroxyapatite Formed at Physiological Temperature ». Journal of Materials Science: Materials in Medicine 6(3): 138-43.] à savoir un déplacement de 0,01 cm/min avec une feuille de papier au-dessus et en dessous. Les échantillons n'ont pas été humidifiés contrairement à la référence.

Dilatomètre : DIL 402 PC (Netzsch, Allemagne). Pouvant aller jusqu'à 1100°C. Une force de 25 cN a été appliquée.

Balance (Bal1) : Mettler AE 163 (Mettler Toledo, États-Unis). Balance de précision jusqu'à 160g ($d=0,0001\text{g}$).

Balance (Bal2) : LP-20001 (VWR, États-Unis). Balance jusqu'à 20 kg ($d=0,1\text{g}$).

Tamissage : Tamis d'analyse en toile métallique tissée d'un diamètre de 200 mm (Retsch, Allemagne) conforme à la norme ISO 3310-1, d'une ouverture de maille de 20-50-100-200 μm . Des vérifications visuelles du treillis ont été réalisés mais aucunes vérifications au microscope n'ont été faites. Pour certains broyages, des tamis d'analyse en toile de nylon de 50-100-200 μm ont été utilisés.

Logiciels utilisés :

- 3D Builder version 20.0.4 (Microsoft Corporation, États-Unis)
- Blender version 3.1.2 (Fondation Blender, Pays-Bas)
- Ceramaker version 1.5.45 (3D Ceram, France)
- ChemDraw Prime version 22.2.0 (PerkinElmer, États-Unis)
- Chitubox version 1.9.5 basics (CBD-Techn, Chine)
- Cura version 4.12.0 (Ultimaker, Pays-Bas)
- FreeCAD version 0.21.1 build 33667+26 (FPA, Belgique)
- FullProf suite version Janvier 2021 (« FULLPROF : A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis », J. Rodriguez-Carvajal. 1990.)
- Grasshopper version du 9 Août 2023 – 1.0.0007 (Rhinoceros, États-Unis)
- ImageJ - Module Fiji version 1.54h (NIH, États-Unis)
- Invesalius version 3.1.1 (CTI, Brésil)
- Microsoft 365 version 2312 (Microsoft Corporation, États-Unis)
- MSLattice version 1.0 (Dr. Al-Ketan et Pr. Abu Al-Rub, Émirats Arabe Unis)
- Paint 3D version 6.2305.16087.0 (Microsoft Corporation, États-Unis)
- Rhino 3D version 7.33 (Rhinoceros, États-Unis)
- Tomviz version 1.10 (Kitware, États-Unis)
- Vesta version 3.5.8 (K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).)

Annexe II : Descriptif des marchés

Annexe II.1 : Besoins structurelles des différents appareils.

Marché	Lot	Fabricant	Besoins	Coût des travaux (HT)
<i>Broyeur</i>		Fritsch	Prise 230 V	-
		Netzsch Frères	Eau de refroidissement Air comprimé (7 bar) Prise 400V	610 € + Air comprimé (PSE)
		Verder	Prise 230V	-
		WAB	Prise 400V Eau de refroidissement (1-5 bar)	610 €
<i>Four</i>	Lot 1 : Four tubulaire	Carbolite	Prise 230V (20A) ou Prise 400V	610 €
		Nabertherm	Prise 400V	
	Lot 2 : Four de déliantage, four de frittage et four de frittage haute température	Carbolite	3*Prises 230V (50A) ou Prises 400V Extraction	4 200 € + 4 400 €
		Multistation	3*Prises 400V Extraction	
Nabertherm	3*Prises 400V Extraction			
<i>Imprimante</i>	Lot 1 : Approche par le bas	Admatec	Prise 230V Eclairage (>550 nm) Protection anti-UV Extraction Climatisation Contrôle de l'humidité	22 200 €
		Lithoz	Prise 230V Eclairage (>550 nm) Protection anti-UV Extraction Climatisation Contrôle de l'humidité Congélateur	22 200 €
	Lot 2 : Approche par le haut	3D Ceram	Prise 230V Eclairage (>550 nm) Protection anti-UV Extraction Climatisation Contrôle de l'humidité Air comprimé (6 bar) Plaque de répartition	22 200 € + ligne d'air comprimé à 6 bar

Annexe II.2 : Notation des différents candidats au marché broyeur.

Broyeur

Fournisseur		Fritsch	Netzsch Frères	Retsch	WAB
Technique	Volume (10)	5	10	10	8
	Taille obtenue (10)	10	5	10	10
	Technologie (3)	2	3	2	1
	Distribution (5)	0	0	0	0
	Répétabilité (5)	2	5	3	4
	Ressources (10)	6	10	6	8
	Options (5)	2	4	5	3
	Mise en œuvre (10)	8	8	8	6
	Usure (3)	1	3	1	2
	Pertes (3)	2	3	2	1
Poids	75%	5,94	7,97	7,34	6,72
Prix	Achat (10)	8	1	8	5
	Utilisation (5)	4	5	4	2
	PSE (2)	2	0	2	1
	Interventions (1)	0	0	1	0
Poids	15%	7,78	3,33	8,33	4,44
Services, maintenance et garanties	Garantie (10)	10	5	10	5
	Maintenances (10)	5	2	6	0
	Livraison (5)	4	2	5	2
	Installation (5)	4	4	4	4
	Formation (1)	1	0	1	1
Poids	10%	7,74	4,19	8,39	3,87
Coût d'acquisition sans les travaux (Offre+PSE)		32 950 €	228 120 €	94 073 €	74 490 €
Total (10)		6,39	6,90	7,60	6,09

Four – Lot 1

<i>Fournisseur</i>		Carbolite	Nabertherm
<i>Technique</i>	Volume (10)	9	8
	Température (10)	5	4
	Documentation (5)	5	3
	Options (10)	7	9
	Vide (1)	0	1
Poids	75%	6,94	6,94
<i>Prix</i>	Achat (10)	9	9
	Options (5)	4	5
Poids	20%	8,67	9,33
<i>Services, maintenance et garanties</i>	Garantie (10)	10	8
	Maintenances (10)	2	1
	Livraison (5)	1	1
Poids	5%	7,22	5,56
Coût d'acquisition sans les travaux (Offre+PSE)		25 356€	24 773€
Total (10)		7,30	7,35

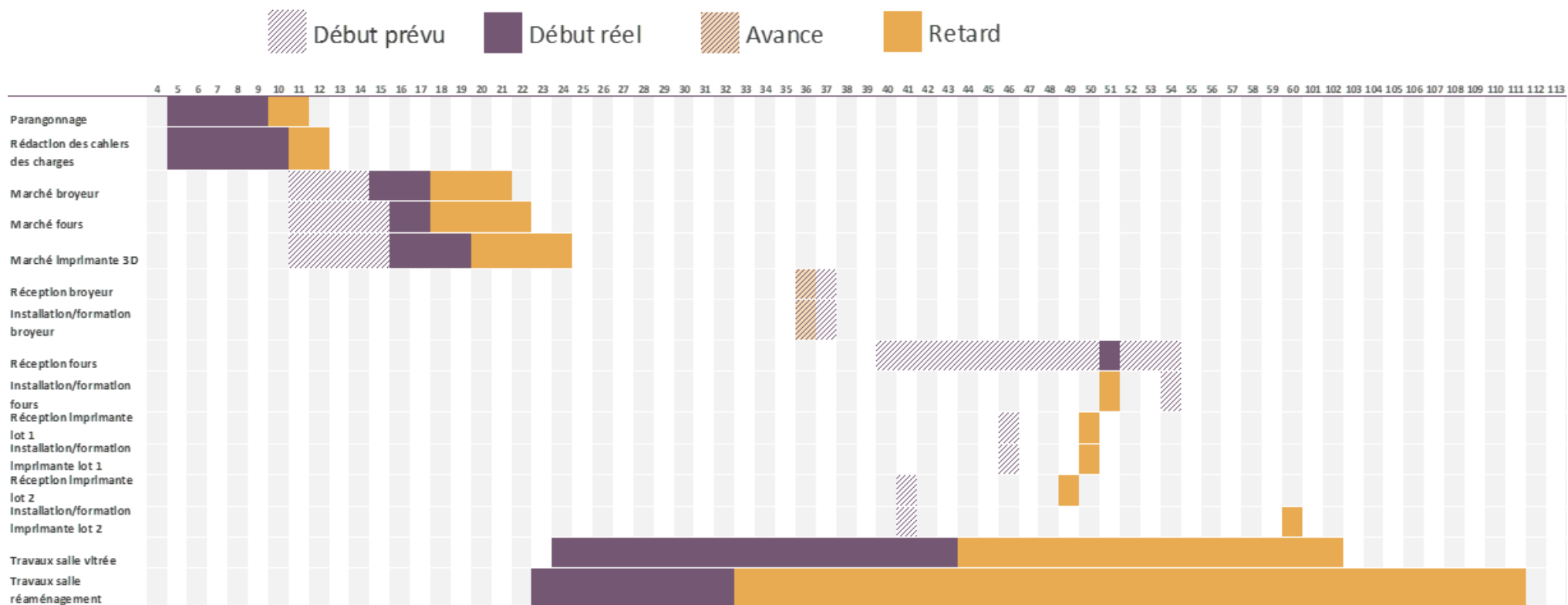
Four – Lot 2

<i>Fournisseur</i>		Carbolite	Multistation	Nabertherm
<i>Technique</i>	Volume (30)	22	20	21
	Température (30)	26	20	25
	Documentation (10)	8	2	7
	Options (15)	9	8	14
	Interface (3)	1	0	3
	Petit matériel (10)	7	0	4
Poids	75%	7,45	5,10	7,55
<i>Prix</i>	Achat (10)	8	1	7
	Options (5)	3	1	4
Poids	20%	7,33	1,33	7,33
<i>Services, maintenance et garanties</i>	Garantie (10)	10	7	7
	Maintenances (3)	2	2	0
	Livraison (5)	1	2	3
	Délais (5)	3	2	4
Poids	5%	6,96	5,65	6,09
Coût d'acquisition sans les travaux (Offre+PSE)		45 980€	162 050€	61 655€
Total (10)		7,40	4,38	7,43

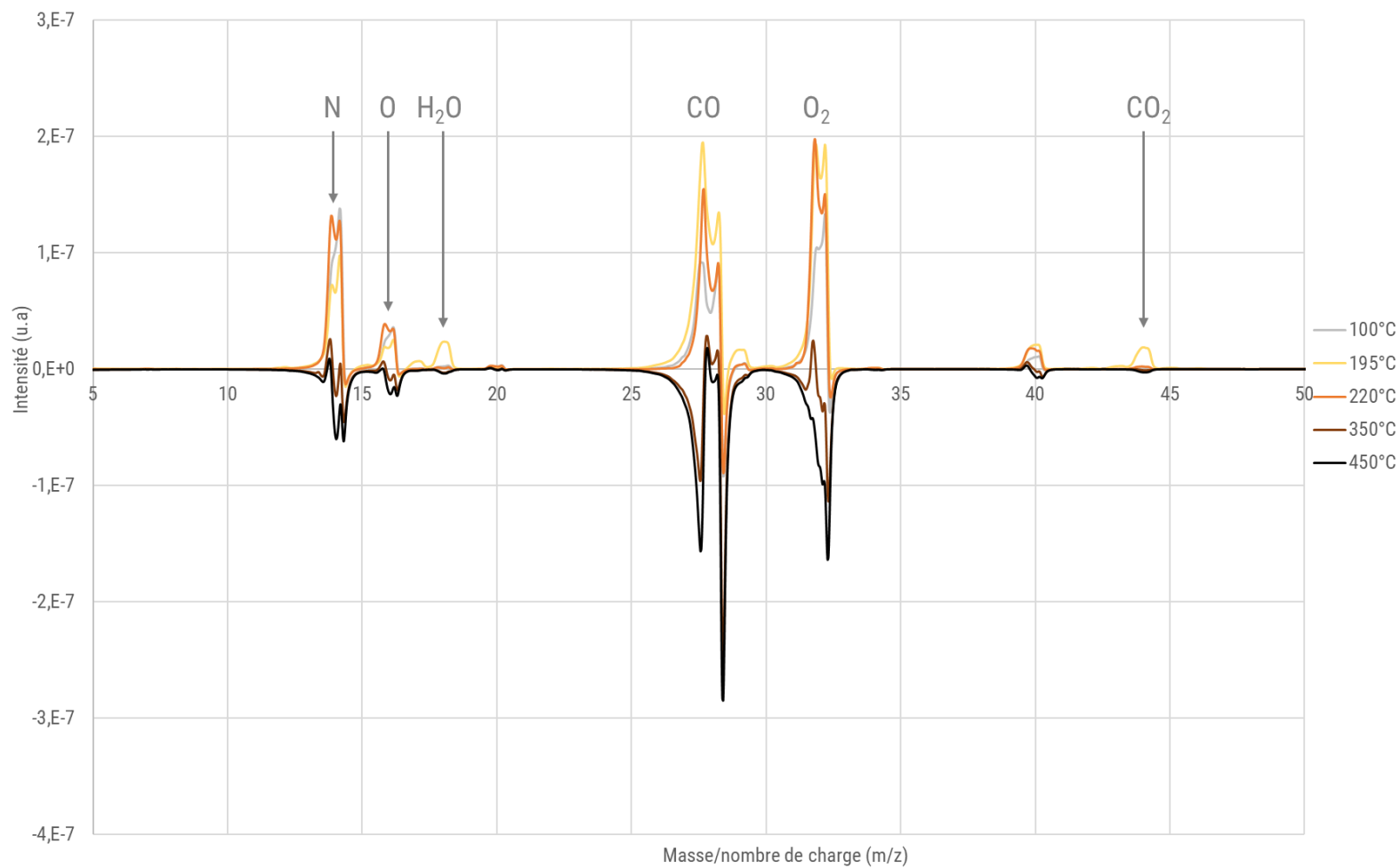
Imprimante 3D – Lots 1 et 2

Fournisseur		Admatec	Lithoz	3D Ceram
<i>Technique</i>	Surface d'impression (20)	15	15	15
	Hauteur (10)	3	10	7
	Résolution (10)	10	10	3
	Matière minimale nécessaire (2)	2	2	0
	Finesse de structure (3)	1	3	1
	Matière (3)	2	3	2
	Temps d'impression (3)	3	0	3
	Détails des pièces (5)	5	3	0
	Précision dimensionnel (3)	1	3	3
	Défauts (3)	1	3	1
	Rupture (3)	2	1	1
	Homogénéité (1)	0	0	1
	Polyvalence (5)	5	2	3
	PSE (15)	5	8	8
Poids	55%	6,40	7,33	5,58
<i>Prix</i>	Achat (10)	10	5	8
	Matière première (6)	5	1	5
	Utilisation (8)	4	6	7
	Remplacements (5)	0	0	2
Poids	25%	6,55	4,14	7,59
<i>Services, maintenance et garanties</i>	Garantie (10)	6	7	7
	Maintenances (3)	3	2	2
	Services (5)	3	3	4
Poids	15%	6,67	6,67	7,22
<i>Délais de mise à disposition</i>	Date d'arrivée	10	5	8
	Délais de mise en place	1	5	3
	Délais de formation	0	0	0
Poids	5%	5,50	5,00	5,50
Coût d'acquisition sans les travaux (Offre+PSE)		274 370€	368 383€	245 828€
Total (10)		6,32	6,31	6,43

Annexe II.6 : Gantt prévisionnel et effectif de l'acquisition des appareils et des travaux corrélés. Les semaines ont été tronquées de 60 à 100.



Annexe III : Résultats de spectroscopie de masse à différentes températures



Résumé : La fabrication additive est une méthode de mise en forme récente permettant d'obtenir des structures innovantes et une personnalisation des pièces. Ces deux aspects intéressent le domaine médical afin d'améliorer les propriétés d'ostéointégration des substituts osseux dans une réflexion axée autour d'une médecine personnalisée aux besoins des patients permettant une amélioration des conditions de vie. Dans ce contexte, les chirurgiens orthopédistes de l'équipe Matériaux Pour la Santé de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand ont identifié les substituts osseux en céramique, et plus particulièrement en phosphate de calcium, comme pouvant répondre à leurs besoins. Les équipements nécessaires, de la préparation de la poudre de céramique aux traitements thermiques des pièces, ont été acquis grâce à un financement du Fond Européen de Développement Régional et ont fait l'œuvre de marché public passés dans le cadre de cette thèse. Ceux-ci ont abouti à l'acquisition d'un broyeur, de deux imprimantes de fabrication additive, d'un four tubulaire et de trois fours à moufle.

Deux technologies de fabrication additive céramique complémentaires ont été installées, à savoir la stéréolithographie et le « digital light projection ». Toutes deux sont basées sur l'utilisation d'une résine photosensible chargée en céramique qu'il faut ensuite éliminer lors d'une étape de traitement thermique. La céramique utilisée est une hydroxyapatite déficiente en calcium dopée en cuivre à 1% atomique des atomes de calcium ou non dopée, le dopage au cuivre ayant démontré des qualités antibactériennes. Cette céramique se décompose en un mélange biphasique d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique (60/40) après traitement thermique. Les deux poudres ont été produites en lot de 2 kg au Centre Ingénierie et Santé de Saint-Etienne. L'influence des étapes de préparation du mélange sur les pièces finales a été étudiée en réalisant différents broyages des poudres avec ou sans additif et avec différents modes d'incorporation de la céramique au sein d'un mélange d'organique photosensible commercial.

L'impression avec les poudres initiales et des poudres préalablement traitées thermiquement a révélé des différences de densification conduisant à des changements notables de microstructures. L'influence de la température de frittage sur la composition chimique et cristallographique des pièces a été investiguée principalement par diffraction des rayons X accompagnés d'affinements de Rietveld permettant la détermination des pourcentages massiques des différentes phases présentes. La répartition spatiale des différentes phases a été étudiée afin de mieux comprendre le comportement des substituts osseux lors de leur dégradation *in vivo* et l'influence de cette dégradation sur l'intégrité structurelle du substitut.

Des programmes permettant la structuration d'une forme initiale quelconque avec différentes structures géométriques, tel que les surfaces minimales triplement périodiques, ont été réalisés. Ceux-ci ont permis une meilleure compréhension de l'aspect numérique de l'impression 3D et la réalisation de structuration pour des substituts osseux issus de cas rencontrés précédemment par les chirurgiens de l'équipe qui ont été ensuite imprimés en hydroxyapatite commerciale. Deux cas cliniques ont été traités, un enfoncement de la tête humérale et une reconstruction complexe sur une reprise de prothèse totale de hanche. Pour ces deux cas, un démonstrateur a été produit validant la preuve de concept.

Abstract : Additive manufacturing is a recent shaping method that allows for the creation of innovative structures and customization of parts. These two aspects are of interest for the medical field to improve the osteointegration properties of bone substitutes in a focused reflexion on a personalized medicine tailored to each patient's needs allow an improvement in the quality of life. In this context, the orthopaedic surgeons of the team "Matériaux Pour la Santé" from "Institut de Chimie de Clermont-Ferrand" have identified the ceramic bone substitutes, particularly calcium phosphate substitute, in response to their needs. The necessary equipment, from the preparation of ceramic powder to the thermal treatment of parts, was acquired through funding from European Regional Development Fund and various public procurement procedures within the scope of this thesis. This led to the acquisition of a grinder, two additive manufacturing printers, a tubular furnace and three muffle furnaces.

Two complementary technologies of ceramic additive manufacturing have been set up, the stereolithography and the digital light projection. Both are using a photosensitive ceramic loaded resin which is removed during a thermal treatment. The ceramic used is a calcium deficient hydroxyapatite either doped with copper at 1% atomic proportion of calcium or undoped, the copper doping having shown antibacterial activity. This ceramic is decomposed into a biphasic mixture of hydroxyapatite and tricalcium phosphate (60/40) after thermal treatment. Both powders have been synthesized in batches of 2 kg at "Centre Ingénierie et Santé de Saint-Etienne". The influence of the preparation steps on the final parts has been studied through various milling of powder, with or without additives and various incorporation methods of ceramic into a commercial organic photosensitive mixture.

Printing with both initial powder and thermally treated powder revealed differences in densification leading to notable changes in microstructure. The influence of sintering temperature on the chemical composition and crystallochemistry of the parts was primarily investigated using X-ray diffraction accompanied by Rietveld refinement, enabling the determination of the mass percentages of the different phases present. The spatial distribution of these phases was studied to better understand the behaviour of bone substitute during their biological degradation and the impact of this degradation on the structural integrity of the substitute.

Programs have been developed to enable the structuring of any initial form with various geometric structures, such as triply periodic minimal surfaces. These programs have facilitated a better understanding of the digital aspect of 3D printing and the structuring of bone substitutes derived from cases previously encountered by team's surgeons, which have been printed with commercially available hydroxyapatite to validate the proof of concept. Two case studies have been explored: one involving humeral head depression and the other involving complex acetabular reconstruction during a total hip revision.