

# Développement et production de prothèses osseuses en céramique biocompatible par stéréolithographie

Ing. J. HUMBLET  
Ing. T. SFORZA  
Ing C. DONIS  
Ir C. CHARLIER  
GRAMME – Liège

*Le phosphate tricalcique ( $\beta$ -TCP) est une céramique biocompatible employée pour la fabrication de prothèses osseuses résorbables. Ces dernières doivent présenter un design complexe, en termes de micro et macroporosités, qu'il est possible de réaliser grâce à la fabrication par stéréolithographie du procédé Optoform.*

*Mots-clefs : stéréolithographie, prototypage rapide, céramique biocompatible, photopolymérisation.*

*Tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) is a biocompatible ceramic used for the production of resorbable bone prostheses. These ones must have a complex design, in terms of micro and macropores, which are achievable thanks to the process of stereolithography manufacturing called Optoform.*

*Keywords : stereolithography, rapid prototyping, rapid manufacturing, bioceramic, photopolymerization.*

## 1. Introduction

Des céramiques biocompatibles peuvent être implantées dans le corps humain afin de combler les manques osseux. Aujourd'hui, certaines de ces céramiques, dont le phosphate tricalcique ( $\beta$ -TCP), sont employées pour leur faculté à se résorber lentement, permettant à l'os de se reconstituer progressivement en colonisant la prothèse. Pour perfectionner ce mécanisme de résorption, le greffon doit présenter des caractéristiques spécifiques en termes de micro et macroporosités ainsi qu'en termes de pureté du matériau. De plus, il doit être suffisamment résistant pour assurer provisoirement sa fonction.

Cet article résume les étapes du développement de telles prothèses à l'aide du procédé Optoform. Ce dernier permet la mise en forme de pièces complexes en céramiques par le principe de fabrication par addition de matière. Plus précisément, le procédé Optoform permet de modeler une pâte, c'est-à-dire un mélange de résines photosensibles et de poudre de céramiques, par stéréolithographie.

Ce travail s'est inscrit dans un projet de développement de matériau commandé par un client. Il a été réalisé au département *d'Additive Manufacturing* de *Sirris Wallonie*, pour lequel une nouvelle poudre de céramique doit être mise en forme.

La première phase du développement a consisté en l'ajustement des composants d'une pâte contenant la poudre pour permettre son utilisation sur l'Optoform.

La seconde phase a résidé en de nombreux essais de fabrication de pièces jusqu'à l'optimisation des paramètres de l'Optoform permettant la conception de pièces correspondant aux exigences du client.

Cependant, il faut se rendre compte qu'une pièce en sortie de machine n'est pas encore bonne à l'emploi. Pour récupérer un produit fini en céramique pure, la pièce doit suivre un traitement thermique, dont la première étape, dite de déliantage, permet d'extraire les matières organiques et la seconde étape, le frittage, qui va densifier la pièce. Ce traitement thermique est actuellement pris en charge par le client. Néanmoins, dans l'éventualité où un nouveau client aspirerait à la réalisation d'autres prothèses à partir de ce

même matériau, il est intéressant de pouvoir garantir la fabrication complète du produit, y compris le traitement thermique.

A cet effet, des essais de cuisson de pièces ont été réalisés avec le matériel disponible chez Sirris afin d'aboutir à un compromis en termes de pureté du matériau fini, de densité et de résistance.

## 2. Cas pratique

Lorsqu'un individu perd une dent de la mâchoire supérieure, l'os qui soutenait cette dent, n'étant plus sollicité, va se nécroser. Il laisse lentement place à un vide dans lequel le sinus maxillaire vient s'étendre. Pour que l'individu puisse retrouver le confort d'une bonne dentition, il faut pouvoir poser une dent de substitution. Pour ce faire, il doit y avoir suffisamment de matière osseuse à laquelle visser la prothèse dentaire. Une technique chirurgicale du nom de "Sinus lift" permet de combler le vide osseux de la mâchoire par une céramique biocompatible et résorbable qui va laisser à l'os l'occasion de se reformer. Ce dernier constituera alors à nouveau une masse solide à laquelle pourra se fixer une nouvelle dent. De tels comblements sont obtenus avec des granules de  $\beta$ -TCP depuis quelques années. Dans le cadre de ce travail, a été développé un petit élément, du nom de *SINUS+* (fig. 1), une plaquette rigide qui vient soulever le sinus et constituer un nouveau plancher sinusien pour que l'os de la mâchoire supérieure puisse se reformer.

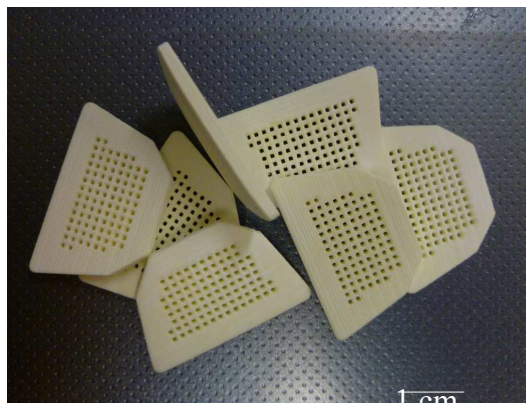


Figure 1: *SINUS+*

Tout au long de la vie, l'os est résorbé et renouvelé simultanément, de façon continue. Pour maximiser la résorption, certains paramètres de formes sont à prendre en compte lors de la conception des prothèses *SINUS+*, afin d'en ajuster les propriétés ostéogéniques. L'implant doit, en effet, présenter des micropores de moins de  $10\mu\text{m}$  de large. Ceux-ci vont permettre la diffusion des fluides biologiques, comme les enzymes des ostéoclastes pour dissoudre les cristaux ([5]). La prothèse osseuse doit également posséder des macropores. Ces trous doivent mesurer entre  $300$  et  $600\mu\text{m}$  et ont pour fonction de guider les cellules osseuses en profondeur. Ils prodiguent donc une bonne ostéoconduction et permettent la reconstruction par les ostéoblastes au cœur même de l'implant.

### **3. Matériau céramique**

Les implantations de prothèses osseuses se pratiquent depuis plusieurs dizaines d'années mais depuis peu, les essais cliniques tendent à ce que l'os synthétique se transforme en os naturel, pour qu'il y ait une substitution. L'idéal est donc de créer des prothèses dans le même type de matériau que les os.

Le phosphate tricalcique (TCP), de formule  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , dont la mise en forme est développée dans le présent travail, est une céramique résorbable par le corps humain. Il va interagir avec le milieu biologique et est actif également au cœur du matériau, dans le sens où il prend part à la reconstruction osseuse. Il va se dégrader et générer les éléments nécessaires au cycle de remodelage de l'os. La substitution prend place en 6 mois environ, laissant au final un os autologue.

## **4. Stéréolithographie : machine Optoform**

### **4.1. Matériel**

La stéréolithographie est un procédé de prototypage rapide qui offre la possibilité de construire une pièce en trois dimensions, à partir d'un fichier CAO, en l'érigeant physiquement couche par couche. A la manière d'une imprimante, chaque section d'une pièce est dessinée sur une profondeur de couche de  $50\mu\text{m}$ . La superposition de sections en deux dimensions rend

possible la réalisation directe de pièces complexes, sans recourir aux usinages traditionnels, ce qui présente un avantage intéressant.

La stéréolithographie est un processus de fabrication basé sur la sensibilité à la lumière de résines liquides ([3]). Au contact d'un faisceau laser UV, ces résines photopolymérisent, c'est-à-dire qu'elles durcissent au lieu d'impact du laser. Un laser UV va tracer une section de la pièce à fabriquer de façon à photopolymériser localement la résine qui va ainsi se rigidifier instantanément. Cette technique de fabrication permet de conférer au produit un design complexe et de grande précision ( $\pm 0,2\text{mm}$ ). Le procédé Optoform est basé sur la stéréolithographie. Le matériau céramique, qui constituera la prothèse finie, est ajouté, sous forme de poudre en tant que charges dans des résines photosensibles, le tout formant une pâte visqueuse. La machine Optoform, schématisée à la figure 2, permet la mise en forme des *SINUS+*, par addition de matière.

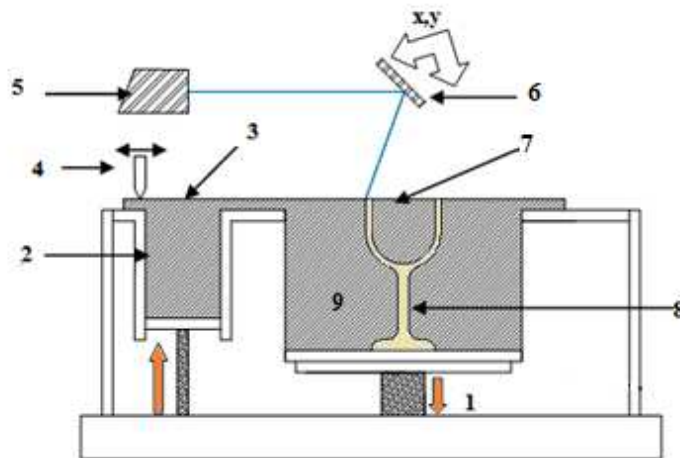


Figure 2: schéma de la machine Optoform

1 : Plateau de fabrication – 2 : Piston d'alimentation en pâte – 3 : Zone d'approvisionnement en pâte – 4 : Racles et tiges métalliques rotatives permettant de déposer la pâte en fines couches régulières – 5 : Laser UV d'argon de longueur d'onde 365 nm.(puissance modulable entre 50 et 800 mW) – 6 : Miroirs directionnels – 7 : Couche en cours de fabrication – 8 : Pièce polymérisée après quelques couches – 9 : Gâteau de pâte non polymérisée.

Sans nécessairement entrer dans les détails, signalons que le programme *DCM Build*<sup>®</sup> permet de piloter la machine. Les divers paramètres du laser et de mise en couches sont commandés via ce logiciel dédié à l'Optoform.

#### **4.2. Matériaux**

Les résines sont des composants intermédiaires à la fabrication des prothèses. En effet, elles n'apparaissent plus dans le produit fini mais sont indispensables à la mise en forme des pièces. Elles constituent un liant qui va durcir localement au cours de la production sur l'Optoform et ainsi donner à la prothèse son allure définitive. La poudre de céramique ne fritte pas lors de la mise en forme (la température est insuffisante), seules les résines réagissent à ce moment. Les pièces ainsi formées sont ensuite cuites pour extraire les résines et ne garder que la poudre de céramique dont les grains vont fritter, en phase solide cristalline, avec l'augmentation de température.

### **5. Optimisation de la pâte**

La première étape de l'optimisation de la fabrication consiste à établir une pâte adaptée aux exigences de la machine en termes de photopolymérisabilité mais aussi de rhéologie. La pâte doit présenter les propriétés rhéologiques d'un liquide plastique de Bingham ([2]).

Dans le cadre de cette étude, ce sont des résines à fonctions acrylates et polyfonctionnelles, polymérisant par un processus radicalaire, qui ont été choisies. La polymérisation doit être initiée par un radical libre. Celui-ci provient d'un photoamorceur (ou photoinitiateur), qui réagit aux UV et se dissocie en radicaux libres actifs qui vont enclencher la réticulation. Le photoinitiateur est une  $\alpha$ -aminocétone et est activé à la longueur d'onde du laser UV de la machine Optoform de chez Sirris qui est de 365 nm. La seule charge est la poudre de TCP dont le diamètre des grains ne doit pas excéder 2 $\mu$ m pour permettre d'en disperser suffisamment dans la pâte sans en altérer la viscosité. L'ordre de grandeur de la teneur en charge d'une pâte pour Optoform est de 70% en masse. La pâte contient également des dispersants, esters phosphoriques, afin d'assurer une homogénéité de la mise en suspension de la charge dans la résine. Lorsque la surface spécifique d'une poudre augmente, la viscosité de la pâte, pour une même composition, a

tendance à augmenter. En d'autres termes, plus les grains de la poudre TCP qui est utilisée sont fins, moins la pâte obtenue sera liquide. La surface spécifique de la poudre utilisée pour ces essais est de  $3,8\text{m}^2/\text{g}$ . Cette dernière a été mesurée avec un appareil de la marque *Thermo Scientific* et de modèle *Qsurf M1*.

Une première pâte a été fabriquée, codée sous le nom de KaT1, dont les proportions respectives de chaque composant ont été déterminées en se basant sur des essais antérieurs utilisant d'autres poudres de céramique.

Les caractéristiques de polymérisabilité de cette pâte ont ensuite été testées sur la machine Optoform. L'épaisseur d'une couche de pâte déposée par la machine sur le plateau de fabrication est de  $50\ \mu\text{m}$ , mais l'épaisseur polymérisée doit être légèrement supérieure, de façon à ce que les couches successives tiennent l'une à l'autre, grâce à l'interpénétration des réseaux de polymères. Une profondeur idéale de polymérisation serait de  $80\ \mu\text{m}$ . La puissance du LASER doit avoisiner  $100\ \text{mW}$  pour activer la totalité du photoinitiateur. Cependant, lorsque l'on travaille à la puissance de  $100\ \text{mW}$  recommandée, la polymérisation de la pâte se propage trop en profondeur pour les applications sur la machine Optoform. En effet, un passage de laser équivaut à une profondeur de polymérisation de 3 couches au lieu d'une seule. L'intensité reçue par la pâte est trop forte, ce qui provoque des déformations de la pièce au cours de la fabrication. Les tests réalisés avec la pâte KaT1 indiquent que la composition de cette dernière doit être modifiée pour adapter la propagation de la polymérisation.

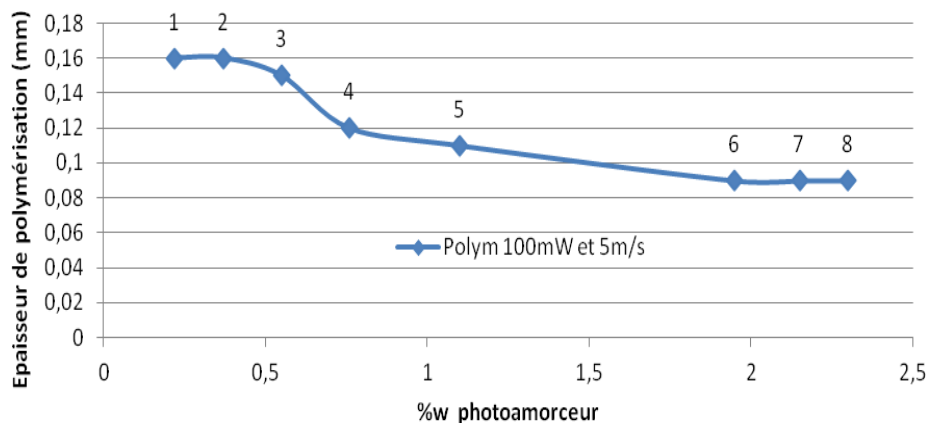
L'énergie fournie par le laser à une surface donnée étant proportionnelle à la vitesse de déplacement du laser sur celle-ci, une solution fut d'augmenter cette vitesse. Or, pour garantir la fiabilité du tracé, elle est restreinte à  $9\ \text{m/s}$ , ce qui ne suffit pas à décroître suffisamment la profondeur de polymérisation.

La solution qui a été exploitée consiste en l'augmentation de la teneur en initiateur. En effet, la présence d'un nombre plus élevé de radicaux libres donnera, certes, dans un premier temps, lieu à plus d'initiation de chaînes radicalaires mais celles-ci prendront potentiellement plus vite fin également. La probabilité que les chaînes de polymères actifs se neutralisent est plus grande lorsque le taux de radicaux libres est élevé. La réaction en chaîne prend dès lors plus vite fin ce qui implique que la polymérisation se termine avant de s'être propagée en profondeur. La présence d'un photoamorceur a

également un effet sur la pénétration des rayons UV qu'envoie la machine pour polymériser la pâte. En effet, la loi de BEER Lambert dit que « plus on augmente la concentration en photoamorceur, moins la profondeur de pénétration d'un faisceau lumineux sera importante ». De ce fait, si l'énergie apportée par le laser pénètre moins dans la pâte, l'épaisseur de la couche de polymère formée sera moindre.

Une campagne d'essais a été menée en fabriquant différentes pâtes pour lesquelles la teneur en photoinitiateur a progressivement été augmentée en vue d'observer comment évolue la profondeur de polymérisation.

Le graphe de la figure 3 illustre la décroissance de la profondeur de polymérisation selon le pourcentage croissant de concentration en photoamorceur.



*Figure 3 : Evolution de l'épaisseur de polymérisation de pâtes selon leur teneur en photoamorceur*

Il est observable sur cette figure 3, que l'ajout en photoamorceur n'a plus d'effet significatif sur l'épaisseur de polymérisation au-delà de 1,95%w, correspondant à la pâte KaT6. Cependant, d'autres effets ont été constatés lors des manipulations avec les pâtes dont la concentration en photoinitiateur était plus élevée. Tout d'abord, la viscosité diminue, ce qui crée un risque que le gâteau s'écoule lors de la production si les pièces à fabriquer sont trop hautes. Ensuite, une pellicule de pâte polymérisée s'est développée sur les parois des pots contenant les pâtes KaT7 et KaT8,



indiquant que l'augmentation de photoinitiateur permet à la polymérisation de se propager même lorsque les pots sont à l'abri des UV ambiants. Enfin, il a été observé lors d'un essai de fabrication de pièces, que les macropores de celles-ci se bouchaient car ils polymérisaient presque tout autant que les contours qui les définissent. Dans ce dernier cas, une explication est que la polymérisation se fait davantage en surface qu'en profondeur lors de l'ajout d'amorceur. Selon BEER Lambert, l'énergie fournie par le laser pénètre moins et donc se diffuse davantage en surface, donnant lieu à ce phénomène non désiré de polymérisation des pores.

Pour toutes ces raisons, le dosage approprié, en termes de concentration de photoamorceur, est de 1,95% en masse d'organique, qui permet une profondeur de polymérisation de 0,09 mm à 100 mW. La pâte ainsi conçue ne présente pas de risque de polymérisation non contrôlée. De plus, elle ne nécessite pas l'ajout d'agent thixotropique car sa viscosité correspond aux exigences de la machine.

## **6. Optimisation de la fabrication**

La seconde partie de l'optimisation de la fabrication a consisté en un ajustement des paramètres de la machine. Parmi ces derniers interviennent la puissance du laser, sa vitesse de déplacement selon les sections de pièce à tracer, l'espace entre les hachures qui dessinent le laser lorsqu'il imprime une section. Tous ces ajustements afin d'obtenir des SINUS+ dont le design, en particulier celui des macropores, correspond parfaitement aux exigences du client.

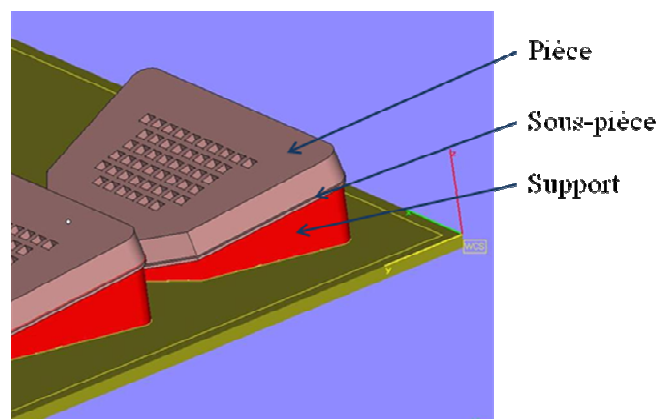
Lors des premières fabrications, un effet "banane" est apparu. Il s'agit d'une déformation de la pièce. Les extrémités d'une même couche sont plus fines que le centre, conférant à la pièce une légère courbure, comme il est visible sur la figure 4.



*Figure 4: coupe transversale d'un SINUS+ présentant un effet "banane"*

En vue de contrer cet effet, la pièce est fabriquée en oblique sur le plateau de fabrication.

La fabrication d'une pièce sur la machine Optoform nécessite la réalisation simultanée de supports pour éviter que cette dernière ne se déplace dans le gâteau de pâte en cours de réalisation. Oter ces supports pour récupérer les pièces a pour fâcheuse conséquence d'endommager ces dernières. Pour éviter l'obtention d'un aspect visuel dégradé des prothèses et permettre la récupération de la pièce, une sous-pièce est créée, qui épouse la forme de la surface inférieure de la pièce. Le recours à cette démarche permet de ne pas laisser de stigmate sur la pièce et de lui prodiguer un visuel parfait. La sous-pièce est maintenue au plateau de fabrication par des supports et la pièce est construite à quelques couches d'espacement de la sous-pièce de façon à l'extraire plus facilement (fig. 5). Cet écart a dû être judicieusement évalué afin d'éviter que la pièce glisse et se déplace dans le gâteau.



*Figure 5: Une pièce, sa sous-pièce et le support*

Le tableau ci-dessous contient les paramètres permettant de créer des *SINUS+* sans déformation, effet "banane", etc. De plus, les couches adhèrent parfaitement les unes aux autres, la pièce est rigide et ne s'effrite pas. Le nettoyage des prothèses peut s'effectuer sans risque de dommages car les sous-pièces s'enlèvent correctement et les macropores peuvent être facilement dégagés à l'aide d'un foret et d'air comprimé.

Puissance laser (mW)	Espace entre hachures (mm)	Ecart entre pièce et sous-pièce (mm)
75	0,2	0,18

## 7. Traitements thermiques

Une fois mises en forme, les pièces subissent un double traitement thermique qui constitue la seconde étape du processus global de fabrication de l'Optoform. Ce traitement permet d'abord d'extraire les résines et autres éléments organiques, lors de l'étape dite de déliantage, de façon à obtenir des pièces composées uniquement de céramique. Dans un second temps, elles sont frittées à haute température pour aboutir à des pièces finies denses et rigides.

### 7.1. Déliantage

Lorsque la température augmente, la polymérisation continue dans le four si elle n'était pas terminée lors de la fabrication par stéréolithographie sur l'Optoform. Il convient donc de réaliser un palier à 180°C pour permettre aux derniers polymères de se former, sans apport trop brusque d'énergie, ce qui déformerait probablement la pièce.

Une analyse thermogravimétrique des résines employées a permis de déterminer à quelle température il convient de les exposer afin que leurs liaisons chimiques craquent. Il a été observé qu'à 485°C, il y avait une perte de 86% en poids de résines. À 410°C, les pics des fragments organiques étaient très marqués, ce qui indique qu'il convient de réaliser un palier à cette température ([4]). Ce palier permet d'évacuer les résines plus

lentement, limitant ainsi le risque de déformation et de dégradation de la prothèse. Le déliantage consiste donc finalement en une montée lente en température jusque 600°C durant 15 heures, marquant un premier palier à 180°C de 30 minutes et un second à 410°C durant une heure, pour permettre l'extraction complète de tout élément non céramique.

## 7.2. Frittage

Le phosphate tricalcique TCP fritte entre 1000°C et 1500°C. L'énergie calorifique fournie est d'abord employée comme force motrice et permet aux grains de TCP de se rapprocher les uns des autres. Ensuite, lorsque les grains se touchent, la barrière d'activation énergétique permettant une diffusion de la matière atomique peut être franchie. Ce mécanisme de transfert de la matière à l'échelle atomique, a pour effet un retrait à l'échelle macroscopique de la pièce et donc une densification de cette dernière ([4]). En adaptant la durée et la température de frittage d'une pièce, il est possible d'ajuster sa densité et donc ses microporosités. L'ordre de grandeur du retrait des pièces construites avec l'Optoform puis frittées est de 20%.

Le triphosphate de calcium peut se présenter sous deux formes allotropiques. La structure rhomboédrique du  $\beta$ -TCP se distingue de la structure monoclinique de la phase dite  $\alpha$ . Selon la température de frittage atteinte par le TCP, sa structure prendra une forme plutôt que l'autre. Lors d'une implantation de prothèses osseuses de TCP, les éléments constitutifs de forme  $\alpha$  se dégraderont plus rapidement, voire trop rapidement. Une prothèse bioactive se dégradant plus vite que l'os ne se reconstruit, n'est donc pas fonctionnelle. Voici pourquoi, lors du développement des prothèses, il convient d'éviter la forme  $\alpha$ , ou en tous cas, réduire un maximum sa présence dans le produit. L'évolution de la structure cristalline du TCP évolue selon la température de frittage atteinte et la durée de celui-ci. En vue de s'assurer que le produit fini développé pour ce travail, et ayant subi la cuisson, soit bien du  $\beta$ -TCP, il convient de ne pas dépasser les 1150°C auquel cas, la phase alpha apparaîtrait ([1]).

L'idéal, au cours de cette étude, est de trouver un compromis pour s'assurer d'une part, d'avoir un produit fini en  $\beta$ -TCP pur dont les grains ne sont pas trop gros afin que la prothèse soit la plus résistante possible et d'autre part, de densité avoisinant les 80% pour que la microporosité soit adéquate pour la résorption, tout en assurant la résistance de la pièce.

L'ensemble des traitements thermiques a été réalisé, à la pression atmosphérique, à l'aide d'un four Carbolite<sup>®</sup> dont le fond d'échelle se situe à 1300°C. De façon à s'assurer que les températures demandées en consigne sont bien celles qui sont effectives dans le four, le suivi des cycles est possible grâce à un capteur fonctionnant avec un thermocouple. Celui-ci transmet les courbes de cuisson grâce au logiciel *Madgetech*<sup>®</sup> qui permet de le piloter.

Une analyse par diffraction de rayon X (DRX) du matériau après frittage permet d'identifier sa composition. Une identification des phases présentes dans un échantillon est possible grâce à la comparaison du diffractogramme de ce dernier avec une base de données internationale contenant les modèles de référence de plus de 70000 phases. Une fois les formes en présence reconnues, la quantification de ces dernières est effectuée en utilisant la méthode de Rietveld.

Un optimum de température de frittage a été déterminé de façon à garantir la pureté du matériau fini. Pour y parvenir, différents cycles de cuisson ont été établis, pour les pièces fabriquées sur la machine Optoform. Ceux-ci montent à diverses températures de frittage, allant de 1120 à 1150°C, légèrement inférieures à ce que qualifie la littérature de température maximale en vue d'éviter un changement de phase, soit 1150°C ([1]). Pour chacun de ces cycles, la durée du palier de frittage est identique, soit 20 h, pour qu'ils puissent être comparés sur une même base. Cette démarche a pour but, de vérifier que la phase en présence dans la constitution de la pièce frittée est du  $\beta$ -TCP et de comparer les diffractogrammes des échantillons de chaque cycle thermique pour discerner une éventuelle diminution de la phase  $\alpha$  lorsque la température de frittage est plus basse.

Les spectres de diffraction de rayons X sont obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'un tube à anode de cuivre dont la longueur d'onde est  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$ . Le courant d'excitation est de 40mA et la tension est de 45kV.

Le graphique de la figure 6 représente une partie du diffractogramme d'un des échantillons réalisés.

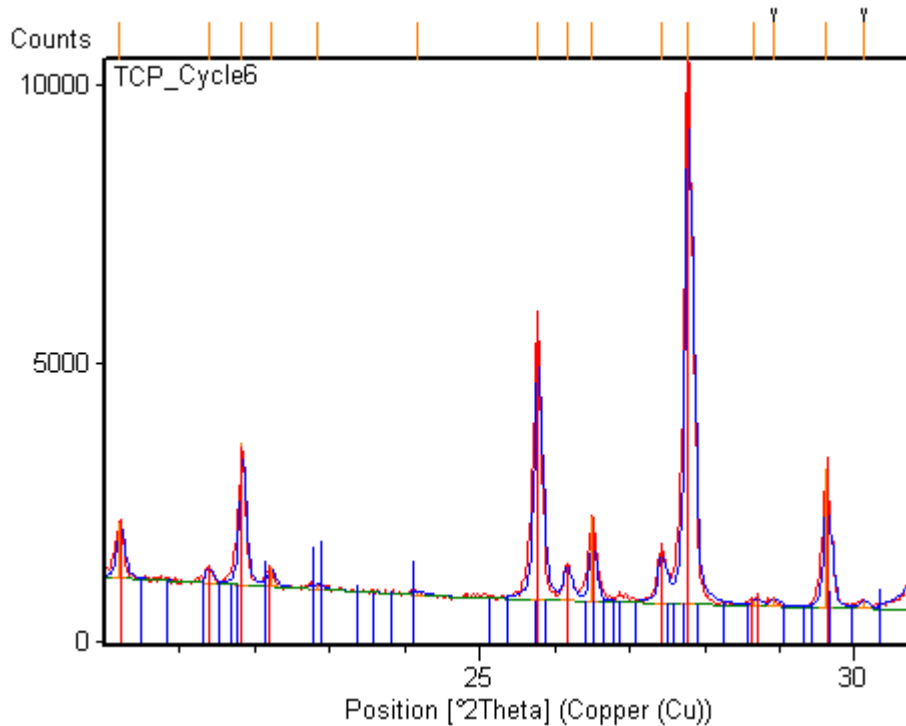
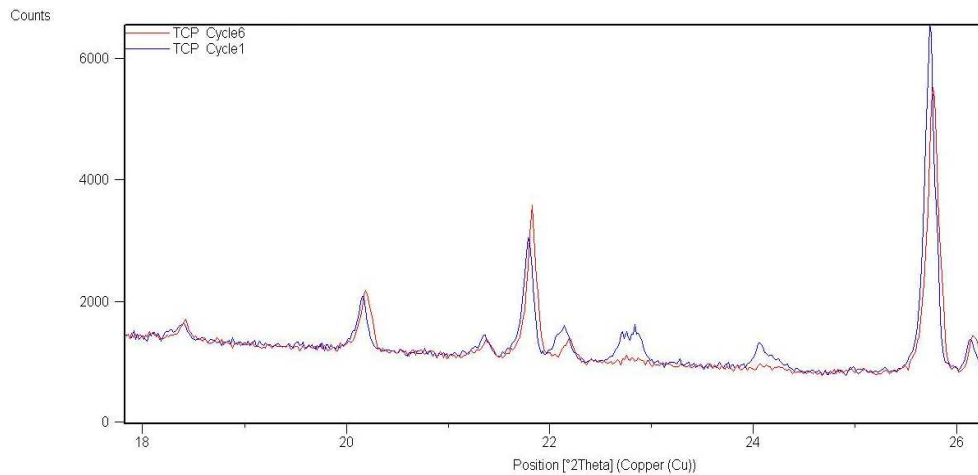


Figure 6 : Diffractogramme et identification de phases d'un échantillon

Les traits au sommet du graphe correspondent aux pics de l'échantillon dont il convient de déterminer la nature. Sous le diffractogramme, sont représentés les traits identifiants des modèles des deux phases. Une représentation de ces éléments permet de visualiser quel pic est assimilé à une phase ou une autre. Les pics de phase  $\beta$  correspondent ici à l'ensemble des pics les plus prononcés de l'échantillon. Les traits de la phase  $\alpha$  sont attribués à de tout petits pics en comparaison de celle de  $\beta$ . Les quelques traits de  $\alpha$  qui correspondent aux pics de l'échantillon, comme par exemple pour  $2\theta$  valant  $26,5^\circ$  ou  $29,6^\circ$ , sont chevauchés par des traits de  $\beta$ . Pour cette raison, la quantification par Rietveld n'est pas réalisable.

Afin de pouvoir estimer la quantité de  $\alpha$  présente dans le matériau après le cycle thermique d'un échantillon, son diffractogramme a été comparé à celui correspondant à un cycle de référence à  $1230^\circ\text{C}$ , dont la teneur en  $\alpha$  est de 10%. La figure 7 donne la superposition des deux courbes où la diminution de certains pics correspondants à la phase  $\alpha$  est observable. En

effet, si les pics qui disparaissent sont comparés aux traits d'identification de phase  $\alpha$  de la figure précédente, pour  $2\theta$  à  $22,8^\circ$  et  $24,1^\circ$ , il y a concordance. C'est en procédant de la sorte, par comparaison, que nous avons opté pour une température de frittage de  $1120^\circ\text{C}$ , pour laquelle l'échantillon traité ne contenait plus que des traces de composé  $\alpha$ -TCP.



*Figure 7 : Comparaison par superposition de diffractogrammes*

Pour son application finale, qui est de servir de prothèses osseuses résorbables, la pièce frittée doit être dense pour résister aux manipulations chirurgicales mais être suffisamment poreuse pour permettre sa résorption « contrôlée ». C'est en jouant sur la durée d'exposition de la prothèse à sa température de frittage que les exigences dimensionnelles de la microstructure peuvent être atteintes.

La figure 8 expose les images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) des pièces fabriquées sur l'Optoform, déliantées et enfin frittées respectivement 10 h, 15 h et 20 h à  $1150^\circ\text{C}$ . Toutes ces images sont issues d'un même grossissement et d'une analyse d'électrons rétrodiffusés. Le programme *JEOL scanning Electron Microscope* adapté au MEB de marque *JEOL* et de type *JSM-6460LV* en a permis l'obtention.

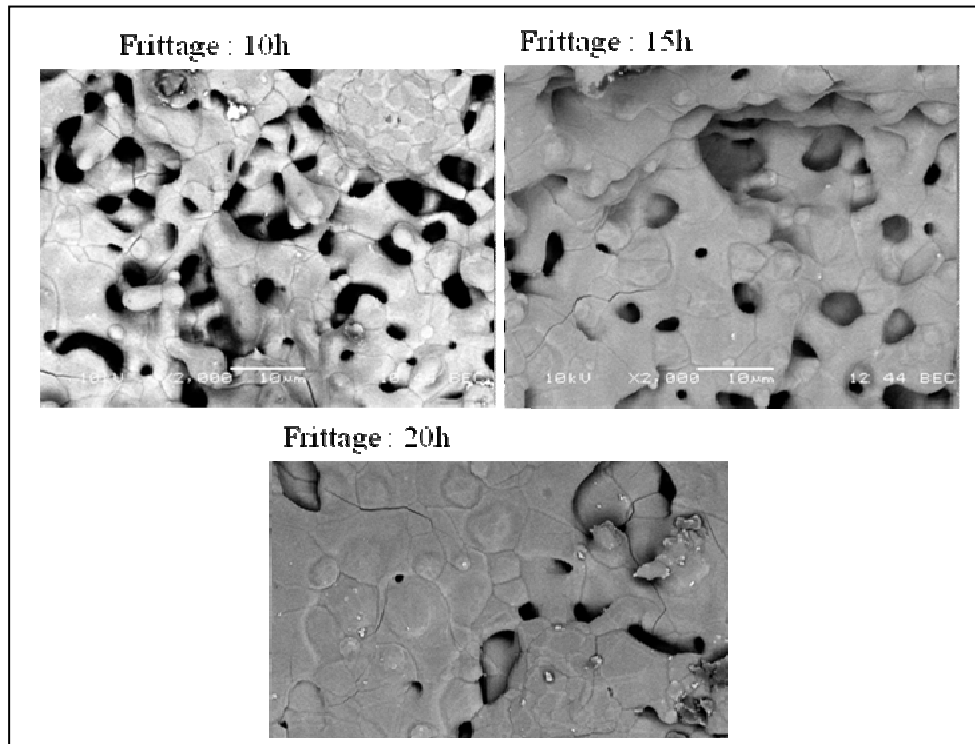


Figure 8 : Evolution de la porosité selon le temps de frittage à 1150°C

Il est observable sur cette figure 8 que la présence de porosités est moindre après 20 h de frittage qu'après 10 h et donc lorsque la durée de frittage augmente. Ceci implique que la densité augmente lorsque le frittage augmente. Une densité de 82,6% a ainsi pu être obtenue en frittant des *SINUS+* à 1150°C durant 20 heures. Grâce aux observations au MEB, la taille des pores a été évaluée à une moyenne de 8  $\mu\text{m}$  de diamètre après 10 heures de frittage et 5  $\mu\text{m}$  après 15 et 20 heures de frittage.

### 7.3. Traitement thermique optimal

La température de 1120°C est suffisante pour un bon frittage tout en assurant que la phase en présence soit quasi uniquement le  $\beta$ -TCP. En réalisant un palier de frittage de 20 h, la microporosité obtenue est adaptée



aux attentes du client et la quasi-totalité des microfissures est comblée. La pièce n'étant pas fissurée, son comportement est plus prévisible.

En respectant le facteur de retrait, la taille finale des macropores des *SINUS+* correspond aux attentes dimensionnelles d'une prothèse osseuse résorbable.

## 8. Conclusion

Afin de produire des prothèses osseuses en céramique biocompatible, la composition d'une pâte photosensible dont la charge principale était de la poudre de TCP, a été développée. Les paramètres de photopolymérisabilité et les caractéristiques rhéologiques de cette pâte ont été adaptés pour son utilisation sur la machine Optoform. Les paramètres de fabrication ont ensuite été ajustés sur cette machine en vue de mettre en forme des *SINUS+* par stéréolithographie.

Un traitement thermique composé de deux étapes, le déliantage puis le frittage, a été optimisé de façon à disposer de produits finis en  $\beta$ -TCP pur, denses et résistants.

Les dimensions des macroporosités ainsi que les microstructures que doivent présenter des prothèses osseuses résorbables sont respectées grâce à leur production par le procédé de fabrication Optoform. L'utilisation de ce dernier permet de minimiser les échecs cliniques en offrant une redondance dans les caractéristiques des prothèses.

## 9. Sources

- [1] BENAQQA, C., *Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique*  
Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 2003.
- [2] GUAZZELLI, E., *Rheologie des fluides complexes*  
Marseille, Groupe Ecoulements de Particules (GEP),  
IUSTI-Polytech, 2001, pp.3-5.

- [3] JACOBS, P., *et al.*, *Rapid Prototyping & Manufacturing, Fundamentals of Stereolithography*  
California, edition Society of Manufacturing Engineers 1992, pp. 27-55.
- [4] Adresse URL : <http://www.sirris.be> (et base de données interne à l'entreprise).
- [5] VANDER, A., *et al.*, *Physiologie Humaine*, troisième édition, Montréal, édition Chenelière McGraw Hill, 1995, pp. 522-524.