

Frittage laser d'HAp dopée au cuivre : une approche innovante pour l'élaboration d'échafaudages 3D destinés à la reconstruction osseuse

Léa Jarlet¹, Célia Dieudonné¹, Benoît Glorieux¹, Manuel Gaudon¹, Thierry Cardinal¹, Angéline Poulon-Quintin¹, François Rouzé l'Alzit¹

¹ Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) – Université de Bordeaux, 33608 Pessac, France

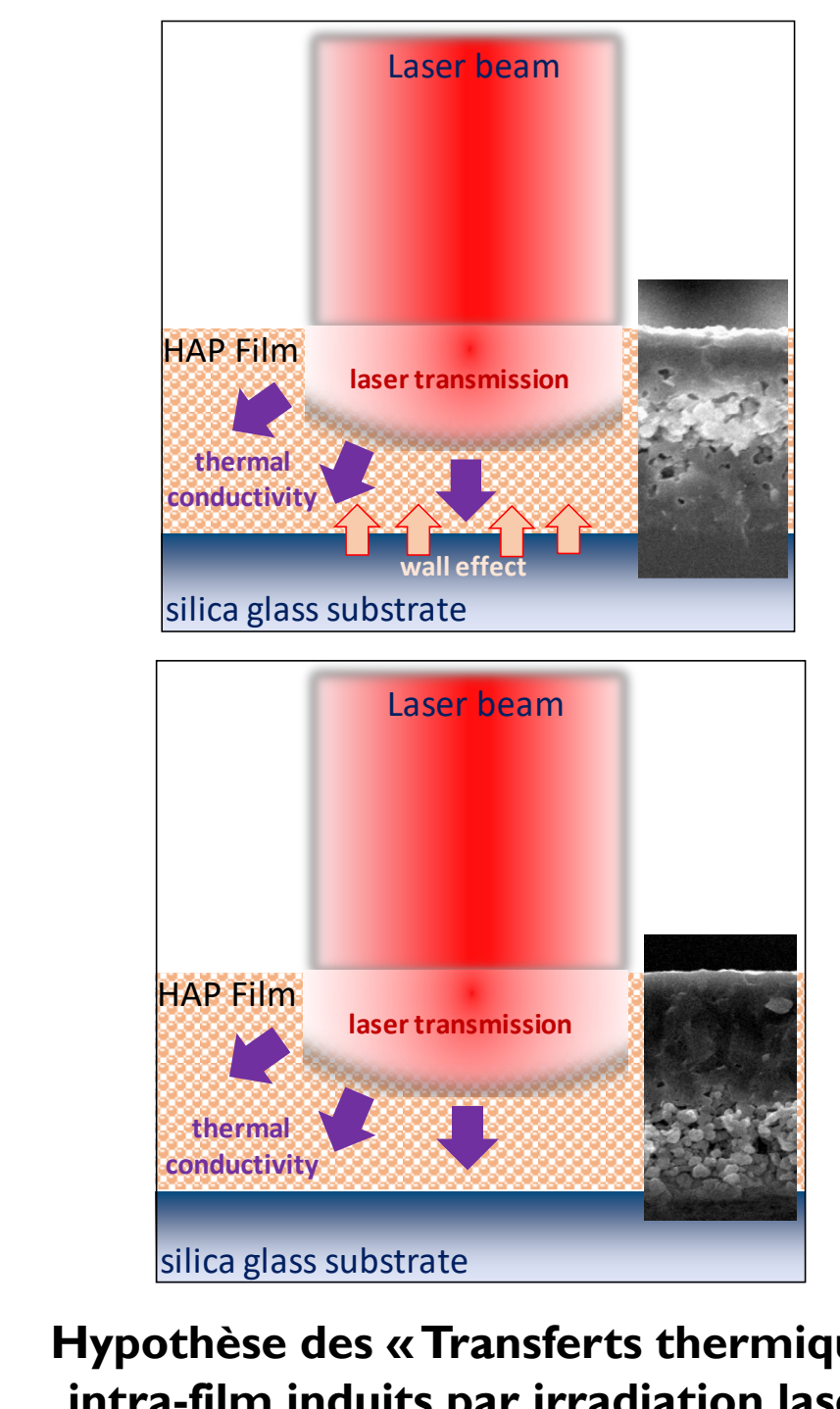
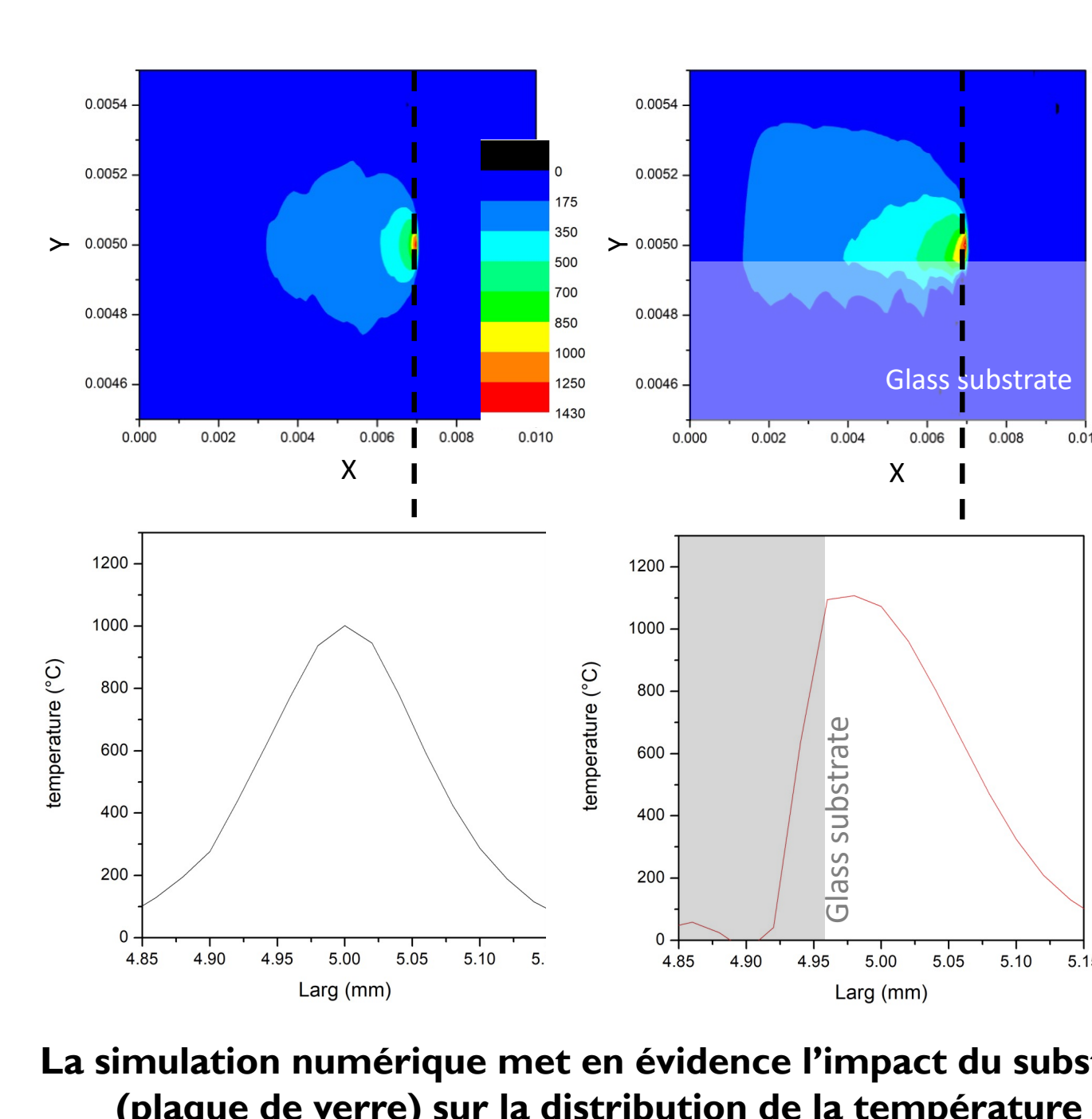
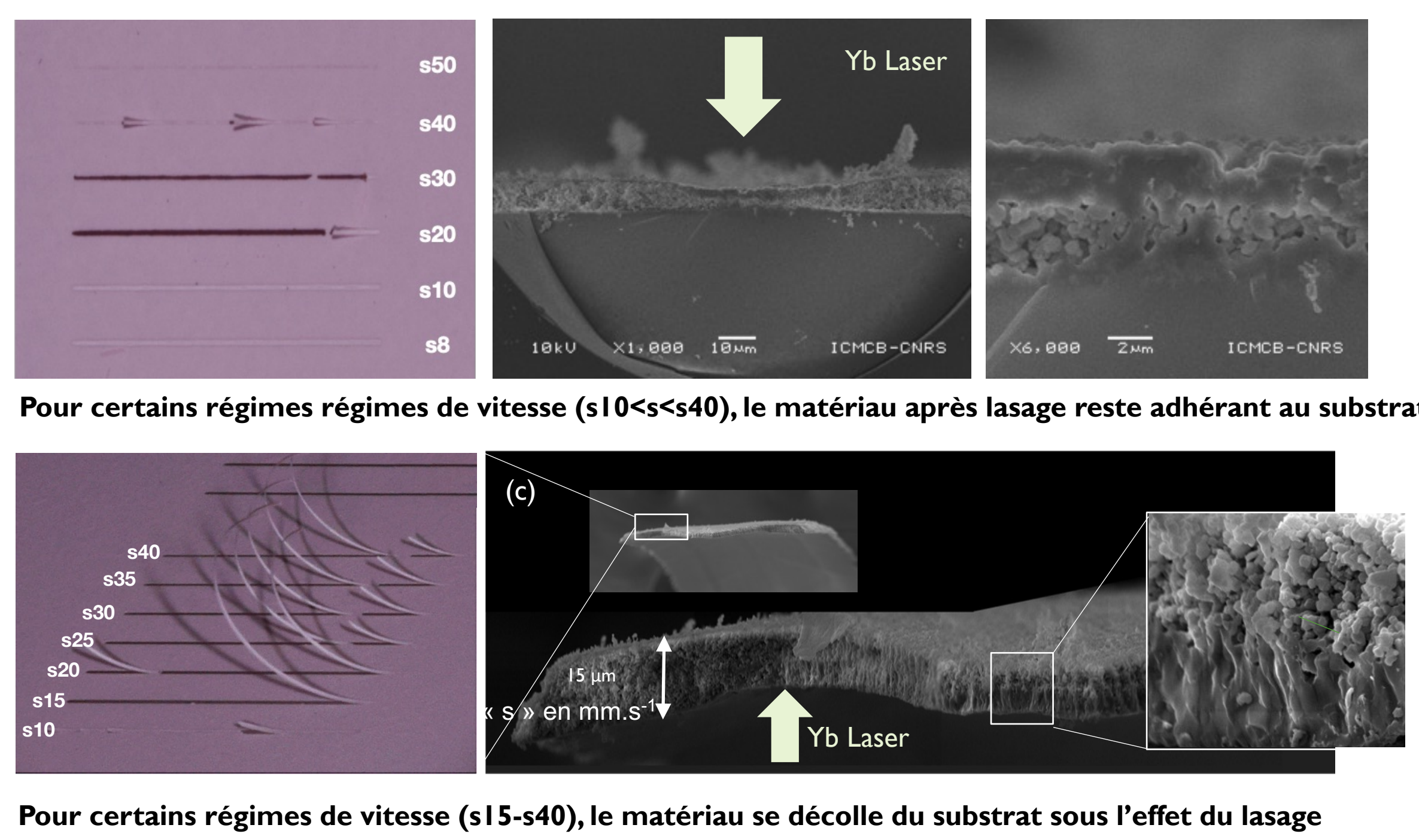
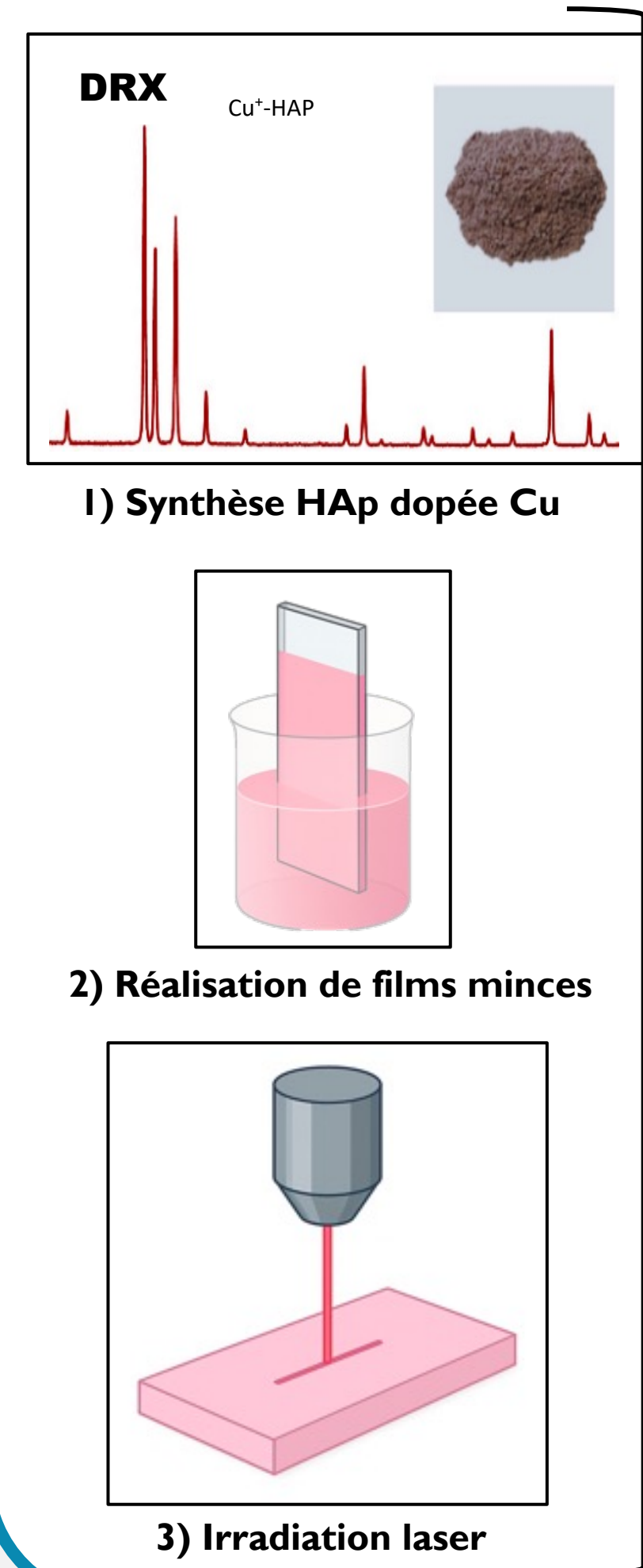
État de l'art

La fabrication additive (FA) constitue une nouvelle voie prometteuse pour la réalisation sur mesure d'échafaudages osseux dans le cadre des reconstructions maxillo-faciales. En permettant la mise en forme de structures tridimensionnelles complexes à partir de modèles numériques, la FA ouvre des perspectives importantes pour la régénération tissulaire. Plusieurs techniques ont été développées pour la mise en forme de céramiques biomédicales, chacune présentant des avantages et des limites spécifiques (1) (cf. tableau reprenant les principales FA actuellement étudiées). Parmi les différentes approches disponibles, le frittage sélectif par laser (SLS) constitue une méthode prometteuse pour la fabrication de structures osseuses complexes à haute résolution, adaptées aux spécificités anatomiques des patients. Toutefois, l'application de cette technique aux biocéramiques — matériaux de choix en reconstruction osseuse pour leur biocompatibilité et leur caractère ostéoconducteur — demeure techniquement exigeante. L'optimisation conjointe des paramètres laser et des propriétés des matériaux pourrait permettre de surmonter ces limitations et de concevoir des échafaudages tridimensionnels fonctionnels et biocompatibles, adaptés aux greffes osseuses (2).

Technique	Exemples	Avantages	Limites
SLS / PBLs Fusion sur lit de poudre		Sans moule Compatible avec formes libres	Faible absorption laser (SLS direct) Fissures / retrait Post-traitements critiques (SLS indirecte)
SLA / DLP Photopolymérisation		Haute résolution (<50 µm) Fidélité géométrique	Formulation complexe (polymères) Nécessité de structures de support Déliantage + frittage secondaire
Binder Jetting Dépôt de liant		Procédé rapide Température ambiante Polyvalence matériaux	Pièces fragiles en sortie Utilisation d'un polymère Densification limitée après frittage

Dans ce travail, nous explorons une voie originale reposant sur le frittage laser direct d'HAp, sans recours à un liant polymère. Pour compenser la faible absorption intrinsèque du rayonnement laser par l'HAp, celle-ci est dopée au cuivre, permettant une meilleure absorption dans le proche infrarouge. L'objectif est double : (1) comprendre les transferts thermiques induits par l'interaction laser/matière au sein de ce composite céramique, et (2) définir une fenêtre opératoire permettant la fabrication de pièces présentant une tenue mécanique adaptée à leur implantation potentielle.

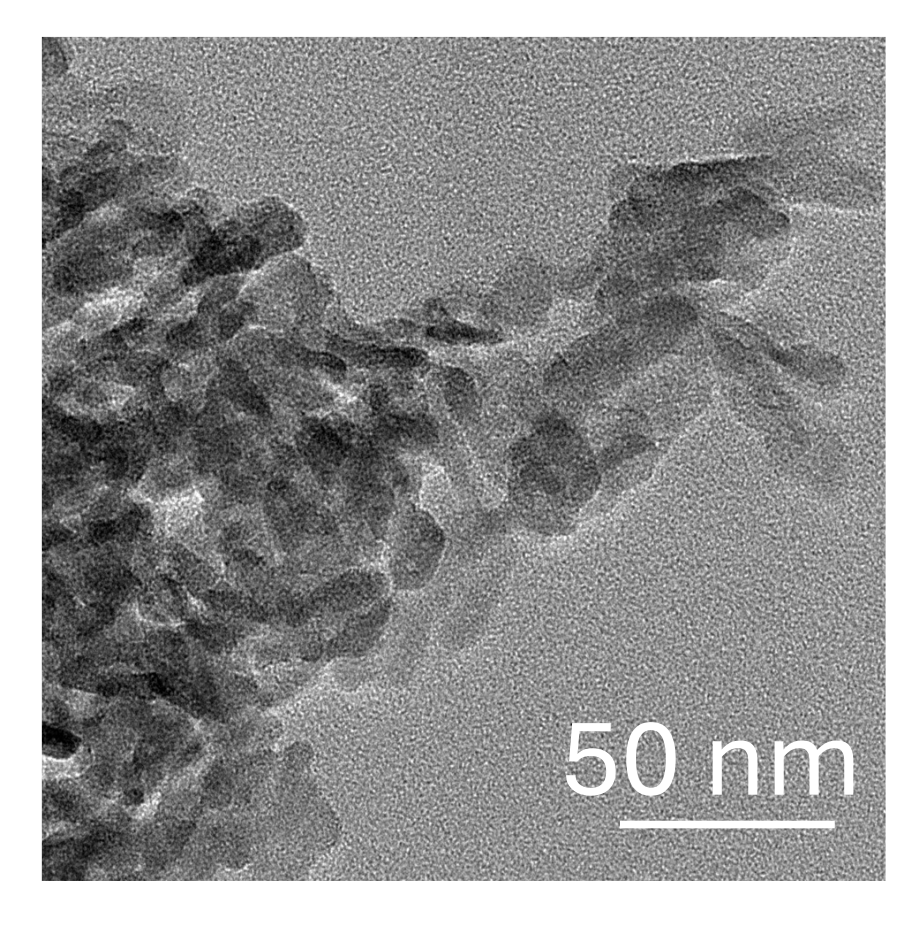
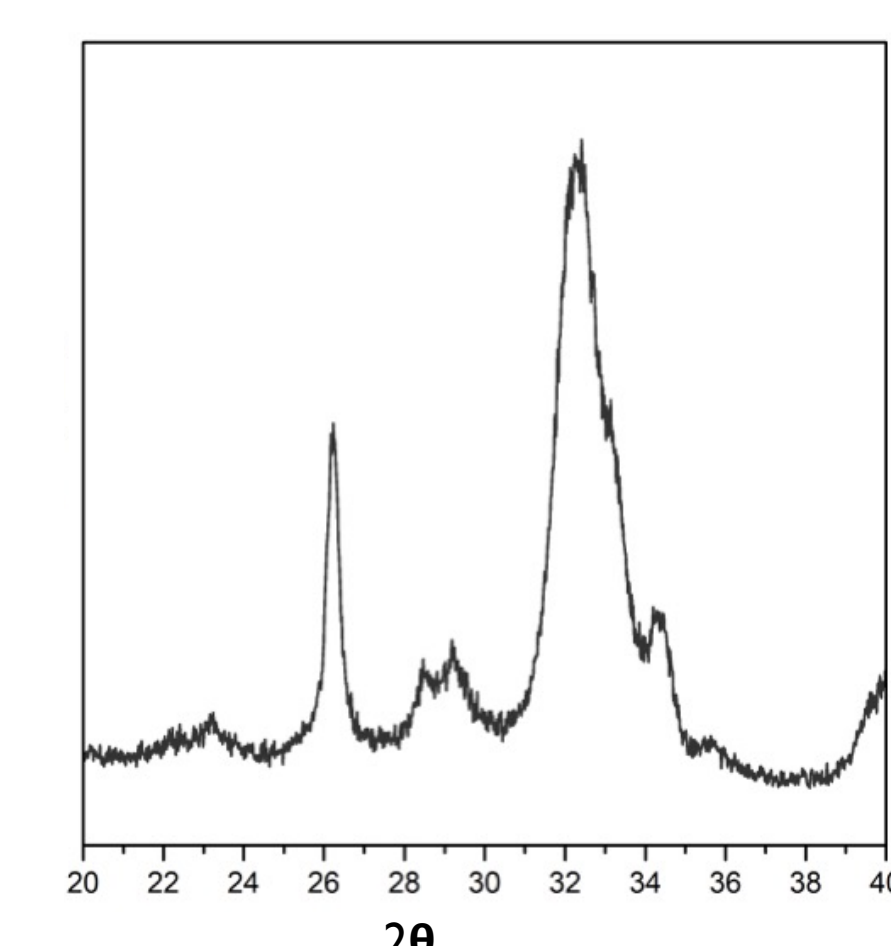
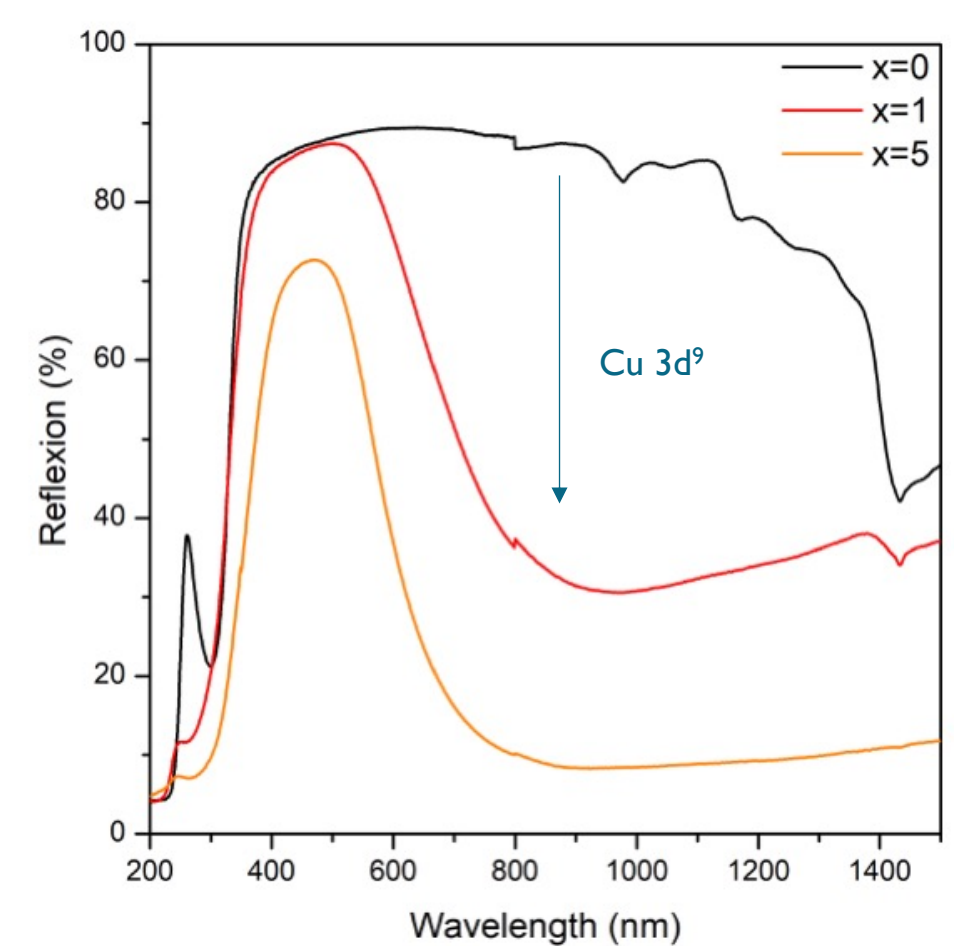
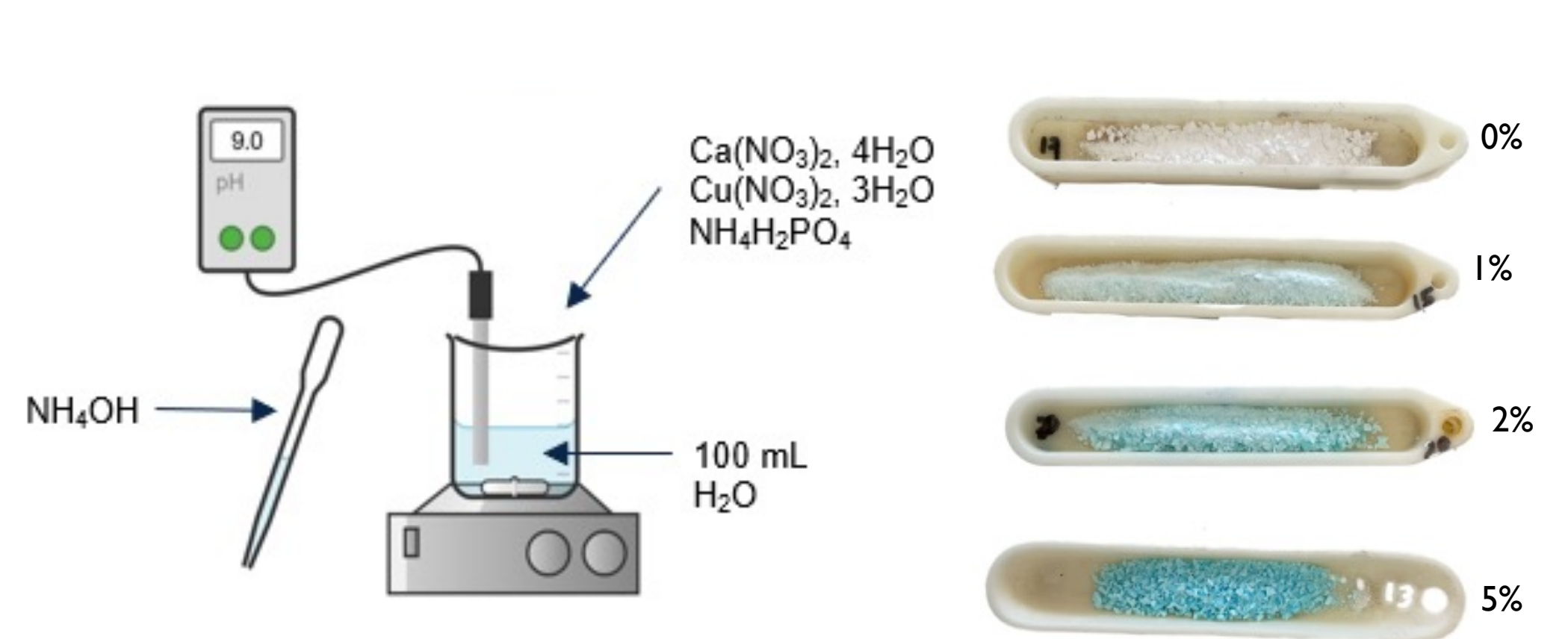
Etude phase I : compréhension des transferts thermiques



La conductivité thermique du matériau influe directement sur l'efficacité du frittage. Par ailleurs, la nature du substrat favorise une accumulation de chaleur à l'interface, induisant des contraintes thermiques susceptibles de générer fissures et déformations. Le gradient de température ainsi créé se traduit par un gradient de densité, limitant la faisabilité de structures tridimensionnelles homogènes (6). Pour améliorer le frittage, il est nécessaire de limiter les gradients thermiques et d'optimiser les mécanismes diffusifs. Une approche explorée consiste à utiliser des particules de plus petite taille, qui, en raison de leur surface spécifique plus élevée, favorisent la réduction de l'énergie de surface — principal moteur du frittage. L'utilisation de ces particules comme liant au sein d'une matrice minérale d'HAp pure permettrait un meilleur contrôle de la cinétique de frittage sous irradiation laser.

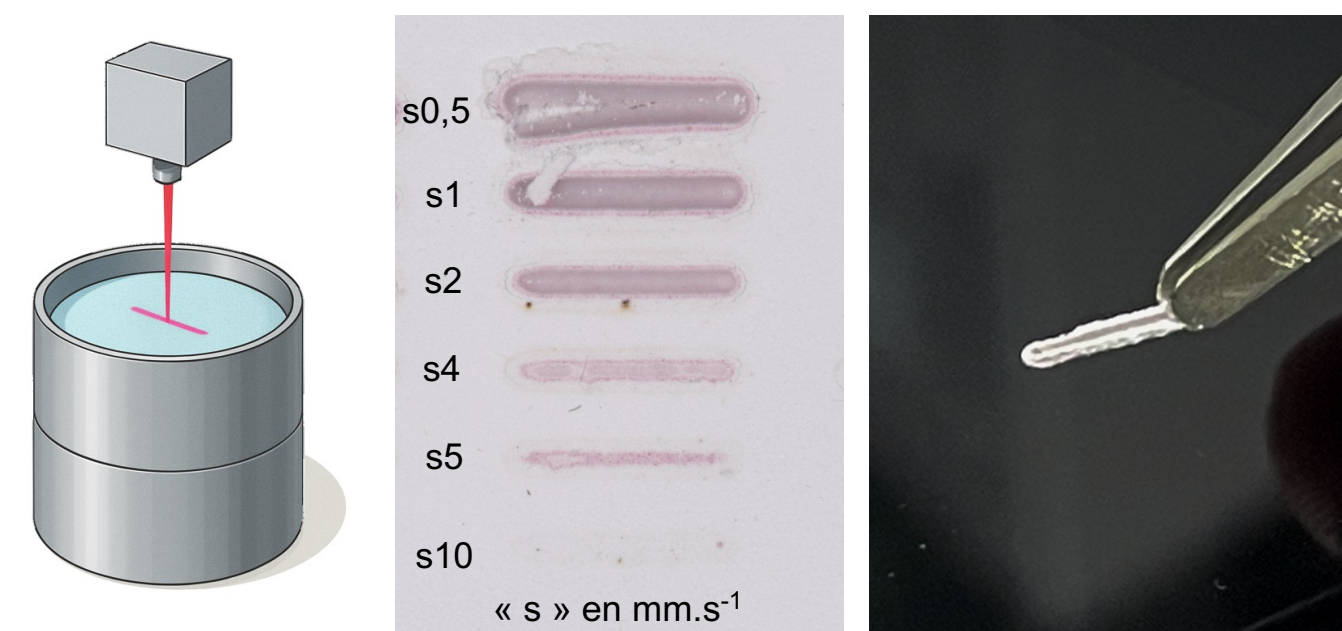
Etude Phase II : Frittage laser d'un matériau composite (matrice HAp + liant Cu-HAp)

Synthèse et caractérisation

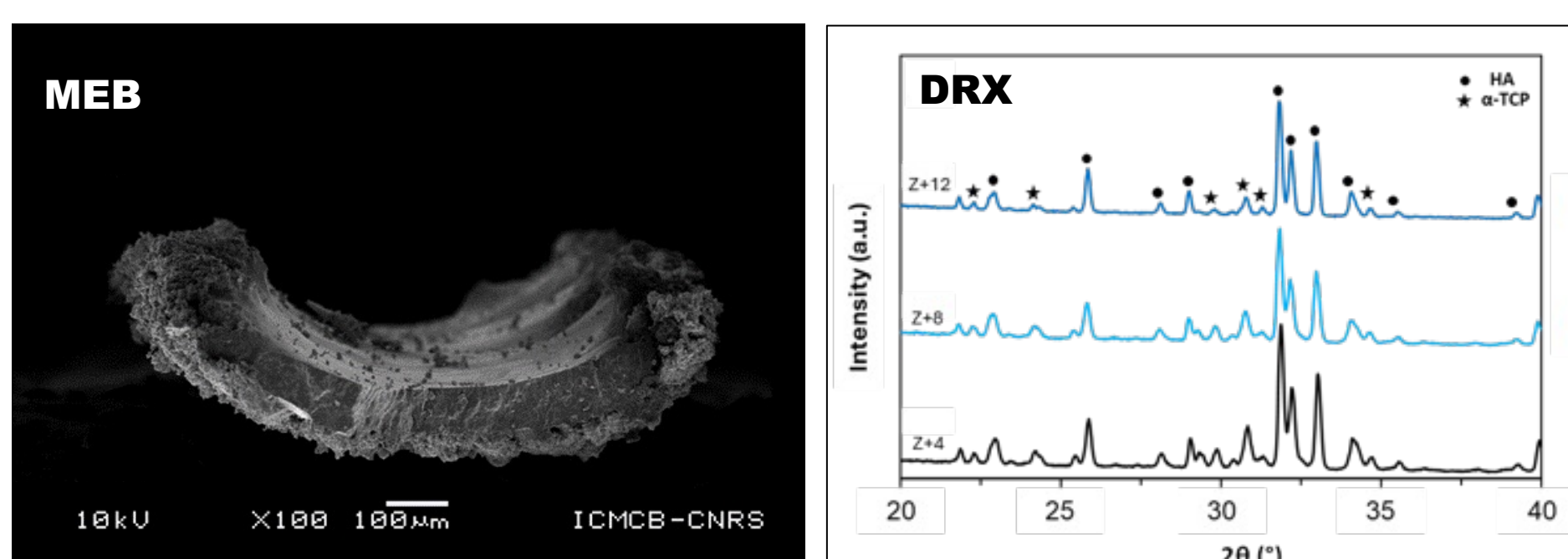


Mise en forme 1 Dimension

Une étude paramétrique est réalisée sur lit de poudre, en maintenant constante la puissance laser, tandis que la vitesse de balayage et la distance focale étaient modifiées. L'objectif était d'identifier une fenêtre de paramètres permettant la formation de rubans céramiques manipulables à la pince. En dehors de cette fenêtre, soit le matériau fond excessivement, soit la zone irradiée ne présente aucune tenue mécanique.

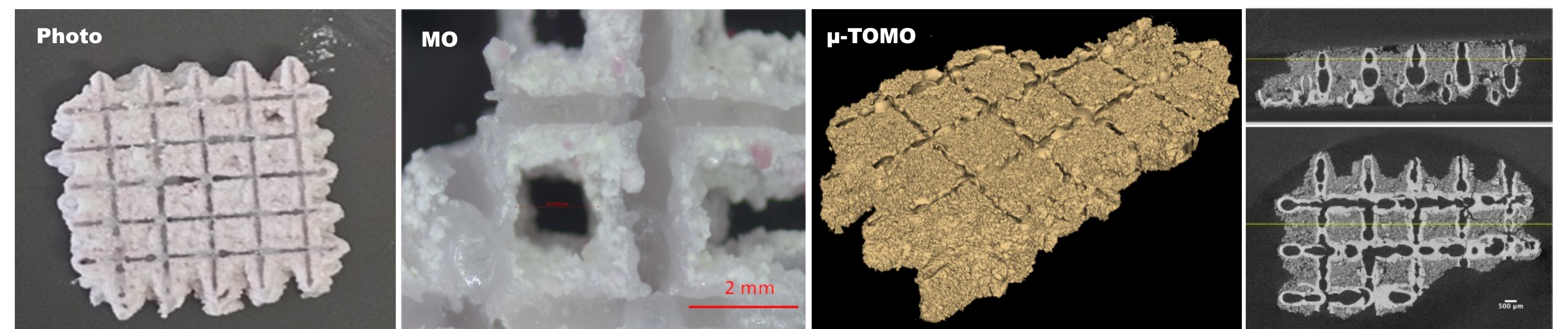


La section transversale observée par MEB met en évidence une densification quasi totale du matériau au niveau central du ruban, traduisant un frittage avancé. La concavité observée résulte d'une densification plus rapide au centre du faisceau laser, induisant une rétraction différentielle de la matière à l'origine de cette géométrie. L'analyse DRX confirme la présence de phases cristallines, notamment de l'alpha-TCP — formée à des températures >1125 °C — ainsi que de l'hydroxyapatite, principale phase résiduelle. Ces observations suggèrent que le traitement au laser induit une densification de la surface à des températures supérieures à 1125 °C.



Mise en forme 3 Dimension

L'obtention de rubans présentant une tenue mécanique satisfaisante a permis de définir une fenêtre de paramètres propice au passage à la fabrication tridimensionnelle. Une grille de 5 × 5 traits a ainsi été construite selon une approche multicouche, avec un total de six couches successivement déposées et irradiées au laser.



Les échantillons présentent une cohésion mécanique satisfaisante. Les observations en MO révèlent une densification marquée au centre de la ligne, avec un aspect vitreux, tandis que les bords conservent des grains de matière discernables, suggérant l'existence de gradients thermiques suffisants pour initier leur frittage. L'analyse par microtomographie met en évidence une structure globalement dense, bien que les zones directement irradiées présentent une concavité en forme de U, persistante malgré l'empilement de plusieurs couches. Cette morphologie pourrait s'expliquer par une modification locale de la conductivité thermique induite par les couches sous-jacentes, amplifiant les effets thermiques et observés lors de l'étude initiale (phase I – aspect sandwich).

Perspectives

Ces travaux démontrent la faisabilité de la fabrication d'une pièce tridimensionnelle à partir d'un matériau composite original associant de la micro-hydroxyapatite (HAp) à des nanoparticules d'HAp dopées au cuivre. Ces résultats ont été rendus possibles par une étude préalable des transferts thermiques dans une céramique dopée, optimisée pour l'absorption du rayonnement laser. Les prochaines étapes consisteront à affiner les paramètres liés au matériau et au traitement laser afin d'améliorer la reproductibilité et la qualité des structures obtenues.