



**HAL**  
open science

**Fabrication directe d'implants osseux biocéramiques sur mesure par le procédé de fusion laser sélective sur lit de poudre : élaboration de la poudre d'hydroxyapatite, fabrication de pièces architecturées et étude de l'interaction rayonnement/matière**

Emmanuelle Shaker

► **To cite this version:**

Emmanuelle Shaker. Fabrication directe d'implants osseux biocéramiques sur mesure par le procédé de fusion laser sélective sur lit de poudre : élaboration de la poudre d'hydroxyapatite, fabrication de pièces architecturées et étude de l'interaction rayonnement/matière. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEM080 . tel-03510265

**HAL Id: tel-03510265**

**<https://pastel.hal.science/tel-03510265>**

Submitted on 4 Jan 2022

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

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

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

**Thèse confidentielle jusqu'en novembre 2021**

Fabrication directe d'implants osseux biocéramiques sur mesure par le procédé de fusion laser sélective sur lit de poudre : élaboration de la poudre d'hydroxyapatite, fabrication de pièces architecturées et étude de l'interaction rayonnement/matière

**Ecole doctorale SMI 432**

**Spécialité Sciences et Génie des Matériaux**

**Soutenue par :**  
Emmanuelle **SHAKER**  
le 1<sup>er</sup> février 2017

**Dirigée par Yves BIENVENU et  
Didier BERNACHE-ASSOLLANT**

## COMPOSITION DU JURY :

M. Alain BERNARD  
Ecole Centrale de Nantes, Président du jury

Mme. Martine LEJEUNE  
Université de Limoges, Rapporteur

M. Philippe BERTRAND  
ENISE, Rapporteur

M. Christophe COLIN  
Mines ParisTech, Examineur

M. David MARCHAT  
Mines Saint-Etienne, Examineur

M. Yves BIENVENU  
Mines ParisTech, Examineur

M. Didier BERNACHE-ASSOLLANT  
Mines Saint-Etienne, Examineur



# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I Le projet OsseoMatrix : Contexte, enjeux et pilotage .....</b>	<b>5</b>
I.1 Thérapies pour les pertes de substances osseuses .....	7
I.2 Substituts de l'os : définition et cahier des charges .....	9
I.3 Biomatériaux pour la substitution de l'os .....	11
I.4 Mise en forme des biomatériaux céramiques.....	13
I.5 Stratégie commerciale et technique d'OsseoMatrix .....	29
I.6 Stratégie de l'étude et programme scientifique.....	33
<b>Chapitre II Etude des poudres d'Hydroxyapatite utilisées pour le procédé de fusion laser (SLM) .....</b>	<b>35</b>
II.1 Généralités sur l'hydroxyapatite phospho-calcique.....	37
II.2 Cahier des charges des poudres d'HA pour la fabrication de pièces médicales par fusion laser .....	48
II.3 Etude de la poudre commerciale HA <sub>SAI</sub> .....	55
II.4 Elaboration de la poudre HA <sub>CIS</sub> .....	68
II.5 Transparence de l'HA au rayonnement laser (Nd :YAG) : les solutions apportées .....	84
II.6 Effets thermiques d'une onde électromagnétique sur une particule faiblement conductrice et absorbante : mise en évidence des conditions de frittage (SLS) et de fusion (SLM) par laser .....	88
II.7 Conclusion.....	92
<b>Chapitre III Interaction laser/matière : relations entre propriétés radiatives, propriétés optiques et propriétés matériaux .....</b>	<b>95</b>
III.1 Propagation du rayonnement laser dans un milieu homogène (dense).....	97
III.2 Propagation du rayonnement laser dans un milieu hétérogène (poreux).....	112
III.3 Conclusion .....	124
<b>Chapitre IV Etude de la fusion laser de la poudre HA<sub>SAI</sub> + C .....</b>	<b>127</b>
IV.1 Procédé de fusion laser de la poudre HA <sub>SAI</sub> + C .....	129
IV.2 Etude des paramètres opératoires du premier ordre sur la forme, les dimensions et la porosité des bains .	144
IV.3 Cartographie P-V de construction.....	176
IV.4 Effet de l'atmosphère .....	179
IV.5 Effet de la compacité .....	182
IV.6 Effet de la teneur en absorbant.....	184
IV.7 Bilan énergétique de l'interaction laser/matière en régime adiabatique.....	190
IV.8 Conclusion .....	194

<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>197</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>201</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>221</b>

## Introduction

L'os est un tissu remarquable. Il se renouvelle continuellement. Il a aussi la capacité de se régénérer lorsqu'une lésion de petite taille survient. En revanche, certaines pathologies engendrent des défauts osseux dont le volume est trop important pour que le processus naturel de régénération permette de rétablir la continuité de l'os. Il est alors nécessaire de combler le déficit en apportant un biomatériau de substitution. Aujourd'hui, le défi est d'imiter la nature en développant des substituts de l'os bioactifs. Le substitut idéal doit permettre aux tissus lésés de restaurer entièrement leur architecture et leur fonction. Chercheurs et industriels se mobilisent pour relever ce défi et optimiser la bioactivité des substituts.

Notre étude, réalisée à la demande de la Société OsseoMatrix, s'inscrit dans ce contexte général de développement des substituts de l'os. Notre objectif est de produire des implants crâniens personnalisés qui serviront de support pour la formation osseuse. OsseoMatrix propose de réaliser les implants biocéramiques par un procédé de frittage/fusion laser sélective sur lit de poudre (SLS/SLM).

Il existe trois axes de développement pour améliorer la bioactivité des substituts : (1) modifier les propriétés chimiques du biomatériau pour maîtriser la réponse biologique, (2) optimiser ses propriétés structurales et (3) ajouter des facteurs biologiques (cellules autologues et/ou facteurs de croissance).

La partie minérale de l'os est assimilable à une apatite phosphocalcique polysubstituée, mal cristallisée et lacunaire. Les phosphates de calcium apparaissent donc naturellement comme des candidats de choix pour la substitution de l'os. Parmi eux, l'hydroxyapatite (HA), de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , est très largement employée. Elle présente l'avantage d'être parfaitement biocompatible et d'accepter la repousse osseuse. De nombreux développements sont actuellement en cours pour optimiser sa bioactivité. Par exemple, des ions carbonates peuvent être intégrés au sein de la structure de l'HA pour se rapprocher encore plus de la composition chimique du tissu osseux et pour accroître son taux de résorption.

La performance de l'implant osseux peut également être augmentée en adaptant sa géométrie au site receveur (i.e., le contact entre l'implant et la berge osseuse doit être parfait) et en maîtrisant de façon précise ses paramètres macro et microstructuraux. En effet, le succès de son intégration repose essentiellement sur sa capacité à être colonisé par les tissus néoformés, les vaisseaux sanguins, les cellules et les biomolécules actives. Le volume de la porosité, la taille des pores, leur distribution, leur géométrie et leurs interconnexions vont jouer un rôle clé dans ce processus d'intégration.

Enfin, la formation osseuse peut être stimulée par l'ajout de biomolécules actives et/ou de cellules. Cet axe de développement ne sera pas traité dans cette étude mais fera partie de la stratégie future d'OsseoMatrix.

Le procédé SLS/SLM offre la possibilité extrêmement intéressante de produire les implants sur mesure, à partir du scanner des patients, et de programmer une macrostructure poreuse favorable à la colonisation osseuse. Dans la mesure où il s'agit ici d'applications crâniennes, il n'est pas nécessaire d'utiliser des phosphates de calcium biorésorbables. L'HA stœchiométrique permettra d'établir une liaison chimique avec les tissus osseux.

Le procédé SLS/SLM est un procédé complexe qui fait intervenir de nombreux paramètres (i.e., les paramètres opératoires du procédé et les paramètres de la poudre). La difficulté est de comprendre et

de maîtriser les interactions entre le laser et la matière qui interviennent lors de la construction des pièces.

Le premier chapitre fait un état de l'art des procédés de fabrication additive utilisés pour mettre en forme les biocéramiques. L'objectif est de montrer la valeur ajoutée du projet OsseoMatrix. La stratégie scientifique y est également définie ce qui permet au lecteur d'avoir une vue globale des études menées au cours de cette thèse.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons d'abord le cahier des charges des poudres d'HA stœchiométrique utilisées dans le cadre de ce projet. Ensuite, la synthèse d'une poudre pure et l'optimisation de ses propriétés sont décrits. Il s'agit principalement d'étudier les propriétés d'étalement pour optimiser l'étape clé de mise en couche.

L'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un milieu granulaire est décrite dans le troisième chapitre afin d'exprimer le coefficient d'absorption de la loi de Beer-Lambert qui permet de rendre compte de la profondeur du bain.

Enfin, le dernier chapitre présente l'effet des paramètres opératoires du procédé et des paramètres matériaux sur les dimensions et la géométrie des bains. Il s'agit, dans ce chapitre, de comprendre quels sont les phénomènes physiques qui régissent la fusion de la poudre d'HA, quels en sont les paramètres clés, afin de les optimiser pour maîtriser les dimensions et la cohésion de l'ensemble de la pièce.

---

## Résumé

*Le lecteur trouvera dans ce chapitre toutes les informations nécessaires pour comprendre les enjeux et le contexte dans lequel cette étude s'est déroulée. La première partie permet d'identifier des besoins thérapeutiques pour soigner les affections de l'appareil squelettique. Le développement des biomatériaux et des procédés de mise en forme offrent de nouvelles perspectives pour répondre à ce besoin. Une vue globale de ces développements est présentée dans la deuxième partie ainsi qu'une présentation de la société OsseoMatrix et de son projet d'implants osseux personnalisés. Enfin, la stratégie de l'étude sera décrite.*

---

## Table des matières

<b>I.1 Thérapies pour les pertes de substances osseuses .....</b>	<b>7</b>
I.1.1 Thérapies conventionnelles : comblement de l'os.....	7
I.1.2 Thérapies de nouvelle génération : substitution de l'os.....	8
<b>I.2 Substituts de l'os : définition et cahier des charges .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3 Biomatériaux pour la substitution de l'os.....</b>	<b>11</b>
I.3.1 Développement des biomatériaux céramiques .....	11
I.3.2 Phosphates de calcium.....	12
<b>I.4 Mise en forme des biomatériaux céramiques .....</b>	<b>13</b>
I.4.1 Procédés conventionnels .....	13
I.4.1.1 Agent moussant.....	13
I.4.1.2 Réplique .....	13
I.4.1.2.a Imprégnation de mousses organiques .....	13
I.4.1.2.b Imprégnation d'agents porogéniques .....	14
I.4.2 Fabrication additive (FA) : procédés innovants .....	14
I.4.2.1 Avantages et limites des techniques de FA .....	15
I.4.2.2 Description et classification des techniques de FA .....	15
I.4.3 Fabrication additive indirecte .....	16
I.4.3.1 Projection de liant (3DP).....	16
I.4.3.2 Photopolymérisation en cuve (SLA) .....	18
I.4.4 Fusion sur lit de poudre .....	23
I.4.4.1 Fusion partielle (indirect-SLM) .....	24
I.4.4.2 Frittage sélectif (direct-SLS).....	25
I.4.4.2.a Frittage en phase solide.....	25

I.4.4.2.b Frittage en phase liquide .....	26
I.4.4.3 Fusion totale (direct-SLM).....	26
<b>I.5 Stratégie commerciale et technique d’OsseoMatrix .....</b>	<b>29</b>
I.5.1 Marché actuel des dispositifs médicaux implantables .....	29
I.5.2 Caractère novateur du projet OsseoMatrix .....	30
<b>I.6 Stratégie de l’étude et programme scientifique.....</b>	<b>33</b>

---

La reconstruction des pertes de substances osseuses étendues constitue un défi majeur. On estime que plus de 500 000 greffes osseuses sont réalisées chaque année aux Etats-Unis, plus de 2,2 millions dans le monde. Ce besoin croît continuellement avec le vieillissement de la population.

Les Nations Unies et l'OMS ont lancé en 2002 une campagne de sensibilisation dans le but de faire avancer la recherche pour le traitement des affections de l'appareil locomoteur.

Ces affections ont plusieurs origines et peuvent entraîner des pertes importantes de tissus osseux. Les plus fréquentes sont :

Les traumatismes causés par des chutes, des accidents de la circulation, la pratique de sports extrêmes, etc. Le coût des soins associés aux traumatismes est estimé à 127,4 milliards de dollars aux Etats-Unis. En Europe, 600 000 patients par an ont besoin d'un traitement prolongé du fait notamment de perte osseuse trop importante pour que la régénération se fasse spontanément.

- Les cancers des os et les tumeurs (bénignes ou malignes) nécessitent la plupart du temps la résection de segments osseux de taille importante.
- Les pertes osseuses peuvent également être d'origine prothétique. L'implantation d'une prothèse totale de hanche peut entraîner des pertes osseuses au niveau de l'acétabulum. En France, 120 000 prothèses de hanche sont implantées chaque année. Notons que la durée de vie d'une prothèse est de 10 à 15 ans.

Les solutions thérapeutiques proposées par les équipes chirurgicales, leurs avantages et leurs inconvénients sont décrits dans la partie I.1.

## **I.1 Thérapies pour les pertes de substances osseuses**

L'os est un tissu remarquable du fait de sa capacité à se régénérer. La grande majorité des lésions osseuses se réparent spontanément grâce à une cascade de mécanismes biologiques aboutissant à la formation d'un nouveau tissu osseux. Le tissu néoformé permet de restaurer la continuité osseuse et d'assurer la fonction mécanique première du squelette (De Vernejoul, et al., 2008) (Hardouin, et al., 2000). Dans certains cas, la reconstruction d'un os fonctionnel est problématique. Lorsque la taille du défaut osseux est importante, le processus d'autoréparation conduit à la formation d'un mélange de tissus fibreux et de tissus osseux (Petite, 2001). Les fonctions du tissu osseux ne sont alors plus assurées. Il est établi, qu'au-delà d'une taille critique (fonction de l'individu : âge, sexe, etc.), il est nécessaire d'apporter une solution thérapeutique pour assurer la continuité entre les parties saines de l'os et guider sa reconstruction. Le traitement thérapeutique des grandes pertes de substances osseuses représente un défi de taille puisqu'il doit à la fois apporter un résultat satisfaisant sur le plan fonctionnel et sur le plan esthétique. Ces thérapeutiques ont connu une évolution importante depuis les années 1980.

### **I.1.1 Thérapies conventionnelles : comblement de l'os**

L'autogreffe est encore considérée aujourd'hui comme la thérapie de référence. En effet, l'os autologue du patient possède un fort potentiel biologique grâce aux cellules ostéocompétentes ou encore aux facteurs de croissance qu'il contient. Les sites donneurs de prédilection sont les crêtes iliaques antérieures et postérieures. La réaction que va entraîner la mise en place du greffon est un véritable partenariat entre le transplant et les tissus environnants receveurs. L'autogreffe, n'entraîne évidemment aucune réaction immunologique. Malgré son intérêt, l'autogreffe possède un certain nombre d'inconvénients pour le patient, le principal étant la nécessité d'un second site opératoire, ce qui peut entraîner une morbidité au niveau de ce site de prélèvement incluant des douleurs

importantes, des hématomes, des abcès et des névralgies. Elle n'est en outre pas toujours possible puisque la taille du greffon prélevable est limitée et est une fonction de la qualité de l'os du patient.

Une autre alternative consiste à greffer des tissus allogènes (donneur humain) ou xenogènes (donneur animal) dont la mise en forme et la conservation sont assurées par les banques d'os. Cette solution permet de lever la contrainte du volume d'os disponible mais introduit un risque de réaction immunologique qui dépendra entre autre du mode de préparation et de stockage du greffon et de l'immunocompétence du receveur. L'effet principal de cette réaction immunologique serait de retarder la vascularisation du greffon ou sa colonisation par les cellules osseuses et donc de mettre en péril l'ostéointégration du greffon. De plus, outre des propriétés biologiques restreintes, la forme et la porosité de ces greffons ne sont pas ajustables ou au prix de beaucoup de temps de façonnage au moment de l'intervention (et donc d'une augmentation du coût de l'intervention).

De nouvelles thérapies moins invasives, dites de deuxième génération (Tableau I-1), ont alors été développées pour améliorer la qualité de vie des patients et diminuer leur coût de prise en charge. Ces thérapies font appel à des biomatériaux tels que le corail, le plâtre de paris ou les phosphates de calcium qui se présentent généralement sous la forme de granules ou de blocs. Ces biomatériaux permettent de combler la lacune créée par le défaut osseux, voire de conduire la repousse osseuse sur 1 cm tout au plus mais n'ont pas la capacité d'induire la repousse osseuse.

Ces thérapies conventionnelles de comblement sont généralement efficaces lorsque la taille du défaut reste limitée ( $V < 1 \text{ cm}^3$ ). Elles sont en revanche relativement inadaptées au grand défaut osseux et plus encore si celui-ci est critique, c'est-à-dire généralement lorsque la taille du défaut est supérieure à deux fois le diamètre de l'os. Ces grandes pertes de substances nécessitent de nouveaux moyens thérapeutiques plus performants.

### **I.1.2 Thérapies de nouvelle génération : substitution de l'os**

Alors que les thérapies conventionnelles ont pour objectif de combler les pertes de substances osseuses, la stratégie est à présent de régénérer les tissus.

Afin de stimuler le processus de régénération naturel, de nouvelles thérapies font appel à des facteurs de croissance (e.g., BMP2 ou 7) et/ou des cellules autologues ayant un potentiel de différenciation osseuse. Ils sont préalablement injectés dans un matériau support qui sera ensuite transplanté au niveau de la lésion. Malheureusement, ces thérapies connaissent des succès mitigés. Les facteurs de croissance sont restreints à un faible nombre d'application (e.g., arthrodèses rachidiennes) du fait de l'apparition de complications du type excroissance osseuse ou encore de cancers. La thérapie cellulaire (réinjection de cellules en site pathologiques) reste très peu efficace pour l'os et l'ingénierie tissulaire<sup>1</sup> osseuse n'en est pas au point de pouvoir être appliquée chirurgicalement du fait notamment de l'absence de structure porteuse/support cellulaire adapté (adapté en forme et en distribution de porosité). Dans ce but, les équipes scientifiques développent de nouveau « guide de cicatrisation », communément appelé « Scaffold ». Le Scaffold, est un échafaudage fabriqué à partir

---

<sup>1</sup> L'ingénierie tissulaire est l'ensemble des techniques utilisées pour régénérer un tissu ou un organe détruit ou perdu. Elle s'attache à « recréer » l'agencement histologique et fonctionnel de l'organe ou du fragment de tissu manquant ou défaillant soit par confection in vitro d'organes ou tissus bio-artificiels, ou directement la régénération in situ par apport de cellules compétentes ou de facteurs bioactifs (Vidal, 2012).

d'un biomatériau dont les propriétés sont optimisées pour répondre à sa fonction. Son architecture est contrôlée afin qu'il épouse parfaitement les tissus adjacents et que la vascularisation s'opère convenablement. Il servira également de support pour les protéines inductrices et les cellules souches qui vont aider les tissus néoformés à proliférer en son sein. De cette manière, la continuité avec les tissus sains voisins est rétablie.

L'ingénierie tissulaire est ainsi une méthodologie par essence pluridisciplinaire puisqu'elle fait intervenir des compétences en sciences des matériaux, ingénierie et biologie (liste non exhaustive). Elle est une formidable voie d'amélioration des traitements des grands défauts osseux à la condition de trouver des supports de repousse osseuse qui puissent s'adapter à chaque morphologie, chaque besoin : c'est la médecine personnalisée. Or ce besoin de support sur-mesure fait appel au développement de nouveaux procédés de mise en forme et plus particulièrement à la fabrication additive.

Tableau I-1 : Récapitulatif des solutions thérapeutiques pour les affections de l'appareil squelettique.

Thérapies de 1 <sup>ère</sup> génération	
<b>Autologue</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Origine</b> : Os du patient, prélèvement en majorité sur la crête iliaque</li> <li>• <b>Propriétés biologiques</b> : Activité biologique intrinsèque</li> <li>• <b>Limites</b> : Temps opératoires, mutilants et quantité limitée</li> </ul>
<b>Allogénique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Origine</b> : Os de donneurs humains (os de cadavre ou têtes fémorales de donneurs vivants)</li> <li>• <b>Propriétés biologiques</b> : Structure et constitution osseuses naturelles</li> <li>• <b>Limites</b> : Risques infectieux et immunitaire</li> </ul>
<b>Xénogène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Origine</b> : Issu d'autres organismes, en majorité bovin (bœuf)</li> <li>• <b>Propriétés biologiques</b> : Volume stable à long terme</li> <li>• <b>Limites</b> : Risque de transmission de maladies ou de rejet</li> </ul>
Thérapies de 2 <sup>ème</sup> génération	
<b>Biomatériaux</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Origine</b> : Synthétique/artificiel</li> <li>• <b>Propriétés biologiques</b> : Fonction du matériau utilisé</li> <li>• <b>Limites</b> : Efficacité – n'induit pas la régénération des tissus</li> </ul>
Thérapies de 3 <sup>ème</sup> génération	
<b>Biomatériaux + BMP</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Origine</b> : Synthétique/artificiel</li> <li>• <b>Propriétés biologiques</b> : Fonction du matériau utilisé</li> <li>• <b>Limites</b> : Efficacité – n'induit pas la régénération des tissus</li> </ul>
Thérapies de 4 <sup>ème</sup> génération	
<b>Scaffold + BMP + Cellules autologues</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Origine</b> : Synthétique/artificiel</li> <li>• <b>Propriétés biologiques</b> : Ostéoconductif / ostéoinductif / ostéogénique</li> <li>• <b>Limites</b> : les procédés de mise en forme des scaffolds ne sont pas encore optimisés</li> </ul>

## I.2 Substituts de l'os : définition et cahier des charges

Un substitut de l'os peut être défini comme « un biomatériau ou produit de l'ingénierie tissulaire qui permet de combler et remplacer une perte osseuse afin d'obtenir la consolidation de l'os et la restauration de la fonction » (Mainard, 2007).

Son intégration au sein de l'organisme receveur va dépendre de sa capacité à induire la formation osseuse et à développer la vascularisation. Trois éléments essentiels vont lui permettre d'assurer sa fonction : (1) la structure (pores et connexions), (2) la nature du biomatériau (e.g., composition chimique), et (3) les cellules mésenchymateuses autologues et les facteurs de croissance.

Pour répondre entièrement aux exigences des grands défauts osseux, le substitut de l'os doit satisfaire un cahier des charges exigeant tant sur le plan fonctionnel que structural.

#### Caractéristiques fonctionnelles :

- **Biocompatible** : premier critère obligatoire pour un substitut osseux. Une fois implanté, le matériau ne doit pas occasionner d'inflammation ou de réponse toxique qui provoqueront la mort des cellules et une aggravation de la blessure. Toutes les composantes doivent être biocompatibles, y compris les produits de dégradation du matériau.
- **Ostéoconductif**: propriété passive d'un matériau à recevoir la repousse osseuse, par invasion vasculaire et cellulaire à partir du tissu osseux receveur au contact du matériau. C'est une qualité essentielle qui permet aux cellules osseuses d'adhérer, de proliférer, de migrer et de déposer une nouvelle matrice extracellulaire.
- **Ostéoinductif** : capacité d'induire la formation osseuse en site extra-osseux. Il s'agit généralement d'une qualité intrinsèque du matériau (composition chimique, structure, etc.). Plus généralement, le substitut osseux peut être utilisé comme support vecteur de molécules ostéoinductives (facteur de croissance biologique).
- **Ostéogénique** en possédant en leur sein des précurseurs ostéoblastiques pouvant se différencier en cellules osseuses matures.
- **Biodégradable** : dans certaines applications la fonction du substitut osseux est d'occuper temporairement le défaut osseux avant de laisser progressivement place à l'os nouveau. Les vitesses de résorption et de dégradation du substitut doivent ainsi être adaptées à la vitesse de formation de l'os nouveau. En outre, les produits de dégradation doivent être non-toxiques.

#### Caractéristiques structurales :

- **La structure** du matériau est un acteur essentiel dans la régénération osseuse. C'est elle qui détermine la vitesse et le degré de reconstruction (Teixeira, 2010). Ce sont les paramètres suivants qui vont moduler les propriétés du scaffold : (i) la macroporosité qui facilite la migration des cellules et le transport des ions et des nutriments (Woodard, et al., 2007), (ii) la microporosité qui augmente localement la surface spécifique du matériau ce qui améliore la croissance osseuse en fournissant des points d'ancrage aux protéines et aux cellules osseuses (Yuan, et al., 1999), (iii) l'interconnexion des macropores qui facilite la croissance osseuse en fournissant de l'espace suffisant à la vascularisation et à l'évacuation des déchets cellulaires (Mastrogiacomo, et al., 2006), ou (iv) les rayons de courbure (Rumpler, et al., 2008). De nombreux chercheurs travaillent à optimiser la taille des pores et l'architecture du réseau macroporeux. Par exemple, d'après Khune, la taille idéale des macropores serait de 500  $\mu\text{m}$  avec 65 % de porosité (Kuhne, et al., 1994).
- **Des capacités mécaniques** suffisantes pour résister aux manipulations du chirurgien (mise en place de fixation, de plaques d'ostéosynthèse, etc.).

#### Autres caractéristiques :

**Les quantités** disponibles doivent être suffisantes, les conditions aseptiques doivent être respectées lors de la production et le coût du substitut osseux ne doit pas être prohibitif.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons exclusivement aux propriétés du Scaffold, c'est-à-dire à la combinaison d'un matériau bio-actif<sup>2</sup> et d'une structure.

### **I.3 Biomatériaux pour la substitution de l'os**

#### **I.3.1 Développement des biomatériaux céramiques**

Lorsqu'un biomatériau est implanté, une liaison biologique se crée entre le tissu osseux et l'implant. La nature de cette liaison dépend directement du type de réponse tissulaire provoquée par le biomatériau à l'interface entre l'os et l'implant.

Historiquement, la stratégie était de réduire au maximum les interactions avec les tissus avoisinants, les matériaux dits « inertes » étaient privilégiés. Les métaux sont qualifiés de matériaux « bio-tolérés », ils compensent la perte mais ne se substituent pas à l'os. Le titane, notamment utilisé pour les prothèses de hanche, présente l'inconvénient d'être un conducteur thermique ce qui peut être gênant pour le patient et pour le suivi post-opératoire puisqu'il induit de nombreux artefacts en radiologie (D'Urso, et al., 2000). En plus des métaux, certains polymères (e.g., PMMA, PEEK) entraînent la formation de tissus fibreux à l'interface entre l'os et l'implant (encapsulation) qui peuvent être responsables de réactions inflammatoires et ainsi augmente considérablement les risques de rejet (Costantino, et al., 1993) (Hench, et al., 2002).

Grâce à leurs caractéristiques spécifiques, les céramiques se sont rapidement imposées comme matériaux de comblement osseux. La 1<sup>ère</sup> génération de biocéramiques devaient être bioinerte, c'est-à-dire ne devrait être nocive mais ne devait pas non plus établir de lien mécanique avec les tissus. La couche fibreuse d'encapsulation est sur ce type de matériau de faible épaisseur et interrompt la continuité os/implant et de ce fait diminue considérablement leurs propriétés biologiques et mécaniques.

Plus tard, les recherches se sont orientées vers des matériaux « bioactifs », c'est-à-dire capables de former une liaison biomécanique entre les tissus receveurs et l'implant. Cette propriété n'implique toutefois pas l'existence d'une ostéoconduction, d'une ostéoinduction ou encore d'une ostéogénèse. On peut citer les verres bioactifs tels que Bioglass®, les céramiques denses en phosphates de calcium tels que l'hydroxyapatite synthétique (HA), des composites bioactifs comme un mélange de Polyéthylène hydroxyapatite (PE-HA).

A présent, il est question de développer des matériaux fonctionnels voire vivants, capables rapidement de développer une activité biologique et de stimuler la régénération des tissus osseux et vasculaires. Les biomatériaux sont une composante essentielle de ces stratégies d'ingénierie tissulaire

---

<sup>2</sup> La bioactivité est définie comme la propriété de permettre des réactions chimiques spécifiques, à l'interface implant-tissu receveur. Elle dépend directement des propriétés chimiques et physico-chimiques du matériau, et s'oppose à la bioinertie (matériaux biocompatibles mais inertes). En matière de tissus osseux, elle représente l'établissement de liaisons chimiques entre l'implant et l'os environnant, mais elle n'implique pas l'existence d'une ostéoconduction, ostéoinduction, ou ostéogénèse (Muster, et al., 1999), (Roinet, 2005).

et se doivent de répondre plus qu'avant aux caractéristiques listées au sous-chapitre I.2. Le fait que le tissu osseux soit constitué aux deux-tiers d'une fraction minérale composée essentiellement de phosphate de calcium, a tout naturellement orienté les recherches vers l'utilisation de ces composés comme matrice support de la régénération osseuse.

### I.3.2 Phosphates de calcium

Depuis une trentaine d'années, les phosphates de calcium font l'objet de nombreux développements pour optimiser leur potentiel thérapeutique. Ce sont des candidats de choix car leur composition chimique est très proche de celle de la matrice minérale de l'os. Ils présentent une parfaite biocompatibilité et sont capables de former rapidement un lien biologique avec le tissu osseux (Samavedi, 2013). Parfaitement ostéoconducteurs, certains auteurs prêtent également des propriétés ostéoinductives à certains CaP (LeGeros, 2008).

Cependant, tous les types de CaP n'ont pas les mêmes réponses biologiques *in vivo*, leur biodégradation en est un exemple. Parmi les phosphates de calcium, l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), notée HA, et le phosphate tricalcique bêta ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-}\beta$ ), appelé  $\beta$ -TCP, sont les plus communément employés. Leurs caractéristiques en termes de solubilité (i.e., dissolution chimique) et de résorption biologique (i.e. activité ostéoclastique). En effet, le  $\beta$ -TCP est deux fois plus soluble que l'HA dans l'eau et douze fois plus en milieu acide. Biologiquement, le  $\beta$ -TCP est entièrement résorbable alors que l'HA ne se dégrade que superficiellement (Jarcho, 1981) ; (Eggl, et al., 1988). D'une manière générale, pour les CaP, plus le rapport molaire Ca/P est faible (1,67 et 1,5 respectivement pour l'HA et le  $\beta$ -TCP), plus grande est la solubilité du composé (Ducheyne, et al., 1993). A l'heure actuelle, des mélanges biphasés HA/  $\beta$ -TCP en proportions variables, appelés BCP pour Biphasic Calcium Phosphate, sont grandement employés afin d'obtenir, en quelque sorte, une biodégradabilité contrôlée de l'implant (Mainard, 2007). En réalité, les BCP ne présentent pas la « solubilité moyenne » dépendante du ratio du mélange HA/  $\beta$ -TCP, mais les « solubilités mixtes » correspondant aux solubilités de deux phases : en partie soluble ( $\beta$ -TCP) et en partie non soluble (HA).

D'un point de vue mécanique, leur fragilité en flexion et en torsion est compensée de façon rapide et manifeste lors de leur envahissement par l'os néoformé.

Plusieurs solutions sont proposées pour améliorer les propriétés biologiques des céramiques phosphocalciques. L'ajout de facteur de croissance, la modulation de la composition et de la morphologie de l'implant en font partie. La partie qui suit traite essentiellement de la morphologie de l'implant qui va déterminer la vitesse et le degré de reconstruction (Teixeira, et al., 2010).

## I.4 Mise en forme des biomatériaux céramiques

La fonctionnalité d'un objet fabriqué découle de la combinaison de sa géométrie et de ses propriétés. Pour obtenir cette combinaison, un procédé de fabrication est constitué d'une série d'opérations avec l'enchaînement de plusieurs autres procédés qui confèrent au matériau la géométrie et le fini de surface souhaités avec les propriétés attendues.

### I.4.1 Procédés conventionnels

De nombreux matériaux de comblement sont produits à l'aide des procédés conventionnels présentés dans ce paragraphe (Mainard, 2009). Certaines références commerciales seront données dans la partie I.5.1.

#### I.4.1.1 Agent moussant

Ce procédé utilise l'addition d'un agent moussant (tensioactif) dans la barbotine céramique ce qui a pour effet d'aérer la suspension et de former des bulles d'air. Ensuite, un agent stabilisant est ajouté pour figer la mousse céramique. Un traitement thermique (déliantage puis frittage) permet d'obtenir une pièce poreuse (Figure I-1). L'inconvénient de cette méthode réside dans un arrangement aléatoire et non reproductible des pores.

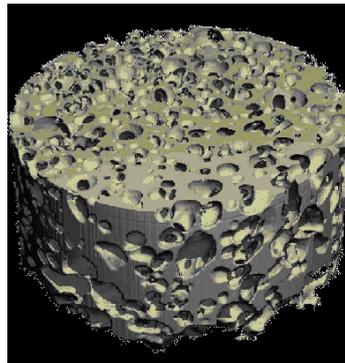


Figure I-1 : Pièce obtenue à partir d'un agent moussant, (Marchat, 2011).

#### I.4.1.2 Réplique

##### I.4.1.2.a Imprégnation de mousses organiques

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une mousse polymère (généralement en polyuréthane), qui est immergée dans une barbotine céramique. De cette façon la barbotine céramique revêt toute la surface de la mousse, qui est ensuite éliminée au cours d'un traitement thermique de déliantage, puis la céramique est frittée (Figure I-2). Ce procédé ne permet pas de contrôler la porosité des pièces obtenues.

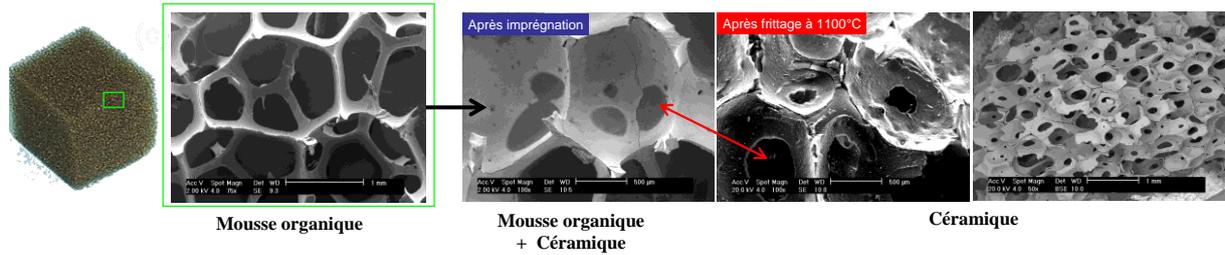


Figure I-2 : Pièce obtenue par imprégnation d'une mousse organique, (Marchat, 2011).

#### I.4.1.2.b Imprégnation d'agents porogéniques

Un squelette polymère formé d'un empilement de sphères porogéniques (billes de naphthalène ou billes de PMMA) est mis en forme par thermoformage. Le squelette est ensuite imprégné par une barbotine céramique. Au cours du cycle de déliantage/frittage, les billes de polymères sont éliminées et la céramique consolidée. Le procédé, résumé à la Figure I-3, permet d'aboutir à une structure poreuse. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir contrôler, de façon un peu plus précise que les méthodes par agents moussants ou imprégnation de mousses organiques, les dimensions des pores sphériques, les interconnexions entre ces pores et le volume total de la porosité.

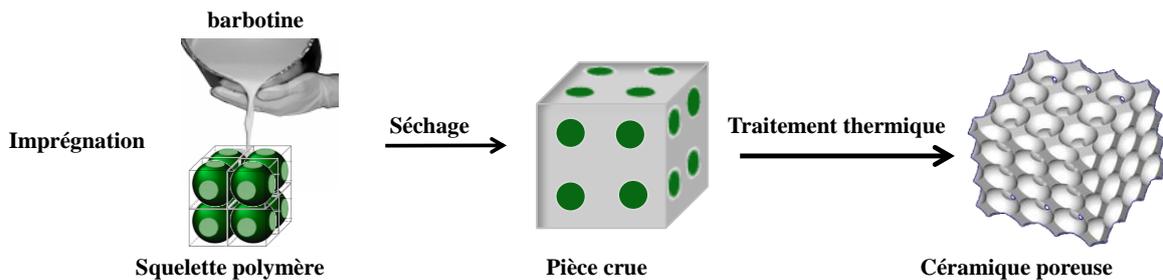


Figure I-3 : Pièce obtenue par imprégnation d'agents porogéniques, (Marchat 2011).

L'inconvénient majeur de ces procédés conventionnels réside dans la difficulté de maîtriser le réseau de porosité. Par ailleurs, si ces procédés peuvent convenir pour les thérapies de comblement, ils ne sont pas adaptés pour des réalisations sur-mesure et standardisées.

#### I.4.2 Fabrication additive (FA) : procédés innovants

Pour remplir ses fonctions et être efficace, l'implant doit s'intégrer parfaitement à l'anatomie du défaut osseux. Il est essentiel d'optimiser les contacts berges osseuses-implant afin de favoriser la repousse osseuse et promouvoir la vascularisation à l'intérieur de l'implant. La porosité va jouer un rôle primordial dans le processus d'intégration du substitut osseux au sein de l'organisme receveur : en particulier, la taille et la répartition des macropores, l'interconnexion entre eux et la microporosité des parois céramiques délimitant ces macropores (Bouet, et al., 2015).

Les procédés de fabrication additive représentent une alternative très intéressante par rapport aux procédés conventionnels. Ils permettraient de fabriquer des biocéramiques de géométrie complexe et adaptée à chaque patient (Figure I-20). Ils permettraient également de créer un réseau tridimensionnel de porosité dont la taille et la répartition dans l'espace seraient contrôlées.

Dans cette partie, nous présentons les procédés de fabrication additive utilisés pour mettre en forme les matériaux céramiques. Les termes utilisés sont ceux adoptés par la commission de normalisation sur la fabrication additive (FA) dirigée par l'Union de normalisation de la mécanique (UNM 920).

#### **I.4.2.1 Avantages et limites des techniques de FA**

Depuis plus de 20 ans, la FA est utilisée pour produire des prototypes plus rapidement et à des coûts plus attractifs. La stéréolithographie, inventée et brevetée simultanément par le français Jean-Claude André et par l'américain Charles Hull en 1984, est la première technique de FA utilisée.

La FA regroupe les procédés permettant de fabriquer des pièces, par ajout successif de couches de matière, à partir d'un modèle numérique, sans recourir à un quelconque outillage. Le terme « additive » s'oppose aux principes des méthodes plus traditionnelles, comme l'usinage, le perçage, le fraisage, etc., qui consistent à enlever de la matière et qui sont regroupées sous le vocable « fabrication soustractive ».

Grâce à la FA de nouvelles géométries complexes et uniques peuvent être réalisées. Les avantages de ces technologies sont énumérés ci-après :

- Liberté de formes - Des géométries complexes formées de canaux et de porosités internes, irréalisables par des méthodes conventionnelles, peuvent être réalisées.
- Personnalisation - La FA permet de réaliser du sur mesure.
- Gain de temps - Les pièces sont réalisées en une seule étape même celles qui sont articulées.
- Economie de matière - En fin de processus de fabrication, la matière non utilisée est recyclable pour une utilisation ultérieure.
- Pas d'outillage - La technique ne nécessite pas l'utilisation d'outils spécifiques ; elle est autonome.
- Flexible - Production d'une grande variété de pièces avec une seule et même machine et production à la demande.
- Economique - Il n'y a pas de corrélation directe entre la complexité d'une pièce et son coût.

Les avantages des techniques de FA sont nombreux. Néanmoins, certains aspects du développement de ces procédés ne sont pas encore matures et quelques limites perdurent. Un état de l'art des procédés de FA est présenté afin de mettre en exergue leurs intérêts et leurs limites.

#### **I.4.2.2 Description et classification des techniques de FA**

Nous décrivons uniquement les technologies de FA des matériaux céramiques, présentées à la Figure I-4. Les premières étapes de ces procédés sont identiques. Elles comprennent :

- 1 La conception d'un modèle numérique décrivant la géométrie de l'objet à fabriquer, avec un logiciel approprié.
- 2 La conversion du modèle numérique en modèle STL (format de fichier standard pour la FA). Le format STL permet de discrétiser la surface de l'objet sous forme d'un maillage polyédrique à facettes triangulaires.
- 3 Prévisions de la fabrication de supports éventuels pour éviter la déformation de la pièce.
- 4 Le découpage du modèle STL en strates (de quelques dizaines de micromètres à plusieurs millimètres d'épaisseur) représentant les couches à imprimer.
- 5 Le transfert du fichier à la machine de FA.

## 6 Le paramétrage de la machine de FA.

Il est rare qu'un produit fini puisse être fabriqué au moyen d'un unique procédé. Généralement, une série d'opérations et l'enchaînement de plusieurs autres procédés sont nécessaires pour obtenir la géométrie et les propriétés souhaitées. En fonction du procédé de FA, les objets 3D peuvent acquérir leurs géométries et propriétés en une seule étape, c'est-à-dire de façon directe. D'autres procédés de FA permettent d'acquérir uniquement la géométrie de la pièce et ensuite au moyen d'un autre procédé d'accéder aux propriétés désirées du matériau : on parle alors de procédés de FA indirects. Cette distinction entre les procédés « directs » et les procédés « indirects » est utilisée pour classer les différentes techniques de FA (Figure I-4).

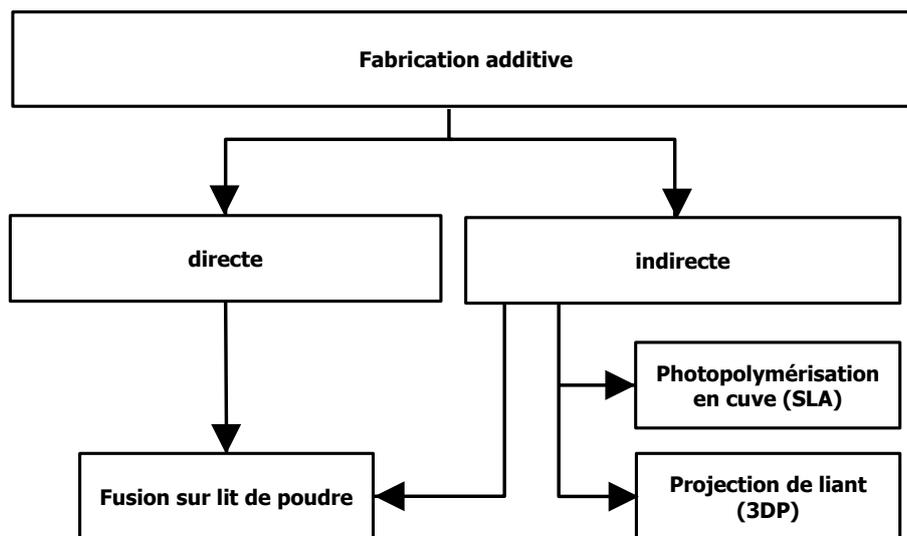


Figure I-4 : Classification des procédés de fabrication additive selon la norme NF ISO 17296-2.

## I.4.3 Fabrication additive indirecte

### I.4.3.1 Projection de liant (3DP)

*D'après la norme ISO/ASTM 52900 : 2015, la projection de liant est un procédé de fabrication additive dans lequel un agent de liaison est déposé de manière sélective pour assembler les matériaux poudreux.*

Cette technologie, développée au MIT par M.J. Cima et E.M Sachs en 1991 (Cima, et al., 1991), est aussi appelée Impression 3D (3DP). Ce type de machine comprend une cuve remplie de poudre et équipée d'une plateforme se déplaçant suivant l'axe vertical (Figure I-5). Un dispositif d'étalement de la poudre permet d'homogénéiser la surface de poudre entre chaque couche. Une tête d'impression vient distribuer de façon sélective le liant liquide. La fabrication se déroule conformément aux étapes suivantes :

- 1 Répartition de la poudre céramique de façon homogène sur toute la surface du plan de travail.
- 2 Dépôt sélectif de fines gouttelettes de liant liquide, suivant le modèle numérique, pour assembler les particules de la poudre. A l'issue de cette étape la première couche est créée.
- 3 Descente du bac de poudre d'une épaisseur de couche.

- 4 Uniformisation de la surface de poudre.
- 5 Dépôt sélectif de fines gouttelettes de liant liquide, suivant le modèle numérique, pour assembler les particules de la poudre. A l'issue de cette étape la deuxième couche est créée.
- 6 Ces étapes se répètent jusqu'à ce que le modèle soit créé.
- 7 Nettoyage et suppression de la poudre excédentaire.

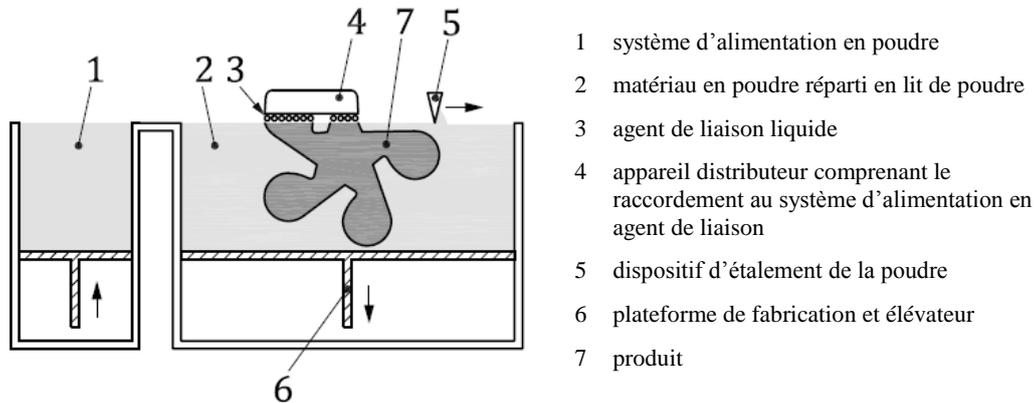


Figure I-5 : Représentation schématique de la projection de liant (NFISO17296-2).

Une fois l'objet 3D fabriqué, un cycle thermique de déliantage/frittage permet d'éliminer le liant et de consolider la poudre céramique.

Dans le domaine de la bio-ingénierie, c'est un procédé qui a été largement étudié (Bergmann, et al., 2010), (Fierz, et al., 2008). La Figure I-6 donne un exemple d'implant en TCP obtenu par le procédé 3DP et par une étape additionnelle d'infiltration qui permet d'augmenter la tenue mécanique de la pièce (Khalyfa, et al., 2007). En effet, la consolidation du matériau au cours du frittage n'est pas suffisante car la porosité créée lors de l'élimination du liant est trop importante. Il en résulte que la tenue mécanique des pièces fabriquées par ce procédé est généralement trop faible.

Pour pallier cet inconvénient, une autre méthode a été développée dans le but de mettre en forme des particules céramiques plus fines ( $< 20 \mu\text{m}$ ) et d'augmenter la densification au cours du frittage. Cette méthode consiste à remplacer la poudre par une suspension céramique laquelle est étalée sur le support de fabrication, séchée et consolidée par l'ajout du liant (Williams, 2008).

Même si cette technologie permet de produire des pièces rapidement et à moindre coût, la résolution et les propriétés mécaniques des pièces obtenues sont trop faibles. Cette technologie est bien plus adaptée à la fabrication de prototypes qu'à la fabrication de pièces fonctionnelles. Par ailleurs, quelques matériaux seulement sont compatibles avec l'impression 3D.

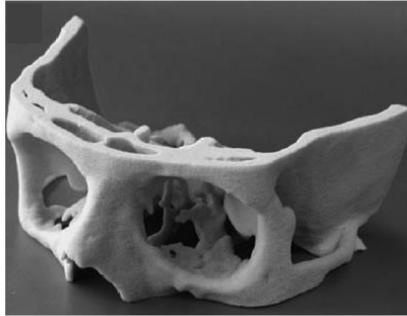


Figure I-6 : Implant crânien (Khalyfa, et al., 2007).

#### I.4.3.2 Photopolymérisation en cuve (SLA)

*D'après la norme ISO/ASTM 52900 : 2015, la photopolymérisation en cuve est un procédé de fabrication additive dans lequel un photopolymère liquide, plongé dans une cuve, est durci de manière sélective par polymérisation activée par la lumière.*

La photopolymérisation en cuve, aussi appelée stéréolithographie, était initialement dédiée à la fabrication d'objets en polymère comme par exemple des moules pour couler une pâte céramique (Chapell, 2003). Ce procédé repose sur la polymérisation couche par couche d'une résine irradiée par un rayonnement UV. La résine est constituée de photo-initiateurs qui absorbent le rayonnement et de monomères réactifs qui récupèrent l'énergie absorbée par ces derniers et déclenchent la polymérisation.

L'objet 3D est construit sur une plate-forme baignant dans la résine qui descend à chaque fois d'une épaisseur de couche grâce à un élévateur. La machine est équipée d'un dispositif de recouvrement et de nivellement de la surface du liquide (racleur) et d'un miroir permettant de focaliser le faisceau laser sur la surface du liquide (Figure I-7). La fabrication se déroule conformément aux étapes suivantes :

- 1 Immersion de la plateforme dans la cuve de photopolymère (résine liquide photosensible).
- 2 Balayage point par point, suivant le modèle numérique, avec le laser, de la surface du liquide. A l'issue de cette étape, la première couche photopolymérisée est durcie.
- 3 Descente de la plateforme d'une épaisseur de couche.
- 4 Balayage point par point, suivant le modèle numérique, avec le laser, de la surface du liquide. A l'issue de cette étape, la deuxième couche photopolymérisée est durcie.
- 5 Ces étapes se répètent jusqu'à ce que le modèle soit totalement créé.
- 6 Nettoyage, suppression des supports, post-photopolymérisation par une nouvelle exposition aux UV pour parfaire la réaction de polymérisation et ainsi accroître la résistance de l'objet.

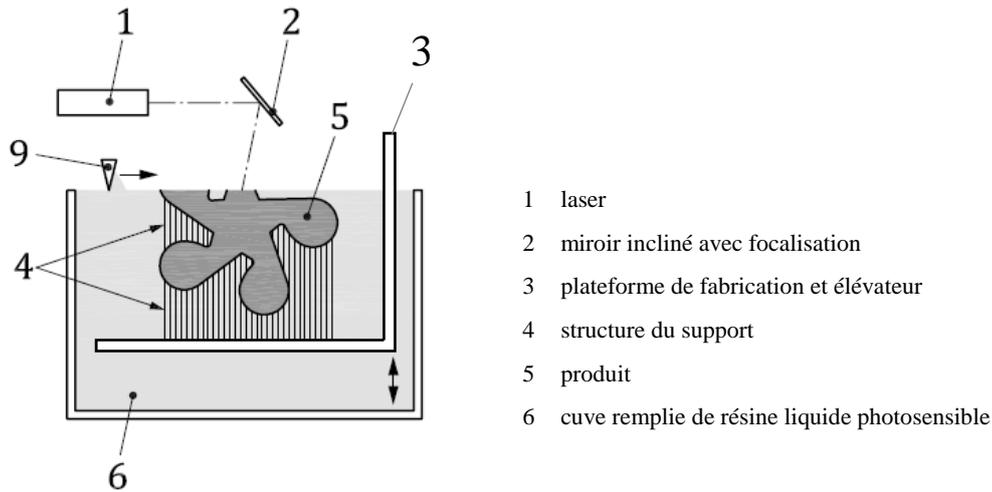


Figure I-7 : Représentation schématique de la photopolymérisation en cuve par une source de lumière laser (NFISO17296-2)

Pour assurer une bonne consolidation au cours de la construction, il est important de maîtriser les dimensions de la zone polymérisée. Dans le cas d'une résine pure, l'épaisseur  $E_p$  et la largeur  $L_p$  de la zone polymérisée peuvent être exprimées en fonction de la densité d'énergie reçue,  $DE$ , et de la densité d'énergie critique,  $DE_C$ , qui est la valeur minimale pour initier la polymérisation.  $E_p$  et  $L_p$  s'expriment alors de la façon suivante :

$$E_p = D_p \cdot \ln\left(\frac{DE}{DE_C}\right) \quad \text{I-1}$$

et,

$$L_p = \sqrt{2} \cdot w_0 \cdot \sqrt{\ln\left(\frac{DE}{DE_C}\right)} \quad \text{I-2}$$

avec,

$$DE = \frac{2 \cdot P_0}{\pi \cdot w_0 \cdot V} \quad \text{I-3}$$

où  $D_p$ , est la profondeur d'absorption du rayon lumineux dans la résine,  $P_0$ , la puissance du laser appliquée au centre de la Gaussienne,  $w_0$ , le rayon du laser au plan focal et  $V$ , la vitesse de balayage du faisceau laser.

En exprimant  $L_p$  en fonction de  $E_p$  (I-4), il apparaît que la zone polymérisée est plus profonde que large lorsque  $\ln\left(\frac{DE}{DE_C}\right) > 2$  soit  $DE > 7,4 \cdot DE_C$  (Figure I-8) :

$$L_p = \varnothing_L \cdot \sqrt{\left(\frac{E_p}{2 \cdot D_p}\right)} \quad \text{I-4}$$

avec  $\varnothing_L = 2w_0$  le diamètre du laser.

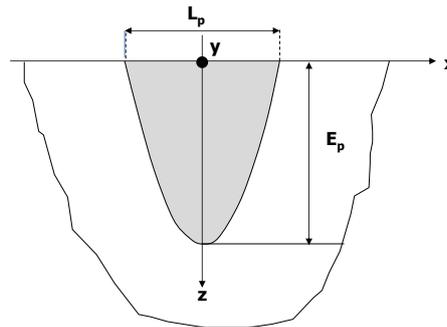


Figure I-8 : Forme de la zone polymérisée d'une résine pure ( $E_p > L_p$ ).

La stéréolithographie peut être adaptée à la fabrication de pièces en céramique en ajoutant des particules céramiques à la résine photosensible et porte le nom de CSL (Ceramic Sereolitography) (Griffith, et al., 1996). Deux exigences antagonistes sont demandées :

- i. Pour obtenir des pièces céramiques de géométrie et de tenue mécanique satisfaisantes, la fraction volumique de particules céramiques doit être au moins égale à 50 % (Hinczewski, 1998).
- ii. Pour étaler correctement la résine et former des couches homogènes, la suspension doit être fluide.

Or, la viscosité de la suspension (résine liquide + céramique) augmente avec la fraction volumique de particules céramiques. L'enjeu est donc de trouver un compromis entre ces deux critères qui évoluent en sens inverse. La solution pourrait être l'utilisation de résines beaucoup plus fluides mais elles présentent l'inconvénient d'être beaucoup moins sensibles aux UV.

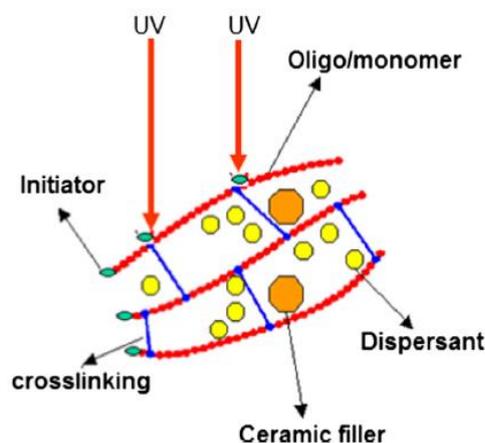


Figure I-9 : Différents composants d'une résine photosensible chargée en particules céramiques, (Chartier, et al., 2013)

Une approche différente consiste à utiliser des résines visqueuses beaucoup plus sensibles aux UV auxquelles un très fort pourcentage volumique de particules céramiques est ajouté (environ 65 %) (Chartier, et al., 2000). L'utilisation de suspensions aussi visqueuses (pâte céramique) nécessite de modifier l'équipement présenté à la Figure I-7 en y ajoutant un système de distribution de la pâte et un racleur très spécifique (Delhote, 2007). Ce système, breveté par la société française Optoforme en 1999 (rachetée en 2001 par 3D Systems), est aujourd'hui utilisé par la société 3D Ceram basée à Limoges.

L'ajout de particules céramiques modifie l'interaction entre le rayonnement UV et la résine chargée de particules céramiques. En effet, elles peuvent absorber et/ou disperser une partie du rayonnement selon leurs propriétés optiques et introduire des phénomènes de diffusion multiple. Cela a pour conséquence de modifier les dimensions de la zone polymérisée.

L'équation I-5 de Jacobs établie à partir de la loi de Beer-Lambert (Jacobs, 1992) traduit la réactivité de la résine chargée de particules céramiques par rapport au rayonnement UV. La profondeur de la zone polymérisée,  $E_p$ , est un indicateur de la quantité d'énergie absorbée. Elle s'écrit comme suit :

$$E_p = D_p^* \cdot \ln \left( \frac{DE}{DE'_c} \right) \quad \text{I-5}$$

où  $E_p$  est l'épaisseur de polymérisation,  $D_p^*$ , la profondeur de pénétration du faisceau lumineux,  $DE$ , la densité d'énergie transmise à la résine chargée,  $DE'_c$ , la densité d'énergie critique qui est la valeur minimale pour initier la polymérisation.

La profondeur de la zone polymérisée est directement proportionnelle à la profondeur de pénétration du faisceau lumineux. Le facteur  $D_p^*$ , permet d'évaluer l'écart entre la résine chargée de particules et celle non chargée en tenant compte de l'interaction entre le rayonnement et les particules céramiques. En effet,  $D_p^*$ , est défini par :

$$D_p^* = \frac{2}{3} \cdot \frac{d_{50}}{Q \cdot f_{vp}} \quad \text{I-6}$$

où  $d_{50}$  est le diamètre moyen des particules ( $\mu\text{m}$ ),  $f_{vp}$  la fraction volumique de particules céramiques et  $Q$  un coefficient sans dimension représentant la capacité du milieu granulaire à diffuser le rayonnement, défini par (Griffith, et al., 1996):

$$Q = \frac{h}{\lambda} \cdot (\Delta n)^2 \quad \text{I-7}$$

avec  $h$  la distance interparticulaire moyenne,  $\lambda$  la longueur d'onde du laser et  $(\Delta n)^2$  le carré de la différence entre l'indice de réfraction de la poudre et celui de la résine.

La profondeur de pénétration du faisceau laser a donc tendance à diminuer lorsque la fraction volumique de particules augmente. En effet, les particules de céramique atténuent la réaction de photopolymérisation en diluant le milieu et en dispersant le rayonnement UV (Badev, et al., 2011). De même, en utilisant des particules de plus petite taille, pour une même fraction volumique de particules ou avec un indice de réfraction plus élevé, la profondeur de pénétration du faisceau diminue fortement. Aussi, la profondeur de pénétration  $D_p^*$  du faisceau lumineux est plus grande en SLA (résine photosensible non chargée) qu'en CSL (résine photosensible chargée de particules céramiques).

En revanche, la largeur de la zone polymérisée évolue en sens inverse. Lorsque l'épaisseur de la zone polymérisée augmente, la résolution latérale, qui est associée à la largeur, diminue. En effet, Delhote (Delhote, 2007) a constaté que la largeur,  $L_p$ , de la zone polymérisée est 1,5 à 2,5 fois supérieure au diamètre du faisceau laser en fonction de la fraction volumique des particules de céramique. La difficulté est donc de trouver un compromis pour polymériser l'épaisseur de la couche sans perdre en résolution latérale. T. Chartier et son équipe (Chartier, et al., 2000) ont montré que le pourcentage de photo-initiateurs joue un rôle déterminant sur les dimensions de la zone polymérisée.

Signalons, par ailleurs, que les théories classiques de la dispersion de la lumière par des particules céramiques (Rayleigh, Gans et Mie) ne sont valides que pour un système dilué (soit  $f_{vp} < 0,1$ ) où la

relation I-2 reste applicable. Aussi, pour un système concentré comme dans le cas du procédé SLA de résines chargées, la dispersion du faisceau lumineux par une forte fraction volumique de particules céramiques ( $f_{vp} \geq 0,5$ ) est encore mal comprise de nos jours. La largeur de la zone polymérisée est alors approchée par une expression empirique corrigée et proposée par Hinczewski (Hinczewski, 1998), à savoir :

$$L_p = \sqrt{2} \cdot W_e \cdot \sqrt{\ln\left(\frac{DE}{DE_c^*}\right)} \quad \text{I-8}$$

où  $w_e$  est un rayon équivalent plus grand que le rayon du faisceau laser, et  $DE_c^*$  est une densité d'énergie critique différente de  $DE_c'$ .

La forme de la zone polymérisée peut alors être représentée par la Figure I-10 où la profondeur est plus petite que la largeur.

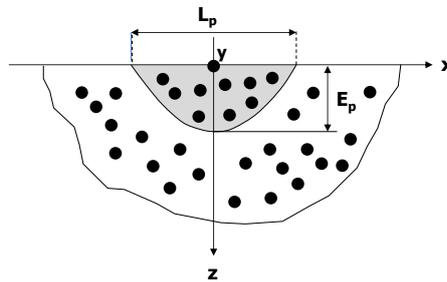


Figure I-10 : Forme de la zone polymérisée d'une résine chargée en particules céramiques ( $E_p < L_p$ ).

A l'issue de la fabrication, l'excédent de pâte doit être laborieusement éliminé (étape généralement réalisé manuellement). La pièce « crue » obtenue subit enfin un traitement thermique de déliantage/frittage permettant d'évaporer les liants ainsi que tous les éléments organiques et de densifier la pièce. Ce cycle thermique induit d'importants retraites anisotropes. Il est très difficile de maîtriser les côtes de la pièce fabriquée, surtout lorsqu'il s'agit de géométries complexes. Par ailleurs, la SLA reste un procédé onéreux : la résine photosensible coûte entre 80 et 210 \$ par litre et les étapes allant du nettoyage au frittage sont longues et coûteuses.

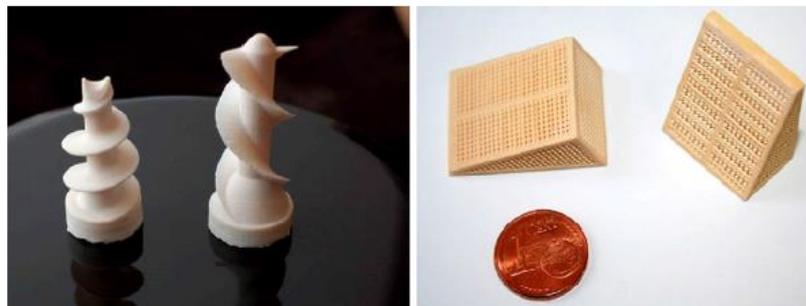


Figure I-11 : Outils de forage en alumine (à gauche) et structure mésoporeuse en TCP (à droite) à environ 99,5 % de densité relative fabriquée par Cer-SLA, (Travitzky, et al., 2014)

### I.4.4 Fusion sur lit de poudre

*D'après la norme ISO/ASTM 52900 :2015, la fusion sur lit de poudre est un procédé de fabrication additive dans lequel l'énergie thermique fait fondre de manière sélective certaines zones d'un lit de poudre.*

En réalité, la fusion sur lit de poudre est un terme qui regroupe plusieurs techniques qui se distinguent par leur mécanisme de consolidation (Figure I-12). La fusion laser de lits de poudre est activée par l'absorption du rayonnement laser qui est ensuite transformée en énergie thermique. Le lit de poudre peut alors être consolidé par fusion totale (Selective Laser Melting ou SLM), par frittage (direct-Selective Laser Sintering ou direct-SLS), par fusion partielle (indirect-SLM), par réaction chimique (SHS) ou par gélifiant. Aujourd'hui, seuls les procédés SLM et SLS permettent de fabriquer des objets céramiques 3D de façon directe.

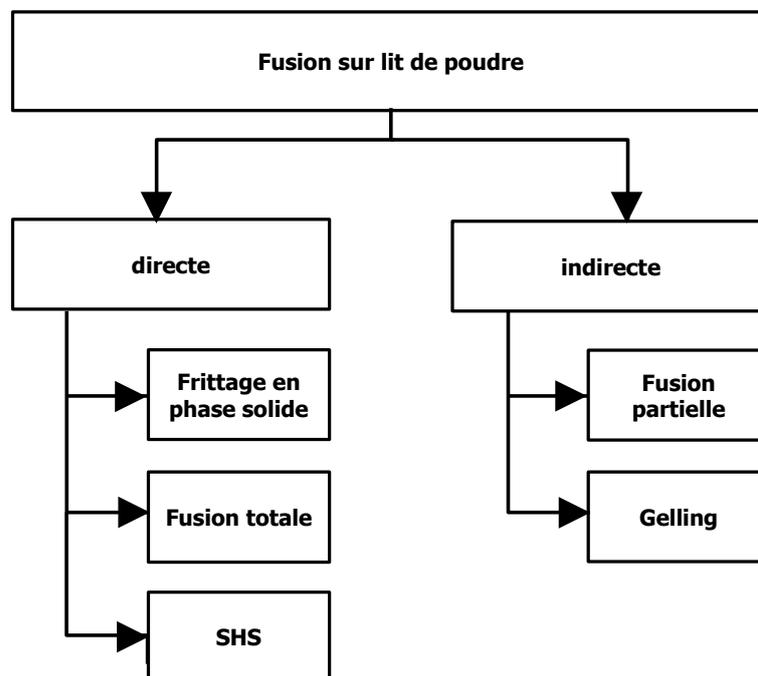


Figure I-12 : Classification des procédés de fusion sur lit de poudre selon la norme NF ISO 17296-2.

Ce type de machine comprend un système d'alimentation en poudre et un dispositif d'étalement permettant d'homogénéiser la surface de poudre entre chaque couche. La machine est également équipée d'un laser et d'un miroir permettant de focaliser le laser sur la surface de la poudre (Figure I-13). La fabrication se déroule selon les étapes suivantes :

- 1 Montée du bac d'alimentation où se trouve la poudre.
- 2 Descente du plateau de fabrication sur laquelle la poudre va être étalée.
- 3 Etalement de la poudre sur le plateau de fabrication pour former une couche.
- 4 Balayage sélectif du lit de poudre par le faisceau laser suivant le modèle numérique. A l'issue de cette étape la première couche est créée.
- 5 Ces étapes se répètent jusqu'à ce que le modèle soit créé.
- 6 Suppression de la poudre excédentaire et des supports de fabrication.

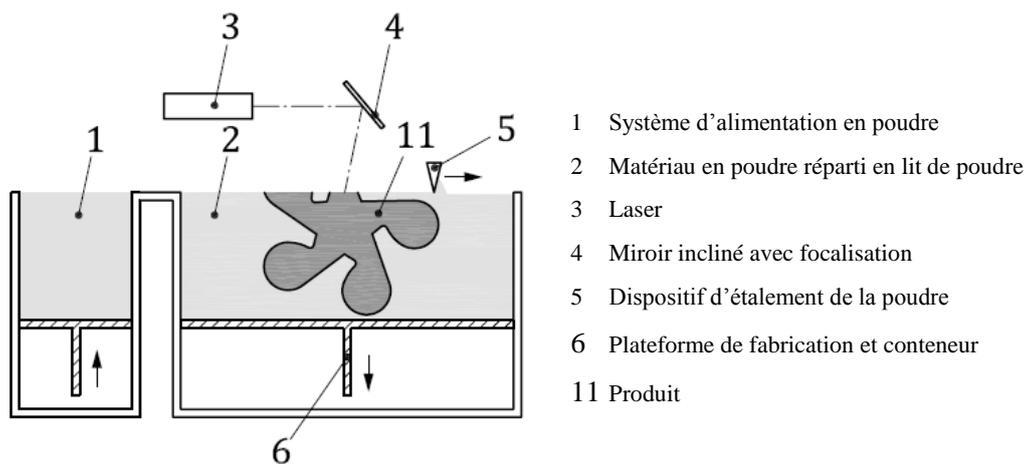


Figure I-13 : Représentation schématique de la fusion sur lit de poudre par laser (NFISO17296-2)

Les dispositifs conventionnels de mises en couche consistent à étaler la poudre par un rouleau ou un racleur. La littérature décrit d'autres dispositifs comme la mise en couche de suspensions (Tang, 2010) ou l'utilisation d'un aérosol (Wu, et al., 2007) qui ont pour but d'optimiser la densité du lit de poudre en introduisant une phase liquide (Deckers, et al., 2014). Dans le cadre de cette thèse, nous n'étudierons que les dispositifs conventionnels.

#### I.4.4.1 Fusion partielle (indirect-SLM)

Cette méthode indirecte consiste à ajouter un liant qui va fondre à faible température et créer des liaisons entre les particules céramiques. Ce liant sera ensuite éliminé au cours d'un cycle de déliantage et la densification de la pièce sera achevée par frittage. Par exemple, Deckers (Deckers, et al., 2012) utilise le polyamide (PA) comme liant (22 %m) pour mettre en forme de l'alumine. Le lit de poudre est pré-chauffé pour atteindre une température juste inférieure à la température de fusion du polyamide ( $T_m = 179\text{ °C}$ ). Ce procédé permet de produire des pièces céramiques sans fissuration mais dont la densité relative reste relativement faible (39-80 %). En effet, les vides interparticulaires qui se forment entre les particules de PA et les particules de céramiques au cours de la mise en couche ne sont pas complètement éliminées au cours du frittage.

Pour éliminer les vides interparticulaires, Deckers et Shahzad proposent d'ajouter plusieurs étapes : (i) plusieurs fusions successives du lit de poudre, (ii) pressage isostatique à froid et à chaud de la pièce fabriquée et (iii) infiltration de la pièce par un liant organique à différentes étapes du procédé (Deckers, 2013), (Shahzad, 2013). La Figure I-14 est un exemple de pièces en alumine obtenue par cette méthode indirecte. La densité relative obtenue atteint 90 %.

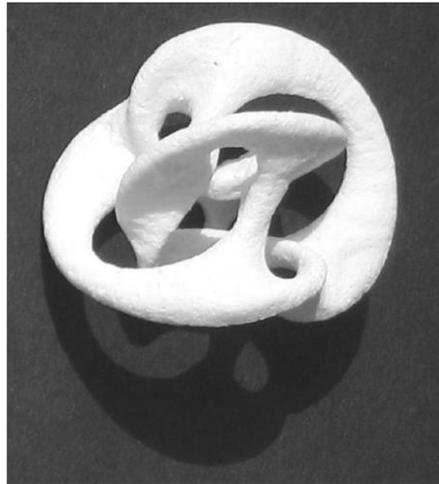


Figure I-14 : Exemple de pièce en alumine obtenue par fusion partielle de lit de poudre (indirect-SLM), (Deckers, et al., 2012)

Sophie Faure, dans ses travaux de thèse (Faure, 2004), a étudié la consolidation de l'alumine via un élément dopant comme l'oxyde de Fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Deux modes d'ajout ont été étudiés : (i) l'alumine et l'oxyde de fer sont mélangés en voie sèche ou (ii) l'alumine est enrobée d'une couche d'oxyde de fer. La mise en couche a été réalisée par pulvérisation sur une plaque de verre. Selon la façon dont l'ajout est réalisé, deux modes de consolidation sont observés :

- 1 dans le cas du mélange, l'alumine atteint la fusion et l'oxyde de fer réagit avec la céramique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- 2 dans le cas de l'enrobage, le liant ferreux forme une phase liquide autour des particules céramiques. Il est intéressant de noter que lorsque l'épaisseur de l'enrobage reste faible les particules d'alumine ne fondent pas.

Il est probable que la construction de pièces avec de l'alumine enrobée ne permette pas d'atteindre des densités relatives élevées. Par ailleurs, contrairement aux liants organiques, l'oxyde de fer ne peut pas être éliminé par un traitement thermique.

#### **I.4.4.2 Frittage sélectif (direct-SLS)**

##### ***I.4.4.2.a Frittage en phase solide***

Dans le cas du direct-SLS, la poudre est chauffée sans atteindre la température de fusion ni même la température du solidus. La consolidation s'opère par frittage en phase solide. Des ponts entre les particules du lit de poudre se forment par diffusion de matière (*cf.* Chapitre II). Il existe très peu d'études à ce sujet car le frittage en phase solide est un processus lent, peu compatible avec les temps d'interaction entre le laser et le lit de poudre. Pour pallier ce problème, des équipes de recherche (Bertrand, et al., 2004), (Wilkes, 2009) proposent de pré-chauffer la chambre de fabrication ce qui permet d'amener le lit de poudre jusqu'à une température proche de sa température de frittage. Le laser apporte ensuite l'énergie nécessaire pour partiellement fritter la poudre de manière sélective. De cette façon les gradients thermiques et les fissurations sont limités. Toutefois, un post-traitement thermique est nécessaire pour achever la consolidation de la pièce. P.Bertrand et son équipe obtiennent de cette façon des pièces en zircone stabilisée (YSZ), présentées à la Figure I-15. Ils mettent également en évidence le rôle important de la densité relative du lit de poudre qui est fonction de la taille et de la forme des particules. Nous reviendrons sur ce point crucial dans le Chapitre II. La pièce

obtenue a un état de surface rugueux, elle contient beaucoup de pores et de fissures. Sa densité relative est proche de 56 %. Aussi, sa densification doit être complétée par un frittage conventionnel dans un four sous air.

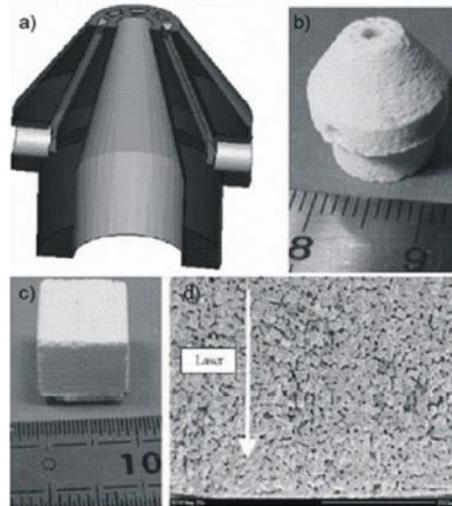


Figure I-15 : Pièce en zircone stabilisée (YSZ) fabriquée par direct-SLS (a) modèle CAO, (b) pièce fabriquée, (c) cube fabriqué par SLS, (d) microstructure de la surface du cube, (Bertrand, et al., 2007).

#### ***I.4.4.2.b Frittage en phase liquide***

Un résultat intéressant a été mis en avant par Wu (Wu, et al., 2007) lors de la mise en forme de l'alumine, déposée en lit de poudre via un aérosol. Les pièces obtenues présentent une densification optimale, résultat d'un frittage en phase liquide. L'apparition de cette phase liquide est attribuée à la présence d'impuretés ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) dans la poudre d'alumine.

Heinrich (Heinrich, et al., 2006) décrit également la fabrication d'objets 3D à partir d'une suspension d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . La formation d'une phase liquide ( $\text{SiO}_2$ ) permet de créer des ponts liquides entre les particules de poudre qui se solidifient au cours du refroidissement. La densité relative des pièces obtenues est supérieure à 92%. Dans le même esprit, Löschau et al. (Löschau, et al., 2000) obtiennent des pièces denses en mettant en forme du carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ). Le  $\text{SiC}$  présente l'avantage de s'oxyder pour former de la silice qui devient un agent de frittage en phase liquide.

#### **I.4.4.3 Fusion totale (direct-SLM)**

L'Institut Laser de Technologie (ILT) du Fraunhofer de Aachen a étudié la mise en forme du phosphate tricalcique silicaté (Si-TCP) et de la zircone par SLM. Les gradients thermiques, les vitesses de montée en température et les vitesses de refroidissement sont à l'origine de fortes contraintes résiduelles provoquant une fissuration au sein du matériau fabriqué. Pour diminuer la fissuration un système de pré-chauffage sélectif a été développé (Figure I-16). Ce système comprend deux lasers : un laser  $\text{CO}_2$  qui amène le lit de poudre jusqu'à une température proche mais inférieure à la température de fusion et un laser Nd:YAG qui vient fondre localement les particules. Les pièces obtenues sont denses mais leur état de surface est très irrégulier. En effet, la viscosité du bain étant faible, le liquide imprègne le lit de poudre.

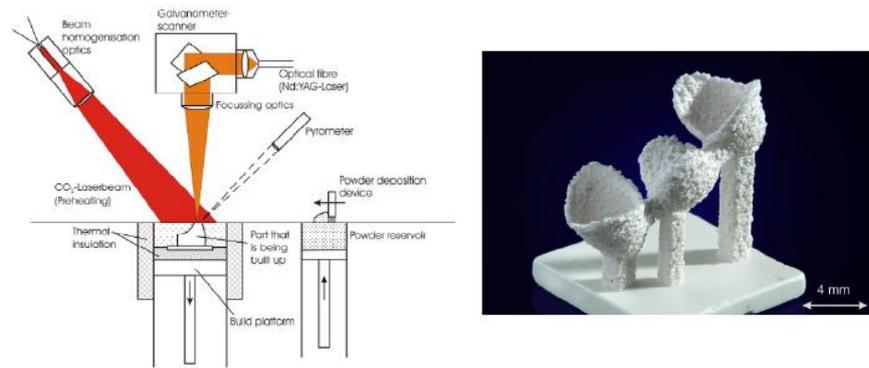


Figure I-16 : Schéma du montage expérimental avec deux lasers Nd : YAG et CO<sub>2</sub> (à gauche) et objets de démonstration : bridge dentaire (à droite), (Hagedorn, et al., 2010).

Certaines équipes ajoutent également un système de chauffage par induction placé au-dessus du lit de poudre de manière à chauffer sa surface.

La fusion totale d'oxydes purs (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZrO<sub>2</sub>) a également été étudiée. Outre la présence importante de fissures, un grossissement de grains important a été constaté (> 100 μm). Des microstructures plus fines sont obtenues en utilisant un mélange de poudre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> de composition eutectique dont la température de fusion s'élève à 1860 °C. La chambre de fabrication est pré-chauffée jusqu'à 1730 °C pour limiter les gradients thermiques.

Procédés	Dénomination commerciale	Matières premières (forme)	Source d'activation	Mécanisme de liaison	Traitements secondaires
Photopolymérisation en cuve ( <i>via photopolymérisation</i> )	SLA (stéréolithographie)	Résine liquide + Particules céramiques (poudre)	Rayonnement UV	Réaction chimique	Défilantage / frittage
Projection de liant ( <i>bindet jetting</i> )	3DP <sup>PM</sup> (3D printing – 3D systems)	Liant polymère Poudre ou mélange de poudres céramiques	Agent de liaison	Liaison par réaction chimique et/ou thermique	Enlèvement de la poudre libre Défilantage/frittage/imprégnation
Fusion sur lit de poudre (powder bed fusion)					
Procédés directs ( <i>single-step bed fusion ou direct-bed fusion</i> )					
Frittage sélectif (Selective Laser Sintering)	SLS® (direct-SLS)	Poudres céramiques	Laser (IR)	Réaction thermique / <b>frittage en phase solide</b>	
Frittage sélectif en phase liquide		Poudres céramiques Ajout de frittage ou Impuretés	Laser (IR)	Réaction thermique / <b>frittage en phase liquide</b> Formation de ponts liquides entre les particules	
Fusion sélective (Selective Laser Melting)	SLM	Poudres céramiques		Réaction thermique	
SHS (chemically induced binding)					
Procédés indirects ( <i>multi-step bed fusion</i> )					
Fusion particelle (partial melting)		Poudre céramique + liant (polymère ou composé inorganique)	Laser (IR)	Réaction thermique / fusion du liant ou réaction chimique	Défilantage/frittage
Gelling					

Figure I-17 : Tableau récapitulatif des procédés de fabrication additive.

## I.5 Stratégie commerciale et technique d'OsseoMatrix

### I.5.1 Marché actuel des dispositifs médicaux implantables

Dans cette partie, on se propose d'analyser le paysage concurrentiel d'OsseoMatrix pour comprendre l'intérêt et la valeur ajoutée de son projet.

Les implants ou substituts osseux sont des dispositifs médicaux implantables (DMI) et globalement, c'est un marché estimé à près de 80 milliards d'euros. Le segment orthopédique, qui représente 39 % des DMI, est le principal marché. Les substituts osseux de la région cranio-maxillo-faciale représentent 19 % du segment orthopédique.

La première stratégie pour réparer les pertes de substances osseuses est d'éviter au maximum la résorption osseuse alvéolaire en utilisant des matériaux de comblement osseux. Nous l'avons vu précédemment, les techniques de comblement sont utilisées lorsque les pertes osseuses ne sont pas trop étendues.

Les acteurs de ce marché proposent des produits sous forme de granules ou de blocs, obtenus avec les procédés conventionnels (*cf.* paragraphe I.4.1). Quelques références sont présentées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Références commerciales non exhaustives de DMI pour le comblement de l'os

Fabricants (Pays)	Référence commerciale	Composition	Forme
Medtronic	Mastergraft®	15% HA – 85% TCP <sub>β</sub>	Granules ou microgranules
Medtronic	BCP Bicalphos®	60% HA – 40% TCP <sub>β</sub>	Bâtonnets
SBM	BIO-1®	TCP <sub>β</sub>	Bloc
CERAVER	CACIRESORB® Bone Like	TCP <sub>β</sub>	Bloc ou granule
Baxter	ACTIFUSE™	Si-HA	Granules ou blocs ou pâte injectable
Kasios	Trans-ossatite	HA	Granule ou bloc

Le succès de l'intégration d'un implant osseux au sein d'un défaut repose le bon ajustement de cet implant au niveau des berges osseuses. Aucun mouvement entre l'os et l'implant ne doit être autorisé. La médecine personnalisée et adaptée aux défauts osseux du patient a justement pour objectif d'optimiser ce contact. Deux solutions commerciales sont déjà proposées.

#### **Bio Cranium® - Société 3DCERAM**

La société 3DCERAM fabrique des implants osseux en hydroxyapatite par le procédé de Stéréolithographie. Ces implants ont une porosité structurée en 3 dimensions, les pores sont totalement interconnectés et ont un diamètre maîtrisé (Figure I-18). Les praticiens du département de chirurgie Maxillo-faciale de l'Hôpital Universitaire de Limoges ont utilisé ces implants, fabriqués sur mesure, pour combler de grandes pertes de tissus osseux (supérieure à 25 cm<sup>2</sup>). L'implant Bio Cranium® a donné de bons résultats d'un point de vue esthétique. Néanmoins, d'un point de vue fonctionnel, la taille et la forme de l'implant ne sont pas parfaitement adaptées au défaut osseux (Brie, 2013). Cela est dû aux retraits importants qui s'opèrent lors du post traitement thermique, retraits difficiles à anticiper mais également à maîtriser. En revanche, les propriétés mécaniques et ostéoconductive de l'implant semblent satisfaisantes.

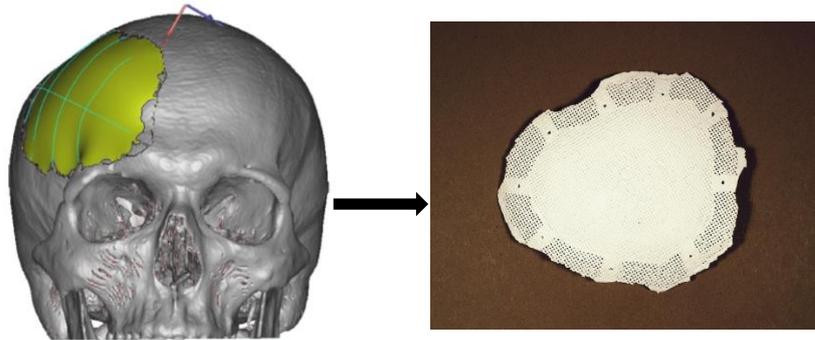


Figure I-18 : Exemple d'un implant BioCranium® produit par la société 3DCERAM.

### **Custom Bone™ (Fine-Ceramica Faenza, Italy)**

Fine-ceramica est une société Italienne qui commercialise des implants osseux de comblement mais également sur-mesure en hydroxyapatite (Figure I-19). La fabrication, quelque peu artisanale, se fait en deux étapes : un bloc poreux d'HA est usiné (procédé soustractif) pour obtenir la géométrie souhaitée puis les finitions sont réalisées à la main par un technicien. L'implant fabriqué présente un réseau de porosité tridimensionnel non maîtrisé, constitué des macro- et des microporosités qui s'élèvent au total à 70 %.



Figure I-19 : Exemple d'un implant Custom Bone™ produit par la société Fine-Ceramica

## **I.5.2 Caractère novateur du projet OsseoMatrix**

OsseoMatrix a pour ambition de développer une technologie qui permette de mettre en forme des biocéramiques en une opération pour leur donner de nouvelles géométries et de nouvelles fonctions.

La fusion laser directe permet de fabriquer très précisément des pièces d'architecture complexe, sans usinage, sans outillage et sans traitement thermique. De cette manière, les dimensions des implants sont respectées ce qui garantit une parfaite adaptation des pièces anatomiques fabriquées (Figure I-20).

L'architecture interne des implants sera également maîtrisée. Un réseau de porosité sera programmé pour guider la progression des cellules et des tissus au sein du matériau et favoriser l'ostéoconduction et l'apposition osseuse.

La stratégie d'OsseoMatrix est également de développer le procédé de production des poudres phosphocalciques pour optimiser leur utilisation au cours de la fusion laser et assurer la traçabilité des

pièces fabriquées. En effet, le frein principal au développement de ces procédés provient de la matière première qui doit être adaptée au procédé utilisé mais aussi aux propriétés attendues de la céramique (e.g., densité, propriétés mécaniques). Ce problème est d'autant plus compliqué pour les phosphates de calcium que les fournisseurs de poudres sont peu nombreux et qu'aucun n'est pour l'heure à même de pouvoir fournir des poudres pour ce type de procédé direct sur lit de poudre.

Cette étude concerne les applications crâniennes qui ne nécessitent pas une résorption totale de l'implant. Nous étudierons donc la production d'une poudre et d'implant en HA. Un autre projet est mené en parallèle et concerne les applications orthopédiques. Le TCP est choisi du fait de sa solubilité élevée en milieu biologique. L'objectif est d'obtenir à terme uniquement de l'os mature, seul capable de résister aux charges mécaniques en orthopédie.

La société OsseoMatrix répond à un besoin en proposant une solution innovante qui est en rupture technologique par rapport aux solutions existantes. Le processus global de la fabrication des implants est présenté à la Figure I-21.

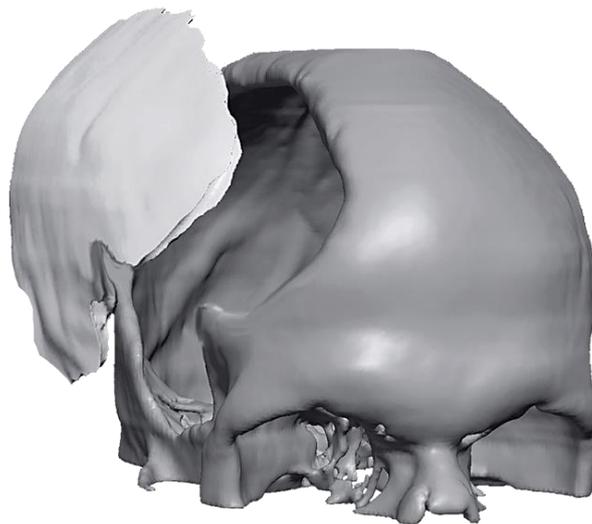


Figure I-20 : Exemple d'un substitut de l'os du crâne réalisé sur mesure (OsseoMatrix)

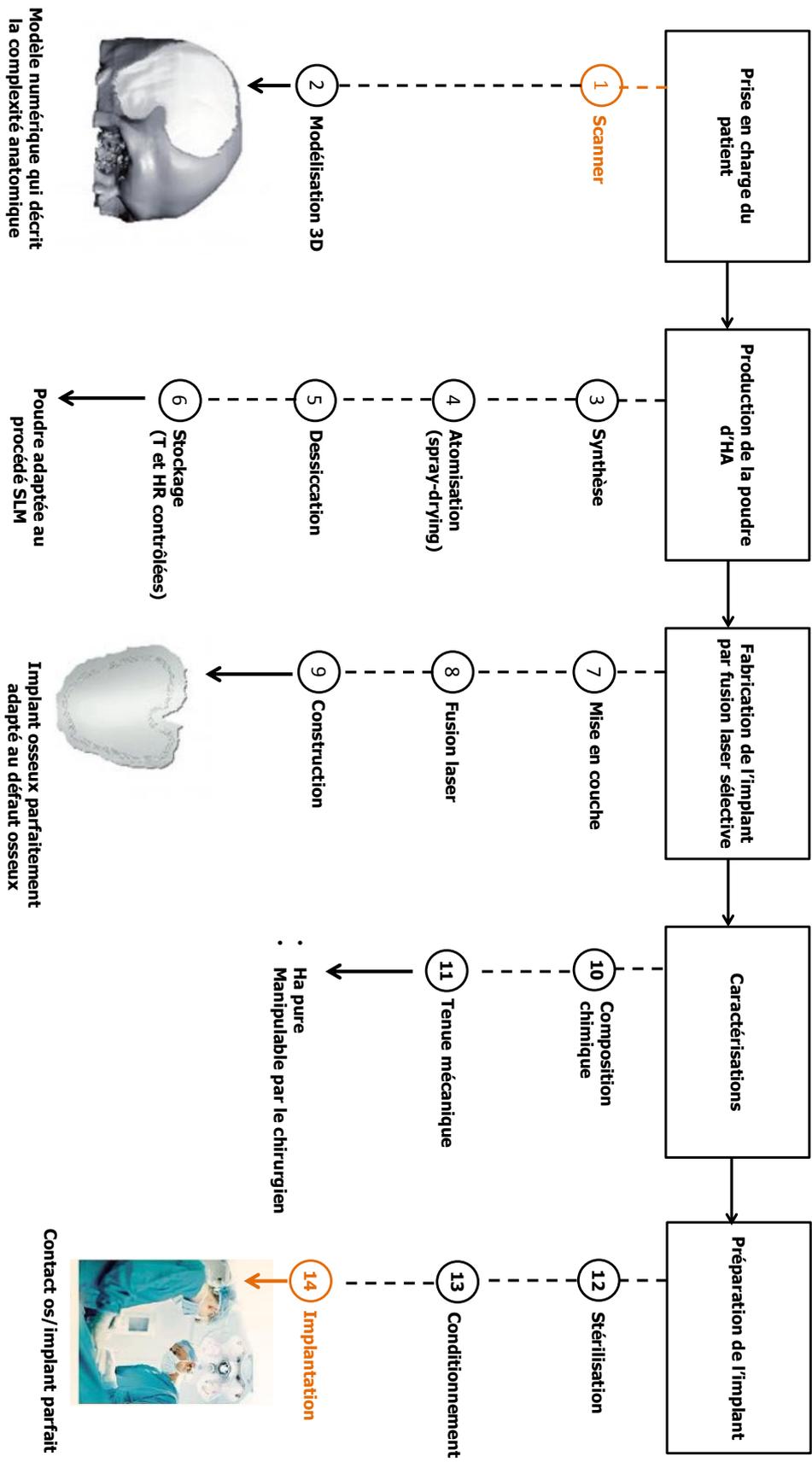


Figure I-21 : Processus global de fabrication des implants osseux

## I.6 Stratégie de l'étude et programme scientifique

L'industrie aéronautique produit des pièces métalliques fonctionnelles à forte valeur ajoutée par le procédé de fusion laser sélective (SLM). A présent, les ingénieurs maîtrisent très bien les paramètres opératoires du procédé et la qualité des pièces fabriquées (géométrie et microstructure) pour certains matériaux. Cette maîtrise est le résultat de plus de 15 ans de recherche pour comprendre et contrôler (1) les interactions entre le rayonnement laser et le lit de poudre métallique, (2) l'effet des paramètres opératoires du procédé, et (3) l'effet des caractéristiques de la poudre sur la qualité des pièces.

Notre objectif est de produire des implants en HA par le procédé SLM. Pour y arriver il est essentiel de maîtriser chaque bloc du triptyque présenté à la Figure I-22. Le procédé et la poudre ne peuvent pas être considérés séparément : la poudre doit être adaptée à la machine et au système de mise en couche utilisés.

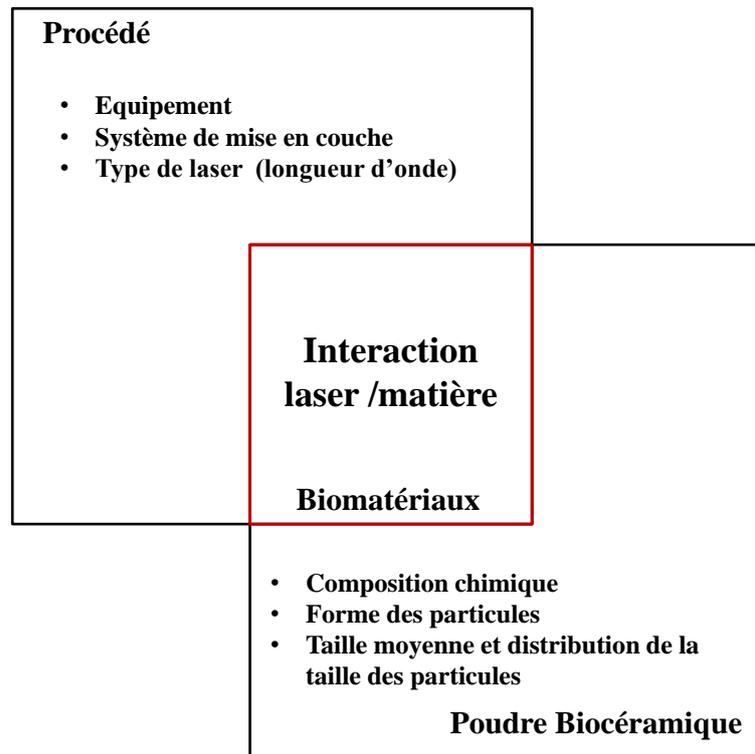


Figure I-22 : Triptyque de la fusion laser sur lit de poudre.

La stratégie scientifique suivie se déploie alors en 3 étapes et est résumée au Tableau I-3:

**1<sup>ère</sup> étape** : Elaborer une poudre d'HA stœchiométrique qui réponde à la fois aux exigences des normes médicales et aux spécificités de la machine Phénix PM100 du CdM. Pour que les pièces fabriquées soient de bonne qualité, il est nécessaire de pouvoir établir la traçabilité des matériaux et la reproductibilité de leurs propriétés chimiques et physiques. Nous avons également étudié la possibilité d'utiliser une poudre commerciale (fournie par la société SAI) dans le but d'alléger économiquement le cycle de production d'OsseoMatrix et d'étudier plus rapidement certains aspects de cette thèse (Chapitre II).

**2<sup>ème</sup> étape** : Optimiser les paramètres du procédé de fusion laser pour produire des implants architecturés qui possèdent une bonne tenue mécanique et une composition en phases maîtrisée. Par ailleurs, les vitesses de construction doivent aller dans le sens d'une productivité industrielle efficiente (Chapitre IV).

**3<sup>ème</sup> étape** : Identifier et comprendre les phénomènes qui interviennent lors de la fusion laser (Chapitre III et IV).

Tableau I-3 : Récapitulatif des exigences du projet.

	Cahier des charges	Equipements disponibles
Poudre d'HA	<ul style="list-style-type: none"> <li>- maîtriser la stœchiométrie de la poudre</li> <li>- maîtriser les propriétés d'étalement et de tassement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Station de synthèse CIS</li> <li>- Atomiseur Büchi (double tête co-courant)</li> </ul>
Procédé	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Machine SLM</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Phenix PM100 – laser Nd : YAG</li> <li>- Rouleau en WC-Co</li> </ul>
Biocéramiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Biocompatible</li> <li>- Cohésive</li> <li>- Macroporeuse</li> <li>- Architecture contrôlée et ajustable</li> </ul>	

En 2011, une étude de faisabilité avait été menée par OsseoMatrix dans les laboratoires de l'ENISE et avait donné lieu à un brevet (Nimal, 2011). Une poudre commerciale fournie par la société MEDICOAT a été utilisée pour fabriquer des objets 3D par SLM avec la machine Phenix PM100, équipée d'un laser Nd : YAG d'une puissance maximale de 50 W. Des cubes peu cohésifs ont été obtenus avec des énergies linéiques de l'ordre de 6,5 J/mm et des vitesses de balayage inférieures à 5 mm/s. Nous avons analysé cette poudre MEDICOAT dans laquelle la présence de Manganèse (3000 ppm soit 0,3 %pds) a été révélée. C'est un élément qui absorbe le rayonnement du laser Nd : YAG (*cf.* I.4.4.2.b). Toutefois, la couleur bleutée de la poudre MEDICOAT est préjudiciable à la vente de pièces médicales. Qui plus est le Mn est considéré comme un élément toxique (*cf.* II.2.1) Nous avons donc décidé de reprendre le travail de l'ENISE sur des poudres d'HA pure, une poudre commerciale provenant de la société SAI (HA<sub>SAI</sub>) et une poudre synthétisée par nos soins dans notre laboratoire.

Dès les premiers essais laser, nous avons confirmé que la poudre HA<sub>SAI</sub> pure est transparente au rayonnement du laser Nd :YAG ( $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ). Il a donc été nécessaire d'introduire un agent qui puisse absorber le rayonnement laser et transmettre de l'énergie calorifique à la poudre d'HA<sub>SAI</sub>. Cette nouvelle approche, même si elle ne change pas fondamentalement la stratégie initiale de l'étude, la complexifie que ce soit au niveau de la préparation des poudres ou de la compréhension des interactions laser/matière. Par ailleurs, le choix de l'agent absorbant et son ajout au sein de la poudre d'HA constituent une étape supplémentaire qu'il sera nécessaire d'étudier et d'optimiser (*cf.* partie II.5). Au-delà des aspects techniques et scientifiques, le besoin d'utiliser un absorbant et de surcroît biocompatible est apparu comme une innovation qui a été valorisée par le dépôt d'un brevet (Colin, et al., 2016).

---

### Résumé

*La poudre d'hydroxyapatite (HA) constitue le point de départ du procédé de fabrication des implants osseux. Ses propriétés physico-chimiques et morphologiques auront un fort impact sur les interactions laser/matière. Dans un premier temps, une revue bibliographique sur la synthèse de l'HA et sa mise en forme conventionnelle par frittage en phase solide a été réalisée. Après avoir pris connaissance des contraintes biomédicales, un cahier des charges de la poudre d'HA a été défini pour sa mise en forme par fusion laser. Ensuite, la poudre commerciale HA<sub>SAB</sub>, utilisée au chapitre IV, a été analysée. Les résultats nous ont amenés à développer une poudre « maison » HA<sub>CIS</sub> dont le procédé d'élaboration a été étudié et optimisé dans la quatrième partie de ce chapitre. Le choix d'un agent absorbant et sa méthodologie d'ajout à la poudre d'HA sont explicités et discutés dans la partie II.5. Pour terminer, nous analysons l'élévation de température d'une particule céramique traversée par un rayonnement électromagnétique afin de définir les conditions opératoires ainsi que les propriétés radiatives et optiques du matériau pour permettre sa fusion.*

---

### Table des matières

<b>II.1 Généralités sur l'hydroxyapatite phospho-calcique.....</b>	<b>37</b>
II.1.1 Formulation générale des phosphates apatitiques .....	37
II.1.2 Synthèse de l'HA .....	38
II.1.3 Comportement thermique de l'HA.....	41
II.1.4 Frittabilité de l'HA.....	44
II.1.4.1 Différents mécanismes de réduction de la surface solide/gaz .....	45
II.1.4.2 Frittabilité et cinétique de frittage de l'HA .....	47
<b>II.2 Cahier des charges des poudres d'HA pour la fabrication de pièces médicales par fusion laser .....</b>	<b>48</b>
II.2.1 Cahier des charges pour l'application biologique .....	48
II.2.2 Cahier des charges pour le procédé SLM.....	49
II.2.2.1 Généralités sur les propriétés comportementales d'un lit de poudre .....	49
II.2.2.2 Aptitude à l'écoulement et à l'étalement .....	50
II.2.2.3 Aptitude au tassement .....	51
II.2.2.4 Propriétés environnementales .....	53
II.2.3 Cahier des charges – exemples des poudres non-céramiques .....	53
<b>II.3 Etude de la poudre commerciale HA<sub>SAB</sub> .....</b>	<b>55</b>
II.3.1 Certificat de conformité du fournisseur .....	55

II.3.2 Propriétés de mise en couche .....	56
II.3.2.1 Capacité d'écoulement .....	56
II.3.2.2 Aptitude au tassement par réarrangement .....	59
II.3.3 Analyses physico-chimiques .....	62
II.3.3.1 Composition .....	62
II.3.3.2 Analyse thermique .....	65
II.3.4 Conclusion sur les propriétés de la poudre HA <sub>SAI</sub> .....	66
<b>II.4 Elaboration de la poudre HA<sub>CIS</sub> .....</b>	<b>68</b>
II.4.1 Synthèse chimique .....	69
II.4.1.1 Mode opératoire .....	69
II.4.1.2 Paramètres de synthèse .....	69
II.4.1.3 Caractérisation de la poudre HA initiale .....	70
II.4.2 Atomisation .....	72
II.4.2.1 Méthode de granulation et appareillage .....	72
II.4.2.2 Influence de l'aspiration .....	74
II.4.2.3 Influence des propriétés de la suspension .....	75
II.4.3 Frittage des agglomérats .....	79
II.4.4 Propriétés des poudres atomisées HA <sub>CIS</sub> .....	82
II.4.4.1 Composition .....	82
II.4.4.2 Aptitude à l'étalement et au tassement .....	82
<b>II.5 Transparence de l'HA au rayonnement laser (Nd :YAG) : les solutions apportées .....</b>	<b>84</b>
II.5.1 Choix de l'agent absorbant .....	84
II.5.2 Méthodologie et limites du procédé d'ajout de l'agent absorbant .....	84
II.5.2.1 Préparation des poudres chargées en carbone .....	84
II.5.2.2 Mélange HA <sub>SAI</sub> + Carbone .....	85
II.5.2.3 Mélange HA <sub>CIS</sub> + Carbone .....	86
II.5.3 Perspectives de développement pour optimiser l'ajout de l'agent absorbant .....	87
<b>II.6 Effets thermiques d'une onde électromagnétique sur une particule faiblement conductrice et absorbante : mise en évidence des conditions de frittage (SLS) et de fusion (SLM) par laser .....</b>	<b>88</b>
<b>II.7 Conclusion .....</b>	<b>92</b>

---

## II.1 Généralités sur l'hydroxyapatite phospho-calcique

Le procédé d'élaboration conventionnel d'une poudre céramique passe par trois étapes clés : (i) la synthèse, (ii) la mise en forme et (iii) le frittage.

Dans cette étude, la synthèse revêt une importance capitale car elle doit permettre d'accéder à une composition chimique parfaitement définie. Après quelques généralités sur les phosphates de calcium, les différentes méthodes de synthèse ainsi que les paramètres qui auront une influence sur la composition finale seront décrits dans la partie II.1.2.

Les poudres sont mises en forme pour leur conférer les propriétés morphologiques adaptées à leur application. Les poudres d'HA étudiées dans ce chapitre sont atomisées pour former des agglomérats<sup>3</sup> sphériques. La description du procédé d'atomisation est faite dans la partie II.4.

Enfin, les transformations de phases au cours du cycle thermique et la frittabilité des poudres de phosphate de calcium sont fonction de leur composition chimique. Cette partie se propose d'identifier ces comportements en fonction du rapport Ca/P de la poudre afin d'éclairer les études de ce travail.

### II.1.1 Formulation générale des phosphates apatitiques

Les propriétés chimiques des phosphates de calcium (CaP) sont directement fonction de leur composition. Ils sont référencés par leur rapport atomique Ca/P qui traduit l'écart de composition par rapport à une HA phosphocalcique stœchiométrique de référence qui présente un rapport Ca/P de 10/6, soit 1,667. Le Tableau II-1 présente les différents orthophosphates que comprend le système  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

---

<sup>3</sup> Dans ce chapitre, nous parlerons de particules, d'agglomérats et d'agrégats. Par souci de clarté, nous définissons ces trois termes ici. La particule élémentaire, de taille nanométrique, est la plus petite particule pouvant être individualisée. Les agglomérats et les agrégats sont constitués de particules élémentaires d'HA. L'agglomérat est, dans le cadre de cette étude, obtenu par atomisation. C'est un amas sphérique de particules élémentaires liées par des forces faibles. Les agrégats sont quant à eux obtenus après frittage des agglomérats. Des ponts entre les particules élémentaires se forment, rendant l'agrégat cohésif et dense. Il est donc admis que l'agrégat est plus résistant que l'agglomérat.

Tableau II-1 : Principaux phosphates de calcium (Banu, 2005)

Nom	Abréviation	Formule chimique	Ca/P	Densité théorique
Phosphate Dibasique Dihydrate (Brushite)	DCPD	$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	2,32
Phosphate Dibasique Anhydre (Monétite)	DCPA	$\text{CaHPO}_4$	1,00	2,89
Pyrophosphate de Calcium	CPP ou DCP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00	2,32
Phosphate Octocalcique	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	2,61
Phosphate Tricalcique $\beta$	$\beta$ -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50	3,07
Phosphate Tricalcique $\alpha$	$\alpha$ -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50	2,86
<b>Hydroxyapatite</b>	<b>HA</b>	<b><math>\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2</math></b>	<b>1,67</b>	<b>3,16</b>
Oxyapatite	OAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1,67	
Phosphate Tétracalcique	TTCP ou TCPM	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,00	3,05

Parmi tous ces composés, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'HA phosphocalcique, qui fait partie d'une famille de composés chimiques rassemblés derrière le terme d'« apatites ». Les apatites cristallisent selon une structure hexagonale et présentent la formulation générique suivante :



où M est un cation métallique divalent,  $\text{XO}_4$  un groupement anionique trivalent et Z un anion ou un groupement anionique monovalent.

L'une des caractéristiques de l'apatite est d'admettre un grand nombre de substitutions, qui peuvent être partielles ou totales. Un ion peut être substitué par un ion de même charge et de taille différente, ce qui aura pour conséquence une légère déformation de la maille et une variation des paramètres a et c. Il peut également être substitué par un ion de charge différente. Ce type de substitution nécessite alors une compensation de charge, qui peut être assurée par la création de lacunes (notées v) au niveau des sites  $\text{M}^{2+}$  et Z. Les apatites ont donc une structure qui connaît d'importants écarts à la stœchiométrie caractérisée par le rapport atomique M/X. Ceci se traduit généralement par une cristallinité médiocre et une variation du rapport Ca/P entre 1,5 et 2. Seule l'HA de rapport 1,667 est stœchiométrique, les autres sont déficientes en calcium.

La solubilité des orthophosphates de calcium augmente lorsque le rapport Ca/P du composé diminue. Autrement dit, le  $\beta$ -TCP  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Ca/P = 1,5) est plus soluble que l'HA.

D'un point de vue cristallographique, l'HA, de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  cristallise dans le système hexagonal ( $a = b = 9,432 \text{ \AA}$  et  $c = 6,881 \text{ \AA}$ ) et le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$  (Young, 1975). Le volume de la maille est égal à  $530,14 \text{ \AA}^3$ . L'HA stœchiométrique a une densité de 3,156 (donnée extraite de la fiche ICDD-PDF 9-432).

### II.1.2 Synthèse de l'HA

De nombreuses voies de synthèse des apatites sont proposées dans la littérature :

- (1) Synthèses hydrothermales (Young, 1982)
- (2) Synthèse par voie sèche impliquant la calcination de réactifs solides à hautes températures, aussi appelée voie solide-solide (Arcos, 2004)

(3) Procédé sol-gel (Liu, 2001)

(4) Synthèse par précipitation en milieux aqueux.

Les méthodes (1) à (3) sont des méthodes lourdes, peu reproductibles et difficiles à mettre en place. Elles ne seront donc pas retenues pour cette étude.

Pour ce projet la méthode de synthèse par précipitation en milieu aqueux (4) a été retenue car elle permet d'obtenir des apatites peu cristallisées et de grandes surfaces spécifiques (Raynaud, 2002), paramètres importants en vue de l'élaboration à façon de poudres pour le procédé SLM. D'un point de vue industriel, ces synthèses par précipitation ont également l'avantage d'être relativement robuste (i.e., stabilité de la performance) et moins onéreuses à mettre en place que des synthèses solide-solide par exemple.

Parmi ces synthèses par précipitation l'une des plus utilisées fait réagir des solutions aqueuses de sels de phosphate et de calcium, selon la réaction générale suivante :



Cette voie de synthèse offre la possibilité de jouer sur de nombreux paramètres expérimentaux : composition des solutions de départ, addition lente ou rapide de ces solutions, sens d'addition, rapport atomique Ca/P des réactifs, température de précipitation, pH, durée de la réaction, temps de maturation (Combes, 2013).

Les apatites phosphocalciques se forment dans un large domaine de conditions de synthèse et une faible variation de ces conditions entraîne d'importantes modifications du rapport  $(\text{Ca}/\text{P})_p$  du précipité. S'il est assez facile d'obtenir des phosphates apatitiques, l'obtention d'HA stœchiométrique est beaucoup plus délicate. De plus, les phosphates de calcium et plus particulièrement les apatites non-stœchiométriques de formule chimique  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  (avec  $x$  compris entre 0 et 1) peuvent accueillir de nombreuses substitutions au cours de la synthèse. Les ions étrangers présents au moment de la précipitation peuvent considérablement altérer la composition et la cristallinité des apatites obtenues. Quelle que soit la stœchiométrie recherchée, la maîtrise de la composition reste une difficulté. L'étude de l'influence de ces paramètres de synthèse sur le rapport  $(\text{Ca}/\text{P})_p$  du précipité obtenu a été réalisée lors de précédents travaux, notamment par Raynaud et al (Raynaud, 2000). Le mode opératoire et les conditions choisies pour synthétiser la poudre  $\text{HA}_{\text{CIS}}$ , seront présentés en détail dans la partie II.4.1.1.

La nature des phases observées après traitement thermique dépend de la composition chimique du précipité obtenu au cours de la synthèse et plus particulièrement du rapport atomique  $(\text{Ca}/\text{P})_p$ . La Figure II-1 présente la variation de composition des phosphates de calcium précipités au cours d'une synthèse en voie aqueuse et les phases formées après traitement thermique à 1000°C pendant 15h sous air (ISO 13779 - 3).

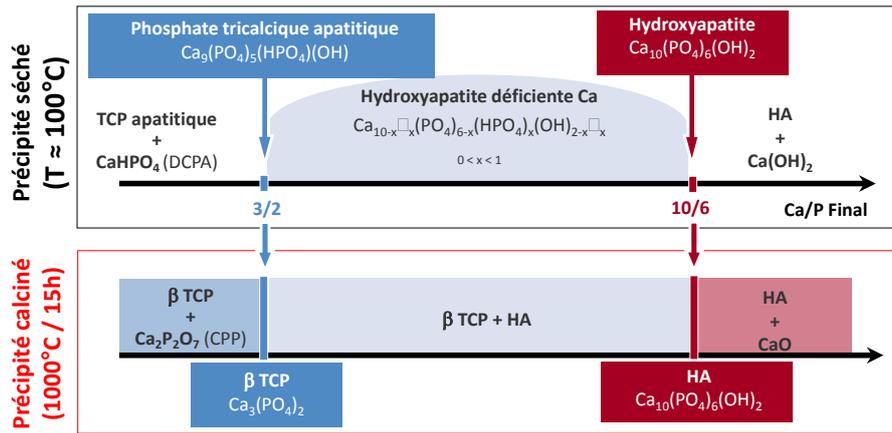


Figure II-1 : Phases observées à température ambiante en fonction du rapport  $(Ca/P)_{final}$  avant et après calcination sous air, (Marchat, 2011).

Ainsi :

- Si  $(Ca/P)_p$  est supérieur à 1,667, la poudre se compose d'HA stœchiométrique ( $Ca/P = 1,667$ ) et de chaux CaO après calcination.
- Si  $(Ca/P)_p$  est égale à 1,667, seule une HA stœchiométrique est obtenue ( $Ca/P = 1,667$ ). Cette phase n'est pas modifiée lors d'un traitement thermique à  $1000^\circ C/15h$  (ISO 13779 - 3)
- Si  $1,50 < (Ca/P)_p < 1,667$  l'apatite non stœchiométrique déficiente en Ca se décompose en phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP) de rapport  $(Ca/P)_{final} = 1,50$  et en HA stœchiométrique de rapport  $(Ca/P)_{final} = 1,667$  (Raynaud, 2002).
- Si  $(Ca/P)_p = 1,5$ , l'HA non stœchiométrique de formule  $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$  se décompose en  $\beta$ -TCP de rapport  $Ca/P = 1,5$ .
- $(Ca/P)_p < 1,5$ , le précipité se décompose en pyrophosphate de calcium de rapport  $Ca/P = 1$  et en  $\beta$ -TCP de rapport  $Ca/P = 1,5$ .

La Figure II-2 montre qu'une très petite variation de l'ordre de 1 % du rapport  $(Ca/P)_p$ , entraîne, après traitement thermique, une différence de composition de 10 %.

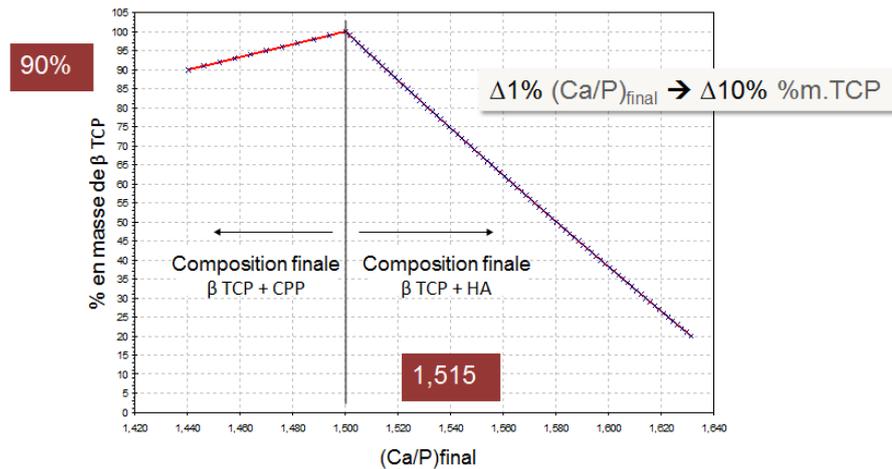


Figure II-2 : Sensibilité de la synthèse sur le rapport (Ca/P) final, (Marchat, 2011).

La préparation des phosphates de calcium apatitiques requiert donc une grande précision de manière à contrôler la composition chimique. Dans le cadre de cette étude la nécessité est double : contrôler le rapport  $(Ca/P)_{final}$  de la poudre est indispensable pour obtenir la certification des autorités médicales, et assurer la reproductibilité des interactions laser/matière.

### II.1.3 Comportement thermique de l'HA

Les différents événements thermiques vécus par la poudre au cours du procédé global de fabrication des implants par SLM vont induire des transformations de phases. L'objectif de cette partie est de décrire l'évolution de la composition des poudres d'HA en fonction de la température pour appréhender au mieux les transformations physico-chimiques qui auront lieu lors de l'élaboration des poudres puis au cours de la fusion laser.

Les phosphates de calcium existent sous de nombreuses phases comme le montre le diagramme binaire  $CaO-P_2O_5$  proposé par Riboud (Riboud, 1973) et présenté à la Figure II-3. La stabilité thermique des phases apatitiques dépend essentiellement de la température, de l'atmosphère et de la pression en vapeur d'eau. Les transformations de phases qui auront lieu au cours de la montée en température puis au cours du refroidissement vont dépendre du rapport (Ca/P) de la poudre. En exemple, ces transformations thermiques seront détaillées pour deux poudres de rapport Ca/P différent. La première poudre est une HA stœchiométrique de rapport Ca/P égal à 1,667 et la deuxième est une poudre enrichie en chaux de rapport Ca/P égal à 1,8.

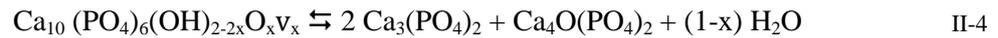
#### II.1.3.1.a 1<sup>er</sup> exemple : évolution de la composition d'une HA stœchiométrique de rapport Ca/P = 1,667 au cours de la montée en température sous air

Notons que les transformations décrites ci-dessous dépendent de la pression partielle de vapeur d'eau et de l'atmosphère. Le diagramme de la Figure II-3 est établi pour une pression partielle de vapeur d'eau  $P_{H_2O}$  égale à 500mmHg, selon Riboud et al. (Riboud, 1973)

- $25\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$  : évaporation de l'eau adsorbée à la surface des grains et de l'eau intraparticulaire contenue dans la porosité.
- $T > 850\text{ °C}$  : dégradation de l'HA pour former une oxyhydroxyapatite (OHA). Il s'agit d'un départ graduel d'eau (groupements OH au sein des tunnels du réseau cristallographique et H des ions hydroxydes) selon l'équation II-3 :



- $T = 1550^\circ\text{C}$  : décomposition de l'OHA en TTCP (aussi noté TCPM) et  $\alpha$ -TCP (variété allotropique du TCP, stable au-dessus de  $1180^\circ\text{C}$ ) selon l'équation II-4. En dessous d'une certaine quantité de groupements hydroxydes (OH), l'oxy-hydroxyapatite n'est plus stable, ce qui entraîne sa décomposition. Ainsi, l'HA ne se déshydrate pas complètement avant la décomposition.



- $T = T_{\text{solidus}} = 1570^\circ\text{C}$  : apparition de la première goutte de liquide.
- $1570^\circ\text{C} < T < 1700^\circ\text{C}$  : domaine biphasé, liquide +  $\alpha$ -TCP. La composition de la phase liquide (obtenue par la fusion congruente des phases TTCP et  $\alpha$ -TCP) suit le liquidus.
- $T > 1700^\circ\text{C}$  : le liquide est la seule phase présente.

#### Evolution de la composition lors du refroidissement :

- $T > 1700^\circ\text{C}$  : la seule phase présente est le liquide.
- $T_{\text{liquidus}} = 1700^\circ\text{C}$  : début de la solidification et apparition des premiers cristaux de  $\alpha$ -TCP.
- $1570^\circ\text{C} < T < 1700^\circ\text{C}$  : la phase liquide et la phase  $\alpha$ -TCP coexistent. Cet intervalle s'appelle l'intervalle de solidification. La dernière goutte de liquide a la composition de l'eutectique.
- $T_{\text{solidus}} = 1570^\circ\text{C}$  : le dernier liquide de composition eutectique va former au refroidissement des cristaux de TTCP et de  $\alpha$ -TCP.
- $T < 1550^\circ\text{C}$  : réaction du TTCP et de  $\alpha$ -TCP pour former l'HA.

Remarque : Les réactions de décomposition ainsi que les réactions de déshydratation observées lors de la montée en température sont des transformations réversibles uniquement si les cinétiques de refroidissement sont suffisamment lentes pour que le système puisse revenir à un état semblable à son état initial. Les cinétiques de refroidissement sont des conditions nécessaires mais pas suffisantes. Les pressions partielles de gaz sont tout aussi importantes. Ainsi, en cas de refroidissement brutal, la cristallisation n'a pas le temps de s'effectuer et le liquide se fige sous forme amorphe.

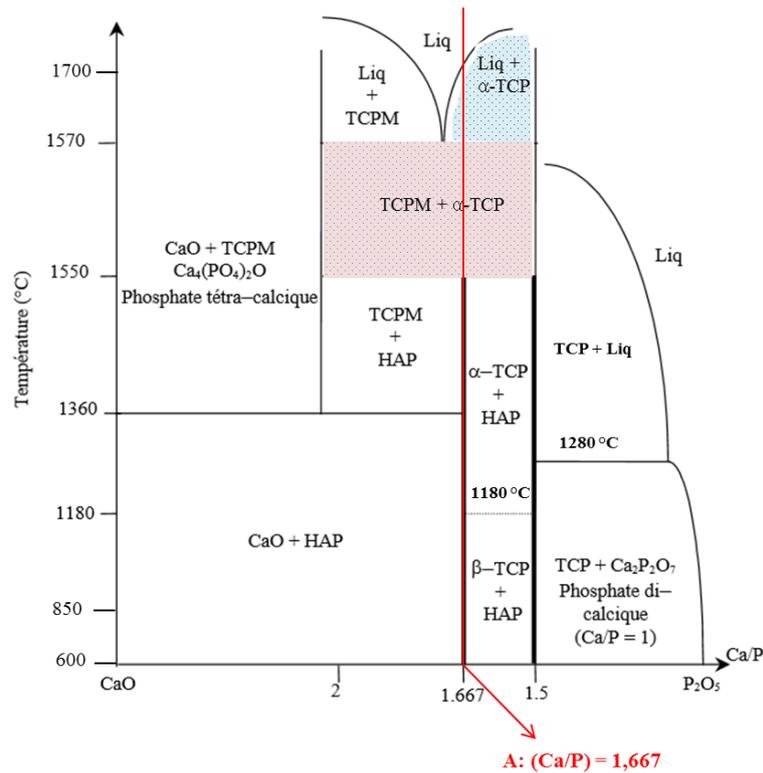


Figure II-3 : Diagramme de phases du système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O établi pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 500 mm Hg, (Riboud, 1973).

### II.1.3.1.b 2<sup>ème</sup> exemple : évolution de la composition d'une poudre de rapport Ca/P = 1,7 au cours du refroidissement

Cet exemple correspond à une composition eutectique sur le diagramme de phase CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O (notée B sur la Figure II-4).

#### Au cours du refroidissement :

- T > 1570°C : le bain est liquide et a la composition eutectique.
- T<sub>liquidus</sub> = T<sub>Eutectique</sub> = 1570°C : ce point correspond à la température d'équilibre des trois phases : le liquide, les phases solides TCPM et α-TCP. Il s'agit de la température à laquelle apparaissent les premiers cristaux.
- 1570°C < T < 1550°C : la composition de l'eutectique correspond à un certain pourcentage massique des phases TCPM et α-TCP.
- T = 1550°C : transformation des cristaux α-TCP et TCPM en HA.
- 1360°C < T < 1550°C : coexistence des phases TCPM et HA. Les fractions massiques de ces deux composés sont obtenues à partir de la règle des segments inverses.
- T = 1360°C : le composé TCPM se transforme en un mélange de CaO et HA.

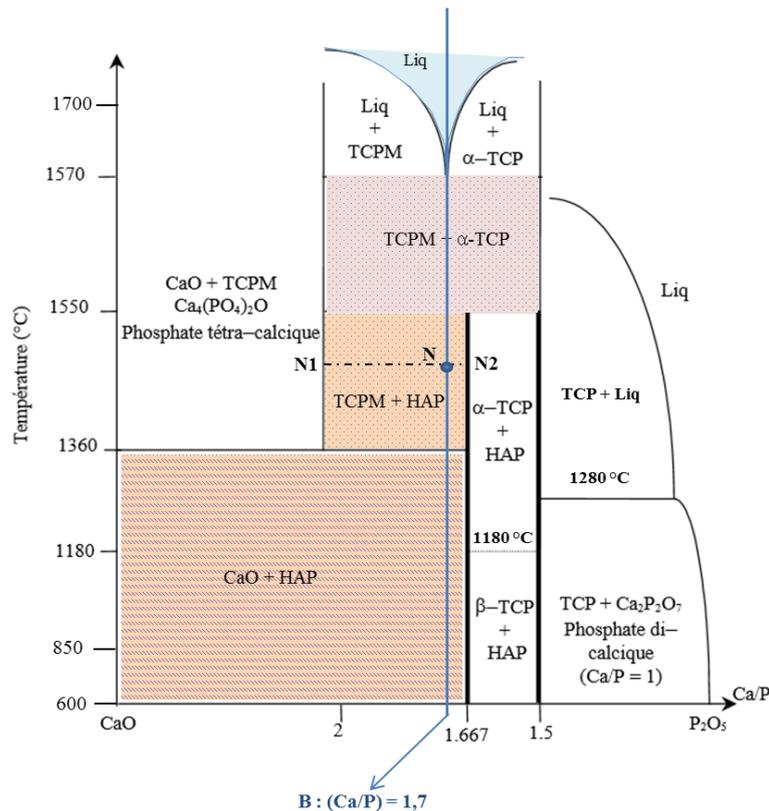


Figure II-4 : Diagramme de phases du système CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O établi pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 500 mm Hg, (Riboud, 1973).

Nous constatons que les réactions au cours du refroidissement sont beaucoup plus nombreuses lorsque la composition est sur-stœchiométrique. Il en résulte que la composition finale est plus difficile à maîtriser. Par ailleurs, la question est de savoir quel sera le comportement thermique de la chaux au cours du procédé SLM qui impose de forts gradients thermiques. Il s'agit d'un point important car la chaux est souvent distribuée à la surface des agrégats d'HA et peut modifier le champ de température. Ceci pose le problème des poudres poly-phasiques qui vont induire des champs de températures non-homogènes.

### II.1.4 Frittabilité de l'HA

*Le frittage peut être défini comme le développement des liaisons entre grains d'un milieu pulvérulent ou d'un aggloméré, par la diffusion d'atomes ou de molécules, sous l'action de contraintes superficielles et de la température. La frittabilité est la vitesse de densification, propre à chaque composé, (Bernache, 1993).*

Le but du frittage est de conférer aux poudres céramiques une cohésion et une densité optimale. Pour ce faire, la chaleur (ou température) actionne différents mécanismes de réduction de surface qui auront pour effet de souder les grains entre eux (e.g., consolidation par coalescence) puis d'éliminer la porosité ouverte et fermée (e.g., densification). Ces deux phénomènes, qu'il convient de distinguer, se

produisent dans des gammes de température différentes. La consolidation par coalescence a lieu lors de la calcination<sup>4</sup> alors que la densification qui conduit à des retraits se produit à des températures plus élevées pendant la phase de frittage.

#### II.1.4.1 Différents mécanismes de réduction de la surface solide/gaz

Une diminution de cette surface (Figure II-5) peut provenir :

- de ponts entre les grains sans densification (simple consolidation par coalescence),
- de ponts entre les grains avec densification (coalescence et densification car rapprochement des centres de gravité de chaque grain suite à un changement de leur forme),
- d'un grossissement des grains à distance par la phase gazeuse (mûrissement d'Ostwald qui ne conduit ni à une consolidation, ni à une densification du matériau).

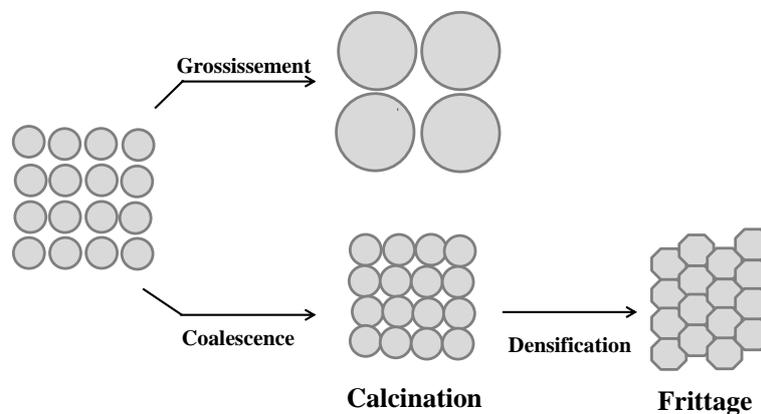


Figure II-5 : Différentes évolutions morphologiques d'un système pulvérulent suite à un traitement thermique, (Bernache, 1993).

La coalescence correspond à l'union de deux particules en une seule après formation d'un pont ou cou de matière. Les mécanismes envisageables pour l'établissement de ces ponts sont nombreux (Tableau II-2). La modélisation de ces phénomènes considère le cas de deux grains sphériques de taille identique tels que schématisé en Figure II-6. Il existe entre les sphères et le pont formé des gradients de contraintes dus à des effets de courbure, qui gouvernent la diffusion de la matière. Le rapprochement des deux sphères sera différent suivant que la matière provient de la surface des grains (Figure II-6a) ou du centre du pont (Figure II-6b). Si la matière vient de la surface des grains, le matériau pulvérulent se consolide sans changer de dimension, on a donc coalescence sans densification. Les mécanismes aboutissant à cette simple consolidation peuvent être l'évaporation-condensation (1) ou la diffusion en volume (2) ou la diffusion superficielle (3). Si en revanche, la matière vient du centre du pont ou joint de grains, il y a consolidation et densification. Les

<sup>4</sup> La calcination est la première phase d'un traitement thermique, correspondant à un domaine de faibles températures. Cette première phase est suivie par le frittage qui se produit dans un domaine de hautes températures. Ces domaines de températures sont propres à chaque matériau.

mécanismes mis en jeu sont alors la diffusion en volume (5) et/ou la diffusion au joint de grain (4). Pour des grains de taille différente, on peut également envisager un grossissement à distance par l'intermédiaire de la phase gazeuse (mécanisme de mûrissement d'Ostwald) et disparition des petits grains au profit des plus gros. Dans ce dernier cas, on ne parle pas de frittage mais de grossissement de grains.

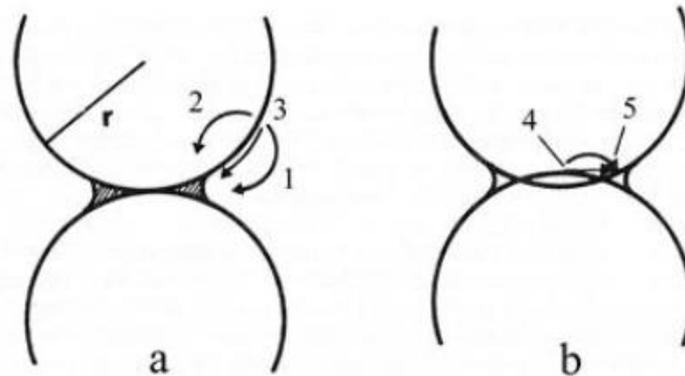


Figure II-6 : Chemins de diffusion possibles lors du frittage de deux sphères ; (a) consolidation sans retrait, (b) densification (ou consolidation avec retrait), (Bernache, 1993).

Tableau II-2 : Récapitulatif des chemins de diffusions possibles lors du frittage de deux sphères et des mécanismes associés avec ou sans retrait.

Chemins	Mécanismes	Source	Retrait
1	Evaporation - condensation	surface	Non
2	Diffusion en volume	surface	Non
3	Diffusion en surface	surface	Non
4	Diffusion aux joints de grains	joint	Oui
5	Diffusion en volume	joint	Oui

L'analyse simultanée de la surface spécifique et du retrait de l'échantillon peut donc permettre de discerner quel type de mécanisme est actif en fonction de la température. Les travaux de Raynaud et al. (Raynaud, 2000) ont mis en évidence les domaines de température correspondant à la calcination et au frittage de l'HA. Ainsi, la Figure II-7a présente le premier domaine qui se caractérise par une dilatation du matériau sous l'effet de la température et le second par un retrait important, témoin de la densification du matériau. La température de transition entre ces deux domaines, correspondant au début du frittage, se situe entre 700 et 750°C. Pour des températures inférieures à 700°C, la réduction de surface observée (Figure II-7b) résulte donc d'une simple consolidation par coalescence granulaire sans densification.

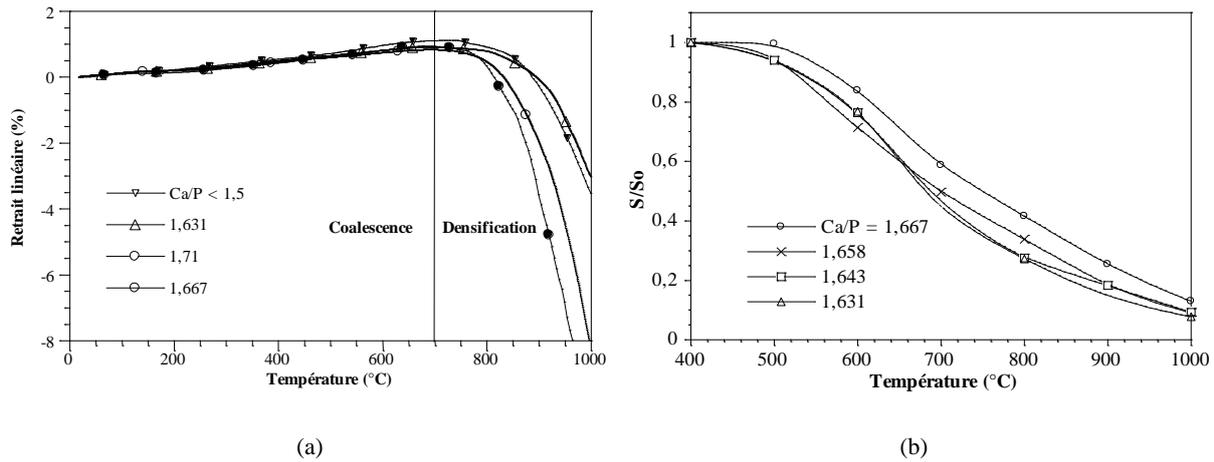


Figure II-7 : Retrait linéaire des comprimés de poudre de HA en fonction de la température (a) et évolution de la surface spécifique  $S$  des poudres par rapport à la surface spécifique initiale  $S_0$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) en fonction de la température et du rapport Ca/P (b), (Raynaud, 1999).

Des études ont également été menées pour préciser le rôle du rapport Ca/P sur les mécanismes de réduction de surface dans le domaine de la calcination. Dans le cas de l'HA stœchiométrique, Ababou (Ababou, 1994) a montré que la coalescence est activée par un mécanisme de diffusion superficielle. En revanche, dans le cas d'une poudre de rapport Ca/P supérieur à 1,667 (e.g. 1,71), correspondant à une poudre enrichie en chaux, aucun mécanisme décrit par la Figure II-6 n'a été identifié (Raynaud, 2000). Il est possible que la présence de particules de chaux perturbe les transferts de matière par diffusion responsables de la réduction de surface de la poudre d'HA.

#### II.1.4.2 Frittabilité et cinétique de frittage de l'HA

Rappelons qu'au cours du frittage, les CaP dont le rapport atomique est différent de 1,667 se transforment en un système biphasé pour lequel la densification se fait moins facilement que l'HA stœchiométrique. Royer et al. (Royer, 1990) ont montré que les composés biphasés HA + CaO, sont constitués de petites particules de chaux, peu mobiles et ségréguées aux joints de grains de l'HA. Elles limiteraient le déplacement des joints de grains et la croissance des grains serait ainsi limitée. Pour les poudres contenant du TCP (rapport Ca/P < 1,667), la formation de pores intra-particulaires au cours de la coalescence limiterait leur densification (Raynaud, 1999). D'après Palard, (Palard, et al., 2009), la vitesse de densification maximale de l'HA est obtenue aux alentours de 1080 °C.

Dans le cadre de ce projet, l'étape de frittage lors de l'élaboration des poudres va conférer aux agglomérats atomisés une cohésion et une densité appropriée pour leur mise en forme par fusion laser.

Outre la frittabilité propre du matériau, les étapes de synthèse et de mise en forme qui précèdent le traitement thermique de frittage vont influencer sur la capacité de densification des agglomérats. Par ailleurs, cette étude bibliographique montre qu'un frittage efficace est obtenu avec des vitesses de montée en température très inférieures à celles rencontrées lors de la fusion laser. En effet, ces vitesses sont généralement comprises entre 2 et 10°C/min. Notons également que chaque traitement thermique imposé à la poudre diminue sa réactivité.

## II.2 Cahier des charges des poudres d'HA pour la fabrication de pièces médicales par fusion laser

Les propriétés comportementales<sup>5</sup> (Saleh, et al., 2012) des poudres utilisées vont avoir un rôle déterminant dans la qualité finale de la pièce fabriquée. Par ailleurs, l'application chirurgicale de ces pièces impose de respecter des spécifications biologiques strictes.

Le cahier des charges des poudres d'HA utilisées dans le cadre de cette étude a été établi en début de thèse en s'appuyant sur les recommandations des normes relatives aux implants chirurgicaux et sur le cahier des charges des poudres métalliques utilisées en SLM.

### II.2.1 Cahier des charges pour l'application biologique

Les poudres d'HA utilisées pour l'implantologie osseuse doivent répondre à des exigences strictes fournies par les normes ISO 13779 dont les points importants sont détaillés ci-après.

La composition de la poudre et sa pureté font l'objet d'une attention particulière. La norme 13779 recommande d'utiliser une poudre dont le rapport Ca/P est strictement compris entre 1,65 et 1,82, correspondant respectivement à 9 %pds de TCP et 4,9 %pds de CaO, et sa cristallinité doit être supérieure à 95 %. La fraction massique des phases secondaires telles que  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP, TTCP ou CaO doit rester inférieure ou égale à 5 %.

Les poudres de phosphate de calcium peuvent contenir des éléments traces qui proviennent généralement des matières premières, des stations de synthèse et/ou des équipements utilisés au cours de leur élaboration. La concentration en éléments traces est toutefois limitée à 50mg/kg (soit 50 ppm). La norme 13779-1 fournit les limites autorisées des différents éléments (Tableau II-3)

Tableau II-3 : Concentrations limites autorisées des éléments traces, (ISO 13779-1).

Eléments traces	Concentration limitée (mg/kg)
Arsenic	3
Cadmium	5
Mercure	5
Plomb	30

D'autres impuretés, propres à chaque procédé de mise en forme, peuvent contaminer la poudre. Il est donc recommandé d'identifier ces éléments et de déterminer les concentrations limites acceptables. Une attention particulière doit être portée aux éléments comme le cuivre, le fer, le tungstène, le manganèse, etc. Ils sont en effet toxiques.

Les phases secondaires ainsi que les éléments traces contenus dans la poudre vont définir ses propriétés biologiques ainsi que son comportement thermo-physique et optique. En effet, certains

<sup>5</sup> Les propriétés comportementales reflètent, d'une manière globale et à l'échelle macroscopique, les interactions existantes au sein du milieu particulaire ou entre les particules de poudre et son environnement. Il s'agit donc des caractères collectifs traduisant le comportement de la poudre dans des circonstances et/ou environnements variés.

éléments vont interagir avec le rayonnement laser et modifier la nature des phénomènes physiques qui vont régir l'interaction avec les agrégats qui composent le lit de poudre.

## II.2.2 Cahier des charges pour le procédé SLM

### II.2.2.1 Généralités sur les propriétés comportementales d'un lit de poudre

Les poudres métalliques ont été développées à la demande des industriels pour répondre aux exigences du procédé SLM. La bibliographie a en effet souligné l'importance d'élaborer des poudres dont les propriétés facilitent leur mise en couche avec une compacité optimale et une épaisseur de quelques dizaines de micromètre. Cette partie a pour objectif de passer en revue l'ensemble de ces propriétés et leur impact sur la qualité du lit de poudre déposé. Une poudre peut être définie à trois niveaux différents :

- les caractéristiques intrinsèques des agrégats qui constituent la poudre (caractéristiques individuelles)
- les propriétés relatives à une population d'agrégats (propriétés collectives)
- les propriétés comportementales globales de la poudre (propriétés dynamiques)

En fabrication additive une grande attention est portée au comportement global des poudres lors de leur étalement sur le plateau de fabrication. Ce comportement global est le résultat de la combinaison des caractéristiques individuelles des particules de la poudre, des propriétés collectives de la poudre et également des conditions environnementales (Figure II-8). L'aptitude à l'étalement et au tassement sont les propriétés les plus étudiées car elles conditionnent la qualité du lit de poudre déposé.

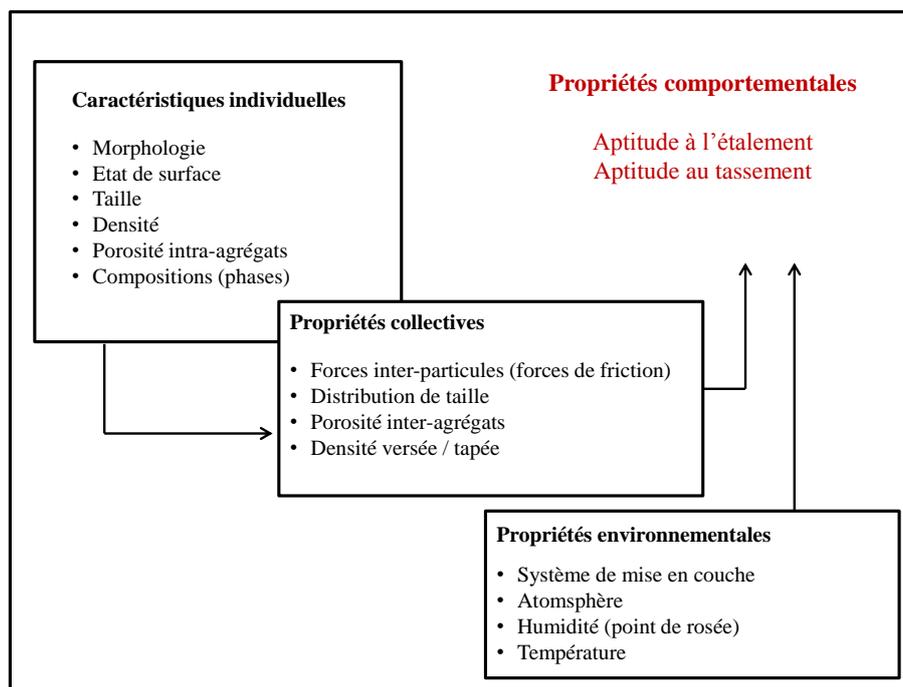


Figure II-8 : Schéma représentant les paramètres qui influencent les propriétés comportementales des poudres.

### II.2.2.2 Aptitude à l'écoulement et à l'étalement

*L'aptitude à l'étalement d'une poudre est sa capacité à se mettre sous une fine couche continue d'épaisseur constante avec une compacité (ou densité relative) uniforme en tout point de la couche.*

*L'aptitude à l'écoulement d'une poudre est sa capacité à s'écouler librement de manière régulière et continue sous forme de particules individuelles.*

L'écoulement puis l'étalement de la couche de poudre sur le plateau de fabrication est une étape clé du procédé de fusion laser. La condition *sine qua non* pour qu'une poudre puisse être utilisée dans une machine SLM est de posséder de bonnes aptitudes à l'étalement et de moins bonnes à l'écoulement afin de former un lit de poudre de densité relative uniforme et homogène pour que la fusion soit la même en tout point du plateau de fabrication.

La coulabilité d'une poudre est caractérisée à l'aide d'un appareil de Hall qui permet de déterminer le temps d'écoulement de 50 grammes de poudre à travers un trou calibré d'un entonnoir selon les spécifications de la norme EN ISO 4490 ou encore de la norme ASTM-B213. Cet appareil donne une indication sur l'aptitude d'une poudre à s'écouler. Un temps d'écoulement important indique l'existence de frictions entre les particules. Ces frictions augmentent lorsque l'état de surface (i.e., rugosité) des particules augmente ou que leur taille diminue. Elles sont donc fonction des forces inter-particulaires et de la morphologie des poudres détaillées ci-après. Les valeurs des temps d'écoulement communément obtenues pour des poudres métalliques d'une taille moyenne de 25  $\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ ) sont inférieures à 30 s. Pour une taille moyenne inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , le temps d'écoulement est bien supérieur à 30 secondes et la poudre est dite incapable de s'écouler.

#### II.2.2.2.a Forces inter-particulaires

Quatre forces interviennent lors de l'étalement.

- Les forces inter-particulaires induites par le contact des particules entre elles (forces électrostatiques). Les poudres phosphocalciques sont extrêmement chargées ; en-dessous d'une certaine taille il devient très difficile de les étaler.
- Les forces de gravité.
- Les forces induites par le contact des particules avec les parois extérieures (rouleaux, plateau de fabrication, etc.).
- Les forces dues à la présence d'eau dans le milieu (forces capillaires).

Ces forces ont tendance à diminuer la capacité d'écoulement d'une poudre en favorisant l'agglomération des particules. Chacune de ces forces augmente lorsque la taille des particules diminue. German (German, 1994) a montré que les forces capillaires et les forces de Van der Waals augmentaient considérablement lorsque la taille des particules était respectivement inférieure à 100  $\mu\text{m}$  et 0,05  $\mu\text{m}$ .

L'angle de talus, l'indice de Carr et l'indice d'Hausner sont autant d'indices qui rendent compte de la friction entre les particules. Emmanuel Dumoulin (Dumoulin, 2014) a démontré sur des poudres polymères que l'angle de repos et l'angle d'avalanche obtenus par la méthode du tambour tournant étaient les meilleurs indices qui permettraient d'évaluer l'aptitude à l'étalement d'une poudre au moyen d'un rouleau.

#### II.2.2.2.b Morphologie

Karapatis et al. (Karapatis, 1999) ont montré qu'une poudre parfaitement sphérique aura une meilleure capacité à s'écouler et à se réarranger lors de la mise en couche. Un état de surface lisse et

l'absence de « débris » autour des particules permettront de minimiser les frictions entre particules et d'augmenter la coulabilité de la poudre. L'atomisation d'une barbotine est une méthode de granulation des matériaux céramiques qui permettra d'obtenir des agglomérats sphériques et lisses répondant à ces spécifications.

### II.2.2.3 Aptitude au tassement

*L'aptitude au tassement est la capacité d'un milieu granulaire à diminuer son volume et donc à augmenter sa densité relative ou sa compacité pour former un lit de poudre le plus dense et homogène possible.*

Augmenter la compacité du lit de poudre permet (i) d'améliorer les propriétés mécaniques de la pièce finale, en abaissant significativement les défauts de construction et la porosité liée au gaz occlus et (ii) d'assurer une meilleure correspondance dimensionnelle entre le fichier numérique de production et la pièce finie en limitant les effets de retrait anisotrope. Ce dernier point est sans nul doute le plus important dans l'optique du comblement de grands défauts osseux (*cf.* Chapitre I) et le plus critique pour les procédés de fabrication standard ou additifs actuellement utilisés pour la fabrication de biocéramiques pour des applications osseuses.

#### II.2.2.3.a Taille et distribution de taille

La distribution granulométrique est un point clé pour former un lit de poudre compact et homogène (Hauser, 2003). Au cours de la mise en couche, le réarrangement des particules au sein du lit de poudre dépend essentiellement de la taille moyenne et de la distribution en taille des particules de poudre. Une poudre de granulométrie inadaptée, formera un lit de poudre peu compact avec peu de contact entre les particules (nombre de coordination). Les interstices, remplis de gaz, favoriseront lors de la fusion laser du lit de poudre les éjections de matière provenant de l'éclatement du bain et la formation de gaz occlus après solidification (Vinson, 2015). Ces éjections auront pour conséquences entre autres de gêner la mise en couche suivante, de polluer les fenêtres de protection des optiques et d'introduire des défauts de construction.

De nouvelles études expérimentales sur les matériaux métalliques proposent, pour optimiser la compacité du lit de poudre et pallier les problèmes cités ci-dessus, d'utiliser des poudres dont la répartition est bimodale (Figure II-9) ou même trimodale (Brevet Profil B2-1203196).

Finalement, la résolution géométrique de la pièce fabriquée et son état de surface sont directement liés à la distribution granulométrique de la poudre mise en œuvre.

#### II.2.2.3.b Porosité individuelle et collective

Le volume occupé par l'empilement des agrégats de poudre comprend le volume des particules, plus ou moins poreuse, ainsi que le vide inter-agrégat (ou inter-agglomérat), autrement dit l'espace interstitiel laissé entre les agrégats (ou agglomérats) de poudre.

La densité relative du lit de poudre dépend donc de trois grandeurs :

- 1 la densité théorique de l'HA
- 2 la porosité **intra-agrégats**
- 3 la porosité **inter-agrégats** générée par le réarrangement des agrégats lors de la mise en couche.

La densité théorique de l'HA est une propriété intrinsèque du matériau qui permet de déterminer la densité relative finale de la pièce fabriquée ainsi que la densité relative de la poudre.

La densité relative intra-agrégats permet d'estimer le taux de porosité au sein d'un agrégat ou d'un agglomérat de poudre. Cette porosité peut être fermée ou ouverte et est fonction du procédé de production des poudres. L'augmentation de la densité apparente intra-agrégats permet d'accroître la densité de la pièce finie en limitant l'emprisonnement de gaz lors de l'étape de fusion/refroidissement. Les poudres métalliques utilisées en fabrication additive sont généralement atomisées au gaz pour former des « agrégats » (généralement appelés « particules ») quasiment denses ( $\leq 0,2$  % de porosité fermée). Dans le cas des céramiques, le procédé de production de la poudre doit permettre d'accéder à des densités relatives de l'ordre de 90 %. Cela a fait l'objet d'une étude détaillée dans le Chapitre II.

La porosité inter-agrégats est directement dépendante de la coulabilité, de la distribution granulométrique de la poudre et du moyen utilisé pour réaliser la mise en couche. Il existe, dans la littérature, des modèles reliant cette porosité ouverte ( $P_o$ ) au nombre de coordination ( $N_c$ ) dans le cas d'une poudre sphérique et iso-dimensionnelle (Arzt, 1982). La compacité d'un empilement aléatoire compact de particules sphériques isodimensionnelles est proche de 0,64, ce qui correspond à une porosité inter-agrégats de 36 % et un nombre de coordination de 7,3 (Tableau II-4). Dans le cas d'une distribution granulométrique monomodale correspondant à un empilement de type cubique simple, la porosité s'élève à 48 % avec un faible nombre de coordination égal à 6.

Tableau II-4 : Relation entre le nombre de coordination et la densité relative d'une poudre constituée de particules sphériques iso-dimensionnelles, (Vilaro, 2011), (Arzt, 1982).

Empilement	Nombre de coordination	Porosité (%)	Densité relative (%)
Cubique simple	6	48	52
Orthorhombique	8	40	60
Cubique centré	8	32	68
Tétraogonal	10	30	70
Cubique à faces centrées ou Hexagonal compact	12	26	74
Aléatoire compact de sphères isodimensionnelles (modèle « Random Close Packing »)	7,3	36	64
Aléatoire non compact de sphère isodimensionnelles (modèle « Random Loose Packing »)	-	48	52

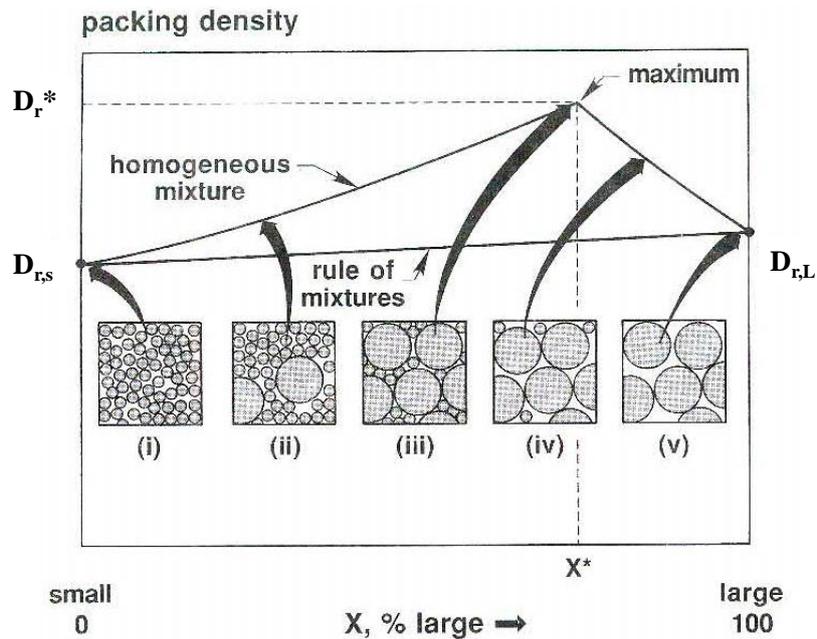


Figure II-9 : Relation entre la compacité de l'empilement  $D_r$  (i.e., la densité relative) et la répartition granulométrique (i.e., la fraction massique  $X$ ) dans le cas d'une poudre bimodale.  $D_{r,s}$  : compacité d'un empilement unimodal de petites (small) particules,  $D_{r,L}$  : compacité d'un empilement unimodal de grosses (large) particules,  $D_r^*$  : compacité optimale d'un empilement bimodal ( $X^* = 73\%$  -  $D_r^* = 0,86$ ), (German, 1994).

Dans le domaine de la fabrication additive, la densité généralement considérée est la densité du lit de poudre, évaluée à l'aide des normes ASTM-B527-93(2000), ASTM-B703 et B417. La valeur numérique de la **densité vraie** du lit de poudre se situe entre la **densité versée** correspondant à une couche étalée en vrac et la **densité tassée** correspondant à une couche étalée puis réarrangée par vibrations. On verra par la suite que cette densité vraie du lit de poudre peut être très précisément évaluée expérimentalement.

#### II.2.2.4 Propriétés environnementales

Le système de mise en couche va prélever la poudre dans le cylindre d'alimentation et la déposer sur le plateau de fabrication en exerçant une force qu'il peut être utile de moduler (Kruth, et al., 1995). Il existe différents systèmes de mise en couche : rouleau, racloir, couteau, peigne, brosse. Par ailleurs, l'humidité (ou hygrométrie) et la température dans la chambre de fabrication vont avoir un effet sur la réactivité de la poudre et peuvent réduire son aptitude à l'écoulement.

#### II.2.3 Cahier des charges – exemples des poudres non-céramiques

En fabrication additive, le cahier des charges pour les poudres est établi en fonction de la machine utilisée, du système de mise en couche et de la précision géométrique et topographique attendue. Le fabricant de la machine Phénix PM100, équipée d'un rouleau en WC-Co, recommande d'utiliser une poudre de granulométrie comprise entre 1 et 12  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen de 7  $\mu\text{m}$ . En utilisant une granulométrie proche de ces spécifications, il sera possible de déposer des couches de faible épaisseur et de minimiser la rugosité de surface des pièces fabriquées. La granulométrie déterminera également l'épaisseur minimale des parois fabriquées.

Aujourd'hui, il n'existe pas de poudres céramiques élaborées spécifiquement pour la fabrication additive. Le Tableau II-5, donné à titre indicatif, présente les caractéristiques d'une poudre métallique et d'une poudre polymère utilisées respectivement pour le procédé de fusion laser (SLM) et de frittage

laser (SLS). L'objectif de l'étude sur l'élaboration des poudres d'HA est de trouver un juste compromis entre toutes ces propriétés sans toutefois oublier les critères économiques.

Tableau II-5 : Spécifications d'une poudre métallique et d'une poudre polymère utilisées en fabrication additive.

Caractéristiques	Métallique (Vilaro, 2011)	Polymère PA12 (Dumoulin, 2014)
Morphologie des particules	Sphérique	Particules allongées (circularité moyenne 0,79)
Tailles	$D_{10} = 19 \mu\text{m}$ ; $D_{50} = 30 \mu\text{m}$ ; $D_{90} = 48 \mu\text{m}$	$D_{10} = 40 \mu\text{m}$ ; $D_{50} = 58 \mu\text{m}$ ; $D_{90} = 84 \mu\text{m}$
Distribution de taille	Monomodale ; Gaussienne ; Span <sup>6</sup> = 0,97	Monomodale ; Gaussienne ; Span = 0,76
Densité théorique	8,37 g.cm <sup>-3</sup>	1,044 g.cm <sup>-3</sup>
Densité apparente	8,145 g.cm <sup>-3</sup>	1,051 g.cm <sup>-3</sup>
Densité relative versée	49 %	44 %
Densité relative tassée (ou tapée)	58 %	49 %
Indice de Carr ( $I_C$ ) <sup>7</sup>	16 %	10 %
Indice d'Hausner ( $I_H$ ) <sup>8</sup>	1,18	1,11

<sup>6</sup> Le Span représente l'étalement de la distribution granulométrique ; il est égal à  $(D_{90}-D_{10})/ D_{50}$

<sup>7</sup> L'Indice de Carr s'exprime en fonction de l'Indice d'Hausner, soit :  $I_C = 100 \cdot \left(1 - \frac{1}{I_H}\right)$  (voir partie II.3.2.2.b, équation II-6)

<sup>8</sup> L'Indice d'Hausner est le rapport de la densité relative tapée sur la densité relative versée (voir partie II.3.2.2.b, équation II-5)

### II.3 Etude de la poudre commerciale HA<sub>SAI</sub>

Actuellement, la fabrication directe de pièces céramiques par le procédé de fusion laser est très peu répandue. Il n'existe pas encore de poudre spécialement produite pour cet usage comme cela est le cas dans l'industrie métallique. Dans un premier temps, les phénomènes d'interaction laser/matière ont été étudiés à l'aide d'une poudre commerciale.

Les interactions entre le laser et le lit de poudre dépendent des paramètres opératoires (e.g. puissance, vitesse, qualité de mise en couche, épaisseur du lit,...), des propriétés morphologiques et optiques de la poudre, de sa composition chimique et de ses propriétés électriques et magnétiques. Pour maîtriser ces interactions, il est essentiel d'utiliser une poudre conforme à notre cahier des charges et reproductible d'un lit à l'autre. Et ce d'autant que d'un point de vue industriel, la validation du procédé exige une parfaite spécification des matières premières, qui se doivent d'être pures, sans impureté ou phase secondaire.

La poudre d'HA commerciale utilisée a été fournie par la société SAI et produite originellement pour revêtir des implants orthopédiques métalliques. Selon le certificat de conformité les lots de poudres fournis étaient conformes aux spécifications présentées dans la partie II.1. Malheureusement, il s'est avéré que la plupart des difficultés rencontrées lors de la mise en forme de cette poudre par le procédé SLM ont été directement imputables aux propriétés physico-chimiques des lots livrés. Dans ce qui suit, l'analyse des lots 1 et 4 représentatifs des 4 lots fournis est présentée.

#### II.3.1 Certificat de conformité du fournisseur

Le certificat fourni par le fournisseur pour le lot 1 est présenté dans Tableau II-6 qui suit:

Tableau II-6 : Certificat de conformité de la poudre HA<sub>SAI</sub> fourni par le fournisseur (Lot 1).

<b>Composition chimique</b>	2(Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH)
<b>Eléments présents en ppm</b>	As < 0,15
	Cd < 0,05
	Hg < 0,13
	Pb < 0,44
	Métaux lourds totaux 1,39
<b>Ca/P</b>	1,697
<b>Index de cristallinité</b>	100
<b>Qualification et quantification des phases cristallines</b>	%HA = 97,5
	%TCPb = 0,2 et %TCPa = 0
	%TTC = 1,6
	%CaO = 0,7
	Pas d'oxyhydroxyapatite quantifiable
<b>Densité tassée</b>	1,23 g/cm <sup>3</sup>
<b>Influence de la stérilisation gamma</b>	Aucune modification des propriétés, coloration rose
<b>Biofonctionnalité</b>	Documentée
<b>Biocompatibilité</b>	Bonne
<b>Technologie utilisable</b>	Projection plasma atmosphérique et sous vide
<b>Granulométrie</b>	D <sub>10</sub> =8,7 μm
	D <sub>50</sub> =15,9 μm
	D <sub>90</sub> =27,5 μm

## II.3.2 Propriétés de mise en couche

### II.3.2.1 Capacité d'écoulement

Le premier niveau d'observation de la poudre, réalisé visuellement, permet d'apprécier son aspect et sa couleur. De mauvaises capacités d'écoulement sont d'ores et déjà révélées :

- L'observation d'amas confirme la présence importante de liaisons entre les agrégats. Lorsque la poudre est déposée sur une feuille de papier puis versée, la traînée résiduelle révèle une mauvaise aptitude à l'écoulement.
- dans un container plastique, les particules de poudre restent collées aux parois, preuve qu'elles sont chargées électriquement.

Ces observations sont ensuite confirmées par les tests de mise en couche réalisés avec le rouleau en WC-Co de la machine Phenix PM100 (Figure II-10). La poudre reste souvent collée au rouleau, la couche déposée ne présente pas une densité uniforme et certaines parties du plateau de fabrication en alumine rectifiée ne sont pas recouvertes de poudre.

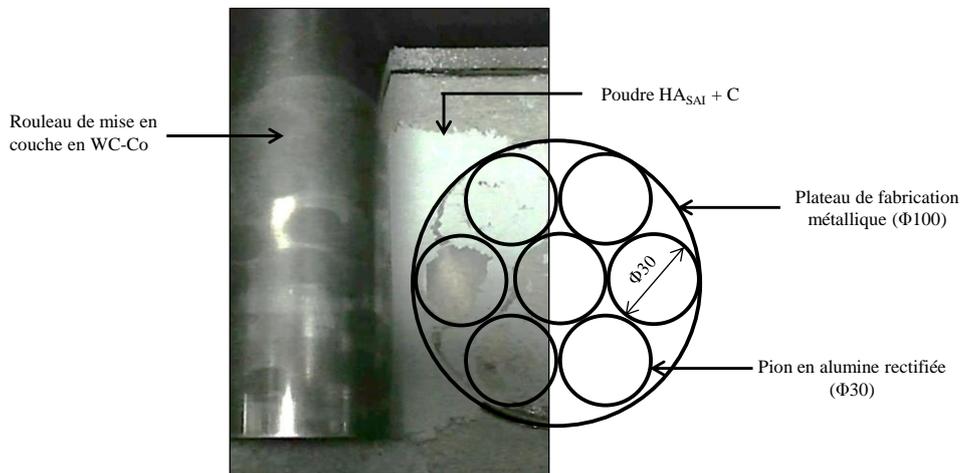


Figure II-10 : Photographie d'une couche de poudre HA<sub>SAI</sub> déposée sur le plateau de fabrication de la machine Phénix PM100 du CdM.

La coulabilité de la poudre HA<sub>SAI</sub> (#lot 1 et #lot 4) a été caractérisée à l'aide d'un appareil de Hall. Quels que soient les lots, la poudre n'a jamais réussi à s'écouler à travers l'orifice calibré de l'entonnoir de Hall.

Comme mentionné précédemment, l'une des voies envisageables pour évaluer cette coulabilité serait d'utiliser la méthode du tambour tournant qui permet de mesurer l'angle de rupture ou d'avalanche et l'angle de repos. Cet outil de caractérisation a démontré qu'il s'agissait de la meilleure méthode pour rendre compte de l'aptitude à l'étalement de la poudre par un rouleau (Dumoulin, 2014). Toutefois, les résultats obtenus avec l'appareil de Hall sont suffisants pour conclure sur l'incapacité à l'étalement de cette poudre à l'aide du rouleau WC-Co de la machine Phénix PM100.

### II.3.2.1.a Distribution granulométrique

Selon le fournisseur, la poudre de morphologie sphérique présente une distribution granulométrique comprise entre 9 et 27  $\mu\text{m}$ , avec un diamètre moyen  $D_{50}$  égal à 16  $\mu\text{m}$  (Tableau II-6). Néanmoins, le fournisseur ne précise pas la technique d'analyse utilisée.

Cette répartition en taille est vérifiée par granulométrie laser, pour les deux lots analysés. Les distributions granulométriques en volume et en nombre sont présentées à la Figure II-11 et au Tableau II-7.

Les particules de la poudre  $\text{HA}_{\text{SAI}}$  sont composées de petites et de grosses particules ; leur distribution granulométrique en volume est bimodale et comprise entre 450 nm et 30  $\mu\text{m}$  avec un maximum vers 1  $\mu\text{m}$  et un autre aux alentours de 15  $\mu\text{m}$ . Le Span, qui représente l'étalement de la distribution granulométrique, est égal à 1,3. La distribution en nombre indique que les petites particules, d'un diamètre moyen situé autour de 0,6  $\mu\text{m}$ , sont très nombreuses.

Les petites particules de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , en nombre important, accumulent beaucoup de charges électrostatiques, ce qui rend théoriquement leur mise en couche plus difficile. Ceci vient corroborer les premières observations. Par ailleurs, les différences de distribution granulométrique observées au niveau des lots 1 et 4 révèlent un manque de reproductibilité du procédé d'élaboration de la poudre  $\text{HA}_{\text{SAI}}$ .

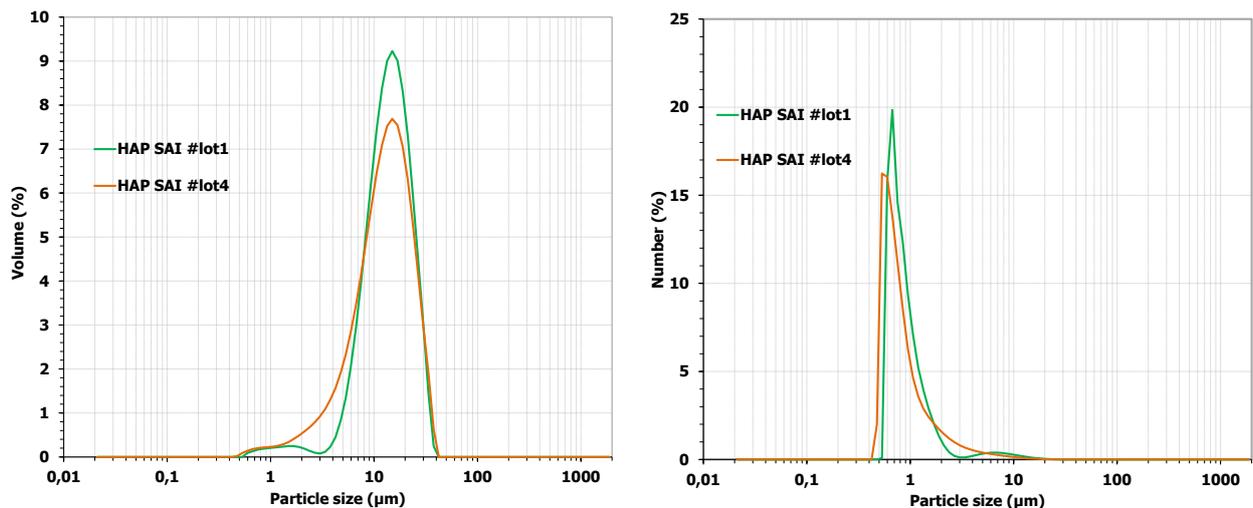


Figure II-11 : Distribution granulométrique en volume et en nombre (après application d'ultrasons) de la poudre  $\text{HA}_{\text{SAI}}$  (#lot1 et #lot4).

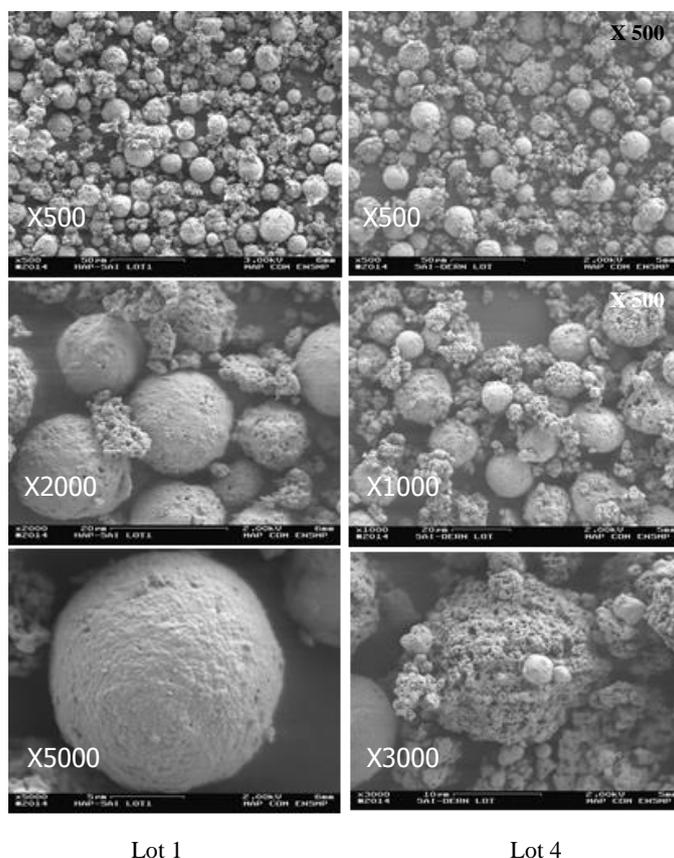
Tableau II-7 : Caractéristiques de la distribution granulométrique en volume et en nombre des poudres HA<sub>SAI</sub> (#Lot 1 et #Lot 4).

Echantillons	Distribution granulométrique en volume et en nombre			
	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	Span
<b>HA<sub>SAI</sub> #Lot 1</b>				
PSD en volume	6,9	14	24,7	1,3
PSD en nombre	0,61	0,79	1,5	1,1
<b>HA<sub>SAI</sub> #Lot 4</b>				
PSD en volume	4,5	12,8	24,9	1,6
PSD en nombre	0,5	0,7	1,8	1,8

### II.3.2.1.b Observations morphologiques en microscopie électronique à balayage

Les observations microscopiques réalisées ci-après donnent une information plus précise de la taille mais aussi de la morphologie des agrégats constituant les lots de poudre HA<sub>SAI</sub>.

Les agrégats de la poudre HA<sub>SAI</sub> présentent une inhomogénéité importante de forme, d'état de surface et de taille (Figure II-12). La majorité des particules sont de formes irrégulières, semblables à des « débris », leur état de surface est accidenté et les porosités intra-agrégats sont importantes. Il apparaît également une inhomogénéité entre les lots : le lot 4 comportant plus de « débris » et d'agréats plus rugueux que le lot 1.

Figure II-12 : Clichés MEB (mode SE) de la poudre HA<sub>SAI</sub>, #lot 1 et #lot 4.

Ce deuxième niveau d'analyse vient appuyer les observations et analyses précédentes. Les « débris » qui proviennent du procédé d'atomisation sont nombreux, de petites tailles, de forme aléatoire, poreux et de rugosité élevée. Toutes ces caractéristiques ne vont pas dans le sens d'une bonne capacité d'écoulement puisque les frictions entre particules limitent le réarrangement des particules entre elles. Ces irrégularités de forme vont également à l'encontre d'une compacité optimale.

### II.3.2.2 Aptitude au tassement par réarrangement

Pour évaluer l'aptitude au tassement de la poudre  $HA_{SAI}$ , plusieurs grandeurs sont considérées :

- la porosité intra-agrégats mesurée par analyse d'images (*cf.* II.3.2.2.c),
- la porosité inter-agrégats estimée par le biais des densités versée et tassée (*cf.* II.3.2.2.b).

Les deux contributions sont prises en compte lors de la mesure de la densité relative du lit de poudre. Cette densité relative est évaluée au cours de la mise en couche par rouleau directement dans la machine PM100 comme présenté ci-après (*cf.* II.3.2.2.a).

#### II.3.2.2.a Densité relative du lit de poudre lors de la mise en couche par le rouleau

Afin d'avoir une valeur plus précise de la densité relative du lit de poudre, des essais d'étalement ont été réalisés dans la machine SLM (Figure II-13). Plusieurs couches de poudre  $HA_{SAI}$  de  $30\ \mu\text{m}$  d'épaisseur ont été déposées sur des pions de fabrication en alumine d'un diamètre de 30 mm. Une fois la mise en couche terminée, le pion est délicatement extrait de la machine puis pesé. De cette façon, nous avons accès à la masse de poudre déposée et au volume de poudre. Le rapport entre la masse et le volume permet de calculer la masse volumique apparente de la poudre déposée. Cette expérience est répétée successivement pour 10, 30, 60 et 100 couches afin de voir s'il existe un nombre critique de couches en deçà duquel la mesure est trop dispersée.

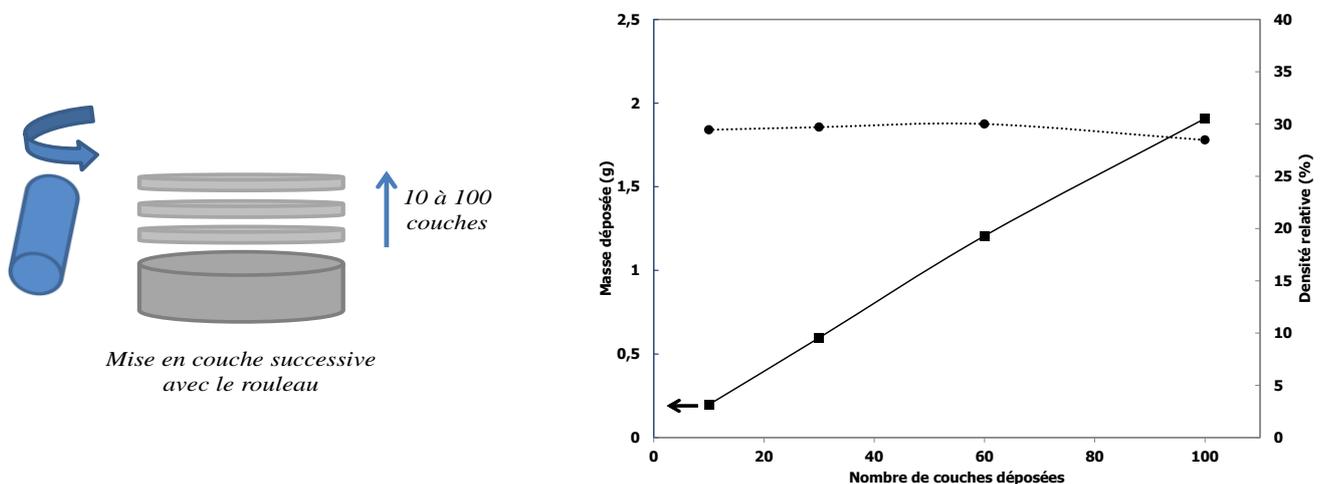


Figure II-13: Densité relative du lit de poudre  $HA_{SAI}$  obtenue par pesée (mise en couche)

D'après la Figure II-13, la densité relative des lits de poudre déposée reste constante et égale à environ 30 % quel que soit le nombre de couches déposées. L'étape de mise en couche par rouleau est donc reproductible.

### II.3.2.2.b Mesure de la densité versée et tassée

Les densités versées et tassées ont été déterminées à l'aide d'un appareil de tassement (Norme NF EN ISO 3953). La densité versée des lots 1 et 4 est respectivement de 0,73 et 0,79 g/cm<sup>3</sup>, correspondant à 77 et 75 % de porosité (Figure II-14). La densité tassée atteint respectivement 1,18 et 1,16 g/cm<sup>3</sup> ce qui correspond à une porosité avoisinant les 63 %.

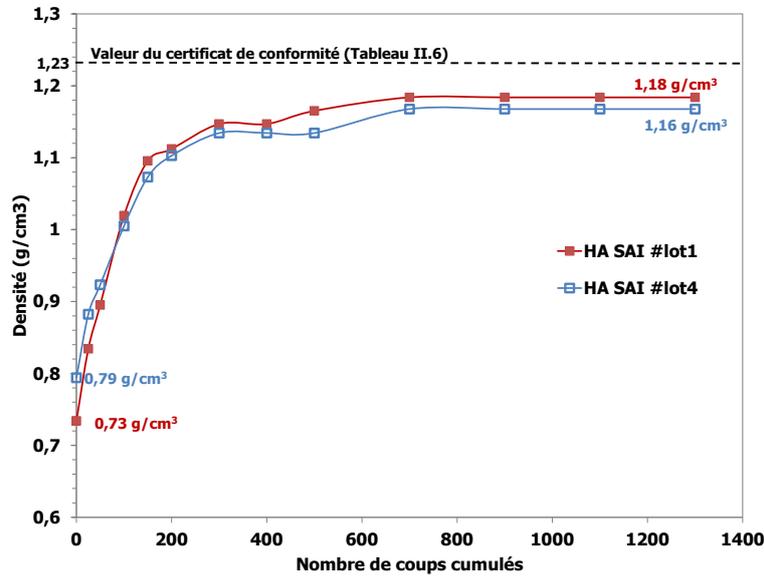


Figure II-14 : Densité versée et tassée de la poudre HA<sub>SAI</sub> (#lot1 et #lot4) évaluée à l'aide d'un appareil de tassement.

La densité relative du lit de poudre lors de la mise en couche mesurée directement au sein de la machine SLM est bien comprise entre la densité relative versée et la densité relative tassée.

- Lot #1 : 23 % < 30 % < 37 %
- Lot #4 : 25 % < 31 % < 37 %

Ces résultats peuvent être autrement exploités en les combinant afin d'en déduire l'indice d'Hausner ( $I_H$ ) et l'indice de Carr ( $I_C$ ) qui sont largement utilisés dans le domaine de la métallurgie des poudres (MdP) :

$$I_H = \frac{d_{\text{tassée}}}{d_{\text{versée}}} \quad \text{II-5}$$

$$I_C = 100 \cdot \left(1 - \frac{1}{I_H}\right) \quad \text{II-6}$$

Ces deux indices quantifient la capacité d'une poudre à se densifier par tassement et rendent ainsi compte de l'état de friction entre les particules de poudre. L'indice d'Hausner des lots 1 et 4 vaut respectivement 1,62 et 1,47. Ces valeurs, regroupées dans le Tableau II-8, sont équivalentes respectivement à des indices de Carr égaux à 38 % et 32 %. Ce sont des valeurs relativement élevées qui traduisent des frictions importantes entre particules. Il est admis en MdP qu'un indice d'Hausner proche de 1 et tout au moins inférieur à 1,22 (équivalent à  $I_C < 18\%$ ) indique une bonne coulabilité (Conesa, et al., 2004). Les poudres d'HA<sub>SAI</sub> présentent donc une très mauvaise coulabilité comparativement aux standard des poudres métalliques (Tableau II-5).

Ceci vient parfaitement corroborer les observations précédentes : les frictions entre particules de forme irrégulière sont plus importantes qu'entre particules de forme lisse. De plus, d'après ces mesures, la densité relative du lit de poudre n'excède pas 30 % (moyenne entre la densité relative versée et tassée), ce qui est une valeur très faible en comparaison avec les lits de poudres métalliques dont la densité relative se situe généralement autour de 50 % (Tableau II-5).

Tableau II-8 : Récapitulatif des valeurs de densité relative et de porosité des particules de la poudre HA<sub>S</sub>AI et du lit de poudre pour les #lot 1 et #lot 4.

	Matériau	Particules	Poudre				Lit de poudre
			Densité théorique	Porosité intra-agrégats	Densité relative versée	Densité relative tassée	
HA <sub>S</sub> AI (#lot 1)	3,15 g/cm <sup>3</sup>	40 %	23 %	37 %	38 %	1,62	30 %
HA <sub>S</sub> AI (#lot 4)	3,15 g/cm <sup>3</sup>	40 %	25 %	37 %	32 %	1,47	31 %

### II.3.2.2.c Evaluation des porosités inter et intra-agrégats

La porosité contenue dans les agrégats ( $P_o^{\text{intra}}$ ) a été estimée par analyse d'images (Figure II-15). Elle s'élève à 40 %, ce qui est très élevé en comparaison avec celle des poudres métalliques qui ne doit pas dépasser 1 %.

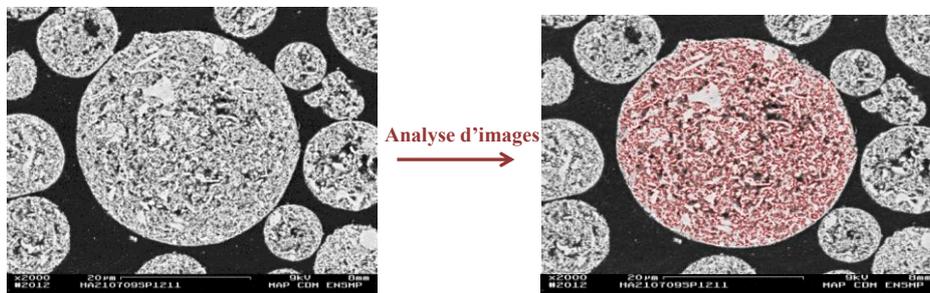


Figure II-15 Traitement par analyse d'images de la poudre HA<sub>S</sub>AI après enrobage et polissage

Cette valeur s'ajoute à la porosité inter-agrégats ( $P_o^{\text{inter}}$ ) induit par le réarrangement des agrégats et contribue donc à la porosité globale du lit de poudre ( $P_o^{\text{lit}}$ ). Connaissant les porosités du lit de poudre et intra-agrégats il est possible d'en déduire la porosité inter-agrégats par la relation suivante, illustrée en Figure II-16 :

$$P_o^{\text{inter}} = \frac{P_o^{\text{lit}} - P_o^{\text{intra}}}{(1 - P_o^{\text{intra}})} \quad \text{II-7}$$

La porosité du lit de poudre HA<sub>S</sub>AI étant égale à 70 % et la porosité intra-agrégats à 40 %, d'après la relation II-7 la porosité inter-agrégats s'élève à 50 % (Figure II-16). Cette dernière valeur correspond à la porosité conventionnelle d'un lit de poudre métallique constituée de particules denses

( $P_o^{\text{intra}} \approx 0$ ). Cela sous-entend que le nombre de contacts entre les agrégats est voisin de 6, selon le Tableau II-4.

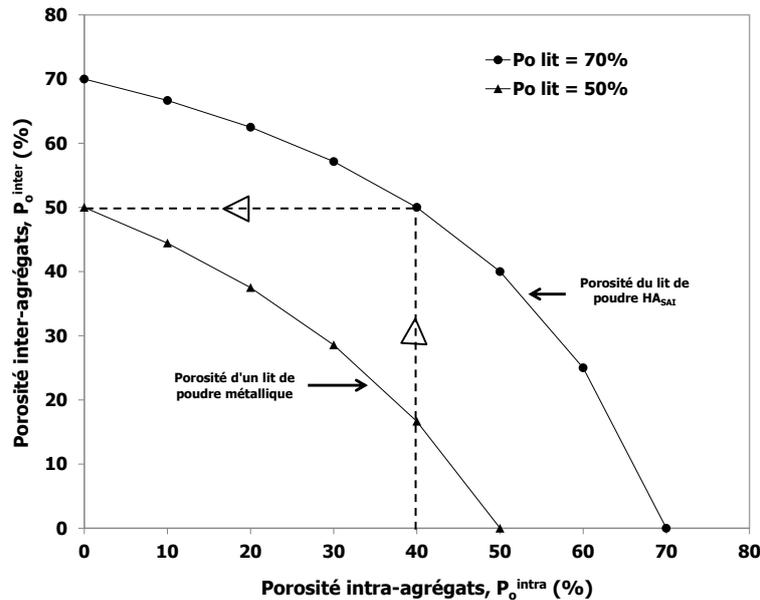


Figure II-16 : Porosité inter-agrégats en fonction de la porosité intra-agrégats pour deux porosités de lit de poudre correspondant au lit de poudre métallique ( $P_o^{\text{lit}} = 50\%$ ) et au lit de poudre  $HA_{SAI}$  ( $P_o^{\text{lit}} = 70\%$ ).

Pour conclure, les indices d'Hausner et de Carr obtenus à partir des densités versées et tassées des lots 1 et 4 révèlent une mauvaise aptitude au tassement causée par des frictions importantes entre particules et la présence de particules de petites tailles.

La densité relative du lit de poudre obtenue par pesée s'est avérée très faible (30 %) du fait de la forte porosité intra-agrégats (environ 40 %) et inter-agrégats (environ 50 %). Le nombre de coordination se situe vraisemblablement entre 4 et 7, d'après les modèles théoriques présentés dans la partie bibliographique.

### II.3.3 Analyses physico-chimiques

#### II.3.3.1 Composition

La stœchiométrie des poudres fournies par la société SAI, à savoir le rapport  $(Ca/P)_{\text{final}}$ , a été évaluée selon les spécifications de la norme ISO 13779-3. Ce protocole est constitué de deux étapes successives : une analyse qualitative suivie d'une analyse quantitative des phases en présence. Cette démarche débute par une calcination à 1000 °C pendant 15h sous air, les transformations imputables à une non stœchiométrie de la poudre sont alors considérées comme totalement achevées d'un point de vue cinétique et thermique.

##### II.3.3.1.a Analyse qualitative des phases : test phénolphtaléine

Ce test colorimétrique a pour objectif de révéler la présence d'oxyde de calcium CaO dans la poudre d'HA. En effet, l'oxyde de calcium agit comme une base forte en présence d'eau selon la réaction :



La présence de chaux est ainsi vérifiée en projetant une petite quantité de poudre dans une solution aqueuse de phénolphtaléine. Il est important de préciser que le test doit être réalisé sur une poudre préalablement calcinée à 1000 °C/15 h et maintenue au cours de la descente en température au-dessus de 400°C pour éviter la réhydratation de la chaux selon la réaction suivante :



Les résultats confirment la présence d'une quantité non négligeable de chaux (Figure II-17). Par ailleurs, compte tenu de l'intensité de la couleur de la solution, cette quantité est certainement supérieure à la valeur indiquée dans le certificat de conformité délivré par le fournisseur. La quantification par DRX réalisée ci-après permettra de quantifier la quantité de CaO.

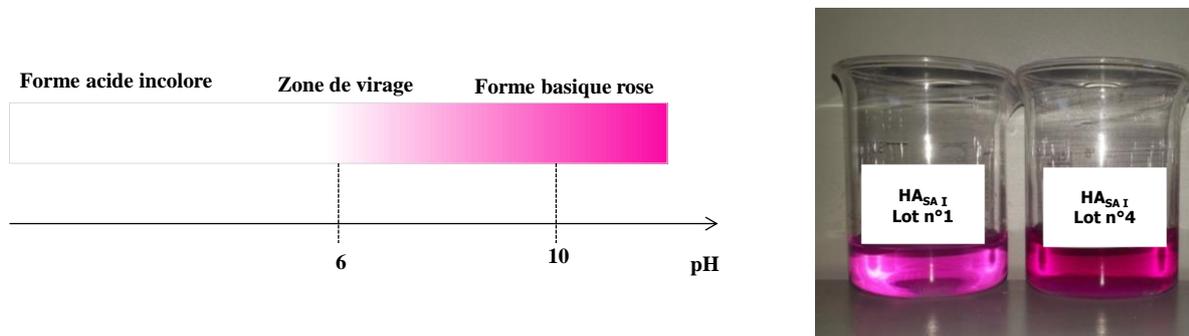


Figure II-17 : Schématisation de la zone de virage de la phénolphtaléine (à gauche) et résultat positif du test à la phénolphtaléine réalisé sur les poudres HA<sub>S</sub>AI des lots 1 et 4 (à droite).

### II.3.3.1.b Analyse quantitative des phases par DRX

Le diffractogramme (Figure II-18) est réalisé avec la radiation CuK $\alpha$  sur un diffractomètre  $\theta/2\theta$  Siemens D5000 après une calcination à 1000 °C/15 h sous air. Les acquisitions sont réalisées à température ambiante, sur un domaine angulaire compris entre 23 et 40° (en  $2\theta$ ), un pas de 0,02° et un temps de comptage de 5 s/pas. Les pics sont identifiés à l'aide des fiches PDF ICDD (International Center for Diffraction data – Powder diffraction File) de l'HA (9-432) et de la chaux (37-1497). La quantité de chaux étant supérieure à la limite de détection par diffraction des rayons X (DRX), soit environ 0,5 pds %, il est possible de réaliser une quantification.

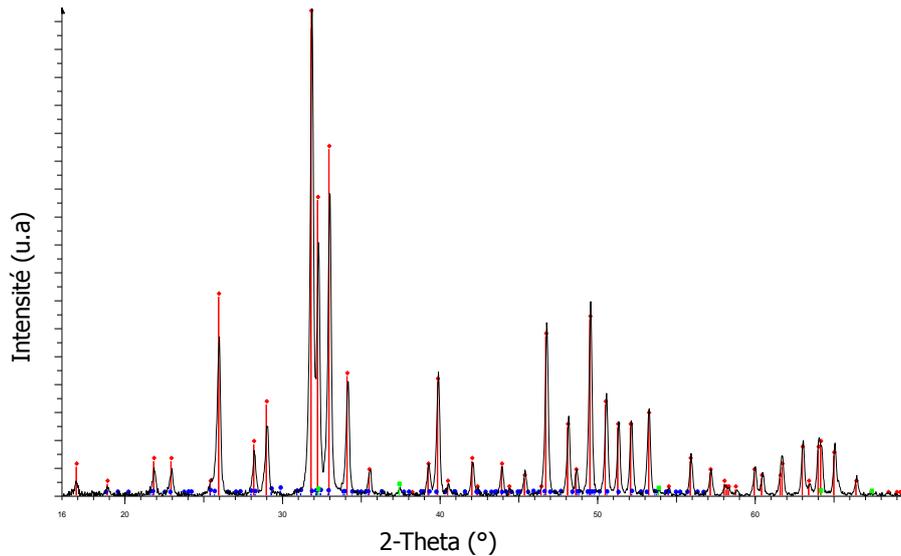


Figure II-18 : Diffractogramme de la poudre HA<sub>SAI</sub> #lot 1 réalisé à température ambiante immédiatement après calcination à 1000 °C pendant 15 h sous air et maintenue à 400 °C (traits rouges : PDF 9-432 (HA) ; traits verts : PDF 37-1497 (CaO) ; traits bleus : PDF 9-169 (β-TCP)).

Le rapport  $(Ca/P)_{\text{final}}$  des phosphates de calcium peut être déduit par analyse quantitative des proportions de phases formées à haute température (pour  $1,5 < (Ca/P)_{\text{final}} < 2$ ). La quantification est réalisée en mesurant les intensités intégrées des pics de diffraction caractéristiques de chacune des phases. Les intensités des pics de diffraction les plus intenses de l'HA (202) et de la CaO (200), correspondent respectivement à un angle  $2\theta$  de  $34,05^\circ$  et  $35,49^\circ$ , sont utilisées pour déterminer le pourcentage massique de chaux selon la relation II-10 et le rapport Ca/P à l'aide de la relation II-11 (Raynaud, 2000) :

$$\%m \text{ CaO} = \frac{I_{\text{CaO}(200)}}{I_{\text{HA}(202)}} \cdot \frac{1}{0,1755} \quad \text{II-10}$$

$$\frac{Ca}{P} = \frac{\left( \frac{10 \cdot (100 - \%m \text{ CaO})}{M_{\text{HA}}} + \frac{\%m \text{ CaO}}{M_{\text{CaO}}} \right)}{\left( \frac{6 \cdot (100 - \%m \text{ CaO})}{M_{\text{HA}}} \right)} \quad \text{II-11}$$

où  $M_{\text{HA}}$  et  $M_{\text{CaO}}$  sont les masses molaires de l'HA et de la chaux.

Après traitement thermique à 1000°C pendant 15h sous air, les acquisitions sont réalisées à température ambiante entre  $33^\circ$  et  $38^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de 21s par pas. Les intensités intégrées des pics de diffraction sont calculées à l'aide du logiciel TOPAS en utilisant une fonction de régression. La composition chimique est alors déduite d'abaques préalablement établis (Raynaud, 2000) (Destainville, 2005).

Les résultats présentés dans le Tableau II-9 indiquent que les lots 1 et 4 contiennent respectivement environ 1,3 % et 4,5 % en masse de chaux aux erreurs de mesure près. Les rapports molaires  $(Ca/P)_{\text{final}}$  correspondant sont respectivement égaux à 1,71 et 1,80 au lieu de 1.667 pour une HA stœchiométrique.

Tableau II-9 : Détermination des rapports de phases dans les poudres HA<sub>SAI</sub>

	HA <sub>SAI</sub> #Lot 1	HA <sub>SAI</sub> #Lot 4
Domaine de composition	10/6 < Ca/P < 2	10/6 < Ca/P < 2
Rapport d'intensité $R_3 = I_{CaO(200)}/I_{HA(202)}$	0,23	0,8
% massique CaO = $R_3/0,1755$	1,31 %	4,5 %
Incertitude sur la teneur massique en CaO	0,5 %	0,5 %
Masse molaire HA (g/mol)	1004,64	1004,64
Masse molaire CaO (g/mol)	56,08	56,08
Rapport Ca/P	1,71 ± 0,01	1,80 ± 0,01
Incertitude sur le rapport molaire Ca/P	0,01	0,01

### II.3.3.2 Analyse thermique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous air jusqu'à 1500°C afin de confirmer la présence de phases secondaires dans la poudre HA<sub>SAI</sub> et de révéler les différences de comportement thermique par rapport à une HA stœchiométrique de référence. Les expériences sont réalisées dans un four haute température SETARAM, sous air et avec une rampe de montée en température fixée à 5°C/min.

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure II-19. Dans l'intervalle de température étudié les thermogrammes indiquent une perte de masse totale de 1,9 % pour la poudre de référence et 2,1 % pour la poudre HA<sub>SAI</sub> (Tableau II-10). La poudre de référence se caractérise par une perte de masse continue tout au long de la montée en température avec néanmoins trois pertes distinctes :

- (1) La première perte de masse a lieu entre 200 et 750 °C et correspond à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface de la poudre ainsi que l'eau de composition.
- (2) La deuxième perte de masse est associée à la déshydratation de l'HA qui laisse place à l'OHA (cf. équation II.2).
- (3) La troisième perte de masse qui débute vers 1300 °C traduit la décomposition de l'HA en TCP et TTCP (cf. équation II.2) ; cette réaction s'achève vers 1350 °C à 5 °C/min.

Le thermogramme de la poudre HA<sub>SAI</sub> présente des différences avec le thermogramme de la poudre de référence : les pertes de masse désignées par 1' et 1" sur la Figure II-19 ne sont pas observées sur la poudre HA stœchiométrique. Ces pertes de masse sont très certainement imputables à la présence de particules de Ca(OH)<sub>2</sub> qui se déshydrate selon l'équation II.8.

Les analyses thermiques ont confirmé la présence d'une phase secondaire qui modifie le comportement thermique de la poudre. Il est à noter que les particules de chaux plus petites que les particules d'HA (< 10 nm) se déposent à la surface de celles-ci ce qui aura pour conséquence de modifier les interactions entre le laser et la poudre. Cela compliquera l'interprétation des études sur l'interaction laser/matière d'autant que les quantités de chaux dans les poudres SAI varient selon les lots.

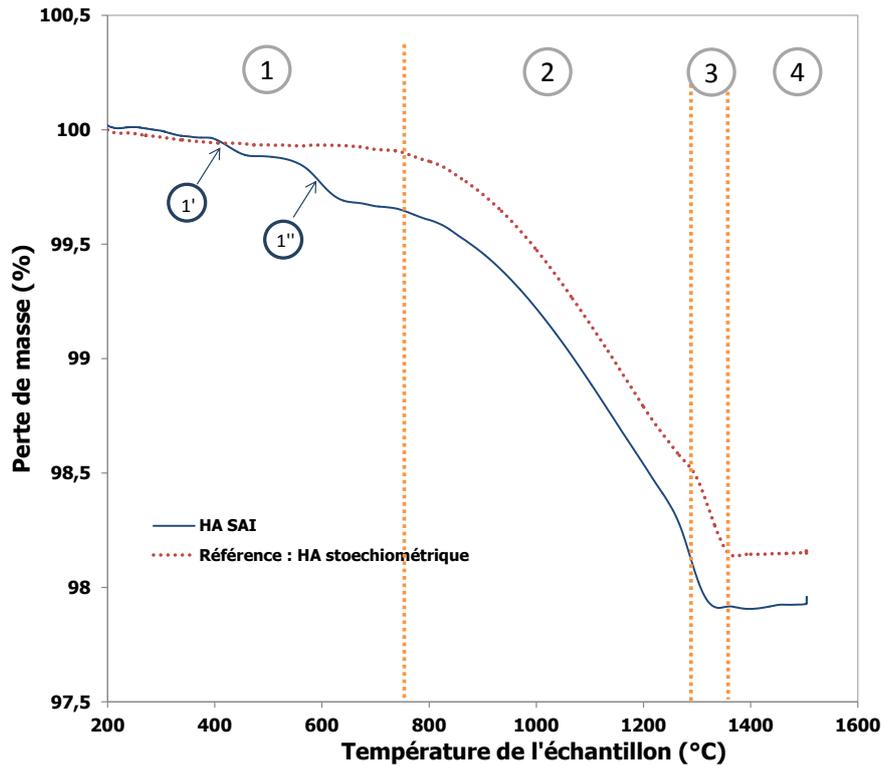


Figure II-19 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre HA<sub>SAI</sub> #lot 1 et d'une HA stœchiométrique de référence (montée en température sous air : 5°C/min).

Tableau II-10 : Pertes de masse des poudres HA (référence) et HA<sub>SAI</sub> lors de l'analyse thermogravimétrique réalisée sous air.

	1 : 200 -750°C		2 : 750 – 1250°C	3 : 1250-1300°C	4 : > 1300°C	Total (%)
Référence : HA	0,02		1,2	0,3	0,4	1,92
HA <sub>SAI</sub>	1'	1''	1,15	0,2	0,3	2,05
	0,15	0,25				

### II.3.4 Conclusion sur les propriétés de la poudre HA<sub>SAI</sub>

La poudre HA<sub>SAI</sub>, utilisée pour étudier les interactions laser/matière (Chapitre IV), s'avère être tout d'abord composée de petites et de grosses particules de formes irrégulières et très poreuses. Il en résulte que ses propriétés d'écoulement puis d'étalement et son aptitude à former un empilement compact et homogène sont médiocres. D'un point de vue physico-chimique, la présence, en proportion importante, de chaux rend cette poudre non conforme d'un point de vue biologique puisqu'elle ne respecte pas les recommandations des normes qui contrôlent la commercialisation des poudres à usage médical (ISO 13-779). En outre, cette chaux modifie le comportement thermique de la poudre d'HA mais également ses propriétés optiques par rapport à une HA stœchiométrique ; d'autant que les particules de chaux sont généralement bien plus petites que celles d'HA et recouvrent ces dernières (Royer, 1990). Les interactions laser Nd :YAG/poudre HA<sub>SAI</sub> sont donc vraisemblablement différentes des interactions Nd :YAG/poudre HA stœchiométrique. Plus inquiétant, la variabilité de la quantité de chaux dans les lots d'HA<sub>SAI</sub> laisse craindre une modification de ces interactions entre les différents lots

de poudre SAI. Autant de points critiques qui risquent sans nul doute de compliquer l'interprétation des études sur l'interaction laser/matière.

Les propriétés physico-chimiques des poudres HA<sub>SAI</sub> ne correspondent donc pas au certificat de conformité fourni par la société SAI. Les différences observées et mises en avant entre les lots 1 et 4, témoignent d'un problème de reproductibilité du procédé de fabrication de la poudre. Or, pour avoir des interactions laser/matière reproductibles, il est absolument nécessaire que les propriétés optiques, électriques et magnétiques de la poudre le soient également.

La société SAI produit des poudres d'HA pour revêtir des implants orthopédiques métalliques. Les spécifications des poudres ne conviennent vraisemblablement pas aux exigences du procédé SLM. Il est de plus en plus évident que les poudres utilisées pour la fabrication additive doivent répondre à des exigences précises et normées. L'industrie aéronautique, par exemple, développe ses propres filières de production de poudres métalliques pour adapter leurs propriétés aux exigences du procédé SLM. Cela permet également d'assurer la traçabilité des pièces fabriquées, dès l'étape de production de la poudre.

De la même façon, OsseoMatrix, doit absolument maîtriser sa filière poudre, d'une part pour avoir les accréditations des autorités de santé de commercialisation de ces dispositifs médicaux, et d'autre part pour maîtriser au mieux la fabrication des implants osseux par SLM, leurs propriétés mécaniques et biologiques. La partie suivante présente le procédé de fabrication de la poudre d'HA développé dans le cadre de cette thèse.

## II.4 Elaboration de la poudre HA<sub>CIS</sub>

Afin de maîtriser au mieux les interactions entre le laser et la matière, il est apparu essentiel de produire une poudre adaptée qui répond aux exigences du procédé SLM. Cette partie propose un descriptif du procédé d'élaboration de la poudre.

Ce procédé comprend en premier lieu la synthèse de la poudre qui doit conduire à une composition parfaitement définie, puis à l'élaboration de particules de taille et de forme contrôlées et adaptées au procédé SLM. Le procédé dans sa globalité est présenté à la Figure II-20.

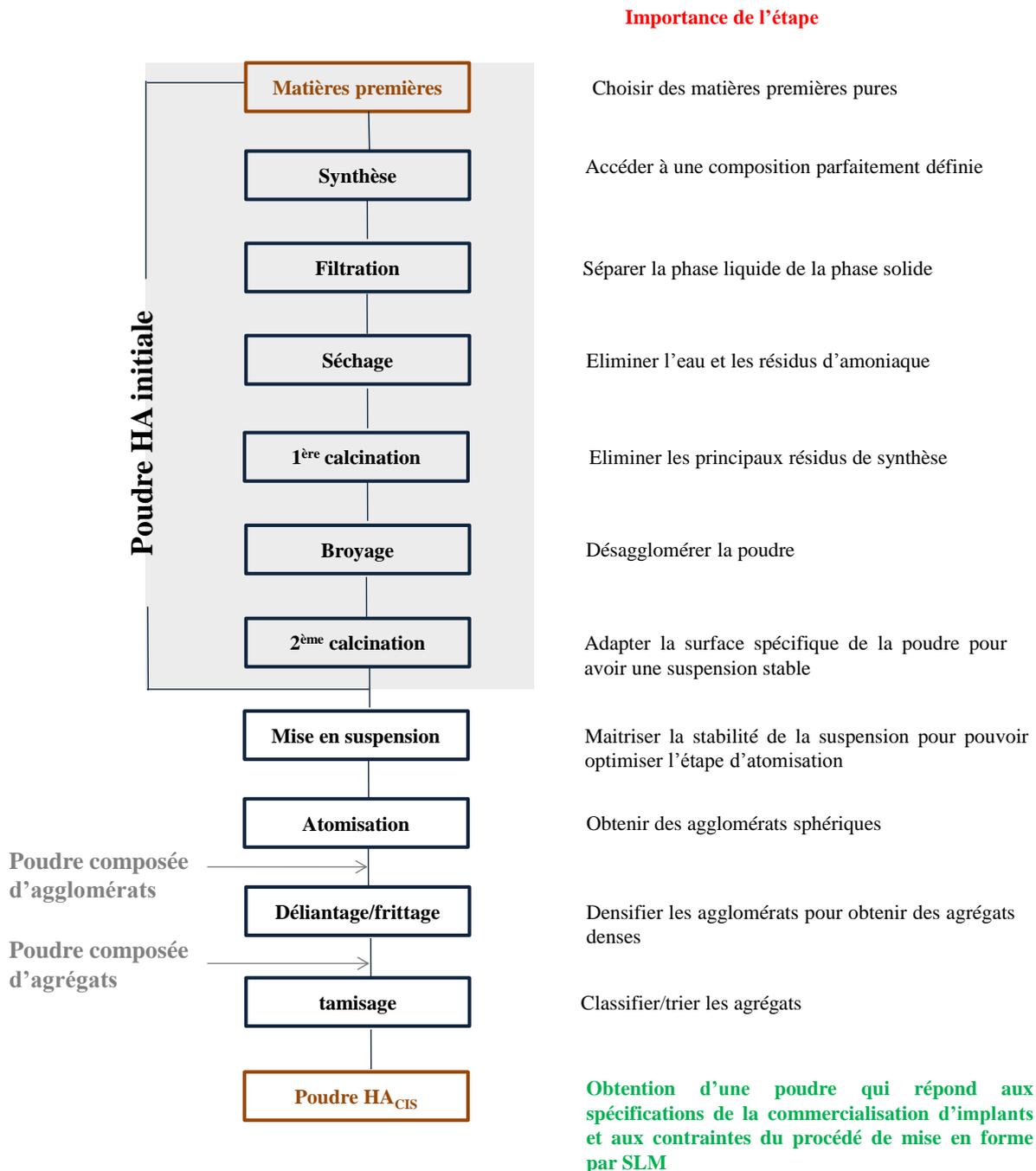


Figure II-20 : Procédé céramique de préparation de la poudre HA<sub>CIS</sub>

## II.4.1 Synthèse chimique

### II.4.1.1 Mode opératoire

L'HA  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  a été préparée par précipitation en solution aqueuse, selon la réaction II-1. Comme il a été expliqué dans la première partie de ce chapitre, la composition de l'HA dépend de nombreux paramètres. Afin de les contrôler au mieux et d'assurer la reproductibilité des manipulations, un dispositif de synthèse, schématisé sur la Figure II-21, est utilisé.

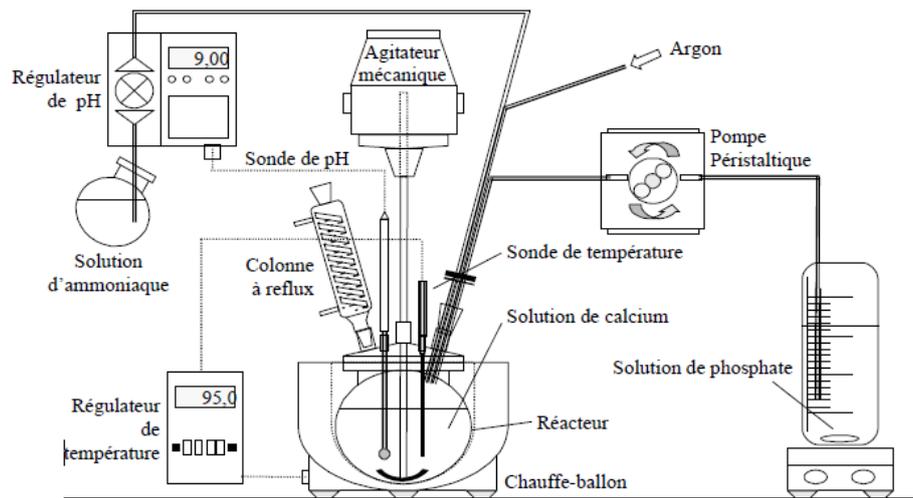


Figure II-21 : Schéma du dispositif de synthèse en voie aqueuse

Une solution aqueuse de nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Allemagne), est introduite au sein d'un réacteur. Maintenu sous agitation, cette solution est chauffée à la température choisie à l'aide d'un chauffe ballon relié à une sonde de température. Afin d'éviter la carbonatation de l'HA par le gaz carbonique atmosphérique, le réacteur est balayé par un flux d'argon. Le pH du milieu réactionnel est ajusté puis maintenu à sa valeur de consigne par le biais d'une pompe doseuse régulatrice connectée à une électrode de pH. L'ajustement du pH est obtenu par ajout d'une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , Merck, Allemagne). Une colonne à reflux est également utilisée pour limiter les pertes d'ammoniaque. Dès lors, la solution aqueuse d'hydrogénophosphate de diammonium ( $\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Merck, Allemagne), est ajoutée, à débit régulé, à celle de calcium à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , ainsi que le réacteur, sont maintenus sous agitation mécanique constante durant toute la durée de la synthèse.

Les ajouts terminés, le précipité en suspension est laissé à maturer sous agitation, chauffage et flux d'argon. A l'issue de la maturation, le précipité est récupéré par centrifugation, lavé à l'eau distillée puis séché dans une étuve à l'air pendant 24 heures à  $90^\circ\text{C}$ .

### II.4.1.2 Paramètres de synthèse

Quelle que soit la stœchiométrie recherchée, les paramètres de synthèse suivants doivent être maîtrisés :

- le rapport Ca/P en réactifs, c'est-à-dire les quantités initiales de nitrate de calcium et de phosphate de diammonium mélangées,
- la température de la suspension,

- le pH de la suspension,
- la vitesse d'addition des réactifs,
- l'atmosphère du réacteur,
- le temps de maturation.

L'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur la valeur du rapport Ca/P du précipité obtenu a été réalisée par S. Raynaud (Raynaud, 1999). Les conditions expérimentales de synthèse choisies, sont présentées dans Tableau II-11.

Tableau II-11 : Paramètres de synthèse de la poudre HA initiale dans un réacteur de 2 L.

Température de synthèse	50 °C
pH	9,0
Vitesse d'ajout de la solution de phosphate	35,2 mL/min
(Ca/P) <sub>réactif</sub>	1,667
Nitrate de calcium tétrahydrate	440 g dans 1 L d'eau pure
Hydrogénophosphate diammonium	158,5 g dans 1 L d'eau pure
Temps de maturation	24 h
Vitesse d'agitation	600 trs/min

Une fois synthétisée et séchée la poudre est broyée à l'aide d'un système Hosokawa Alpine AFG100 puis calcinée à 400°C pendant 2 heures sous air afin d'éliminer les principaux résidus de synthèse (nitrate d'ammonium, eau, ammoniac) et de stopper la réactivité de la poudre. Cette calcination n'a pas d'effet sur les propriétés structurales et morphologiques de l'HA.

#### II.4.1.3 Caractérisation de la poudre HA initiale

La stœchiométrie de la poudre d'HA, c'est-à-dire le rapport Ca/P du précipité, est évalué par DRX de façon qualitative puis quantitative, comme décrit dans la partie II.3.3.1 et conformément à la norme ISO13779-3.

##### II.4.1.3.a Analyse qualitative et quantitative des phases

Le diagramme de DRX de la poudre d'HA initiale, calcinée à 400°C pendant 2 heures puis à 1000 °C pendant 15h sous air sont donnés à la Figure II-22a. Le profil est caractéristique d'une phase apatitique unique (PDF-ICCD n°9-432) : l'HA stœchiométrique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

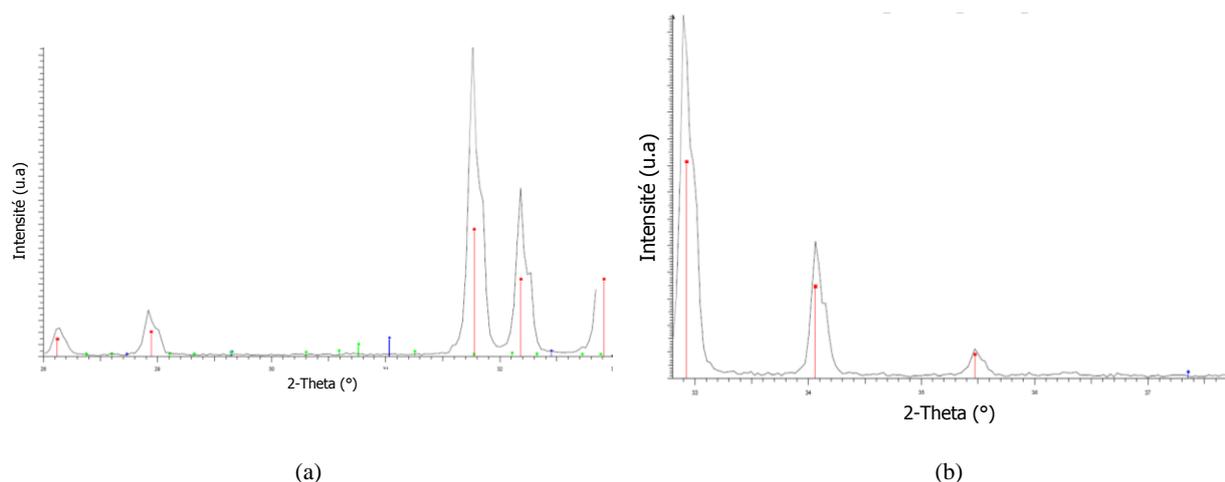


Figure II-22 : Diagramme de DRX de la poudre HA initiale réalisé à température ambiante après calcination à 1000 °C pendant 15 h sous air (a) plage angulaire  $2\theta$  : 28 à 33°, (b) plage angulaire  $2\theta$  : 33 à 38° [pas : 0,03° - temps de comptage 19 s] (traits rouges : PDF 9-432 (HA) ; traits verts : PDF 9-348 ( $\alpha$ -TCP) ; traits bleus : PDF 9-169 ( $\beta$ -TCP)).

Une analyse plus particulière de la zone  $2\theta$  entre 33 et 38° (Figure II-22b) permet de comparer les intensités intégrées des pics de diffraction (202) de l'HA et (200) de la CaO. Aucune trace de chaux n'est détectable (< 0,5 %m) dans la poudre HA<sub>CIS</sub>.

Par ailleurs, le test phénolphtaléine, réalisé selon les recommandations de la norme NF94-066, permet de confirmer l'absence de chaux dans la poudre HA initiale. Le rapport molaire correspondant est donc 1,667.

Enfin, une analyse chimique a également été réalisée pour vérifier l'absence de métaux lourds résiduels ou d'éléments traces dans la poudre d'HA initiale (Figure II-23).

parameter	unit	value	acceptance criteria	testing method	MU [%]
grinding	n.a.	x	n.a.	agateball mill	n.a.
microwave digestion	n.a.	x	n.a.	nitric acid/H2O2	n.a.
heavy metals (as lead), method G	ppm	<50	<50	Ph.Eur 5.0/2.4.8	n.a.
arsenic (As)	ppm	<3	<3	ICP/MS according to Ph.Eur. 2.2.23 method II	27
lead (Pb)	ppm	<30	<30	ICP/MS according to Ph.Eur. 2.2.23 method II	27
cadmium (Cd)	ppm	<5	<5	ICP/MS according to Ph.Eur. 2.2.23 method II	13
mercury (Hg)	ppm	<1	<5	CV-AAS according to Ph.Eur. 2.2.23 method I	7
iron, total (Fe)	ppm	<50	<50	limit test according to DIN 38405-E 1	n.a.
cobalt (Co)	ppm	<5	<5	cobalt (ICP/MS limit test)	n.a.

n.a.: not applicable

Figure II-23 : Valeurs fournies par les tests de détection des éléments traces dans la poudre HA.

### II.4.1.3.b Granulométrie de la poudre d'HA initiale

La poudre d'HA broyée est caractérisée par une répartition granulométrique en volume qui s'étale entre 850 nm et 21  $\mu\text{m}$  et un diamètre moyen de 4,4  $\mu\text{m}$  (Figure II-24). La distribution granulométrique en nombre montre que les petites particules dont le diamètre est compris entre 700 nm et 10  $\mu\text{m}$  sont nombreuses.

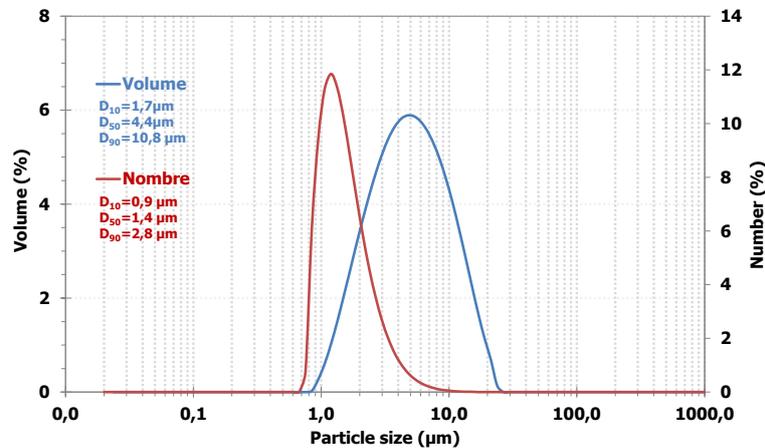


Figure II-24 : Distribution granulométrique en volume et en nombre de la poudre HA initiale après calcination à 400 °C sous air pendant 2 h et broyage.

### II.4.1.3.c Morphologie

La poudre d'HA broyée (Figure II-25), est composée de petits agglomérats d'environ 4  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces agglomérats sont constitués de toutes petites particules, dont la taille est inférieure à 100 nm. Le cliché MEB réalisé au plus fort grossissement (Figure II-25) révèle une morphologie « cotonneuse » caractéristique d'une faible cristallinité (i.e., ordre local médiocre).

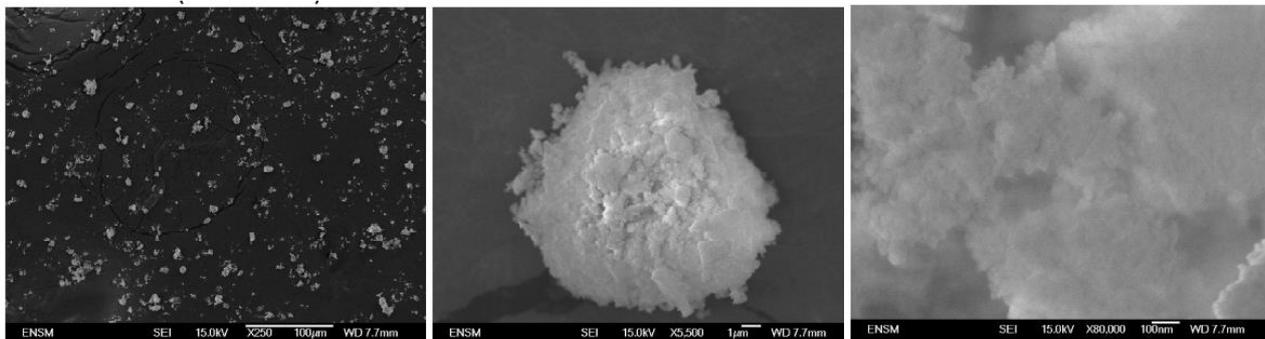


Figure II-25 : Clichés MEB de la poudre HA initiale calcinées à 400 °C pendant 2 h.

## II.4.2 Atomisation

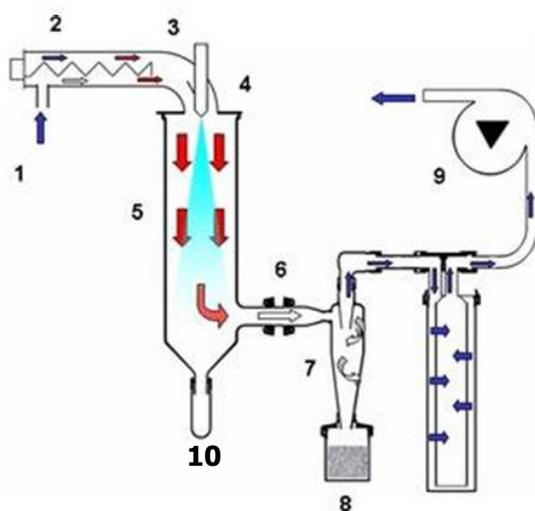
L'atomisation est une méthode de granulation qui permet d'obtenir des agglomérats sphériques. Toutefois, les paramètres du procédé d'atomisation influencent les propriétés physiques des particules atomisées. Cette section présente l'étude d'optimisation de l'étape d'atomisation des poudres.

### II.4.2.1 Méthode de granulation et appareillage

La méthode d'atomisation est utilisée dans l'industrie pharmaceutique, céramique ou encore agroalimentaire. Elle permet de modifier les caractéristiques physiques de la poudre pour améliorer

certaines propriétés d'usage sans endommager le produit initial. Dans le cadre de cette étude, l'atomisation est employée dans le but de faciliter les étapes ultérieures d'étalement et de tassement de la poudre par le rouleau en obtenant des agglomérats solides, sphériques, lisses et de taille contrôlée. En contrepartie, l'atomisation donne des agglomérats de granulométrie plus ou moins étalée nécessitant une étape supplémentaire de classification.

L'atomisation des barbotines est réalisée à l'aide d'un atomiseur de laboratoire, Büchi (B190, Allemagne) (Figure II-26). Il s'agit d'une opération de séchage continu de gouttelettes pulvérisées dans une atmosphère de gaz chauds via une buse d'injection co-courant. Dans notre cas, le « spray » de barbotine est séché dans un courant d'air chauffé à 210 °C. L'évaporation rapide du solvant qui compose les gouttelettes formant le spray entraîne la formation d'agglomérats de formes variables fonction des paramètres de séchage et des propriétés rhéologiques de la suspension.



- (1) ouverture d'aspiration ;
- (2) chauffage électrique ;
- (3) capteur de température au niveau de l'entrée d'air ;
- (4) buse binaire ;
- (5) colonne de pulvérisation pour le séchage des gouttelettes, les transformant en particules solides ;
- (6) capteur de température au point de sortie de l'air ;
- (7) séparation des particules dans le solide ;
- (8) flacon collecteur de produit en dessous du **cyclone** ;
- (9) aspirateur pompant l'air à travers le système ;
- (10) **flacon collecteur de poudre en-dessous de la colonne.**

Figure II-26 : Schéma de principe de l'atomiseur Büchi B190, (Büchi).

La taille, la forme et la densité des agglomérats obtenus peuvent être modulées en modifiant les paramètres d'atomisation ou ceux de la barbotine. Le Büchi B190 avec lequel les atomisations ont été réalisées ne laisse pas une large marge d'action. Le seul paramètre procédé étudiable au cours de ce projet a été le taux d'aspiration ( $A_b$ ) où « b » est une valeur choisie sur une échelle arbitraire de 0 à 20. Ensuite, ce sont les paramètres qui concernent la poudre et la barbotine qui ont été étudiés, à savoir le pourcentage en masse de matière sèche (%m) et la surface spécifique de la poudre initiale ( $S_{BET}$ ). Une fois l'atomisation terminée, deux lots de poudre peuvent être récupérés, l'un au niveau de la colonne et l'autre au niveau du cyclone (cf. Figure II-26). Dans cette étude, seule la poudre récupérée au niveau de la colonne a été utilisée. Par ailleurs, il est important de noter que pour caractériser les particules atomisées de façon juste, la poudre a été frittée à 1000°C pendant 1 heure sous air. Sans ce traitement thermique de frittage, les particules seraient trop fragiles et les différentes caractérisations risqueraient de les endommager. Par la suite, une étude du traitement thermique de frittage sera menée (cf. II.4.3). Le Tableau II-12 détaille l'ensemble des paramètres étudiés, fixés et mesurés de cette étude.

Tableau II-12 : Récapitulatif des expérimentations de granulation réalisées en précisant les paramètres fixés (en noir) et étudiés (en rouge). Cette campagne est menée sur la poudre récupérée au niveau de la colonne.

Paramètres étudiés	Taux d'aspiration	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	% m	Température de frittage (°C) – Palier (h)	Caractérisations
Taux d'aspiration	A <sub>5</sub> – A <sub>10</sub> – A <sub>15</sub> – A <sub>20</sub>	15	50	1000°C – 1h	Granulométrie
Surface spécifique de la poudre d'HA (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>10</sub>	15 – 30 – 40	50	1000°C – 1h	Granulométrie Morphologie
Pourcentage de matière sèche (%m)	A <sub>10</sub>	15	30 – 40 – 50	1000°C – 1h	Granulométrie Morphologie

La notation utilisée dans la suite du chapitre pour désigner les différents lots de poudre permet de retracer l'ensemble des traitements physiques et thermiques réalisés (à l'exception de la première calcination à 400 °C pendant 2 h qui a été appliquée à tous les échantillons et qui n'est donc pas apparente dans cette notation).

HA210709\_Txxx°C/1h( $S_{BET}$  m<sup>2</sup>/g)\_SP(%m-A<sub>b</sub>)\_HT(xxx°C/xh) correspond ainsi à la poudre HA210709 calcinée à xxx °C pendant 1 h sous air permettant d'obtenir une surface spécifique de  $S_{BET}$  m<sup>2</sup>/g, puis atomisée avec une barbotine contenant un %m de matière sèche et une aspiration A<sub>b</sub> ; une fois atomisée la poudre obtenue est frittée à xxx °C pendant x h sous air.

#### II.4.2.2 Influence de l'aspiration

L'aspiration (A<sub>b</sub>) permet de réguler la quantité d'air chaud aspiré au niveau de la colonne de pulvérisation et définit le temps de séjour des gouttelettes dans le cyclone. Différentes aspirations ont été étudiées et les granulométries des poudres ainsi obtenues ont été caractérisées (Figure II-27).

Pour cette étude, les suspensions ont été obtenues avec une poudre de 15m<sup>2</sup>/g et un pourcentage de matière sèche de 50 % en masse (%m) (cf. Tableau II-13).

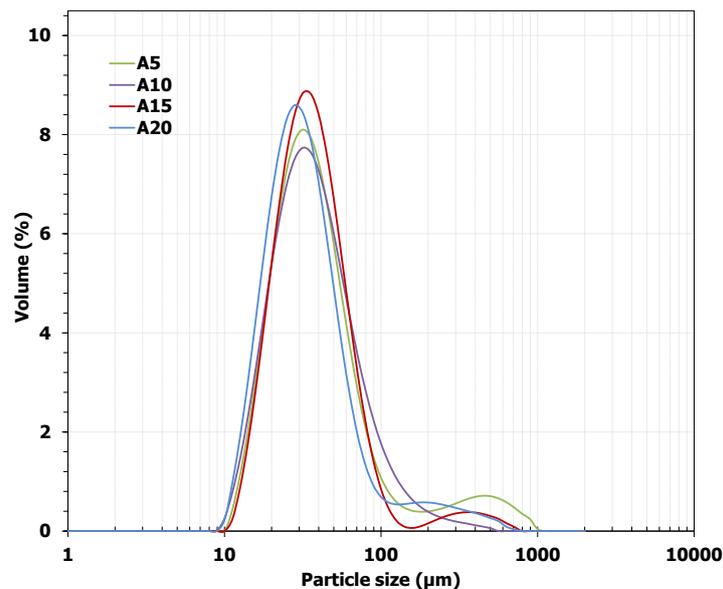


Figure II-27 : Distribution granulométrique des poudres atomisées avec différentes valeurs d'aspiration. HA210709\_T840 °C/1 h (15 m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m -A<sub>b</sub>)\_HT(1000 °C/1 h).

Tableau II-13 : Caractéristiques de la distribution granulométrique des poudres HA210709\_T840 °C/1 h (15 m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m-A<sub>b</sub>)\_HT(1000 °C/1 h).

Echantillon	Distribution granulométrique			
	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)	Span
HA210709_840 °C/1 h (15 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>5</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	16,1	36,1	82,4	1,8
HA210709_840 °C/1 h (15 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	16,8	33,4	80,1	1,9
HA210709_840 °C/1 h (15 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>15</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	17,9	33,0	67,2	1,5
HA210709_840 °C/1 h (15 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>20</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	15,7	29,3	71,0	1,9

Les poudres obtenues avec les aspirations A<sub>5</sub>, A<sub>15</sub> et A<sub>20</sub> ont une distribution granulométrique bimodale avec un maximum qui se situe autour de 30 µm et un autre maximum qui se situe entre 200 et 400 µm, selon l'aspiration considérée. En revanche, la poudre obtenue avec l'aspiration A<sub>10</sub> présente une distribution monomodale qui s'étale entre 9 et 500 µm, avec un diamètre moyen D<sub>50</sub> égal à 33,4 µm. L'aspiration A<sub>10</sub> permet donc d'obtenir une poudre dont la distribution granulométrique est relativement resserrée (Span égale à 1,9). Par ailleurs, cette aspiration permet d'avoir un bon rendement puisque la quantité de poudre récupérée au niveau de la colonne est 10 % supérieure aux quantités récupérées avec les aspirations A<sub>5</sub>, A<sub>15</sub> et A<sub>20</sub>. A<sub>10</sub> est donc la valeur retenue pour la suite des expérimentations.

#### II.4.2.3 Influence des propriétés de la suspension

Les suspensions aqueuses d'HA sont caractérisées par un pourcentage massique en matière sèche (%m) et une teneur en dispersant (D). Dans le cas présent, le dispersant utilisé est le Darvan C.

La teneur en dispersant est exprimée en mg [de dispersant]/m<sup>2</sup> [de poudre] afin de pouvoir l'adapter aux caractéristiques de chaque lot de poudre. En effet, la quantité de dispersant introduite est fonction de la surface disponible à la surface des particules de poudre en solution. Cette surface est ici considérée comme équivalente à la valeur de la surface spécifique S<sub>BET</sub> de la poudre. La teneur optimale en Darvan C a été établie au cours de travaux précédents; soit 1 mg/m<sup>2</sup> de poudre.

L'ensemble des constituants (eau distillée, dispersant, poudre) est introduit dans une jarre en Nolan d'une contenance de 1 L. Le broyage-mélange de la barbotine est assuré par des billes d'alumine (Φ = 5 mm, Tosoh, Japon) introduites dans la jarre (6 grammes de billes par gramme de poudre). La jarre est ensuite mise en rotation (40 trs/min) pendant 3 h.

##### II.4.2.3.a Influence de la surface spécifique de la poudre

La surface spécifique des poudres utilisées pour élaborer les suspensions influe sur leurs propriétés rhéologiques et de fait sur la distribution granulométrique finale des poudres atomisées. L'incidence de la surface spécifique a été étudiée par granulométrie laser et par des observations au MEB.

Des suspensions élaborées à l'aide des poudres d'HA de surface spécifique égale à 15, 30 et 40 m<sup>2</sup>/g ont été atomisées avec les paramètres détaillés dans le Tableau II-12.

En terme de distribution granulométrique, la Figure II-28 et le Tableau II-14 montrent qu'avec une surface spécifique de 30 m<sup>2</sup>/g, la distribution granulométrique des particules obtenues est monomodale et relativement resserrée (6 < D < 70 µm, D<sub>50</sub> = 24,6 µm et Span = 1,23). Les poudres obtenues avec

les surfaces spécifiques de 15 et 40 m<sup>2</sup>/g, ont des distributions bimodales, plus étalées et décalées vers les plus grosses tailles. Leur « span » est respectivement égal à 1,9 et 1,8, avec des D<sub>50</sub> de 33 et 42 μm.

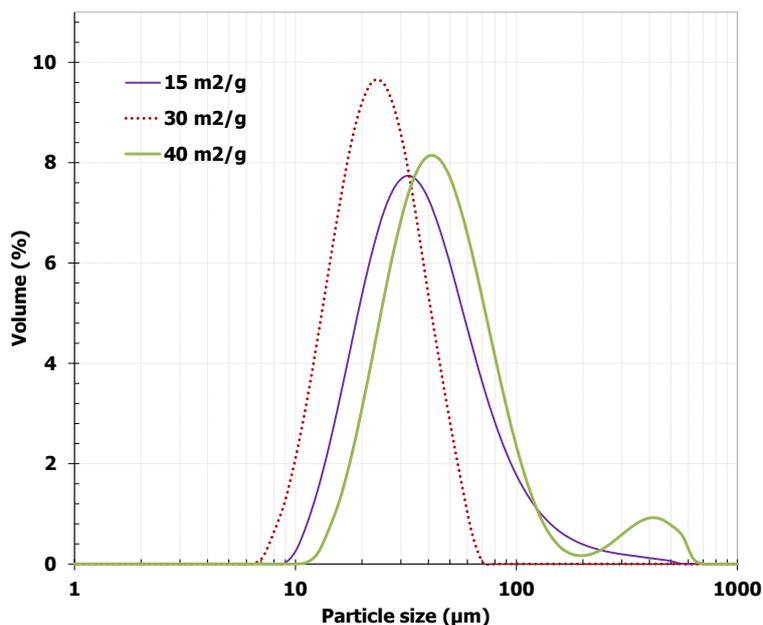


Figure II-28 : Distribution granulométrique des poudres atomisées avec différentes valeurs de surfaces spécifiques HA210709\_Txxx °C/1 h (xx m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m-A<sub>10</sub>)\_HT(1000 °C/1 h).

Tableau II-14 : Caractéristiques de la distribution granulométrique des poudres

HA210709\_Txxx °C/1 h (S<sub>BET</sub> m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m-A<sub>10</sub>)\_HT(1000°C/1h).

Echantillon	Distribution granulométrique			
	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	Span
HA210709_840 °C/1h(15 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	16,7	33,4	80,1	1,9
HA210709_725 °C/1h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	13,6	24,6	43,8	1,2
HA210709_640 °C/1h(40 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	21,5	41,9	98,2	1,8

Les clichés MEB de la Figure II-29 permettent de constater l'incidence de la surface spécifique sur la morphologie des agrégats. Les particules obtenues par atomisation de la suspension préparée avec la poudre de 30 m<sup>2</sup>/g sont relativement toutes sphériques et de morphologie uniforme (e.g., absence de cavitation). Les grains élémentaires (100 nm environ) qui constituent les agrégats présentent une bonne cohésion induite d'une part par une bonne atomisation et d'autre part par le frittage. Les particules obtenues par atomisation de la suspension préparée avec la poudre de 15 m<sup>2</sup>/g, sont constituées d'agglomérats sphériques, denses et lisses. L'ensemble est homogène mais une majorité d'agglomérats présente un trou en leur centre, certainement dû à un effet de cavitation causée par une vitesse de séchage inadaptée des gouttelettes. De la même façon, les agglomérats obtenus avec une surface spécifique de 40 m<sup>2</sup>/g sont troués en leur centre. De plus l'échantillon de poudre est bien moins homogène et présente des plaquettes (*cf.* flèche blanche sur Figure II-29) ainsi que des agglomérats accolés.

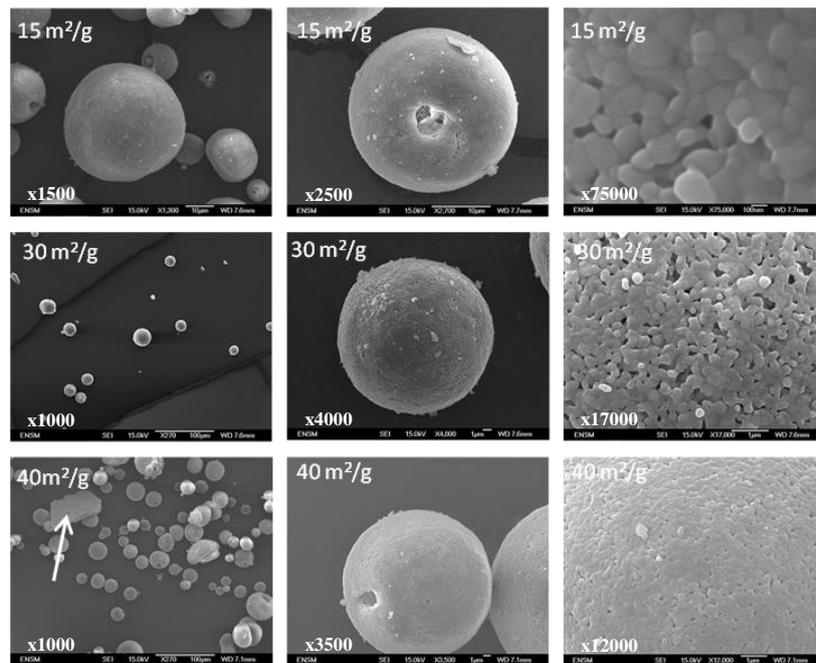


Figure II-29 : Clichés MEB des particules atomisées avec des poudres de 15, 30 et 40 m<sup>2</sup>/g HA210709\_Txxx °C/1 h (S<sub>BET</sub> m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m-A<sub>10</sub>)\_HT(1000 °C/1 h).

Pour conclure, une surface spécifique intermédiaire de 30 m<sup>2</sup>/g permet d'avoir un séchage adapté des agglomérats évitant les effets de cavitation. Cette surface spécifique semble également être plus favorable, tant au niveau de la distribution granulométrique, de l'homogénéité, de la forme et de l'état de surface des particules atomisées.

#### II.4.2.3.b Influence de la concentration en matière sèche de la barbotine

Dans le but d'étudier l'incidence de la concentration en matière sèche sur les propriétés de la poudre atomisée, trois pourcentages en matière sèche de barbotine ont été testés : 30, 40 et 50 % m.

Les poudres atomisées ont été élaborées avec une surface spécifique de 30 m<sup>2</sup>/g et une aspiration de 10.

Les analyses granulométriques montrent qu'avec des barbotines de faibles concentrations en matière sèche, soient 30 et 40 % en masse, les distributions granulométriques obtenues sont très similaires (Tableau II-15). La distribution bimodale s'étale entre 8 et 500 µm, avec une première gaussienne entre 8 et 100 µm, un D<sub>50</sub> situé autour de 28 µm et un « span » de 1,7 (Figure II-30). Les poudres atomisées avec une concentration en matière sèche plus élevée (i.e., 50 %m) présente une distribution granulométrique monomodale (de 8 à 70 µm) caractérisée par un « span » égal à 1,23.

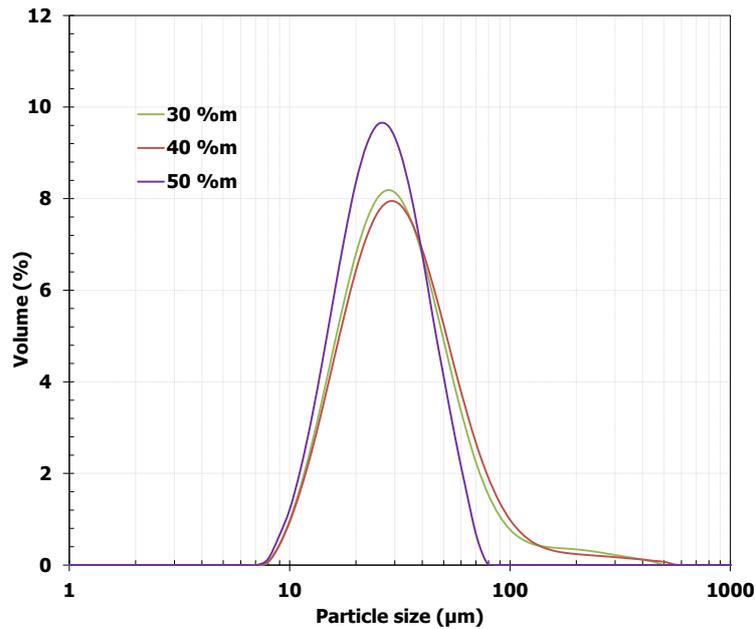


Figure II-30 : Distribution granulométrique des poudres atomisées avec des suspensions contenant 30, 40 et 50 % en masse de matière sèche [HA210709\_725 °C/1 h (30 m<sup>2</sup>/g)\_SP(%m-A<sub>10</sub>)\_HT(1000 °C/1 h)].

Tableau II-15 : Caractéristiques de la distribution granulométrique des poudres HA210709\_725 °C/1 h (30 m<sup>2</sup>/g)\_SP(%m-A<sub>10</sub>)\_HT(1000 °C/1 h)

Echantillon	Distribution granulométrique			
	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)	Span
HA210709_725°C/1h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(30 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	14,3	27,9	61	1,7
HA210709_725 °C/1 h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(40 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1000°C/1 h)	14,5	28,9	64,4	1,7
HA210709_725 °C/1h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	13,6	24,6	43,8	1,2

Les particules obtenues par atomisation de la suspension préparée avec 50 %m de matière sèche et présentées en Figure II-31, ont une morphologie sphérique uniforme présentant peu, voire pas de défauts de surface avec une bonne cohésion des grains élémentaires au sein de la particule. Les particules obtenues avec 40 % en masse de matière sèche ont une morphologie sphérique mais avec beaucoup de défauts de surface et dans le volume, réduisant de façon importante la possibilité d'obtenir une densification intra-agglomérat optimale lors du frittage.

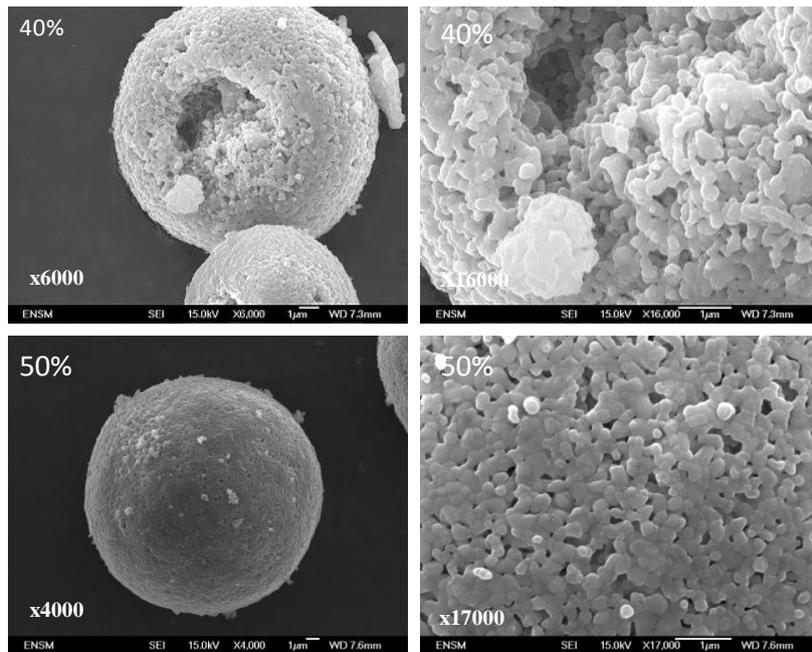


Figure II-31 : Clichés MEB des poudres atomisées à partir de suspensions contenant 40 % et 50 % m de matière sèche. Images réalisées après frittage à 1000 °C pendant 1h sous air.

Un pourcentage de matière sèche de 50 %m est le plus approprié et permet d'obtenir des agglomérats sphériques avec une bonne cohésion des particules élémentaires.

### II.4.3 Frittage des agglomérats

L'étape de traitement thermique post-atomisation est importante pour accroître la cohésion entre les particules élémentaires et de ce fait densifier les agglomérats pour faciliter l'étape de mise en couche et augmenter la densité du lit de poudre. Un traitement thermique optimal doit donc permettre d'augmenter cette densité intra-agrégat sans créer de liaisons entre les agrégats eux-mêmes.

Afin de définir les meilleurs paramètres, les poudres atomisées sont soumises à différents traitements thermiques de frittage compris entre 800 et 1100 °C avec un palier de 1 h ou 5 h (Tableau II-16).

Tableau II-16 : Récapitulatif des températures de frittage étudiées, des paramètres fixés et des caractérisations réalisées.

Paramètre étudié	Température (°C)	Temps de palier (h)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	%m	Aspiration	Caractérisations
Température de frittage (°C)	800 – 900 – 950 – 1000 – 1050 – 1100	1 h ou 5 h	30	50	A <sub>10</sub>	Granulométrie Surface spécifique Morphologie

La Figure II-32 et le Tableau II-17 montrent que pour des températures de frittage de 800 et 900 °C les distributions granulométriques sont bimodales et étalées. Ces résultats révèlent que les agrégats se sont délités sous l'effet du dispersant et des ultrasons appliqués lors de la mesure granulométrique indiquant qu'ils étaient peu cohésifs. Ces températures de frittage ne sont donc pas adaptées pour densifier les agglomérats. Pour des températures comprises entre 950 °C et 1050 °C, les distributions granulométriques sont monomodales et resserrées, témoins d'une bonne densification.

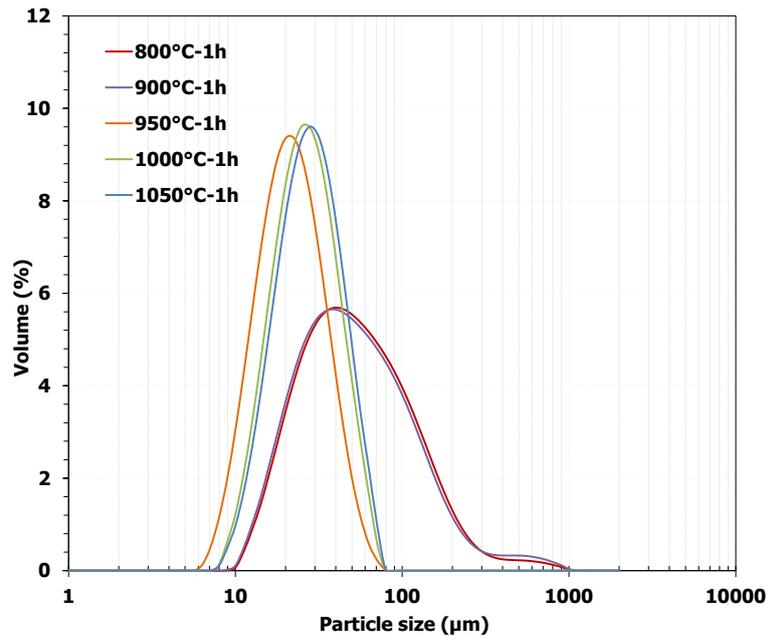


Figure II-32 : Distribution granulométrique des poudres atomisées puis frittées à différentes températures et temps de palier de 1h : HA210709\_725 °C/1 h (30 m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m-A<sub>10</sub>)\_HT(xxx °C/1 h).

Tableau II-17 : Caractéristiques de la distribution granulométrique des poudres HA210709\_725 °C/1 h (30 m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m-A<sub>10</sub>)\_HT(xxx °C/1 h).

Echantillon	Distribution granulométrique			
	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)	Span
HA210709_725 °C/1h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(800 °C/1 h)	19,3	47,3	138,1	2,5
HA210709_725 °C/1h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(900 °C/1 h)	18,8	45,9	138,1	2,6
HA210709_725 °C/1h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(950 °C/1 h)	12,3	22,5	41,1	1,3
HA210709_725 °C/1h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1000 °C/1 h)	13,6	24,6	43,8	1,2
HA210709_725 °C/1h(30 m <sup>2</sup> /g)_SP(50 %m-A <sub>10</sub> )_HT(1050 °C/1 h)	14,2	26,1	46,1	1,2

Les observations MEB proposées à la Figure II-33 mettent en évidence l'augmentation de la cohésion entre les particules élémentaires d'HA avec l'augmentation de la température de frittage. Cette augmentation de cohésion est logiquement associée à une diminution de la surface spécifique  $S_{BET}$  entre 800 et 1000 °C (Figure II-34), ce qui suggère un grossissement et/ou une densification des particules élémentaires, voire la formation de ponts entre les agrégats lorsque la température de frittage atteint 1100 °C. La différence constatée entre un palier de 1 h et un palier de 5 h à une même température de frittage n'est pas significative.

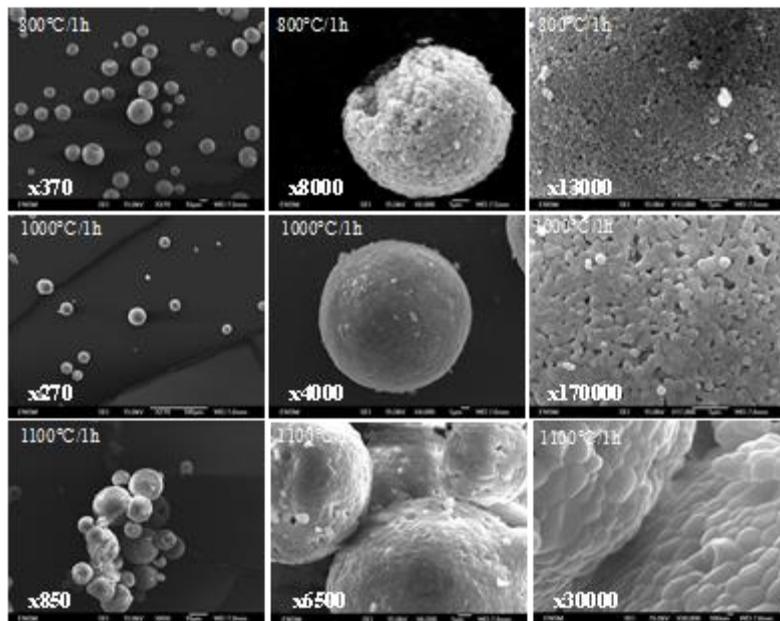


Figure II-33 : Clichés MEB des poudres atomisées puis frittées à différentes températures et un temps de palier de 1h : HA210709\_725 °C/1 h (30 m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m-A<sub>10</sub>)\_HT(xxx °C/1 h).

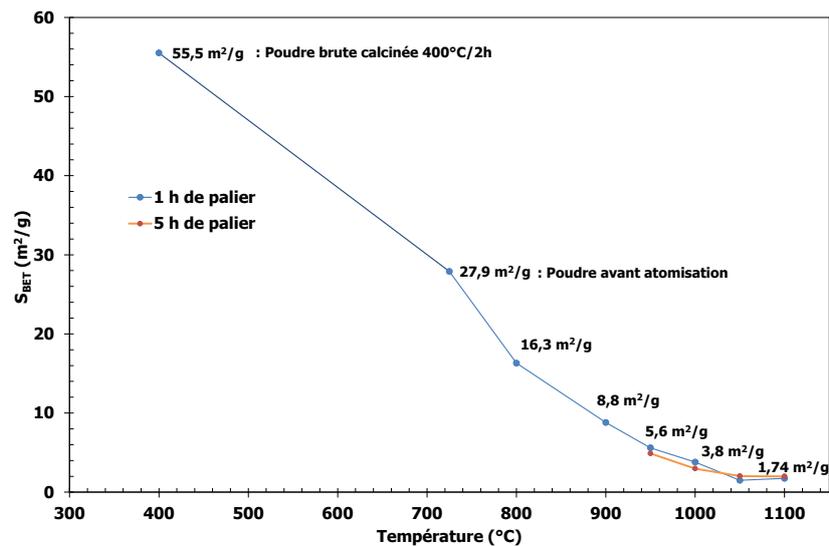


Figure II-34 : Evolution de la surface spécifique des poudres atomisées avec la température et le palier de frittage HA210709\_725 °C/1 h (30 m<sup>2</sup>/g)\_SP(50 %m-A<sub>10</sub>)\_HT(xxx °C/x h).

A 800 °C, le frittage n'est pas accompli puisque la cohésion entre les particules élémentaires qui constituent les agglomérats n'est pas suffisamment bonne pour que ces derniers résistent à l'étalement par rouleau. A 1100 °C, les agrégats commencent à s'accoler et à former des ponts entre eux indiquant que cette température est trop élevée. Une température de frittage intermédiaire de 1000 °C permet d'obtenir une bonne densité et une bonne cohésion intra-agglomérats. A cette température de frittage, la surface spécifique de la poudre est de 3,8 m<sup>2</sup>/g (cf. Figure II-34). Les agglomérats seront donc par la suite toujours frittés à 1000 °C pendant 1 h sous air.

## II.4.4 Propriétés des poudres atomisées HA<sub>CIS</sub>

### II.4.4.1 Composition

Afin de s'assurer que les différents traitements physiques et thermiques subis par la poudre HA<sub>CIS</sub> n'ont pas modifié sa composition chimique et le rapport  $(Ca/P)_{final}$ , une analyse qualitative et quantitative de phases a été réalisée. Le spectre de diffraction présenté à la Figure II-35a montre que l'échantillon analysé est constitué uniquement d'HA. Le test phénolphtaléine confirme l'absence de chaux dans la poudre HA<sub>CIS</sub> puisque la solution reste incolore (Figure II-35b), contrairement aux deux lots de la poudre HA<sub>SAI</sub>.

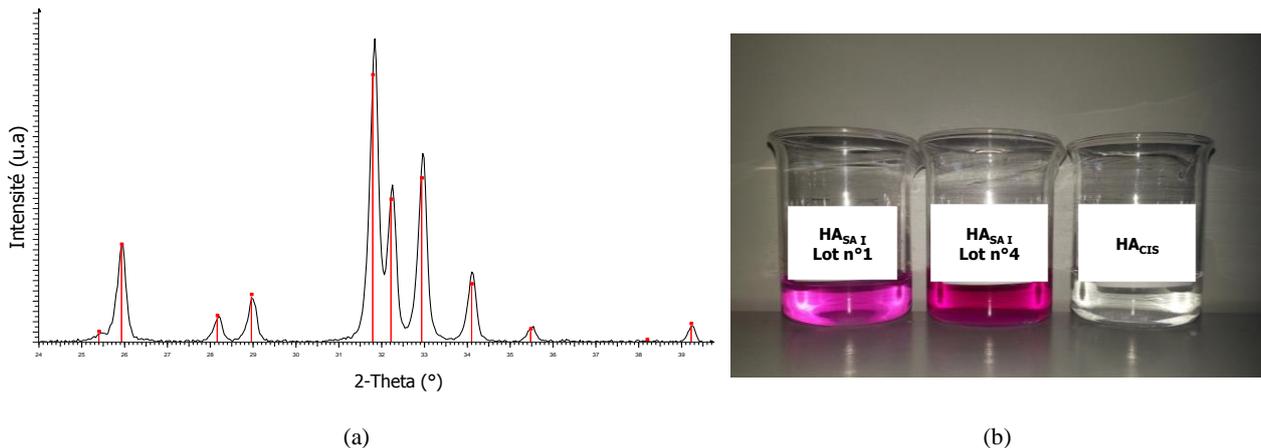


Figure II-35 : (a) Spectre de diffraction des rayons X acquis à température ambiante de la poudre HA<sub>CIS</sub> (identification des pics correspondant à la fiche JCPDS de l'HA stœchiométrique 9-0432), (b) Test phénolphtaléine des poudres HA<sub>SAI</sub> #lot 1 ; HA<sub>SAI</sub> #lot 4 ; HA<sub>CIS</sub>

Par ailleurs, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée. Elle est parfaitement similaire à la poudre d'HA stœchiométrique de référence (*cf.* II.3.3.2)

### II.4.4.2 Aptitude à l'étalement et au tassement

Le procédé céramique de production de la poudre HA<sub>CIS</sub> décrit dans ce chapitre a eu pour objectif de produire une poudre dont les propriétés physiques répondent aux exigences particulières de ce projet qui consiste à fabriquer des pièces céramiques par fusion sélective de lits de poudres. Rappelons que le cahier des charges des poudres céramiques est à ce stade de l'étude fortement inspiré de celui qui est établi pour les poudres métalliques. Comme le montrent les clichés MEB de la Figure II-36b, les agrégats, composés de particules élémentaires cohésives, sont sphériques, de surface lisse. Le diamètre des agrégats est compris entre 5  $\mu\text{m}$  et 65  $\mu\text{m}$  en volume avec un  $D_{50}$  égale à 19  $\mu\text{m}$  (Figure II-36a).

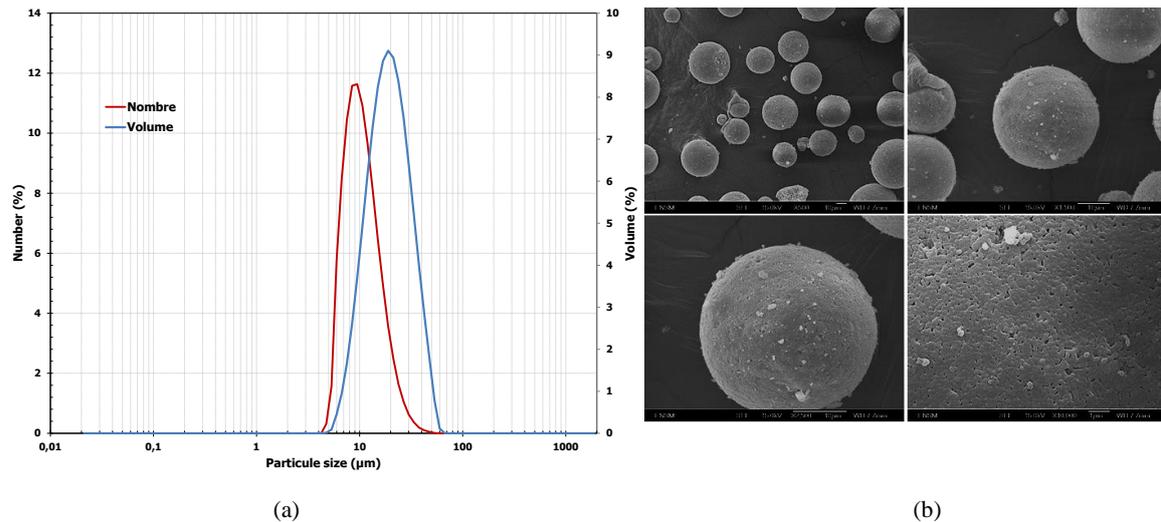


Figure II-36 : (a) Distribution granulométrique en volume et en nombre de la poudre HACIS, (b) Clichés MEB de la poudre HACIS pour le procédé de fusion laser.

Ces propriétés morphologiques confèrent à la poudre de bonnes aptitudes à l'étalement, permettant de former des couches d'épaisseur uniforme et de densité homogène (*cf.* Figure II-37b). Les indices d'Hausner et de Carr, évalués à partir des valeurs de densité versée et tassée (Figure II-37a), sont respectivement égaux à 1,24 et 20 %. Ces valeurs, très proches des valeurs acceptables de ces indices, i.e., 1,22 et 18 % discutées au paragraphe II.3.2.2.b, confirment l'aptitude de la poudre HACIS à l'étalement et au tassement. Cependant, la densité tassée de la poudre HACIS est moins importante que celle mesurée sur la poudre HASAI. Aussi, ce meilleur tassement de la poudre HASAI est très probablement lié au caractère bimodal de sa distribution granulométrique.

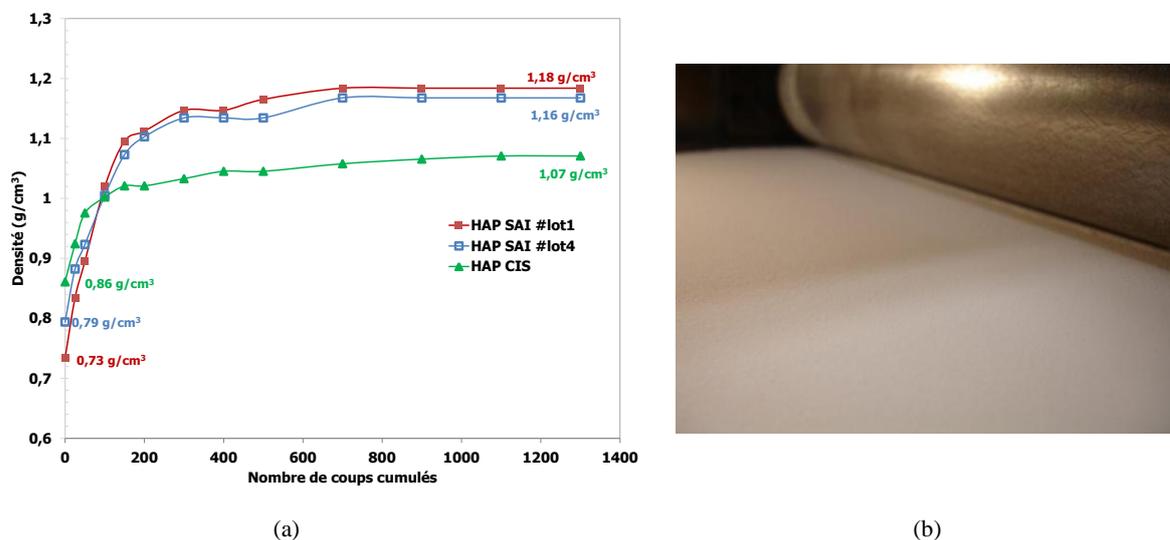


Figure II-37 : (a) Densité versée et tassée de la poudre HACIS comparée avec celles de la poudre HASAI (#lot 1 et #lot 4), (b) Photo d'un lit de poudre HACIS déposé par un rouleau sur le plateau de fabrication.

En conclusion, nous avons réussi dans le cadre de ce travail à mettre au point un procédé de fabrication de poudre d'HA pure ayant des propriétés d'écoulement et d'étalement adaptées au procédé SLM utilisant un rouleau pour la mise en couche. Ses propriétés de tassement et de compacité restent probablement à améliorer.

## II.5 Transparence de l'HA au rayonnement laser (Nd :YAG) : les solutions apportées

### II.5.1 Choix de l'agent absorbant

L'HA pure est transparente au rayonnement du laser Nd :YAG de longueur d'onde 1,06  $\mu\text{m}$ . Les contraintes techniques et expérimentales du laboratoire nous imposent néanmoins de travailler avec ce laser.

L'absorption du rayonnement par l'HA étant trop faible pour provoquer sa fusion, il est nécessaire d'y ajouter un agent absorbant qui servira de vecteur d'énergie. Néanmoins, cet agent absorbant doit répondre aux exigences imposées par la finalité thérapeutique de ce projet. Il a donc fallu, pour choisir la nature de cet agent, établir un complément au cahier des charges des poudres d'HA, comme suit :

- agent capable d'absorber le rayonnement du laser Nd :YAG,
- agent non toxique (i.e., biocompatible),
- agent qui n'interagit pas avec la maille cristallographique de l'HA,

Au vu de ce cahier des charges, le carbone a été défini comme le meilleur candidat. En effet :

- l'absorptivité du carbone à la longueur d'onde du laser Nd :YAG est supérieure à 0,9 (Perrot, 2011) ;
- il s'agit d'un élément très présent dans la nature qui est depuis de nombreuses années étudié pour être utilisé en tant que biomatériau. Sa compatibilité a été prouvée dans de nombreux travaux (Wang, et al., 2012), (Loir, 2004) ;
- élément inerte chimiquement avec l'HA. Il n'y a donc pas de risque de former de nouvelles phases indésirables durant la fusion laser.

Enrique Juste (Juste, et al., 2014) a également utilisé le carbone en tant qu'agent absorbant pour fabriquer des pièces en alumine par SLM avec un laser Nd : YAG. Il a présenté ses premiers résultats au 13<sup>ème</sup> Congrès International de la Céramique (ECerS XIII) en 2013 et les a publiés en 2014.

### II.5.2 Méthodologie et limites du procédé d'ajout de l'agent absorbant

#### II.5.2.1 Préparation des poudres chargées en carbone

Afin d'augmenter l'absorptivité du lit de poudre, des nanoparticules de carbone nanométrique ont été ajoutées aux poudres atomisées d'HA. Le mélange est une étape clé pour la suite du procédé de fabrication des implants osseux. En effet, il est bien connu que le mélange de solides divisés de taille différente est une opération délicate qui va conditionner l'homogénéité du mélange et donc influencer sur la répartition volumique de l'énergie incidente dans le lit de poudre.

La méthode utilisée pour mélanger le carbone nanométrique avec l'HA est une technique de mélange en voie humide par évaporation rotative, présentée en Figure II-38. Le principe est basé sur l'élimination d'un solvant par évaporation, dans lequel se fait le mélange des deux poudres. Le mélange HA + C est préparé de la façon suivante :

- X grammes d'HA et Y grammes de Carbone correspondant au pourcentage massique désiré sont introduits dans le ballon rotatif avec des billes d'alumine.
- Le solvant, ici le méthanol, est ensuite introduit dans le ballon. Le volume de solvant introduit correspond à 2/3 du volume occupé par la poudre d'HA.
- Le mélange est ensuite porté au-dessus de la température d'évaporation du solvant ( $\sim 100$  °C) et mis en rotation pendant 24 h.

- La poudre est récupérée après complète évaporation du solvant puis tamisée à 53  $\mu\text{m}$ .



- (1) ballon rotatif
- (2) bain-marie
- (3) ballon de récupération du solvant condensé
- (4) réfrigérant
- (5) vanne de fermeture
- (6) sortie d'eau
- (7) entrée d'eau

Figure II-38 : Schéma du procédé d'évaporation rotative du solvant

### II.5.2.2 Mélange HA<sub>SAI</sub> + Carbone

Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage (Figure II-39) montrent que le carbone est piégé en amas dans la porosité des agrégats. Pour rappel, la porosité intra-agrégats de la poudre HA<sub>SAI</sub> s'élève à 40 % (cf. II.3.2.2.c). Cette information indique que le procédé de mélange de l'HA<sub>SAI</sub> et du carbone ne permet pas une répartition uniforme des nanoparticules de carbone à la surface des agrégats d'HA<sub>SAI</sub>.

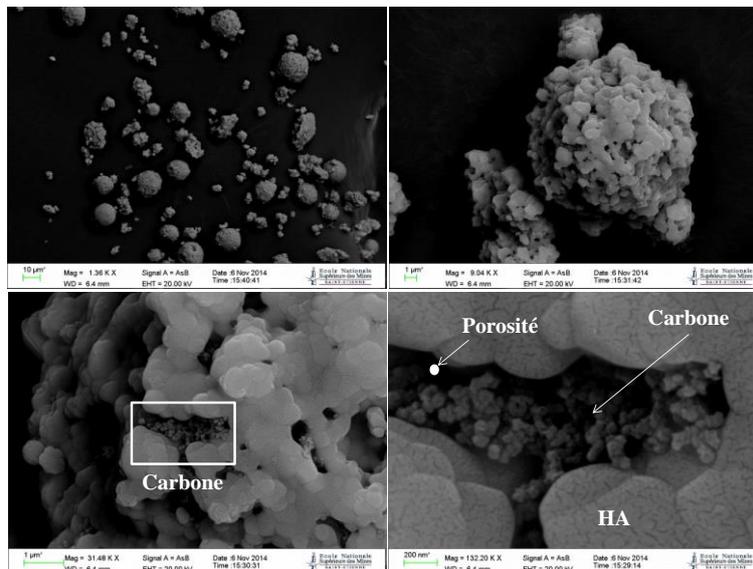


Figure II-39 : Clichés MEB de la répartition du carbone au sein de la poudre HA<sub>SAI</sub>.

Cette répartition non uniforme du carbone à l'échelle microscopique est également observée à l'échelle macroscopique. La Figure II-40 présente un compact de poudre HA<sub>SAI</sub> + Carbone obtenu par

pressage selon la méthodologie développée au Chapitre IV. Nous constatons la formation d'îlots de carbone (ségrégation) de taille variable et distribués de façon inhomogène au sein du compact.

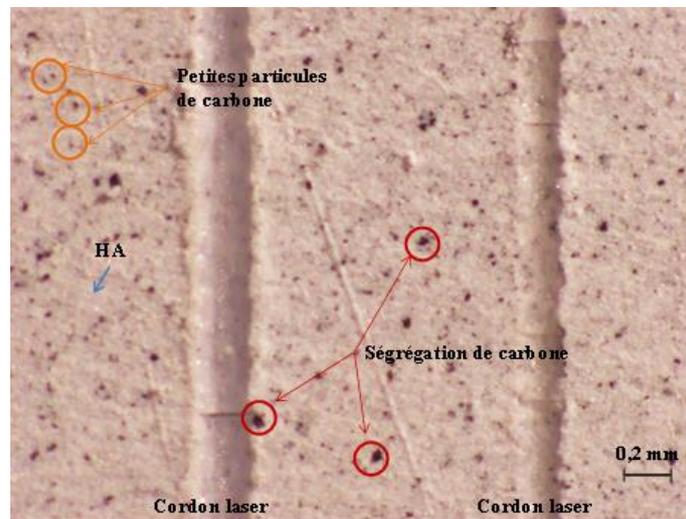


Figure II-40 : Observation au microscope optique de la répartition du carbone dans un compact d'HA<sub>SAI</sub> [C = 60 % - 0,3 %pds C].

Le carbone se répartit donc de façon aléatoire et inhomogène au sein du mélange de poudre (i) au niveau de la microporosité des agrégats et (ii) sous forme d'amas entre les agrégats pouvant atteindre une taille d'une dizaine de micromètre. Cette répartition inhomogène « visible » par le laser va provoquer une absorption différente du rayonnement en fonction de la zone visée du compact et par voie de conséquence une fluctuation de la quantité d'énergie transmise localement au compact de poudre. Ceci laisse craindre une certaine déstabilisation du bain liquide. Toutefois, la Figure II-40 montre que malgré cette hétérogénéité de distribution du carbone, pour certains paramètres opératoires de fabrication, des bains de matière fondue parfaitement rectilignes et stables peuvent être obtenus.

Le carbone mélangé à la poudre HA<sub>SAI</sub> se répartit donc de deux façons. Une partie est piégée dans la porosité intra-agrégats et une autre partie est répartie aléatoirement entre les agrégats de la poudre HA<sub>SAI</sub>. Il est très difficile de quantifier la part de carbone contenu dans les agrégats et celle répartie entre les agrégats du mélange. Ces deux sources de carbone agiront différemment vis-à-vis de la fusion de la poudre HA<sub>SAI</sub> car elles ne délivreront pas la même quantité d'énergie à l'HA avoisinante. Etant donné que le transfert d'énergie calorifique entre le carbone et l'HA se fera aussi bien voire même plus par rayonnement que par conduction, la distance entre les sources de carbone, leurs tailles respectives et leur localisation inter- ou intra-agrégats joueront très probablement un rôle essentiel sur la fusion de l'HA.

### II.5.2.3 Mélange HA<sub>CIS</sub> + Carbone

De la même façon que pour la poudre HA<sub>SAI</sub>, le mélange des poudres HA<sub>CIS</sub> et carbone aboutit à deux phases totalement divisées (Figure II-41). Il est difficile d'identifier clairement les mécanismes qui entrent en jeu lors du mélange de solides divisés, mais on peut supposer que les agrégats de la poudre HA<sub>CIS</sub>, ne retiennent pas de carbone étant donné que leur surface est lisse et que leur porosité intra-agrégats est faible. Le procédé d'évaporation rotative entraîne une ségrégation des nanoparticules de carbone et forme des amas de taille bien plus importante que dans le cas de la poudre HA<sub>SAI</sub>. La qualité très médiocre du mélange obtenu a rendu sa mise en œuvre par fusion laser très difficile voire

impossible. En effet, l'interaction entre le laser et le lit de poudre étant trop discontinue, la fusion du matériau est peu répétable.



Figure II-41 : Photographie du mélange HA<sub>CIS</sub> + Carbone

Les phénomènes de mélange et de ségrégation des poudres sont intimement liés à leurs propriétés physiques et morphologiques. Par ailleurs, il est essentiel de préciser que l'homogénéité de composition dépend de l'échelle d'observation. Dans le cas présent, l'échelle d'homogénéité qui importe pour l'étude des propriétés optiques du mélange est celle fixée par la longueur d'onde du rayonnement incident, soit 1,06  $\mu\text{m}$ . L'homogénéité de la répartition du carbone d'un mélange est difficilement estimable, d'autant plus que les différentes étapes ultérieures du procédé (tamisage, étalement et tassement par le rouleau, etc), peuvent modifier l'état de ségrégation du mélange.

### II.5.3 Perspectives de développement pour optimiser l'ajout de l'agent absorbant

Les phénomènes de ségrégation du carbone observés lors du mélange de poudre HA + C doivent être limités pour permettre d'accéder à de bonnes propriétés d'absorption et à des interactions laser/lit de poudre homogènes. En effet, la localisation, la taille et la dispersion des sources de carbone auront une incidence directe sur le rayonnement (*c.f.* paragraphe IV.6) voire sur la restitution de la chaleur des sources de carbone vers l'HA et donc sur le champ de température induit. Pour lutter contre la ségrégation, plusieurs voies peuvent être étudiées :

- Microstructurer la surface des agrégats en modifiant les paramètres d'atomisation pour créer de la microporosité de surface ou en réalisant un traitement de surface laser. Cette dernière possibilité serait néanmoins très onéreuse.
- Revoir la formulation du produit et notamment les propriétés physiques et morphologiques du carbone utilisé. En effet, il serait utile d'utiliser des particules de carbone plus grosses pour éviter la percolation des fines et une ségrégation par la taille liées aux forces de surface. Il est en fait important, pour avoir un mélange de bonne qualité, de minimiser la différence de taille entre les poudres utilisées (Berthiaux, 2002). Outre ces inconvénients, notons que les nanoparticules posent un problème de santé publique et que leur utilisation dans la chaîne de production doit être extrêmement contrôlée.
- Modifier le procédé de mélange et avoir recours à l'enrobage des agrégats d'HA par du carbone. Le carbone serait alors déposé sur l'ensemble des agrégats en couche uniforme et en quantité maîtrisée. A ce propos, un cahier des charges et une technique de revêtement

ont été proposés à OsseoMatrix. L'enrobage des agrégats d'HA n'a pas pu être mené de façon expérimentale dans le cadre de cette thèse mais reste une perspective incontournable.

- Une autre solution consisterait à doper la poudre d'HA avec un agent absorbant.

Le carbone joue ici le rôle de vecteur d'énergie. Il va permettre aux agrégats d'HA de s'échauffer et de fondre. Sa répartition est donc un paramètre clé de notre étude et les différents modes d'ajout présentés à la Figure II-42 doivent être étudiés avec la plus grande attention.

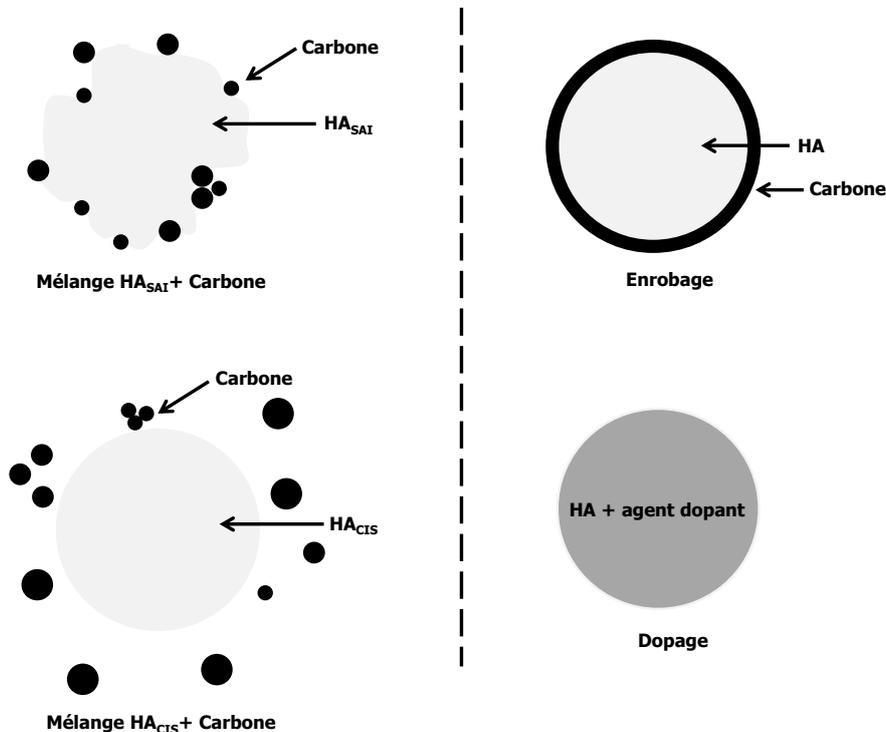


Figure II-42 : Schéma des différents modes d'ajout du carbone.

La partie qui suit repose sur un modèle établi par Sophie Faure (Faure, 2004) et permet d'évaluer l'échauffement d'une particule irradiée par une onde électromagnétique. L'objectif est d'identifier les paramètres critiques qui vont gouverner la montée en température de cette particule.

## II.6 Effets thermiques d'une onde électromagnétique sur une particule faiblement conductrice et absorbante : mise en évidence des conditions de frittage (SLS) et de fusion (SLM) par laser

En considérant une particule irradiée par un faisceau collimaté, il est possible d'établir un bilan thermique en régime adiabatique car les pertes par rayonnement et conduction sont supposées très faibles, au regard du matériau étudié (faiblement conducteur et absorbant) et du milieu granulaire considéré. Avec cette hypothèse de régime adiabatique, la vitesse de montée en température de la particule est indépendante de son diamètre. Cela a pu être vérifié par Sophie Faure en simulant l'échauffement par radiation de deux tailles de particules (Faure, 2004).

L'énergie absorbée par la particule peut être convertie en vitesse de montée en température  $\dot{T}$  (en  $K.s^{-1}$ ) par la relation qui suit :

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = \frac{6P_{abs}}{\pi \cdot d_p^3 \cdot \rho \cdot C_p} \quad \text{II-12}$$

où,

$$P_{abs} = \frac{4\pi}{3} P \cdot \left(\frac{d_p}{\Phi_1}\right)^2 \cdot d_p \cdot \sigma \cdot k_e \cdot n^2 \cdot \left[1 - \cos^3\left(\arcsin\frac{1}{n}\right)\right] \quad \text{II-13}$$

Par combinaison des deux précédentes équations II-12 et II-13, la vitesse de montée en température  $\dot{T}$  s'écrit :

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = 2\pi \cdot \left(\frac{4P}{\pi\Phi_1^2}\right) \cdot \frac{\sigma \cdot k_e \cdot n^2}{\rho \cdot C_p} \cdot \left[1 - \cos^3\left(\arcsin\frac{1}{n}\right)\right] \quad \text{II-14}$$

L'écriture de cette relation peut être fortement simplifiée par l'emploi de termes qui seront explicités dans les chapitres III et IV. L'équation II-14 devient alors :

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = \frac{\alpha_{abs}}{\rho \cdot C_p} \cdot I_0^{max} \cdot F(n) \quad \text{II-15}$$

avec pour  $n \geq 1$ ,

$$F(n) = \left(\frac{n}{2}\right)^2 \cdot \left[1 - \cos^3\left(\arcsin\frac{1}{n}\right)\right] \quad \text{II-16}$$

et,

$$\alpha_{abs} = 4\pi \cdot k_e \cdot \sigma \quad \text{II-17}$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad \text{II-18}$$

$$I_0^{max} = \frac{2P}{\pi r_0^2} = \frac{8P}{\pi\Phi_1^2} \quad \text{II-19}$$

et enfin,

$$r_0 = \frac{\Phi_1}{2} \quad \text{II-20}$$

avec  $\sigma$  le nombre d'onde,  $k_e$  le coefficient d'extinction,  $n$  l'indice de réfraction,  $\lambda$  la longueur d'onde monochromatique du laser,  $P$  la puissance du laser,  $\Phi_1$  le diamètre du faisceau laser,  $d_p$  le diamètre de la particule,  $\rho$  la masse volumique du matériau envisagé,  $C_p$  la capacité calorifique massique à pression constante du matériau envisagé,  $\alpha_{abs}$  le coefficient d'absorption volumique de la loi de Beer-Lambert,  $I_0^{max}$  l'intensité laser maximale de la densité de puissance du rayonnement incident et  $F(n)$  une fonction de l'indice de réfraction qui varie de 0,25 ( $n = 1$ ) à 0,375 ( $n = 100$ ).

L'échauffement de la particule peut être déduit de l'équation II-15 en posant :

$$\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \text{II-21}$$

et,

$$V = \frac{\Phi_1}{\Delta t} \quad \text{II-22}$$

Il s'ensuit alors que l'échauffement de la particule de  $T_{amb}$  à  $T$  peut s'écrire comme suit :

$$\Delta T = T - T_{\text{amb}} = \frac{32 \cdot k_e \cdot F(n)}{\rho \cdot C_p} \cdot \frac{\sigma}{\Phi_1} \cdot \frac{P}{V} \quad \text{II-23}$$

A défaut de posséder toutes les données utiles pour évaluer l'échauffement de particules d'HA sous l'effet d'une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ , ce calcul a été entrepris pour l'alumine pure dont les propriétés thermiques et optiques sont assez proches de celles de l'HA pure. Les données nécessaires pour effectuer le calcul sont regroupées dans le Tableau II-18.

Tableau II-18 : Données de l'alumine pure utilisée pour calculer l'élévation de la température  $\Delta T$  selon l'équation II-23.

Grandeurs	Notation (unité)	Valeurs
Puissance laser	P (W)	168
Vitesse de balayage du laser	V (mm.s <sup>-1</sup> )	200
Diamètre du faisceau laser	$\Phi_1$ ( $\mu\text{m}$ )	70
Nombre d'onde	$\sigma$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	0,94
Masse volumique	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	3970
Capacité calorifique massique	$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	765
Température ambiante	$T_{\text{amb}}$ (°C)	25
Température de fusion	$T_f$ (°C)	2050
Température de vaporisation	$T_{\text{vap}}$ (°C)	3000
Indice de réfraction	n	1,75
Fonction de l'indice de réfraction	F(n)	0,34
Indice d'extinction	$k_e$	$10^{-6}$

Tout calcul fait, la température de la particule d'alumine pure augmente seulement de 40°C en 0,35 ms. Le laser n'a donc quasiment aucun effet sur la consolidation de l'alumine pure par fusion laser ni même par frittage. Il apparaît donc nécessaire d'ajouter un agent absorbant comme déjà signalé au paragraphe II.5.

Dans les mêmes conditions opératoires P168V200 $\Phi_1$ 70 $\lambda$ 1,064, si l'absorbant a un fort coefficient d'extinction, à savoir  $k_e \geq 10^{-3}$ , il aura une vitesse élevée de montée en température ( $\dot{T} \geq 1,14 \cdot 10^8 \text{ K.s}^{-1}$ ) et atteindra très rapidement sa température de rayonnement voire de fusion, permettant la fusion de l'alumine. Pour obtenir le frittage de l'alumine et non sa fusion, il est nécessaire de choisir un absorbant avec une valeur de  $k_e$  adéquate et d'optimiser sa teneur. Le frittage s'opère en général à une température comprise entre  $2/3 T_f$  et  $T_f$  ( $2/3 T_f \leq T < T_f$ ). En dessous, aucun pont ne se forme et au-dessus le liquide apparaît. Il est alors intéressant de considérer les trois écarts de températures suivants :

$$(1) \quad \Delta T_1 = \frac{2}{3} T_f - T_{\text{amb}}$$

$$(2) \quad \Delta T_2 = T_f - T_{\text{amb}}$$

$$(3) \quad \Delta T_3 = T_{\text{vap}} - T_{\text{amb}}$$

Quatre domaines peuvent être alors définis. Il s'agit du :

- **Domaine A** où rien ne se passe, défini par :  $\Delta T < \Delta T_1$
- **Domaine B** où s'opère le frittage en phase solide (domaine du SLS) de l'alumine pure, défini par :  $\Delta T_1 \leq \Delta T \leq \Delta T_2$
- **Domaine C** où s'opère la fusion (domaine du SLM) de l'alumine pure défini par :  $\Delta T_2 \leq \Delta T \leq \Delta T_3$
- **Domaine D** où s'opère la vaporisation (domaine du perçage laser) de l'alumine pure, défini par :  $\Delta T > \Delta T_3$

La Figure II-43 permet de suivre l'évolution de l'échauffement ( $\Delta T$ ) de la particule d'alumine pure en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage laser. Au-delà de 5 mm/s, une puissance de 150 W apportée par le laser est insuffisante pour fritter ou fondre la particule d'alumine pure. En diminuant la vitesse de balayage, une vitesse de 2,5 mm/s permet à la particule de s'échauffer dans le domaine B en appliquant 100 W puis dans le domaine C en appliquant 150 W. En revanche, un balayage laser à 1 mm/s et à une puissance de 60W suffit pour traverser les domaines SLS et SLM sans risquer de vaporiser l'alumine pure. Bien que transparente, l'alumine pure, peut atteindre pour de faibles puissance laser ( $P \leq 50$  W), sa température de vaporisation lorsque le temps d'interaction est suffisamment important (au-delà de 70 ms pour un diamètre du faisceau laser de 70  $\mu\text{m}$ ).

En dopant la poudre d'alumine pure, son coefficient d'extinction  $k_e$  est modifié et devient supérieur à  $10^{-6}$ . A partir de  $k_e = 10^{-5}$ , l'échauffement de la particule d'alumine dopée dépasse sa température de fusion sans évaporation dès 25 mm/s et tant que la puissance laser ne dépasse pas 150 W (Figure II-44).

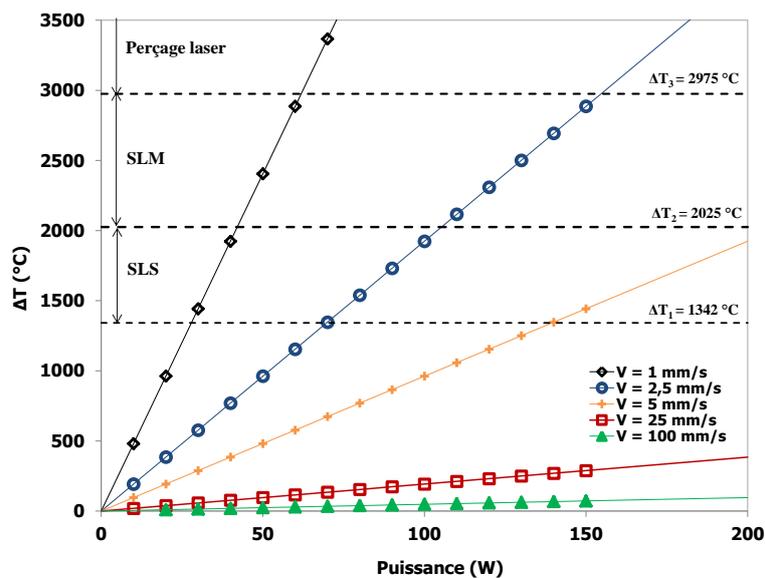


Figure II-43 : Evolution de  $\Delta T$  pour l'alumine pure ( $n = 1,75$  ;  $k_e = 10^{-6}$ ) en fonction de la puissance laser et pour cinq vitesses de balayage.

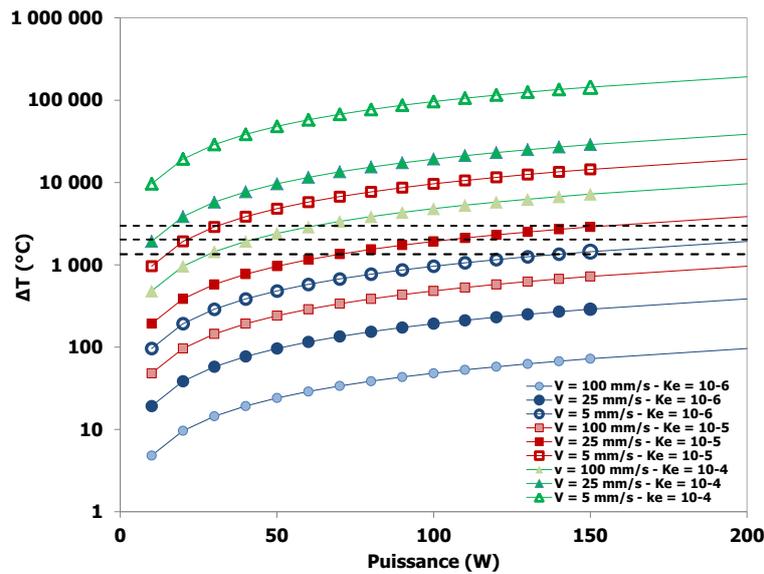


Figure II-44 : Evolution de  $\Delta T$  pour l'alumine pure et l'alumine dopée en fonction de la puissance laser, pour trois vitesses de balayage (5, 25 et 100 mm/s) et trois valeurs de  $k_e$  ( $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$ ) (les lignes pointillées correspondent à  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$  et  $\Delta T_3$ ).

## II.7 Conclusion

En fabrication additive, l'importance de la poudre n'est plus à démontrer. Ses propriétés doivent être adaptées à la machine et au dispositif de mise en couche utilisés. D'un point de vue biologique, la composition du matériau après fabrication par fusion laser doit induire une réponse tissulaire qu'il est essentiel de maîtriser.

Le cahier des charges des poudres établi au début du projet et l'étude des poudres menée dans ce chapitre se sont fortement inspirés de la connaissance acquise dans le domaine des matériaux métalliques et polymères. La transparence de l'HA au rayonnement laser Nd :YAG amène à modifier quelque peu notre angle de vue et à considérer d'autres spécifications. En effet, dans le cas de cette étude, le mélange HA + Carbone devient incontournable et doit être homogène pour induire des interactions laser/matière équivalentes en tout point du lit de poudre, plus exactement dans le volume d'interaction laser/lit de poudre qui sera défini dans le chapitre IV par le modèle de type SLA.

D'une part, la première poudre utilisée, la poudre commerciale HA<sub>SAL</sub>, ne forme pas des lits de poudre suffisamment denses et homogènes. Qui plus est, des hétérogénéités importantes en termes de forme, de taille et de composition chimique existent entre les différents lots de poudre réceptionnés. Après mélange, le carbone peut en partie se loger dans la porosité ouverte des agrégats. Bien que le mélange en voie humide ne soit pas encore optimal, le carbone se répartit de façon relativement homogène au sein du lit de poudre.

D'autre part, la poudre HA<sub>CIS</sub>, élaborée pour les besoins de l'étude, répond aux exigences préfixées par le cahier des charges. La mise en couche dans la machine Phénix PM100 donne des lits de poudre suffisamment denses et homogènes en terme de compacité. En revanche, les propriétés de surface de la poudre (surface lisse et dense) et l'absence de porosité ouverte intra-agrégats ne favorisent pas le mélange en voie humide avec le carbone. La taille et la distribution spatiale des amas de carbone formés entre agrégats sont alors fortement hétérogènes. Remarquons, également que des agrégats trop lisses peuvent être difficiles à étaler sur le support de fabrication.

En outre, la distance entre les sources de carbone, par rapport à la longueur d'onde du laser, leurs tailles respectives et leurs localisations inter- ou intra-agrégats vont déterminer le phénomène (frittage ou fusion) qui va consolider les agrégats entre eux. Dans le cas d'un mélange en voie humide, chaque agrégat non dense a une capacité à absorber et à rayonner différente selon sa teneur en carbone. Dans le cas d'un enrobage de carbone autour des agrégats denses et de taille uniforme, la capacité à absorber puis à rayonner serait identique d'un agrégat à l'autre. Dans le cas d'un dopage, comme c'est le cas pour la poudre MEDICOAT (*cf.* Chapitre I), le coefficient d'extinction est intrinsèque au matériau concerné. En maîtrisant la répartition et la quantité d'agent absorbant ou d'élément dopant, la consolidation du matériau peut se faire, soit par frittage, soit par fusion.

Aussi, pour optimiser le potentiel de la poudre HA<sub>CIS</sub>, il est nécessaire de modifier le mode d'ajout du carbone. L'enrobage peut être une voie intéressante.



## Chapitre III

# Interaction laser/matière : relations entre propriétés radiatives, propriétés optiques et propriétés matériaux

---

### Résumé

*L'objectif de ce chapitre est de décrire le parcours d'un rayonnement électromagnétique au sein d'un milieu dense et homogène puis au sein d'un milieu granulaire assimilé à un milieu poreux, hétérogène et fortement diffusant. L'interaction entre ce rayonnement et le milieu considéré, qu'il soit opaque, transparent ou rendu absorbant, va induire des effets thermiques qu'il est important d'identifier pour comprendre ensuite les études menées au chapitre suivant.*

---

### Table des matières

<b>III.1 Propagation du rayonnement laser dans un milieu homogène (dense).....</b>	<b>97</b>
III.1.1 Comportement radiatif du rayonnement laser sur l'HA pure et massive : cas d'un matériau transparent au laser .....	97
III.1.2 Constante diélectrique et indice optique complexe d'un matériau homogène et isotrope .....	99
III.1.2.1 Constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) et perméabilité relative ( $\mu_r$ ).....	99
III.1.2.2 Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction ( $k_e$ ) .....	101
III.1.3 Aptitude d'un rayonnement à se propager au sein d'un matériau opaque ou transparent : détermination de l'épaisseur optique et de la profondeur d'absorption.....	104
III.1.3.1 Comparaison des longueurs caractéristiques .....	106
III.1.4 Expressions de la réflectivité, transmissivité et absorptivité d'un milieu homogène (dense) d'épaisseur finie en fonction des propriétés optiques.....	108
<b>III.2 Propagation du rayonnement laser dans un milieu hétérogène (poreux) .....</b>	<b>112</b>
III.2.1 Comportement radiatif du rayonnement laser dans un lit de poudre .....	112
III.2.1.1 Différence d'absorptivité entre un matériau homogène (dense) et un lit de poudre (milieu poreux).....	113
III.2.1.1.a Absorptivité d'un matériau transparent au rayonnement laser .....	113
III.2.1.1.b Absorptivité d'un matériau absorbant au rayonnement laser .....	113
III.2.1.2 Choix de la longueur d'onde ou de l'absorbant.....	114
III.2.2 Equation du transfert radiatif (ETR) d'un milieu granulaire : approche par approximation avec modèle à deux flux ou à quatre flux .....	115
III.2.2.1 Modèle de Kubelka-Munk : méthode à 2 flux.....	116
III.2.2.2 Modèle de Lorenz-Mie : méthode à 4 flux .....	118
III.2.2.3 Comparaison Expérience / Simulation pour les valeurs de K et de S voire du rapport K/S : effet des paramètres matériaux .....	121
<b>III.3 Conclusion.....</b>	<b>124</b>



La construction de pièces par fusion laser repose essentiellement sur l'interaction entre le rayonnement laser, caractérisé par sa longueur d'onde, et le lit de poudre. Le comportement radiatif de l'onde au contact du lit de poudre est régi à la fois par les propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) du matériau constitutif des particules de poudre et également par ses caractéristiques morphologiques : forme, taille, porosité, rugosité de surface puis répartition spatiale et fraction volumique des particules de poudre. L'énergie électromagnétique absorbée est ensuite convertie en chaleur, laquelle engendrera des changements d'états et des transformations chimiques au sein des particules de poudre.

Dans le cadre de l'étude de l'interaction laser/matière, le lit de poudre est considéré comme un milieu solide divisé (i.e. un milieu granulaire poreux hétérogène), où sa compacité, sa coordinence, la taille et la morphologie des particules vont d'une part modifier le parcours du rayonnement laser et d'autre part modifier les propriétés thermiques, comme la conductivité ou encore la diffusivité thermique par rapport au matériau massif. En particulier, ces deux propriétés thermiques vont être fonction du taux de porosité en plus d'être fonction de la température (Marion, 2016), (Shanjani, et al., 2009). Le transfert radiatif du rayonnement laser dans un lit de poudre est donc un phénomène complexe, objet de nombreuses recherches et dont l'étude sera menée de façon plus détaillée dans la deuxième partie de ce chapitre puis dans le chapitre IV.

L'objectif de ce chapitre est de décrire la propagation du rayonnement laser au sein du lit de poudre au regard des propriétés optiques, électriques, magnétiques et thermiques de l'HA. Ce comportement radiatif gouvernera l'ensemble des phénomènes physiques lors de la consolidation du lit de poudre par fusion laser. Dans ce qui suit, l'HA est considéré comme un solide homogène et dense. Ensuite, dans la deuxième partie de ce chapitre, le milieu granulaire d'HA (i.e. hétérogène) est étudié.

### III.1 Propagation du rayonnement laser dans un milieu homogène (dense)

#### III.1.1 Comportement radiatif du rayonnement laser sur l'HA pure et massive : cas d'un matériau transparent au laser

Lors de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu solide dense (i.e. non poreux) et homogène, une partie de l'onde incidente est réfléchiée sur la face avant, une autre partie est réfractée et se propage dans le matériau avec plus ou moins d'atténuation liée à l'absorption (l'intensité alors perdue sert à échauffer le matériau). Si cette onde réfractée atteint la face arrière du matériau, une partie est transmise en dehors du matériau et une seconde partie est réfléchiée et se propage en sens inverse (Figure III-1).

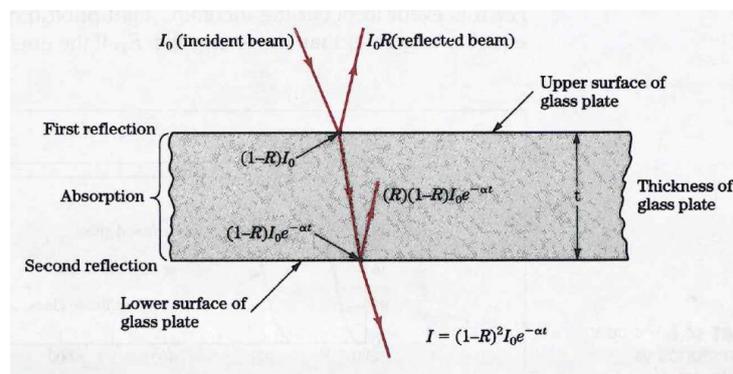


Figure III-1 : Transmissivité de la lumière à travers une lame de verre, au-dessus et en-dessous de laquelle prend place respectivement la réflectivité et l'absorptivité, (Smith, 1993).

La somme des intensités réfléchie ( $I_R$ ), transmise ( $I_{Tr}$ ) et absorbée ( $I_A$ ) est égale à l'intensité de l'onde électromagnétique incidente ( $I_0$ ), selon le principe de la conservation de l'énergie ou plus exactement de l'intensité en optique linéaire (Debout, 2007) :

$$I_R + I_{Tr} + I_A = I_0 \quad \text{III-1}$$

soit, 
$$\frac{I_R + I_{Tr} + I_A}{I_0} = 1 \quad \text{III-2}$$

Les proportions des intensités réfléchie, transmise et absorbée sont données par les coefficients  $R$ ,  $T_r$  et  $A$ . La relation III-2 peut alors se réécrire :

$$R + T_r + A = 1 \quad \text{III-3}$$

Le premier terme  $R$  détermine la réflectivité du matériau,  $T_r$  représente la transmissivité et  $A$  l'absorptivité. Ces différentes contributions dépendent de la nature du matériau, notamment si il s'agit d'un conducteur ou d'un isolant pour  $A$  mais aussi de son état de surface (rugueux ou spéculaire) pour  $R$  et de son épaisseur pour  $T_r$ .

Ces grandeurs radiatives caractérisant le rayonnement dépendent de la longueur d'onde et de la direction de propagation. Cela conduit à définir ces grandeurs selon :

- 1 Le domaine spectral (longueur d'onde). On distingue les grandeurs radiatives totales pour lesquelles toutes les longueurs d'onde sont prises en compte et les grandeurs radiatives spectrales, définies pour une longueur d'onde donnée.
- 2 Le domaine spatial. On distingue les sources électromagnétiques directionnelles qui émettent dans une direction particulière à la surface de la cible et les sources électromagnétiques hémisphériques qui émettent sur tout le domaine spatial.

Les grandeurs  $R$ ,  $T_r$  et  $A$  de la relation III-3 sont des grandeurs totales hémisphériques, indépendantes de la direction et de la longueur d'onde du rayonnement incident. En revanche, on note par  $R_\lambda$ ,  $A_\lambda$  et  $T_{r\lambda}$  la réflectivité, l'absorptivité et la transmissivité spectrale hémisphérique, dépendantes de la longueur d'onde mais indépendantes de la direction.

La grandeur  $A$  est encore appelée coefficient d'absorption et est communément notée  $\alpha$ ,  $R$  est appelé coefficient de réflexion et noté  $\rho$  et enfin  $T_r$  est appelé coefficient de transmission et noté  $\tau$ . Ces coefficients caractérisent le comportement d'un milieu vis-à-vis du rayonnement reçu. Les notations  $\rho_{n,\lambda}$  et  $\alpha_{n,\lambda}$  que l'on pourra rencontrer dans la suite de ce chapitre désigneront respectivement la réflectivité et l'absorptivité normale et spectrale d'un matériau donné, fonction de la direction dans laquelle la mesure du rayonnement est effectuée et fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

Dans le cas d'un matériau absorbant, la loi de rayonnement de Kirchhoff, indique qu'à l'équilibre thermique l'émissivité totale hémisphérique  $\varepsilon$  est égale à l'absorptivité totale hémisphérique  $\alpha$  (Cabannes, 1996). Pour un matériau réel, la relation III-3 devient alors :

$$\varepsilon = \alpha = 1 - \rho - \tau \quad \text{III-4}$$

Dans le cas particulier du corps noir, l'équation III-4 se résume à :

$$\varepsilon = \alpha = 1 \quad \text{III-5}$$

Pour un matériau massif et opaque (cas typique des métaux), l'équation III-4 devient :

$$\alpha + \rho = 1 \quad \text{III-6}$$

et enfin pour un matériau massif et transparent (cas de l'HA pure), l'équation III-4 devient :

$$\rho + \tau = 1 \quad \text{III-7}$$

En considérant l'aspect spectral, on peut écrire que  $\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda$ . Cela suppose toutefois que la surface du matériau soit grise et diffuse et que le rayonnement soit isotrope, i.e que le rayonnement soit le même dans toutes les directions de l'espace.

La loi de Kirchhoff montre qu'un matériau ne peut émettre que les radiations qu'il est susceptible d'absorber et qu'il ne peut pas émettre plus de rayonnement qu'un corps noir à la même température.

L'équation III-4 permettra de mettre directement en relation les propriétés thermo-radiatives du matériau ( $\alpha$ ,  $\rho$  et  $\tau$ ) avec ses propriétés optiques ( $n$  et  $\kappa_e$ ) qui seront définies ci-après.

### III.1.2 Constante diélectrique et indice optique complexe d'un matériau homogène et isotrope

#### III.1.2.1 Constante diélectrique ( $\varepsilon_r$ ) et perméabilité relative ( $\mu_r$ )

Lors de sa propagation dans un milieu homogène et isotrope, l'onde électromagnétique « voit » la matière comme constituée d'un ensemble de charges électriques : des électrons, des ions et des molécules portant des moments dipolaires (Debout, 2007). Ces charges électriques vont avoir tendance à se déplacer sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$  de l'onde incidente, tout en y étant empêchées car étant liées les unes aux autres au sein du matériau. Ce déplacement s'accompagne d'une modification de la localisation des barycentres des charges positives et négatives, créant une polarisation électrique :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E} \quad \text{III-8}$$

avec  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide ( $\varepsilon_0 = (36 \cdot \pi \cdot 10^9)^{-1} = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ) et  $\chi_e$  la susceptibilité électrique du matériau qui est une grandeur sans dimension. Cette dernière grandeur traduit l'aptitude du nuage de charges électriques à se déformer c'est-à-dire à se polariser sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$ . Le déplacement électrique  $\vec{D}$  est alors égal, d'après les lois de l'électromagnétisme à :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad \text{III-9}$$

soit encore,

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E} = \varepsilon_m \cdot \vec{E} \quad \text{III-10}$$

où  $\epsilon_r = (1 + \chi_e)$  correspond à la permittivité relative et où  $\epsilon_m$  représente la permittivité électrique du matériau. Cette permittivité relative  $\epsilon_r$ , encore appelée constante ou fonction diélectrique du matériau est donnée par la relation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} \quad \text{III-11}$$

Notons encore que  $\epsilon_m$  est parfois appelé constante diélectrique absolue du matériau.

D'après la relation III-10, la fonction diélectrique  $\epsilon_r$  décrit la réponse du matériau à la propagation d'une onde électromagnétique et sa valeur est toujours supérieure à 1. Par ailleurs, sa valeur vaut 1 pour le vide et environ 1 pour la plupart des gaz dont l'air. Pour un matériau diélectrique, c'est-à-dire un matériau transparent ou isolant (sans charge électrique susceptible de se déplacer de façon macroscopique), trois sortes de polarisation peuvent être définies en fonction de la fréquence de l'onde incidente :

- Aux basses fréquences (micro-ondes) avec des matériaux polaires, il y a réorientation des moments dipolaires permanents. Cette contribution correspond à la polarisation orientationnelle.
- A des fréquences plus élevées (infrarouge moyen et infrarouge lointain), des polarisations atomiques et ioniques apparaissent, les noyaux se déplaçant les uns par rapport aux autres. Ces déplacements induisent des vibrations du réseau cristallin auxquelles on associe des quasi-particules : les phonons.
- A hautes fréquences (infrarouge proche, visible et/ou ultraviolet), le nuage électronique entourant chaque noyau se déforme sous l'effet du champ électrique. Il y a alors formation d'un moment dipolaire pour chaque atome et on parle de polarisation électronique.

L'équation de propagation générale du champ électrique dans un matériau de constante diélectrique  $\epsilon_r$  s'obtient alors à partir de la relation III-10 et des lois de l'électromagnétisme ; elle s'écrit :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon_r}{C_0^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \text{III-12}$$

où  $C_0 = (\epsilon_0 \cdot \mu_0)^{-1/2} = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  correspond à la vitesse ou célérité de la lumière dans le vide et où  $\mu_0$  représente la perméabilité magnétique du vide ( $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ kg.m.A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ ).

Cette équation admet comme solutions particulières des ondes planes dont le champ électrique s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-i(kz - \omega t)} \quad \text{III-13}$$

Il s'agit d'ondes monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  (en  $\mu\text{m}$ ) se propageant dans un matériau selon l'axe  $z$  avec le vecteur d'onde  $k = 2\pi/\lambda = 2\pi \cdot \sigma$  où  $\sigma$  est le nombre d'onde (en  $\mu\text{m}^{-1}$ ). La pulsation  $\omega$  de l'onde est liée à  $k$  par la relation  $k = \omega/C_m$  où  $C_m = (\epsilon_m \cdot \mu_m)^{-1/2}$  correspond à la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau considéré. La grandeur  $\mu_m$  désigne la perméabilité magnétique du matériau. A l'identique de la permittivité, il est défini une perméabilité relative par la relation :

$$\mu_r = \frac{\mu_m}{\mu_0} \quad \text{III-14}$$

Signalons à ce stade que pour la plupart des matériaux diélectriques (matériaux transparents), la valeur de  $\mu_r$  est proche de l'unité, ce qui revient à écrire que :  $\mu_m \approx \mu_0$

### III.1.2.2 Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction ( $k_e$ )

Toute onde électromagnétique pénétrant un matériau quel qu'il soit voit sa vitesse diminuer par rapport à celle se propageant dans le vide. L'indice de réfraction  $n$  du matériau qui est le rapport de la vitesse de l'onde dans le vide,  $C_0$ , et de celle dans le matériau,  $C_m$ , est toujours supérieure à l'unité.

$$n = \frac{C_0}{C_m} = \left( \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} \cdot \frac{\mu_m}{\mu_0} \right)^{\frac{1}{2}} = (\epsilon_r \cdot \mu_r)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III-15}$$

Aussi, dans le cas de matériaux diélectriques ( $\mu_r \approx 1$ ), l'indice de réfraction est donné par :

$$n \approx \sqrt{\epsilon_r} \quad \text{III-16}$$

Cette approximation n'est valable que si ces deux grandeurs,  $n$  et  $\epsilon_r$  sont mesurées à la même fréquence de l'onde  $\nu = C_m/\lambda$  (en Hz ou en  $s^{-1}$ ). La Figure III-2 représente l'indice de réfraction  $n$  de quelques matériaux diélectriques en fonction de leur constante diélectrique  $\epsilon_r$ . Il est alors observé un domaine étendu de l'indice de réfraction des verres qui peut être ajusté par leur composition (Ashby, et al., 2013). La diagonale de cette figure n'est rien d'autre que la traduction de l'équation III-16 dans une échelle logarithmique. Les polymères et des matériaux très purs comme le diamant, le silicium ou le germanium sont très proches de cette droite mais des verres dopés de compositions variables sont en moins bon accord, suggérant que les dopants jouent bien plus sur les constantes diélectriques que sur les indices de réfraction.

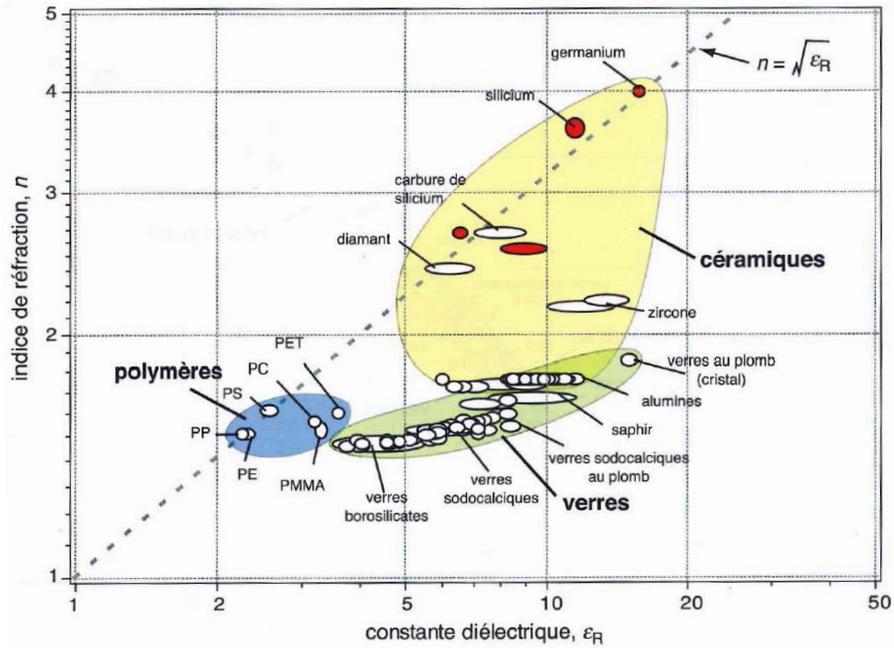


Figure III-2 : Carte de l'indice de réfraction des matériaux en fonction de leur constante diélectrique, montrant la relation approximative  $n = \epsilon_r^{1/2}$ , (Ashby, et al., 2013).

La permittivité relative d'un matériau homogène étant en fait une grandeur complexe ( $\tilde{\epsilon}_r = \epsilon'_r - i \cdot \epsilon''_r$ ), l'indice optique de ce même matériau est également une grandeur complexe et s'écrit comme suit :

$$\tilde{n} = n - i \cdot k_e \tag{III-17}$$

La partie réelle de l'indice complexe du matériau dans lequel l'onde électromagnétique se propage est appelée indice de réfraction  $n$  défini ci-avant et sa partie imaginaire correspond au coefficient d'extinction ou d'atténuation  $k_e$  du matériau.

Ces deux propriétés optiques du matériau,  $n$  et  $k_e$ , sont reliés notamment à la permittivité électrique  $\epsilon_m$ , à la perméabilité magnétique  $\mu_m$ , et à la conductivité électrique  $\sigma_e$ , du matériau de la façon suivante :

$$\tilde{n}^2 = (n - i \cdot k_e)^2 = (n^2 - k_e^2) - i \cdot 2n \cdot k_e = \tilde{\epsilon}_r = \epsilon'_r - i \cdot \epsilon''_r \tag{III-18}$$

L'identification des différents membres amène à :

$$\epsilon'_r = n^2 - k_e^2 \quad \text{et} \quad \epsilon''_r = 2n \cdot k_e \tag{III-19}$$

soit encore,

$$n^2 - k_e^2 = \varepsilon_m \cdot \mu_0 \cdot C_0^2 = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r' \quad \text{III-20}$$

et,

$$2n \cdot K_e = \frac{\sigma_e \lambda}{2\pi C_0 \varepsilon_0} = \frac{\sigma_e C_m}{C_0 \varepsilon_0 \omega} = \frac{\sigma_e C_m C_0^2 \mu_0}{C_0 \omega} = \frac{\sigma_e C_m C_0 \mu_0}{\omega} = \varepsilon_r'' \quad \text{III-21}$$

il s'en suit que (Gale, 2004),

$$n^2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_e \lambda}{2\pi C_0 \varepsilon_0}\right)^2} \right\} \quad \text{III-22}$$

et,

$$k_e^2 = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_e \lambda}{2\pi C_0 \varepsilon_0}\right)^2} \right\} \quad \text{III-23}$$

Signalons que les paramètres optiques,  $n$  et  $k_e$  (valeurs sans dimension), sont fortement dépendants de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la température  $T$  comme du reste les propriétés électriques et magnétiques du matériau.

D'après les relations III-16, III-20 et III-21, les matériaux diélectriques sont définis par  $k_e$  et  $\sigma_e$ , voisins de 0.

Le vecteur d'onde  $k$  peut alors s'écrire selon la relation suivante :

$$k = \frac{\omega}{C_m} = \frac{n \cdot \omega}{C_0} \quad \text{III-24}$$

L'équation III-13 peut alors se réécrire comme suit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{[i\omega \cdot (t - \frac{n}{c_0} z)]} \quad \text{III-25}$$

où  $n$ , l'indice de réfraction du matériau supposé diélectrique dans lequel se propage l'onde électromagnétique, est un scalaire. Si maintenant cette même onde se propage dans un milieu d'indice complexe  $\tilde{n}$ , l'expression du champ électrique prend la forme suivante :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{[i\omega \cdot (t - \frac{\tilde{n}}{c_0} z)]} \quad \text{III-26}$$

soit en développant,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{(\frac{\omega \cdot k_e}{c_0} z)} \cdot e^{[i\omega \cdot (t - \frac{n}{c_0} z)]} \quad \text{III-27}$$

L'équation III-27 exprime le champ électrique qui s'applique à un matériau quelconque comme le produit d'un terme d'amortissement et d'un terme de propagation laissant apparaître clairement les significations physiques de  $n$  et  $k_e$ . Ainsi  $n$ , l'indice de réfraction du matériau traduit la modification de la vitesse ou célérité  $C_m$  de la propagation de l'onde du champ électrique dans le matériau ( $n = C_0/C_m$ ) alors que  $k_e$ , l'indice d'extinction, correspond à l'amortissement de l'onde le long de son parcours  $z$  de propagation, (Debout, 2007).

On verra que le coefficient d'extinction  $k_e$  est lié au coefficient d'absorption volumique  $\alpha_{\text{abs}}$  (en  $\text{mm}^{-1}$ ) de la loi de Beer-Lambert par la relation suivante :

$$\alpha_{\text{abs}} = 2\omega \cdot \frac{k_e}{c_m} = 2n \cdot k_e \cdot \frac{\omega}{C_0} \quad \text{III-28}$$

où  $\omega = 2\pi \frac{c_m}{\lambda}$  est la pulsation de l'onde du champ électrique se propageant dans le matériau.

### III.1.3 Aptitude d'un rayonnement à se propager au sein d'un matériau opaque ou transparent : détermination de l'épaisseur optique et de la profondeur d'absorption

La matière d'un matériau homogène a donc un double effet sur la propagation du rayonnement laser : tout d'abord, elle ralentit sa propagation. En effet, dans le matériau, la vitesse  $c_m$  du rayonnement est égale à  $C_0/n$ . Un changement de vitesse au passage d'une interface se traduit par un phénomène de réflexion dans l'environnement proche du matériau et de réfraction dans le matériau, associé à un changement de direction du rayon lumineux (Figure III-3). L'indice de réfraction  $n$  est alors lié à la propagation du rayonnement. La matière a pour second effet d'absorber une partie du rayonnement laser. Après la traversée d'une épaisseur  $z$  du matériau, l'intensité du rayonnement qui est transmis au passage de la première interface est proportionnellement diminuée d'un facteur exponentiel en  $(-k_e \cdot z)$ . Le coefficient d'extinction  $k_e$  est donc un paramètre primordial dans cette étude puisqu'il détermine l'absorption de l'intensité laser par le matériau.

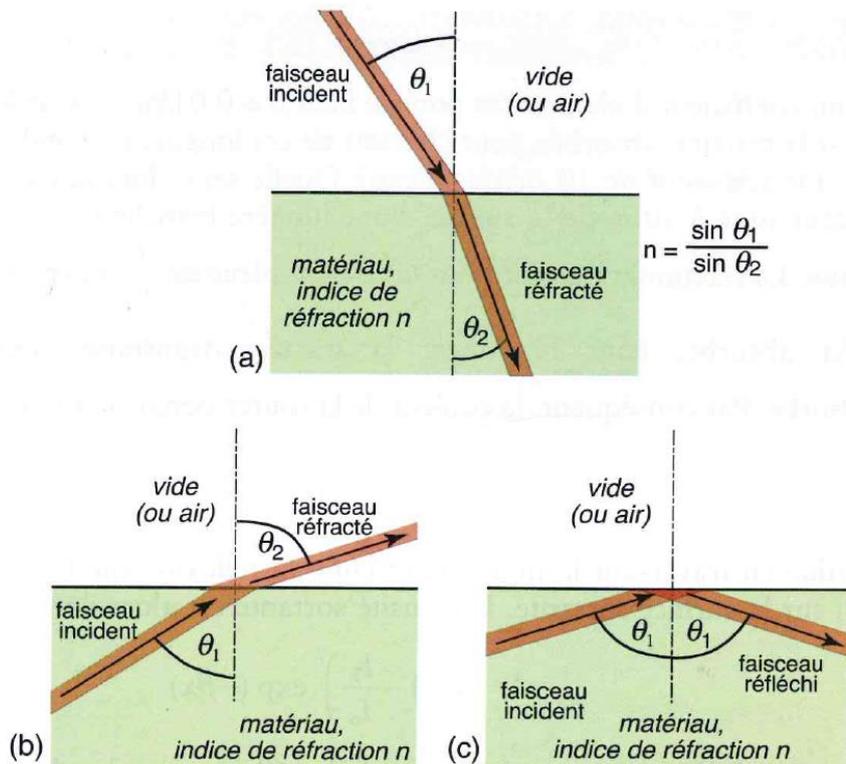


Figure III-3 : Réfraction et réflexion interne totale, (Ashby, et al., 2013).

D'après l'équation III-28, le coefficient d'extinction  $k_e$  est lié au coefficient d'absorption volumique  $\alpha_{\text{abs}}$  (en  $\text{mm}^{-1}$ ) de la loi de Beer-Lambert par la relation :

$$\alpha_{\text{abs}} = 4\pi \cdot k_e \cdot \sigma = 4\pi \cdot \frac{k_e}{\lambda} \quad \text{III-29}$$

où  $\sigma$  est le nombre d'onde et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident.

En fonction de la valeur de son coefficient d'absorption  $\alpha$  (en % ou sans dimension) défini au paragraphe III.1.1, un matériau homogène et dense peut se comporter de trois façons différentes vis-à-vis de ses propriétés optiques :

- $\alpha$  grand : le matériau est dit opaque et le rayonnement laser incident est absorbé dans son voisinage immédiat. Les seules radiations qui quittent le milieu proviennent d'une couche mince, proche de la surface. Aussi, la qualité optique de ce matériau se définit par :  $\tau = 0$  et  $\alpha + \rho = 1$ . Il s'agit bien souvent d'un conducteur électrique pour le domaine spectral considéré (proche infra-rouge).
- $\alpha$  faible : le matériau est dit transparent et le rayonnement ne subit quasi aucune atténuation lors de sa propagation au sein du matériau. La qualité optique de ce matériau se définit par :  $\alpha \approx 0$  et  $\tau + \rho = 1$ . Il s'agit ici d'un isolant électrique, encore appelé diélectrique.
- Dans le cas intermédiaire, le matériau est dit semi-transparent ou translucide et le rayonnement peut parcourir une grande distance avant d'être absorbé. Il s'agit plutôt d'un matériau semi-conducteur.

Ces définitions, basées sur le coefficient d'absorption, indiquent l'aptitude d'un rayonnement à se propager ou non au sein d'un matériau homogène et dense. Cependant, elles ne permettent pas de définir si un échantillon de dimension finie transmet sur sa face arrière une partie du rayonnement. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte l'épaisseur  $\delta$  du matériau. Ainsi, pour savoir si un rayonnement incident va être transmis ou totalement absorbé par un matériau, la connaissance de son coefficient d'absorption volumique  $\alpha_{\text{abs}}$  et de son épaisseur  $\delta$  est indispensable. La loi de Beer-Lambert donne la fraction de l'intensité incidente qui est transmise après avoir traversé le matériau homogène d'épaisseur  $\delta$ . Le terme additionnel ( $\alpha_{\text{abs}} \cdot \delta$ ), nombre sans dimension, rend alors compte de l'épaisseur optique du matériau :

$$\frac{I_{T_r(z=\delta)}}{I_0} = T_{r(z=\delta)} = (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha_{\text{abs}} \cdot \delta} \quad \text{III-30}$$

où  $\alpha_{\text{abs}}$  est le coefficient d'absorption volumique en  $\text{mm}^{-1}$  et est selon l'équation III-29 fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident dans l'environnement du matériau (vide, argon, air,...) et du coefficient d'extinction  $k_e$  du matériau.

La distance de propagation ou la profondeur d'absorption, notée  $\delta_{\text{abs}}$ , est définie par :

$$\delta_{\text{abs}} = \frac{1}{\alpha_{\text{abs}}} \quad \text{III-31}$$

Il s'en suit que :

$$\frac{I_{T_r(z=\delta_{\text{abs}})}}{I_0} = T_{r(z=\delta_{\text{abs}})} = \frac{(1 - R)^2}{e} = 0,368 \cdot (1 - R)^2 \quad \text{III-32}$$

C'est cette épaisseur optique ( $\alpha_{\text{abs}} \cdot \delta$ ) qui permet de définir les profondeurs des zones d'opacité et de transparence d'un matériau donné :

- Si  $(\alpha_{\text{abs}} \cdot \delta)$  ou  $(\delta/\delta_{\text{abs}})$  est très grand devant 1, le milieu d'épaisseur  $\delta$  est optiquement épais et la distance de propagation du rayonnement est petite comparée aux dimensions du milieu. Le matériau est alors considéré comme opaque.
- Si  $(\alpha_{\text{abs}} \cdot \delta)$  ou  $(\delta/\delta_{\text{abs}})$  est très petit devant 1, le milieu d'épaisseur  $\delta$  est optiquement mince et la distance de propagation du rayonnement est grande. Le rayonnement peut alors traverser le matériau sans absorption significative et le matériau est dit transparent.
- La zone de semi-transparence se situe pour des épaisseurs optiques intermédiaires.

Par conséquent, l'opacité d'un matériau peut être définie soit par son inaptitude à propager ou encore son aptitude à absorber le rayonnement laser. C'est alors la profondeur de pénétration ou d'absorption  $\delta_{\text{abs}}=1/\alpha_{\text{abs}}$  qui convient pour caractériser le milieu, soit par son inaptitude à transmettre le rayonnement, auquel cas c'est « l'épaisseur optique » du matériau définie par  $(\alpha_{\text{abs}} \cdot \delta)$  qui doit être utilisée. Signalons à ce stade que le produit  $(\alpha_{\text{abs}} \cdot \delta)$  est appelé à tort épaisseur optique et qu'il conviendrait plutôt d'appeler facteur optique car il ne s'exprime pas en unité de longueur.

Il est essentiel que le matériau et le laser soient « compatibles », c'est-à-dire que le matériau utilisé absorbe en partie le rayonnement du laser considéré. La Figure III-4 montre que l'hydroxyapatite pure est transparente au rayonnement du laser Nd : YAG dont la longueur d'onde est 1,064  $\mu\text{m}$ . C'est un point dur qu'il faudra surmonter pour mettre en forme la poudre d'HA par le procédé SLM avec le laser Nd :YAG. Rappelons que la partie II.5 du chapitre II décrit comment ce point a été contourné.

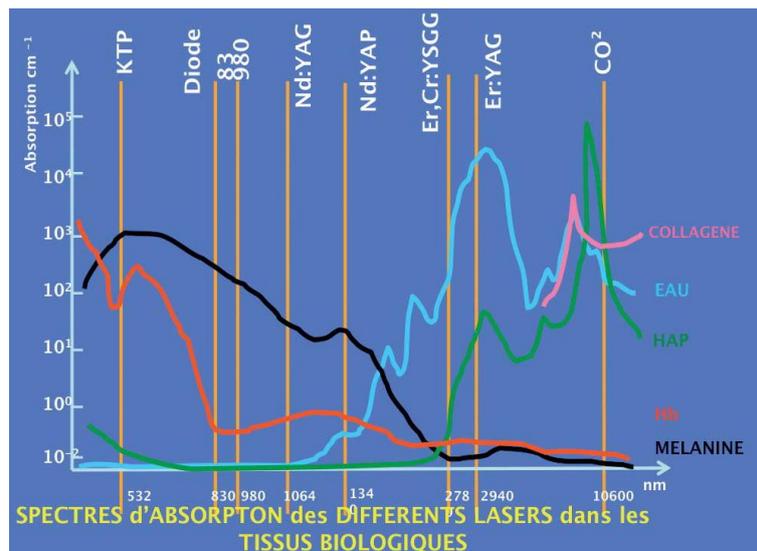


Figure III-4 : Spectre d'absorption dans les tissus biologiques de différentes longueurs d'onde monochromatique de divers lasers.

### III.1.3.1 Comparaison des longueurs caractéristiques

Deux longueurs caractéristiques sont définies et comparées : la distance de diffusion thermique et la profondeur d'absorption que l'on vient d'exprimer. La distance de diffusion thermique  $\delta_{\text{th}}$  est dépendante de la température, du temps d'interaction laser/matière ( $t = \Phi_l/V = \text{diamètre du spot laser sur vitesse de balayage du faisceau laser}$ ) et de  $a = \frac{\lambda_{th}}{(\rho \cdot Cp)}$  la diffusivité thermique du matériau. Elle est définie par la relation suivante (Ashby, et al., 2013), (Lavisse, 2002) :

$$\delta_{th} = \sqrt{2at}$$

III-33

Cette relation est utile, bien qu'approximative car la constante de proportionnalité,  $\sqrt{2}$  dans le cas présent, dépend en fait de la géométrie du milieu dans lequel la chaleur diffuse. Elle convient en effet parfaitement pour estimer des temps de chauffe ou de refroidissement. Parfois, certains auteurs utilisent une constante de proportionnalité égale à 2 (Duley, 1999), (Ashby, et al., 1984).

La distance de diffusion thermique est de l'ordre de quelques centaines de micromètres pour les métaux pendant un chauffage d'environ une milliseconde, et est bien plus faible pour les matériaux céramiques, excepté l'alumine (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Diffusivité et profondeur de diffusion thermique de quelques matériaux métalliques et de quelques oxydes pour  $(V, \phi) = (100 \text{ mm/s}, 70 \text{ } \mu\text{m})$

	Temps de diffusion, t(s)	$\lambda_{th}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$C_p$ ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Diffusivité thermique à 25°C, a ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	Profondeur de diffusion, $\delta_{th}$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Métaux</b>						
Fe	$0,7 \cdot 10^{-3}$	80,4	7870	449	$22,753 \cdot 10^{-6}$	178,5
Ni	$0,7 \cdot 10^{-3}$	82,9	8900	444	$20,979 \cdot 10^{-6}$	171,4
Co	$0,7 \cdot 10^{-3}$	69,04	8860	421	$18,509 \cdot 10^{-6}$	161,0
Cu	$0,7 \cdot 10^{-3}$	398	8960	385	$115,38 \cdot 10^{-6}$	401,9
Ti	$0,7 \cdot 10^{-3}$	11,4	4510	523	$4,833 \cdot 10^{-6}$	82,3
<b>Oxydes</b>						
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	38	3970	765	$12,512 \cdot 10^{-6}$	132,4
$\text{ZrO}_2$ (PSZ)	$0,7 \cdot 10^{-3}$	1,8	5700	500	$0,632 \cdot 10^{-6}$	29,7
HA	$0,7 \cdot 10^{-3}$	0,72	3156	766	$0,298 \cdot 10^{-6}$	20,4

La profondeur d'absorption  $\delta_{abs}$  est, quant à elle, une fonction de la longueur d'onde incidente et du coefficient d'extinction du matériau. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\delta_{abs} = \frac{1}{\alpha_{abs}} = \frac{\lambda}{4\pi \cdot k_e}$$

III-34

Cette profondeur est de quelques dizaines de nanomètres pour les métaux dans le domaine du visible ou proche infrarouge. Elle peut être considérablement plus importante pour les céramiques dans cette gamme spectrale.

Ces deux longueurs caractéristiques ( $\delta_{th}$  et  $\delta_{abs}$ ) permettent de définir deux régimes de chauffage :

- Le chauffage surfacique si  $\delta_{abs} \ll \delta_{th}$ . Dans ce régime de chauffage, l'absorption du rayonnement se fait sur de faibles profondeurs (absorption en surface), et le profil de température dans le matériau est essentiellement décrit par ses propriétés thermiques (diffusivité, a, conductivité,  $\lambda_{th}$ , et chaleur spécifique,  $C_p$ ).
- Le chauffage volumique si  $\delta_{abs} \gg \delta_{th}$ . Dans ce régime de chauffage, le profil de température dans le matériau pendant le tir laser est essentiellement décrit par ses

propriétés optiques, dans la mesure où la diffusivité thermique est négligeable dans cette échelle temporelle. Ce régime est aussi appelé « régime de confinement thermique ».

### III.1.4 Expressions de la réflectivité, transmissivité et absorptivité d'un milieu homogène (dense) d'épaisseur finie en fonction des propriétés optiques

Rappelons que lorsqu'une onde électromagnétique rencontre un milieu homogène d'épaisseur  $\delta$ , trois cas de figure sont possibles :

- une fraction de l'onde incidente est réfléchi sur la face avant et sur la face arrière si la profondeur de propagation est supérieure à  $2\delta$ . La quantité de rayonnement qui ressort par la face avant de l'échantillon exposée au rayonnement incident est appelée réflectivité  $R$ . La réflexion est dite spéculaire si la surface est lisse et plane à l'échelle microscopique ; ses irrégularités (rugosité) de surface doivent être alors beaucoup plus fines que la longueur d'onde incidente. Il s'en suit que l'angle d'incidence est égal à celui de réflexion (Figure III-5a). Dans le cas contraire, une surface irrégulière présente une réflexion diffuse caractérisée par un faisceau réfléchi dans de nombreuses directions par les irrégularités de surface (Figure III-5b).

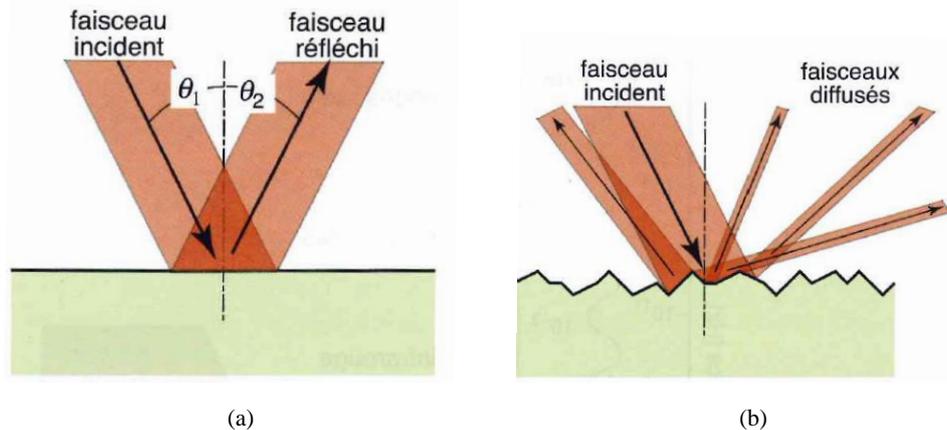


Figure III-5 : Surface réfléchissante plane et lisse (a), donnant une réflexion spéculaire telle que  $\theta_1 = \theta_2$ . Pour une surface rugueuse (b), les angles d'incidence et de réflexion sont toujours égaux localement, mais l'ensemble des irrégularités de la surface donne une réflexion diffuse (Ashby, et al., 2013).

Lorsqu'un faisceau laser monochromatique se propage dans un milieu (air) d'indice de réfraction  $n_1 \approx 1$  et arrive normale à la surface d'un second milieu opaque parfaitement poli (matériau isotrope semi-infini) d'indice de réfraction complexe  $\tilde{n} = n - i k_e$ , la réflectivité normale spectrale  $\rho_{n,\lambda}$  obéit aux lois d'optique géométrique et est donnée par (Humbert, et al., 2012) :

$$\rho_{n,\lambda} = \frac{I_R}{I_0} = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k_e^2}{(n + 1)^2 + k_e^2} \quad \text{III-35}$$

Certaines valeurs de ces propriétés optiques sont données dans le Tableau III-2 et le Tableau III-3. La réflectivité  $R$  vaut rarement 1 mais s'en approche pour des matériaux très conducteurs et dont la surface est parfaitement propre, plane et lisse. L'aluminium poli est connu pour être le meilleur réflecteur métallique bon marché.

Tableau III-2 : Propriétés optiques (n et  $k_e$ ), réflectivité R, absorptivité A et transmissivité  $T_r$  puis profondeur d'absorption  $\delta_{\text{abs}}$  pour certains matériaux à la longueur d'onde du laser Nd : YAG ( $\lambda=1,06 \mu\text{m}$ ) et à l'ambiante (Gale, 2004), (Bass, et al., 1995).

Matériaux	n	$k_e$	$R = \rho_{n,\lambda}$	$A = \alpha_{n,\lambda} = \epsilon_{n,\lambda}$	$T_r = \tau_{n,\lambda}$	$\delta_{\text{abs}}$ (nm)
Al	1,75	8,50	0,91	0,09	0	9,92
Ag	0,23	6,99	0,98	0,02	0	12,07
Cu	0,51	6,93	0,96	0,04	0	12,17
Au	0,27	7,07	0,98	0,02	0	11,93
Fe	3,81	4,44	0,64	0,36	0	19,00
Mo	3,83	3,55	0,57	0,43	0	23,76
Ni	2,62	5,26	0,74	0,26	0	16,04
Pb	1,41	5,40	0,84	0,16	0	15,62
Sn	4,70	1,60	0,46	0,54	0	52,72
Ti	3,80	4,00	0,61	0,39	0	21,09
Pt	3,55	5,92	0,75	0,25	0	14,25
W	3,04	3,52	0,58	0,42	0	23,96
Zn	2,88	3,48	0,58	0,42	0	24,24
C	2,20	1,12	0,23	0,77	0	75,31
Si	3,42	0	0,30	0	0,70	$\infty$
Verre	1,50	0	0,04	0	0,96	$\infty$
$\alpha$ - SiO <sub>2</sub> (Quartz)	1,55	-	0,05	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,75	$10^{-6}$	0,07	0	0,93	$\infty$
MgO	1,74	-	0,07	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	2,20	-	0,14	-	-	-
$\alpha$ - SiC	2,60	0	0,20	0	0,80	$\infty$

Tableau III-3 : Propriétés optiques (n et  $k_e$ ), réflectivité R, absorptivité A et profondeur d'absorption  $\delta_{\text{abs}}$  pour l'aluminium, le fer et la silice à l'ambiante et pour deux longueurs d'onde, (Duley, 1999), (Pawlowski, 1999).

Matériaux	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	n	$k_e$	$R = \rho_{n,\lambda}$	$A = \alpha_{n,\lambda} = \epsilon_{n,\lambda}$	$\delta_{\text{abs}}$ (nm)
Al	1,06 (Nd : YAG)	1,75	8,50	0,91	0,09	9,92
	10,60 (CO <sub>2</sub> )	0,108	34,20	1,00	0	24,66
Fe	1,06 (Nd : YAG)	3,81	4,44	0,64	0,36	19,00
	10,60 (CO <sub>2</sub> )	5,97	32,20	0,98	0,02	26,20
$\alpha$ - SiO <sub>2</sub> (Quartz)	1,06 (Nd : YAG)	1,55	-	0,05	-	$\infty$
	10,60 (CO <sub>2</sub> )	-	-	0,20	-	-

Le Tableau III-2 confirme que pour un matériau isolant électrique comme le verre, son coefficient d'extinction  $k_e$  est nul. Sa réflectivité normale spectrale  $\rho_{n,\lambda}$  définie par l'équation III-35 se réécrit plus simplement comme suit où les directions de propagation de l'onde incidente sont données par les lois de Descartes :

$$\rho_{n,\lambda} = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

La Figure III-6 présente la réflectivité normale spectrale  $\rho_{n,\lambda}$  de quelques matériaux diélectriques en fonction de leur indice de réfraction  $n$ .

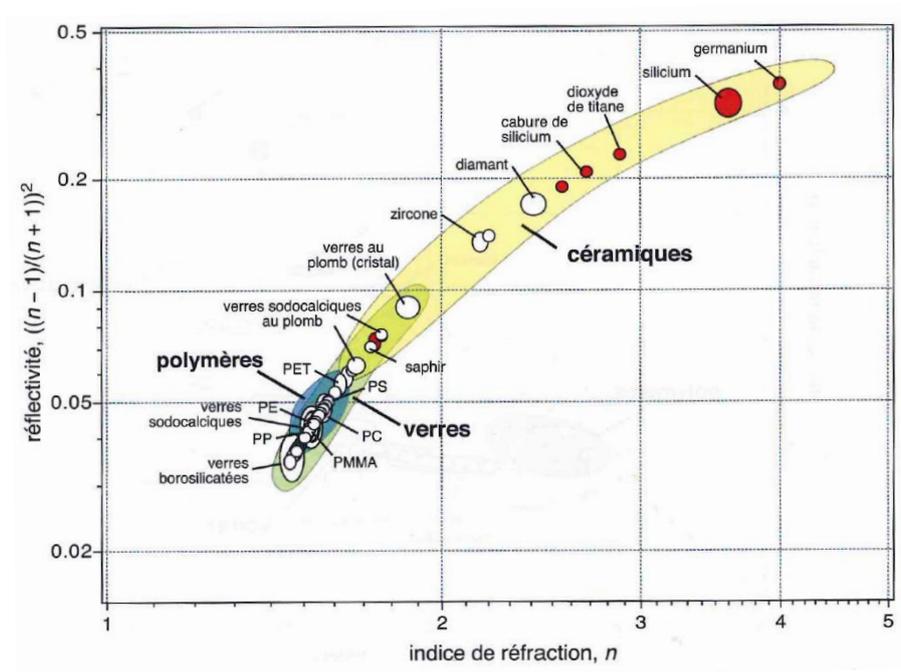


Figure III-6 : Carte de la réflectivité en fonction de l'indice de réfraction. Les matériaux représentés par un cercle blanc sont transparents à la lumière visible; ceux illustrés par un cercle rouge sont transparents à l'infrarouge et au-delà, mais pas dans le visible, (Ashby, et al., 2013).

La réflectivité dépend étroitement de  $n$ , les matériaux diélectriques étant alignés dans une bande assez étroite. A un haut indice de réfraction est associée une grande réflectivité.

- une fraction de l'onde incidente est absorbée dans le matériau. La quantité de rayonnement absorbée par un échantillon homogène est appelée absorptivité  $A$ . S'il s'agit d'un corps noir, tout le rayonnement absorbé sera alors réémis et est défini par l'émissivité  $\epsilon$ . Lorsque la radiation pénètre dans le matériau, la partie transmise de la radiation en face avant du matériau va être progressivement absorbée. Plus la distance  $z$  de propagation de l'onde est grande devant l'épaisseur  $\delta$  du matériau, moins grande sera l'absorption de l'échantillon. Si l'intensité transmise dans le matériau juste sur la face avant de l'échantillon est  $I_{Tr0} = (1-R)I_0$ , l'intensité transmise  $I_{Tr}$  qui reste après une absorption sur une distance de propagation  $z$  est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{Tr}(z) = I_{Tr0} \cdot e^{-\alpha_{abs}z} = (1 - R)I_0 e^{-\alpha_{abs}z} \quad \text{III-37}$$

où  $\alpha_{abs}$  est le coefficient d'absorption volumique en  $\text{mm}^{-1}$ . Ce coefficient  $\alpha_{abs}$  est défini par la relation III-29.

Dans le cas d'un milieu opaque, homogène et semi-infini, son émissivité normale spectrale  $\epsilon_{n,\lambda}$  est donnée par :

$$\epsilon_{n,\lambda} = 1 - \rho_{n,\lambda} = \frac{4n}{(n + 1)^2 + k_e^2} \quad \text{III-38}$$

- Une fraction de l'onde est transmise. La quantité de rayonnement qui traverse un échantillon homogène par sa face arrière est appelée transmissivité,  $T_r$ . Pour un matériau suffisamment transparent, l'intensité transmise du faisceau laser, une fois l'épaisseur de l'échantillon  $\delta$  traversée, se calcule en enlevant l'intensité réfléchie par la surface sur laquelle la radiation est entrée, puis celle perdue sous forme de chaleur provenant de l'absorption en volume et enfin celle réfléchie par la surface sortante lorsque le rayonnement arrive de l'intérieur du matériau. L'intensité sortante ou transmise après que l'onde ait traversée l'épaisseur  $\delta$  de l'échantillon est donnée par l'équation III-30 :

$$I_{Tr}(z = \delta) = (1 - R)^2 I_0 \cdot e^{-\alpha_{abs} z} \quad \text{III-39}$$

soit, 
$$T_r = (1 - R)^2 e^{-\alpha_{abs} z} \quad \text{III-40}$$

Le terme  $(1-R)$  est au carré à cause de la réflexion de l'onde sur les deux faces, entrée et sortie, du matériau. De cette dernière équation, on peut en déduire l'expression du coefficient d'absorption volumique  $\alpha_{abs}$  si la profondeur  $\delta$  est connue :

soit, 
$$\alpha_{abs} = -\left(\frac{1}{\delta}\right) \ln[T_r(1 - R)^{-2}] = \frac{1}{\delta} \ln[T_r^{-1}(1 - R)^2] \quad \text{III-41}$$

Ceci étant, le coefficient d'extinction  $k_e$  s'écrit comme suit :

soit, 
$$k_e = \left(\frac{\alpha_{abs}}{4\pi\sigma}\right) = \frac{-\ln[T_r(1 - R)^{-2}]}{4\pi\sigma\delta} = \frac{\lambda}{4\pi\delta} \ln[T_r^{-1}(1 - R)^2] \quad \text{III-42}$$

En résumé pour un milieu homogène semi-infini ou non, les valeurs  $R$ ,  $T_r$  et  $A$  sont directement liées aux indices optiques ( $n$  et  $k_e$ ) définis ci-avant. Si le matériau homogène n'est pas semi-infini, mais une lame à faces parallèles d'épaisseur finie  $\delta$ , il convient alors de considérer les réflexions multiples avec la face arrière. Aussi, les expressions précédentes de  $R$  et de  $T_r$  ne sont plus valables. Il nous faut donc considérer les coefficients de réflexion et de transmission apparents qui somment toutes les contributions réfléchies et transmises par la lame à ses deux interfaces (face avant et face arrière).

## III.2 Propagation du rayonnement laser dans un milieu hétérogène (poreux)

### III.2.1 Comportement radiatif du rayonnement laser dans un lit de poudre

De nombreux chercheurs travaillent sur l'interaction laser/matière dans le proche IR, mais la plupart des publications concernent les fortes énergies afin de comprendre les effets d'ablation sur différents matériaux. En effet, bien avant la fabrication additive, les procédés de découpe, de perçage voire de choc laser ont été étudiés. Ces procédés font appel à la genèse des plasmas alors que les procédés de frittage sélectif ou de fusion sélective par laser impliquent des effets thermiques sur des milieux divisés avec des énergies beaucoup plus faibles, comme ce qui est pratiqué parfois en soudage laser de plaques minces.

Les nombreux phénomènes thermo-physiques observés dans ces deux procédés additifs ainsi que leurs interactions sont souvent incompris. Les différentes théories avancées jusqu'ici ne rendent pas suffisamment compte de l'effet des paramètres opératoires sur la géométrie de la partie consolidée et sur les propriétés finales du matériau fritté ou fusionné par laser.

Pour une meilleure compréhension des phénomènes physiques intervenant dans ces deux procédés, il est nécessaire de comprendre l'interaction rayonnement/matière dans un milieu granulaire (Faure, 2004) et la diffusion de la chaleur en tenant compte des transformations de phases et d'états (enthalpie de formation).

Les simulations peuvent être d'une grande aide et sont généralement résolues à l'aide de la méthode des éléments finis (Marion, 2016). Toutefois, le contexte tridimensionnel et temporel d'objets à géométrie complexe entraîne une complexité et une inflation dans la durée des simulations tant que le cordon est pris comme élément de base. Actuellement, plusieurs chercheurs essayent de minimiser le temps de calcul en venant simuler le champ thermique d'une pièce en prenant non plus le cordon comme élément de base mais plutôt la couche (Metton, 2016).

La consolidation de la matière due au frittage et/ou à la fusion laser doit être notamment analysée à la lumière de moyens microscopiques afin de bien distinguer ces deux modes de consolidation pour la paramétrie étudiée. A notre connaissance pour la mise en forme de matériaux céramiques, le procédé développé par la société 3D Systems, anciennement Phénix Systems, repose sur le frittage laser sélectif en phase solide et sans ajout de liant. Les particules de poudre ne sont pas fondus. Aussi, ce procédé est le plus souvent complété par une seconde étape : soit une infiltration de la pièce par un liquide mouillant, soit une densification finale par frittage libre dans un four ou par compaction isostatique à chaud si la pièce après frittage sélectif par laser ne contient que de la porosité fermée.

Dans le cas de cette thèse, il s'agit d'étudier un procédé de fusion par laser de matériaux céramiques, seul procédé permettant de garantir une fabrication rapide et directe (en une seule étape) de pièces à géométrie complexe près des cotes, sans retouches notables par rectification.

Afin de mieux appréhender les mécanismes intervenant dans ce procédé de fusion laser, il convient de s'intéresser à l'absorption du rayonnement laser par un milieu granulaire dans le proche IR. Il est alors utile de faire un rappel sur la propagation des ondes dans un milieu hétérogène (poreux) et sur les différents mécanismes d'absorption et de diffusion du rayonnement qui prédominent alors dans un tel milieu lorsque les particules sont majoritairement transparentes à la longueur d'onde du laser.

L'alumine et l'hydroxyapatite sont pris comme exemple pour étudier les choix qu'il convient de faire pour permettre une fusion de qualité d'un matériau céramique transparent au rayonnement laser. Beaucoup de ce qui suit repose sur les travaux de thèse de Sophie Faure et R. Jarrige, qui font partie

des rares études qui traitent des propriétés optiques et de l'interaction rayonnement/matière d'un milieu granulaire (Jarrige, 2012).

### III.2.1.1 Différence d'absorptivité entre un matériau homogène (dense) et un lit de poudre (milieu poreux)

#### III.2.1.1.a Absorptivité d'un matériau transparent au rayonnement laser

Les matériaux céramiques oxydes purs et denses sont en général transparents dans le proche IR. Cependant, un lit de poudre constitué de ces matériaux de quelques millimètres d'épaisseur ne transmet quasiment aucun rayonnement. Par exemple, la transmission obtenue par un monocristal d'alumine d'1 mm d'épaisseur est de 98,8 %. Or, une couche de poudre d'alumine de 1 mm d'épaisseur obtenue par coulage en bande ne présente qu'une transmission de 1%.

Une telle différence est due aux nombreuses réflexions ou diffusions que subit le rayonnement dans la couche de poudre (Figure III-7) conduisant à une réflexion globale de 92 % (Faure, 2004).

Ce phénomène peut être appréhendé par des mesures spectroscopiques effectuées sur des lits de poudre de différentes épaisseurs, compacités, tailles de particules et teneurs en dopant avec une sphère intégrante (Moniz, 2016).

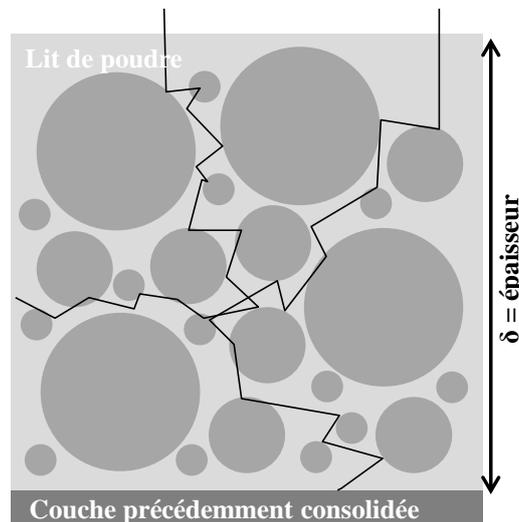


Figure III-7 : Phénomène de multi-réflexions dans un lit de poudre, (Fisher, et al., 2003).

#### III.2.1.1.b Absorptivité d'un matériau absorbant au rayonnement laser

Dans le cas des matériaux métalliques, bien souvent absorbants dans le proche IR, le faisceau laser éclaire le lit de poudre composé de particules solides et d'une phase gazeuse entre ces particules. La partie du faisceau incident qui est réfléchi de manière diffuse par la surface des particules peut atteindre d'autres particules et être en partie absorbée et réfléchi. Ce phénomène en chaîne, appelé multi-réflexions (Figure III-8), a pour conséquence une irradiation des particules sur des profondeurs et largeurs bien plus importantes que celles qui seraient obtenues avec un substrat de même nature complètement dense (Gusarov, 2005), (Vinson, 2015). Aussi, la profondeur de pénétration ou d'absorption,  $\delta_{\text{abs}}$ , est toujours bien plus importante dans un milieu divisé que dans un matériau dense et inversement pour le coefficient d'absorption volumique ( $\alpha_{\text{abs}} = 1/\delta_{\text{abs}}$ ).

Selon Andreï Gusarov (Gusarov, 2010), l'absorptivité globale  $A$  d'un lit de poudre absorbant et optiquement épais peut être approximée par l'équation suivante, si et seulement si la taille des particules métalliques est suffisamment large comparée à la longueur d'onde incidente :

$$A = \frac{3 \cdot \sqrt{1 - \rho_\lambda}}{1 + 2 \cdot \sqrt{1 - \rho_\lambda}} \quad \text{III-43}$$

avec  $\rho_\lambda$  la réflectivité spectrale hémisphérique d'une surface lisse du matériau solide dense et homogène. Cette équation III-43 représente la meilleure corrélation de l'absorptivité expérimentale d'un lit de poudre avec l'absorptivité ( $1 - \rho_\lambda$ ) d'une surface lisse et dense du même matériau solide pour différents matériaux et différentes longueurs d'onde (Figure III-8).

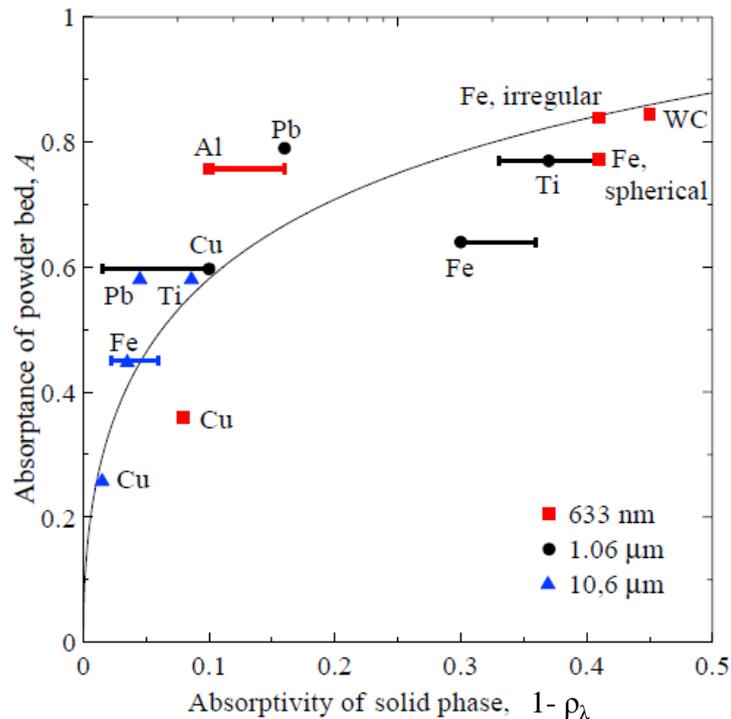


Figure III-8 : Corrélation entre l'absorption globale  $A$  du lit de poudre et l'absorptivité spectrale hémisphérique ( $1 - \rho_\lambda$ ) d'une surface lisse et dense du même matériau que la poudre, (Gusarov, 2010).

### III.2.1.2 Choix de la longueur d'onde ou de l'absorbant

La Figure III-9 présente la transmissivité  $\tau$  d'un monocristal d'alumine pure d'épaisseur 0,5mm. Trois zones se distinguent : jusqu'à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (soit au-delà d'une longueur d'onde de  $7,14 \mu\text{m}$ ), l'alumine est opaque (zone 1), à partir de  $2350 \text{ cm}^{-1}$  (soit en deçà de  $4,25 \mu\text{m}$ ), elle est transparente (zone 3) et entre  $1400$  et  $2350 \text{ cm}^{-1}$ , l'alumine est semi-transparente (zone 2).

La Figure III-10 présente les indices d'extinction  $k_e$  (cf. III.1.2.2) et de réfraction  $n$  d'un monocristal d'alumine. L'indice de réfraction reste constant et égal à 1,75 dans un large domaine de longueur d'onde ( $0,6$  à  $2 \mu\text{m}$ , soit le proche IR). Pour une longueur d'onde de  $10,6 \mu\text{m}$  (infrarouge moyen) correspondant au laser  $\text{CO}_2$ , l'alumine est opaque et son indice d'extinction  $k_e$  est très élevé ( $\approx 10^2$ ). En revanche, dans le proche infrarouge, correspondant au laser Nd:YAG, où peu de transitions sont permises, l'alumine devient transparente et son absorption est très faible, caractérisée par un indice d'extinction  $k_e$  proche de  $10^{-6}$  (Figure III-10). Rappelons que l'HA présente un comportement similaire (Figure III-4).

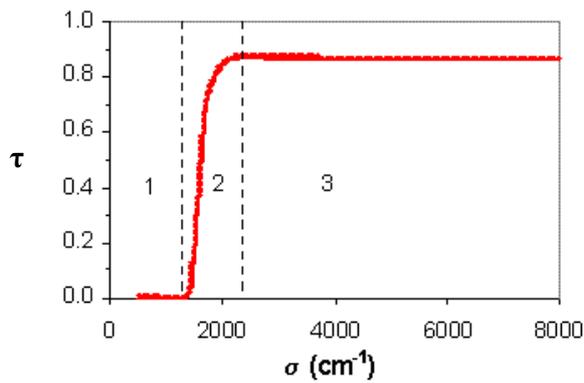


Figure III-9 : (a) Transmissivité d'un monocristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'épaisseur 0,5 mm : (1) zone opaque, (2) zone de semi-transparence et (3) zone de transparence, (Faure, 2004).

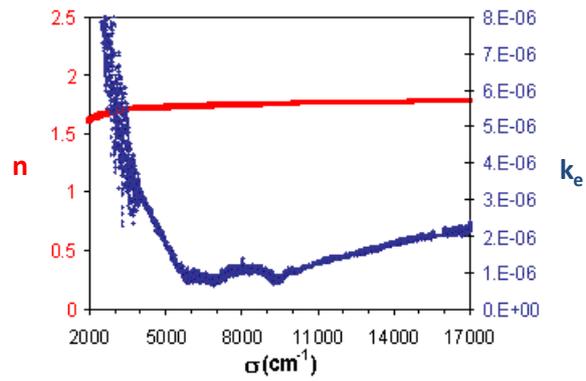


Figure III-10 : Indices optiques  $n$  et  $k_e$  d'un monocristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'épaisseur 0,5 mm en fonction du nombre d'onde, (Faure, 2004).

La machine Phénix PM100 du CdM est équipée d'un laser Nd:YAG car il permet d'avoir de meilleures résolutions que le laser  $\text{CO}_2$ . Pour pallier ce problème d'absorptivité de l'HA, le recours à des absorbants qui absorbent la radiation du laser Nd:YAG s'est avéré nécessaire.

L'indice optique ( $n$  complexe) est un paramètre primordial dans l'étude de l'interaction laser/matière. C'est une grandeur complexe  $\tilde{n} = n - i \cdot k_e$  avec  $n$  l'indice de réfraction qui détermine la propagation du rayonnement dans le matériau et  $k_e$  l'indice d'extinction qui détermine l'absorption i.e l'échauffement dans le volume du matériau. Rappelons que ce facteur  $k_e$  est relié au coefficient d'absorption volumique  $\alpha_{abs}$  par la relation :

$$\alpha_{abs} = \frac{4\pi \cdot k_e}{\lambda} \quad \text{III-44}$$

Le carbone peut apparaître comme un bon absorbant car il absorbe et émet l'entièreté des longueurs d'onde (corps noir). Par ailleurs, il peut être complètement éliminé par un post-traitement thermique sous air. Le contrôle de la fusion du matériau passe nécessairement par le contrôle de l'absorption et donc par un choix approprié de la teneur en carbone, de sa répartition en volume et de sa taille moyenne.

D'autres absorbants, dont les transitions sont de plus faibles énergies, peuvent convenir d'avantage pour avoir une meilleure maîtrise de la fusion et de ce fait une meilleure stabilité du bain. Il s'en suit que plusieurs techniques de « dopage » (mélange en voie sèche ou en voie humide voire l'enrobage) seront envisagées au cours de cette thèse. On entend ici par « dopage » un mélange au sens large de particules transparentes avec un agent absorbant qui est en contact intime avec ces dernières.

### III.2.2 Equation du transfert radiatif (ETR) d'un milieu granulaire : approche par approximation avec modèle à deux flux ou à quatre flux

Le transfert radiatif dans un lit de poudre est un phénomène complexe, objet de nombreuses recherches depuis longtemps. En effet, si les lois physiques mises en jeu sont bien connues (équations de MAXWELL), la résolution des équations différentielles est laborieuse et suppose un certain nombre d'approximations (celles de Lorenz-Mie par exemple). Aussi, d'autres voies ont été explorées.

Dès 1931, Kubelka et Munk proposent de ne retenir que la contribution de deux flux, un flux incident et un flux réfléchi prenant en compte le phénomène de diffusion multiple. Ce modèle

phénoménologique a le mérite de permettre une interprétation simple des mesures expérimentales réalisées avec une sphère intégrante. Des modèles mettant en jeu un plus grand nombre de flux ont été proposés dans la littérature. L'un d'entre eux, le modèle à 4 flux revisité par Gouesbet et al. (Maheu, 1984) est largement utilisé car les paramètres de ce modèle peuvent être calculés à partir de la solution de Lorenz-Mie.

Dans tous les cas, le lit de poudre est assimilé à un milieu statistiquement homogène et isotrope avec une intensité lumineuse qui décroît avec la profondeur  $z$  du milieu granulaire afin de se situer dans le domaine de validité de l'équation de transfert radiatif. Cela nécessite que l'épaisseur du lit de poudre  $\delta$  soit très supérieure à la taille moyenne des particules de poudre,  $D_{50}$ . C'est bien souvent le cas avec le procédé SLM où  $D_{50} = 10 \mu\text{m}$  et  $\delta > 100 \mu\text{m}$ .

### III.2.2.1 Modèle de Kubelka-Munk : méthode à 2 flux

Cette méthode a été introduite en 1905 par Schuster (Schuster, 1905) puis popularisée par Kubelka et Munk en 1948 (Kubelka, 1948). Elle repose uniquement sur la propagation d'un ensemble de 2 flux diffus dans deux directions opposées, perpendiculairement au plan du lit de poudre. Cette méthode est encore parfois appelée « réflexion diffuse ».

L'applicabilité du modèle de Kubelka-Munk exige de satisfaire certaines hypothèses (Vargas, et al., 1997) :

- La lumière incidente est supposée diffuse sur le milieu étudié. Il n'y a alors pas de flux collimatés susceptibles de se propager au sein du lit de poudre. Cela nécessite que le nombre de particules soit suffisamment important pour que l'intensité incidente se disperse uniformément dans toutes les directions, liées au phénomène de multiples réflexions, absorptions, réfractions et diffusions par les particules de poudre. Signalons à ce propos que la diffusion du rayonnement reste encore isotrope pour des fractions volumiques de particules aussi faibles que 30 %.
- Tous les flux diffus se réduisent à deux flux, l'un incident et l'autre réfléchi. Il s'ensuit que la propagation du rayonnement laser dans le lit de poudre conduise à une absorption et une diffusion partielle par l'échantillon.
- Le milieu diffusant est supposé optiquement continu, obligeant à ce que les particules soient relativement de petites tailles comparées à la longueur d'onde du faisceau incident monochromatique (soit  $D_{50} \leq 10 \lambda$ ).

La transmittance  $T_r$  et la réflectance  $R$  d'un lit de poudre d'épaisseur finie peut s'exprimer par deux constantes phénoménologiques, un coefficient d'absorption  $K$  par unité d'épaisseur et un coefficient de diffusion  $S$  par unité d'épaisseur, représentant les capacités d'absorption et de diffusion des particules du lit de poudre. Ces deux constantes constituent les propriétés radiatives du lit de poudre, déduites du modèle à partir de mesures de transmittance et de réflectance du lit de poudre, (Kortüm, 1969). La réflectance  $R$  prend alors la forme suivante, (Wendlandt et al, 1966) :

$$R = \frac{(1 - \beta^2) \cdot \exp(\alpha \cdot z) - (1 - \beta^2) \cdot \exp(-\alpha \cdot z)}{(1 + \beta^2) \cdot \exp(\alpha \cdot z) - (1 - \beta^2) \cdot \exp(-\alpha \cdot z)} \quad \text{III-45}$$

où  $z$  est l'épaisseur du lit de poudre et  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux constantes fonctions de  $K$  et de  $S$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \sqrt{K \cdot (K + 2S)} = S \cdot \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right) \cdot \left(\frac{K}{S} + 2\right)} \\ \beta = \sqrt{K/(K + 2S)} = \sqrt{\frac{(K/S)}{(K/S) + 2}} \end{array} \right. \quad \text{III-46}$$

La transmittance  $T_r$  du lit de poudre est donnée par l'équation suivante :

$$T_r = \frac{4\beta}{(1 + \beta^2) \cdot \exp(\alpha \cdot z) - (1 - \beta^2) \cdot \exp(-\alpha \cdot z)} \quad \text{III-47}$$

Pour un milieu supposé semi-infini ( $z \rightarrow +\infty$ ), les équations III-45 et III-47 se résument à :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_r(z \rightarrow +\infty) = 0 \\ R(z \rightarrow +\infty) = R_\infty = \frac{1 - \beta}{1 + \beta} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K}{S} \cdot \left(\frac{K}{S} + 2\right)} \end{array} \right. \quad \text{III-48}$$

Aussi, la réflectance d'un lit de poudre suffisamment épais est une fonction uniquement du rapport  $K/S$ . Il est donc impossible, à partir de ce modèle à deux flux, d'évaluer les vraies valeurs de  $K$  et de  $S$  à partir des seules mesures de réflexion.

Le rapport  $K/S$  se déduit de l'expression de la « réflectance diffuse infinie » mesurée sur lit de poudre en utilisant la relation ci-après, la plus pratiquée du modèle de Kubelka-Munk :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{III-49}$$

Pour des valeurs de  $R_\infty$  inférieures à 27 %,  $K$  est supérieur à  $S$  et l'absorption domine. Au-dessus de 27 %, c'est la diffusion qui domine ( $K < S$ ), comme montré en Figure III-11. Cette méthode à 2 flux est séduisante de par sa simplicité de mise en œuvre. Cependant, son domaine de validité se limite à des lits de poudre fortement diffusants et très peu absorbants ce qui sera le cas des milieux granulaires, transparents, faiblement dopés.

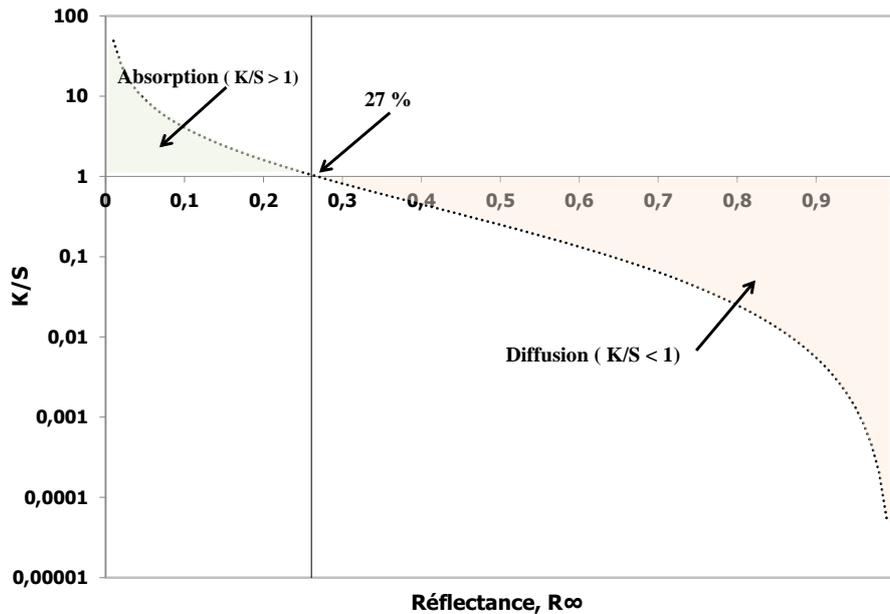


Figure III-11 : Evolution du rapport  $K/S$  déduit du modèle de Kubelka-Munk en fonction de la réflectance diffuse infinie mesurée,  $R_\infty$ , du lit de poudre, (Faure, 2004).

### III.2.2.2 Modèle de Lorenz-Mie : méthode à 4 flux

Cette méthode de résolution de l'ETR par la méthode à 4 flux a été revisitée par Maheu et Gouesbet, (Maheu, 1984), (Maheu et Gouesbet, 1986).

Le faisceau incident sur le milieu diffusant aux faces planes et parallèles est constitué d'une composante diffuse et d'une composante collimatée, perpendiculairement à la surface supérieure du lit de poudre.

En tout point de cote  $z$  de sa face avant, la lumière incidente est la somme de quatre contributions : deux faisceaux collimatés et deux faisceaux diffus comportant à chaque fois une composante incidente et une composante réfléchie. Le facteur  $\xi$  est la fraction d'intensité du faisceau collimaté (ou diffus) transformée en rayonnement diffus dans la direction incidente  $z$ . A l'intérieur du lit de poudre, la trajectoire du rayonnement n'est pas rectiligne : soit  $\gamma$  le facteur multiplicatif. Pour un rayonnement collimaté,  $\gamma$  est égal à 1 et pour un rayonnement diffus,  $\gamma$  est égale à 2.

Il est alors défini plusieurs coefficients à la lumière de la Figure III-12 qui représente les différents modes d'interaction rayonnement/milieu hétérogène en réflexion et en transmission (absorption, diffusion élastique) :

- le coefficient de perte d'intensité par l'absorption du milieu, du faisceau collimaté :  $K$ ,
- le coefficient de perte d'intensité par l'absorption du milieu, du faisceau diffus :  $\gamma.K$ ,
- le coefficient de perte d'intensité par le phénomène de diffusion par le milieu, du faisceau collimaté :  $S$ ,
- les coefficients de perte d'intensité par suite de la diffusion vers l'avant, du faisceau collimaté :  $\xi.S$  et du faisceau diffus :  $\gamma.\xi.S$ ,
- les coefficients de perte d'intensité par suite de la diffusion vers l'arrière, du faisceau collimaté :  $(1-\xi).S$  et du faisceau diffus :  $\gamma.(1-\xi).S$ .

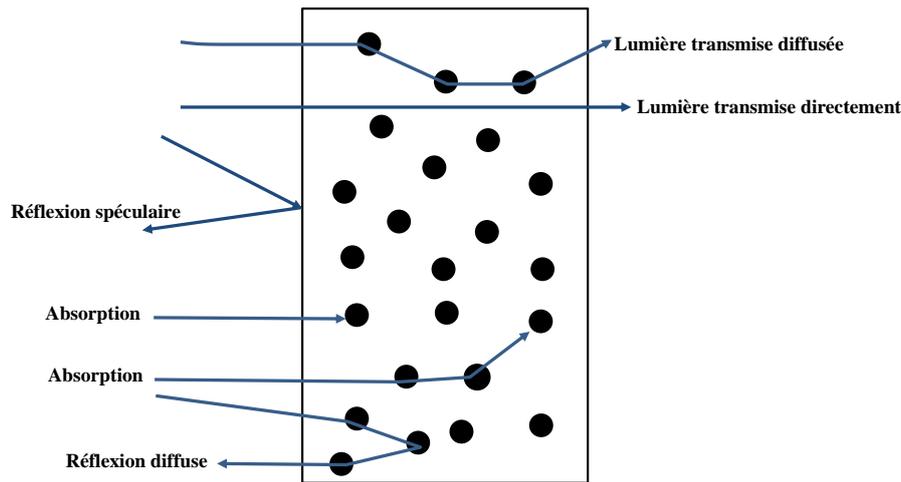


Figure III-12 : Représentation schématique des différents modes d'interaction rayonnement/lit de poudre en réflexion et en transmission.

En considérant un milieu semi-infini et un faisceau incident diffus, la réflectance diffuse est égale à :

$$R_d = \frac{\frac{K}{S} + (1 - \xi) - \sqrt{\frac{K}{S} \cdot \left[ \frac{K}{S} + 2(1 - \xi) \right]}}{(1 - \xi)} \quad \text{III-50}$$

Soulignons que la relation du modèle à deux flux est retrouvée en remplaçant  $(1 - \xi) \cdot S$  par  $S$ .

Pour un faisceau incident collimaté, les diffusions multiples créent une composante diffuse incidente qui se propage dans la profondeur du lit de poudre. La réflectance collimatée est égale à :

$$R_c = \frac{\left[ \gamma \cdot \xi \cdot \frac{K}{S} + \gamma \cdot (1 - \xi) + \xi \cdot \left( \frac{K}{S} + 1 \right) \right] \cdot R_d - (1 - \xi) \cdot (\gamma - 1) \cdot \left( \frac{K}{S} + 1 \right)}{\left( \frac{K}{S} \right)^2 + 1 + 2 \cdot \frac{K}{S} - \gamma^2 \cdot \frac{K}{S} \cdot \left[ \frac{K}{S} + 2 \cdot (1 - \xi) \right]} \quad \text{III-51}$$

Ce facteur  $R_c$  ne dépend que du rapport  $K/S$ ,  $\gamma$  et  $\xi$ . Pour  $\gamma = 1$ ,  $R_c = R_d$ . La Figure III-13 décrit les coefficients de réflexion pour des faisceaux diffus et collimatés en fonction de  $K/S$  issus du modèle à 4 flux pour  $(\gamma = 2, \xi = 0,5)$ .

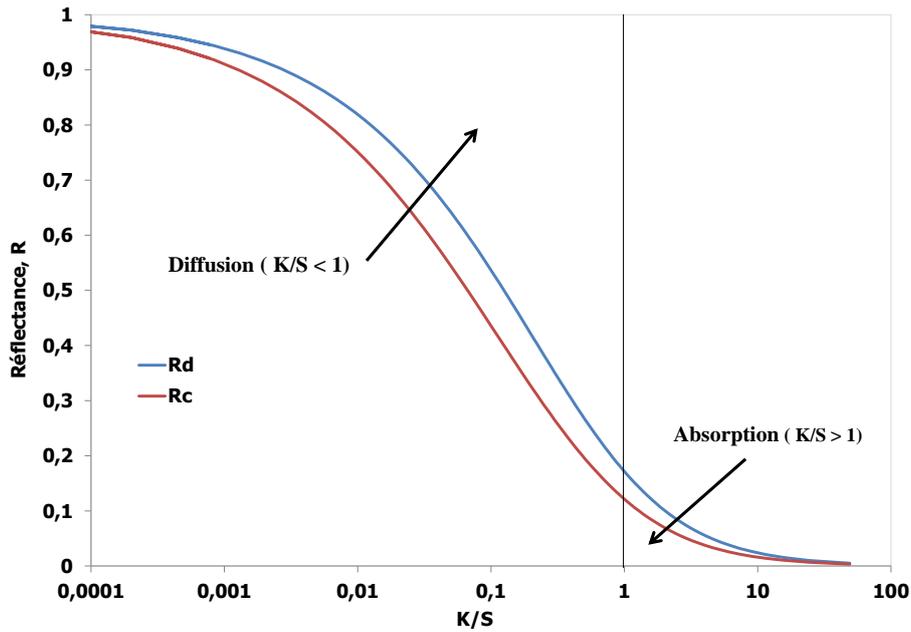


Figure III-13 : Coefficients de réflexion pour des faisceaux diffus ( $R_d$ ) et collimatés ( $R_c$ ) en fonction du rapport  $K/S$  déduit du modèle à 4 flux ( $\gamma = 2$ ,  $\xi = 0,5$ ).

Selon les travaux de Sophie Faure, il n'apparaît pas nécessaire de prendre en compte une valeur non nulle du paramètre  $\xi$ , ce qui simplifie considérablement les expressions mathématiques. Connaissant  $\gamma$ , fixé à la valeur de 1,5, il devient possible de faire des corrections pour estimer la valeur difficilement mesurable du coefficient de réflexion  $R_d$  dans des conditions de faisceau diffus, alors que c'est la grandeur  $R_c$  qui a été mesurée et que l'on souhaite calculer le rapport  $K/S$  par le modèle à 2 flux :

$$R_d = \frac{1 - \sqrt{1 - R_c^2(1 - \gamma^2)}}{R_c(1 - \gamma)} \quad \text{III-52}$$

S'il est difficile d'accéder expérimentalement au rapport  $K/S$ , il est surtout impossible d'obtenir séparément les valeurs de  $K$  et de  $S$ . Toutefois, la spectrométrie est une technique largement utilisée pour caractériser optiquement les milieux granulaires qui demande de prendre comme hypothèse que  $K$  est proportionnel à  $(k_e \cdot D_{50}/\lambda)$  et  $S$  est inversement proportionnel à la taille moyenne des particules  $D_{50}$ . Il est alors judicieux de tracer  $(K/S) \cdot \lambda$  plutôt que  $K/S$  car, suivre l'évolution de  $(K/S) \cdot \lambda$  en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  pour un lit de poudre, revient à suivre l'évolution de l'indice d'extinction  $k_e$  du matériau homogène en fonction de  $\sigma$ . Par ailleurs, l'indice d'extinction  $k_e$  mesuré indirectement par le facteur  $(K/S) \cdot \lambda$  d'un matériau pulvérulent dopé augmente de façon proportionnelle avec la teneur de dopant (Figure III-14).

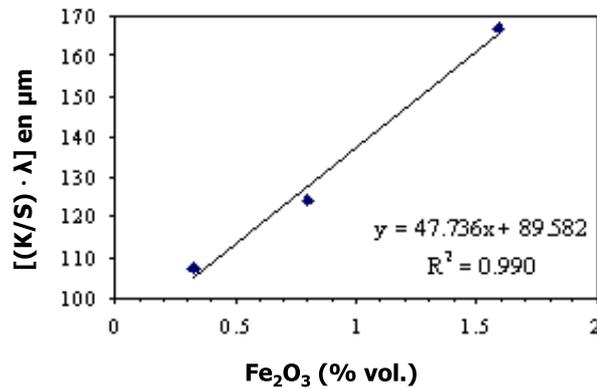


Figure III-14 : Evolution du facteur  $(K/S)\lambda$  de verres broyés en fonction de la teneur en dopant.

### III.2.2.3 Comparaison Expérience / Simulation pour les valeurs de K et de S voire du rapport K/S : effet des paramètres matériaux

En plus d'un grand nombre d'essais spectrométriques réalisés par Sophie Faure sur des lits de poudre divers et variés, elle a utilisé la simulation stochastique (méthode de Monte Carlo) lui permettant de corréler les propriétés optiques intrinsèques du matériau ( $n$ ,  $k_e$ ) et les propriétés radiatives du lit de poudre décrites par les paramètres K et S avec  $\gamma = 1,5$  et  $\xi = 0$  du modèle à 4 flux.

Les simulations donnant une représentation idéalisée ont aidé à identifier les facteurs matériaux du lit de poudre qui affectent les mesures expérimentales. Par exemple, la grandeur macroscopique K est essentiellement déterminé par l'indice d'extinction  $k_e$  du matériau homogène et de la compacité C du lit de poudre ( $C = 1 - P_0 = f_{vp}$ ) où  $f_{vp}$  est la fraction volumique de particules, tandis que la grandeur macroscopique S dépend de l'indice de réfraction  $n$  du matériau homogène et de la granulométrie de la poudre. Les figures ci-après illustrent en partie de tels propos. La Figure III-15 démontre qu'une loi puissance rend compte de la variation de  $K \cdot D_{50}$  en fonction de  $(k_e \cdot D_{50})/\lambda$ , soit :

$$K \cdot D_{50} = A \cdot \left( \frac{k_e \cdot D_{50}}{\lambda} \right)^p \quad \text{III-53}$$

ou encore,

$$\ln(K \cdot D_{50}) = p \cdot \ln \left( \frac{k_e \cdot D_{50}}{\lambda} \right) + \ln A \quad \text{III-54}$$

avec A et p deux constantes indépendantes de l'indice de réfraction  $n$  et p voisin de 0,9.

Il se trouve alors que le coefficient d'absorption du lit de poudre K est une fonction croissante de  $k_e$  et de  $D_{50}$ . La Figure III-16 démontre quant à elle que  $S \cdot D_{50}$  est indépendant de  $(k_e \cdot D_{50})/\lambda$  et donc que S varie en  $1/D_{50}$  et qu'il croît avec l'indice  $n$ . En effet,  $1/S$  représente une distance caractéristique entre deux faisceaux réfléchis et doit donc être proportionnel à  $D_{50}$ . Aussi, S peut s'écrire comme suit :

$$S \cdot D_{50} = B(n) \quad \text{III-55}$$

avec B une fonction croissante de  $n$ .

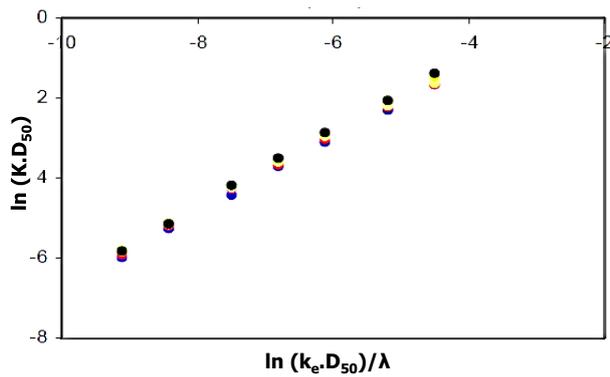


Figure III-15 : Variation de  $K.D_{50}$  avec  $(k_e \cdot D_{50})/\lambda$  en échelle ln pour différentes valeurs de l'indice de réfraction ( $n$  variant de 1,5 à 2,8).

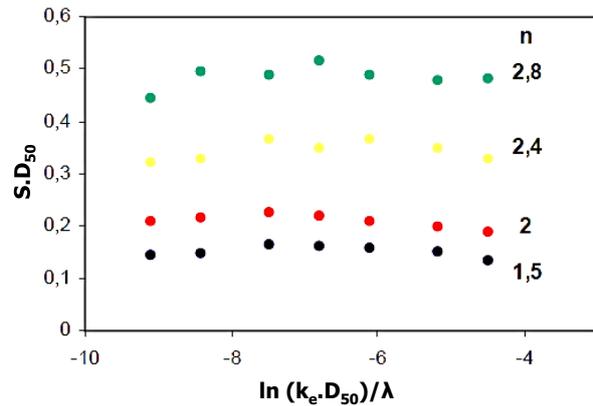


Figure III-16 : Variation de  $S.D_{50}$  avec  $(k_e \cdot D_{50})/\lambda$  en échelle ln pour différentes valeurs de l'indice de réfraction ( $n$  variant de 1,5 à 2,8).

La combinaison des équations III-53 et III-55 permet d'écrire la relation suivante :

$$\frac{K}{S} = \frac{A}{B(n)} \cdot \left( \frac{k_e \cdot D_{50}}{\lambda} \right)^p \quad \text{III-56}$$

L'effet du diamètre maximal ( $D_{\max} = D_{90}$ ) après broyage d'un verre riche en oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a été regardé sur les valeurs du rapport  $K/S$  déduites de la mesure de la réflectance diffuse infinie du lit de poudre.

La Figure III-17 compare les valeurs mesurées de  $K/S$  à celles prédites par la simulation. Une loi puissance est bien observée mais avec un exposant  $p$  plus faible (0,7 contre 0,9) et des valeurs calculées par la relation III-56 supérieures d'un facteur 10 aux valeurs expérimentales. Cette différence est attribuée pour l'essentiel à la faible compacité du lit de poudre et à sa distribution granulométrique. Sur la Figure III-18 ont été reporté les mesures du coefficient de réflexion (ou réflectance) en fonction de la compacité d'un lit de poudre en alumine relativement pure. Les compacités obtenues par tassement sans modification de la distribution granulométrique n'ont pu varier qu'entre 35 et 40 %. Toutefois, la droite de tendance montre que plus la compacité du lit de poudre augmente, plus sa réflectance diminue et moins la dispersion des mesures est importante. Selon Sophie Faure, il ne faut pas moins de 10 mesures de compacité pour avoir une valeur moyenne de  $R$  peu dispersée. Il s'agit donc là d'un paramètre qui peut rendre le procédé non répétable et qui intervient sur sa robustesse.

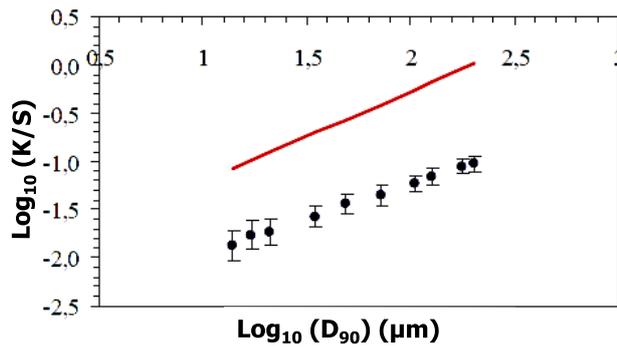


Figure III-17 : Comparaison entre valeurs calculées (trait rouge) et valeurs expérimentales (points bleus) du rapport K/S pour différentes tailles de particules (définies par  $D_{90}$ ) d'un verre broyé riche en  $Fe_2O_3$ .

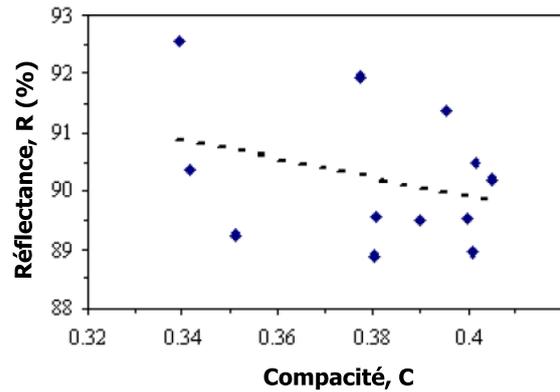


Figure III-18 : Réflectance d'un lit de poudre constituée de particules d'alumine pure en fonction de sa compacité par tassement.

Dans le cadre du modèle à deux flux, K et S sont calculés et leurs variations avec la compacité sont reportées sur la Figure III-19. Il apparaît que S ne dépend pas de la compacité tandis que K croît linéairement avec la compacité.

L'effet de la distribution granulométrique a été regardé sur les propriétés radiatives du lit de poudre (K et S). Pour ce faire, la distribution granulométrique est restée uniforme dans l'intervalle ( $D_{10}$ ,  $D_{90}$ ) où seul  $D_{10}$  varie. Le fait de varier la largeur de la distribution granulométrique, la compacité du lit de poudre change en même temps que la taille moyenne  $D_{50}$  ( $D_{10}$  et  $D_{90}$  étant fixés). Les résultats de la simulation sont présentés en Figure III-20 et combinent les deux effets : largeur (ou span) et compacité.

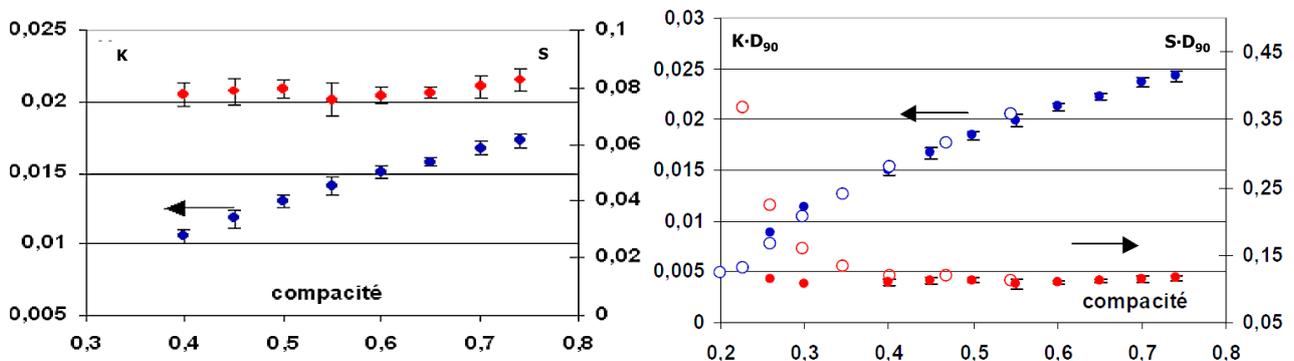


Figure III-19 : Evolution de K (en bleu) et de S (en rouge) en fonction de la compacité du lit de poudre.

Figure III-20 : Evolution de  $K \cdot D_{90}$  (en bleu) et de  $S \cdot D_{90}$  (en rouge) pour différentes distributions granulométriques (cercles évidés) et comparaison avec les données de la figure précédente (en plein).

La grandeur K n'est pas affectée par la largeur de la distribution granulométrique et ne dépend que de la compacité, alors que S augmente rapidement lorsque le rapport  $D_{10}/D_{90} < 0,5$ .

La Figure III-21 souligne qu'un rayon émergent d'une petite particule a une probabilité forte d'intersecter une sphère de grande taille dont le centre est à une cote supérieure, ce qui implique une réflexion plus efficace du faisceau. Enfin, la Figure III-22 montre l'influence de la teneur en dopant

(% vol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dans la poudre d'alumine sur le rapport K/S expérimental et simulé. Il resterait à étudier l'effet de la forme des particules et la texture du lit de poudre.

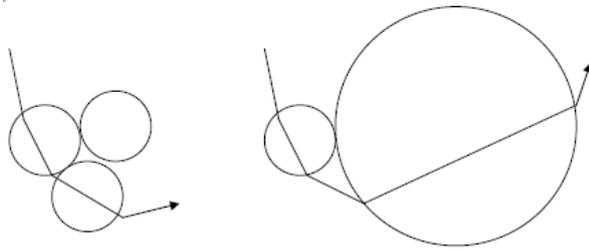


Figure III-21 : Interprétation qualitative de l'augmentation de S par une distribution des tailles de particules.

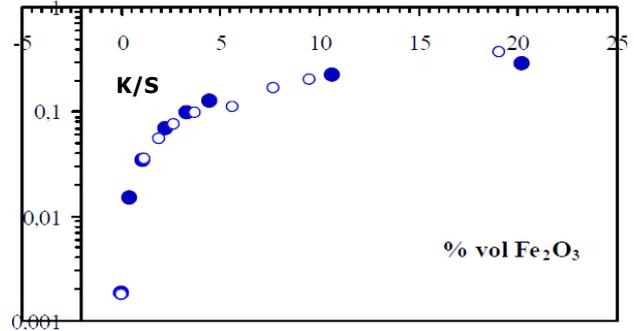


Figure III-22 : Comparaison entre valeurs expérimentales (en plein) et résultats de simulation (cercles évidés) du rapport K/S en fonction de la teneur en dopant ((% vol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )).

### III.3 Conclusion

Quelle est la distance affectée par le rayonnement électromagnétique et quelle est la conséquence thermique de l'interaction rayonnement/matière selon que la matière est dense ou non dense et qu'elle est opaque ou transparente ?

Pour répondre à cette question fondamentale et ainsi mieux comprendre les résultats expérimentaux du chapitre IV, il est primordial de connaître la proportion du rayonnement incident permettant d'échauffer un matériau dense absorbant ou transparent après avoir été rendu absorbant à la longueur d'onde du laser. Il s'agit plus exactement de la partie absorbée du rayonnement incident à laquelle on accède de façon indirecte en mesurant les parties réfléchi et transmise de ce même rayonnement incident.

La loi de Beer-Lambert, qui permet de calculer l'intensité transmise du rayonnement en face arrière d'un matériau, fait intervenir le coefficient  $\alpha_{\text{abs}}$ , qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement, de la température et des propriétés optiques du matériau, en particulier son coefficient d'extinction ou d'atténuation  $k_e$ . Le coefficient d'absorption  $\alpha_{\text{abs}}$  est donc le paramètre clé de l'interaction laser/matière. C'est pourquoi a été relaté un état des connaissances actuelles sur l'obtention expérimentale et l'expression analytique de ce coefficient d'absorption selon que la matière exposée au laser est dense ou non et qu'elle est opaque ou transparente.

**Dans le cas d'un milieu dense et homogène**, la propagation et l'atténuation de l'onde est décrite par l'indice optique complexe ( $\tilde{n} = n - i \cdot k_e$ ) du matériau considéré. Sa partie réelle  $n$ , est l'indice de réfraction qui décrit la propagation de l'onde dans le matériau. Sa partie imaginaire  $k_e$ , est l'indice d'extinction qui caractérise l'atténuation progressive du rayonnement par absorption du matériau. Le coefficient d'extinction permet donc d'accéder au coefficient d'absorption  $\alpha_{\text{abs}}$  lequel est lié par une relation linéaire dont la constante de proportionnalité est inversement proportionnelle à la longueur d'onde  $\lambda$  du laser considéré. Ensuite, le rayonnement absorbé sur la distance  $\delta_{\text{abs}}$  a un effet thermique sur le matériau. La chaleur diffuse dans la matière sur une distance caractéristique  $\delta_{\text{th}}$  qui est fonction de la diffusivité thermique du matériau. Cette valeur de  $\delta_{\text{th}}$  comparée à celle de  $\delta_{\text{abs}}$  détermine si le chauffage se fait en surface ( $\delta_{\text{abs}} \ll \delta_{\text{th}}$ ) ou dans le volume ( $\delta_{\text{abs}} \gg \delta_{\text{th}}$ ) du matériau ce qui est un point majeur pour sa consolidation selon l'état poreux du matériau. Dans le cas d'un matériau dense et homogène, le transfert de chaleur se fait essentiellement par conduction sur des distances de quelques

centaines de microns pour les métaux et de quelques dizaines de microns pour les oxydes purs alors que pour les matériaux absorbants (métaux comme oxydes dopés), la profondeur d'absorption du rayonnement laser varie d'une dizaine à une centaine de nanomètres dans le domaine du proche IR. Aussi, pour des matériaux denses et homogènes, le chauffage IR est irrémédiablement surfacique ; sauf éventuellement pour les matériaux semi-transparents.

**Dans le cas d'un milieu hétérogène poreux** comme par exemple le lit de poudre, la propagation et l'atténuation de l'onde ne peut plus être décrite par l'indice optique complexe  $\tilde{n}$ . En effet, les particules d'un tel milieu granulaire induisent de nombreuses réflexions multiples qui diffusent ou encore dispersent le rayonnement dans le volume de ce milieu. Cela a pour conséquence d'augmenter, par rapport au matériau dense, la profondeur et la largeur de la zone irradiée dans le cas d'un matériau absorbant ou semi-transparent. Le rayonnement incident ayant une probabilité plus importante de rencontrer des particules sur lesquelles s'exercent une réflexion, une absorption voire une transmission, l'absorption se fait alors plus en volume dans un lit de poudre contrairement au matériau dense où l'absorption n'intervient qu'en extrême surface. Dans le cas d'un matériau parfaitement transparent, un lit de poudre d'épaisseur millimétrique ne transmet quasiment aucun rayonnement alors qu'un matériau dense de même épaisseur transmet une grande partie du rayonnement incident. Une telle différence est due, une nouvelle fois, aux nombreuses réflexions multiples que subit le rayonnement dans le lit de poudre, conduisant à une forte réflectivité du milieu. Pour approcher, le coefficient d'absorption d'un milieu hétérogène, qui rentre dans l'expression de la loi de Beer-Lambert, plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature, notamment le modèle à deux flux de Kubelka-Munk et le modèle à 4 flux de Lorenz-Mie. Ces modèles permettent d'exprimer  $\alpha_{\text{abs}}$  en fonction du coefficient d'absorption  $K$  et du coefficient de diffusion  $S$  par unité d'épaisseur du lit de poudre. Ces constantes  $K$  et  $S$  dépendent des caractéristiques du milieu granulaire étudié. En considérant le modèle à 2 flux, la loi de Beer-Lambert s'exprime comme suit :

$$I = I_0 \cdot \exp \left[ - \left( S \cdot \sqrt{\left( \frac{K}{S} \right) \cdot \left( \frac{K}{S} + 2 \right)} \cdot z \right) \right] \quad \text{III-57}$$

Une difficulté demeure pour connaître précisément  $\alpha_{\text{abs}}$  puisque, en plus d'être fonction du rapport  $K/S$ , auquel on peut accéder par la mesure de la « réflectance diffuse infinie », il dépend de  $S$ . Qui plus est, ces valeurs  $K$  et  $S$  évoluent au cours de la fusion laser de par l'élévation de la température. Néanmoins, pour une meilleure compréhension des phénomènes qui régissent la consolidation d'un lit de poudre, la détermination du rapport  $K/S$  est nécessaire mais pas suffisante.



**Résumé**

*La mise en forme par fusion laser de l'hydroxyapatite (transparente au laser Nd :YAG) est rendue possible grâce à l'ajout du carbone. Des objets tridimensionnels architecturés et à porosité contrôlée sont présentés dans la première partie de ce chapitre, en insistant sur le choix du support de fabrication, la microstructure et la composition des phases du matériau consolidé. L'enjeu est ensuite, de comprendre comment les paramètres d'entrée du procédé influent sur les caractéristiques dimensionnelles et morphologiques des bains (1D). Deux modèles complémentaires sont proposés. Le premier est un modèle phénoménologique qui établit les relations entre les dimensions du bain (paramètres de sortie) et les paramètres d'entrée, en particulier l'énergie linéique fournie par le laser. Le deuxième, plus physique, modélise l'interaction entre le laser et un compact de poudre  $HA_{SAI} + C$ . Il permet d'accéder à des grandeurs physiques telles que la profondeur d'absorption et le diamètre d'interaction et met en lumière l'existence de deux énergies linéiques minimales, l'une nécessaire pour fondre en profondeur et l'autre pour fondre en surface la poudre. A partir du premier modèle, des cartographies d'iso-valeurs et une cartographie de construction sont établies pour définir les jeux de paramètres optimums. Les effets de l'atmosphère de travail, de la compacité du lit de poudre et de la teneur en carbone sur les dimensions et la morphologie des bains ont été plus particulièrement regardés dans cette étude. Enfin, un bilan d'énergie est réalisé. Il permet d'évaluer l'absorbance maximale et minimale ainsi que la température du bain.*

**Tables des matières**

IV.1 Procédé de fusion laser de la poudre $HA_{SAI} + C$ .....	129
IV.1.1 Paramètres d'entrée .....	129
IV.1.1.1 Paramètres du 1 <sup>er</sup> ordre.....	129
IV.1.1.2 Paramètres du 2 <sup>ème</sup> ordre .....	130
IV.1.2 Paramètres de sortie.....	131
IV.1.3 Construction de géométries 3D .....	134
IV.1.3.1 Paramètres opératoires imposés .....	134
IV.1.3.2 Choix du support de fabrication .....	135
IV.1.3.3 Construction de cylindres.....	138
IV.1.3.3.a Couples (P, V) optimums .....	138
IV.1.3.3.b Densification.....	138
IV.1.3.3.c Microstructure .....	141
IV.1.3.3.d Composition des phases .....	142
IV.1.3.4 Réalisation d'un démonstrateur de type « scaffold ».....	143

<b>IV.2 Etude des paramètres opératoires du premier ordre sur la forme, les dimensions et la porosité des bains .....</b>	<b>144</b>
IV.2.1 Modèles phénoménologiques : effet de la puissance et de la vitesse.....	148
IV.2.1.1 Effet de la puissance laser : Modèle en P (MP).....	148
IV.2.1.2 Effet de la vitesse de balayage : Modèle en V (MV).....	153
IV.2.2 Modèle phénoménologique : effet de l'énergie linéique .....	157
IV.2.3 Que nous a apporté le modèle phénoménologique ? .....	163
IV.2.4 Modèle de type SLA appliqué à la fusion laser de la poudre HA <sub>SAI</sub> + C : effet de la puissance et de la vitesse .....	165
IV.2.4.1 Expression de l'intensité absorbée par le volume d'un milieu granulaire transparent et rendu absorbant par l'ajout d'une faible teneur en carbone.....	166
IV.2.4.2 Expression des dimensions caractéristiques du bain et de sa forme en fonction de l'énergie linéique .....	170
IV.2.4.2.a Profondeur du bain .....	170
IV.2.4.2.b Largeur du bain.....	172
IV.2.5 Relation entre profondeur et largeur maximales du bain.....	173
IV.2.6 Expression de la forme du bain .....	174
<b>IV.3 Cartographie P-V de construction .....</b>	<b>176</b>
<b>IV.4 Effet de l'atmosphère .....</b>	<b>179</b>
<b>IV.5 Effet de la compacité .....</b>	<b>182</b>
<b>IV.6 Effet de la teneur en absorbant .....</b>	<b>184</b>
<b>IV.7 Bilan énergétique de l'interaction laser/matière en régime adiabatique .....</b>	<b>190</b>
<b>IV.8 Conclusion .....</b>	<b>194</b>

---

## IV.1 Procédé de fusion laser de la poudre HASAI + C

Les caractéristiques dimensionnelles de la pièce fabriquée sont de première importance puisque l'enjeu de ce projet est de fabriquer des implants osseux sur mesure de très grande précision géométrique. Le jeu de paramètres choisi définira la qualité de la construction et notamment ses performances mécaniques. En effet, les paramètres opératoires du procédé SLM ont une très forte incidence sur l'histoire thermique vue par le matériau et pourront être à l'origine de défauts microstructuraux et en particulier de fissures qu'il sera nécessaire de limiter. Certains paramètres opératoires sont beaucoup plus critiques que d'autres. Pour cette raison, les paramètres du procédé sont classés selon leur degré d'influence pour le matériau considéré. Les paramètres désignés sous le vocable « paramètres du 1<sup>er</sup> ordre » sont en principe les plus influents et sont ceux qu'il convient de faire varier. Les autres sont fixés et désignés sous le vocable « paramètres du 2<sup>ème</sup> ordre ». Le Tableau IV-1 reprend l'ensemble de ces paramètres d'entrée.

### IV.1.1 Paramètres d'entrée

#### IV.1.1.1 Paramètres du 1<sup>er</sup> ordre

La compatibilité optique du matériau vis-à-vis du rayonnement laser ainsi que les caractéristiques morphologiques de la poudre sont des paramètres du 1<sup>er</sup> ordre à prendre en compte dans le cadre de cette étude. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec la poudre HASAI + C (Cf. chapitre II).

Les caractéristiques morphologiques de la poudre et sa distribution granulométrique vont en effet définir la densité relative du lit de poudre encore appelée compacité C. Il s'agit là d'une donnée importante qui va gouverner en partie les interactions entre le rayonnement du laser et le lit de poudre. A cette caractéristique du lit de poudre, il faut ajouter des paramètres liés au matériau, à savoir la teneur en carbone et le cas échéant sa répartition au sein du lit de poudre.

Les paramètres ajustables du procédé laser sont la puissance P, la vitesse de balayage V, le diamètre du faisceau laser  $\Phi_L$ , la hauteur de poudre à laser  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  et l'écart vecteur  $E_v$  (i.e. la distance entre deux traits laser juxtaposés). Signalons qu'à ce stade la hauteur de poudre à laser ne s'apparente pas au déplacement du piston de fabrication  $\Delta Z_{\text{piston}}$  à chaque couche. La combinaison de plusieurs de ces paramètres permet d'exprimer des critères énergétiques, décrits ci-dessous (Vilaro, 2011).

- L'intensité laser I encore appelée densité de puissance ou puissance surfacique en ( $\text{W}/\text{mm}^2$ ) est définie comme le rapport de la puissance laser (équivalente à un flux de chaleur ou flux d'énergie) sur l'aire éclairée par le faisceau laser :

$$I = \frac{4P}{\pi \cdot \Phi_L^2} \quad \text{IV-1}$$

- L'énergie linéique  $E_1$  en ( $\text{J}/\text{mm}$ ) est le rapport de la puissance laser sur la vitesse de balayage :

$$E_1 = \frac{P}{V} \quad \text{IV-2}$$

- L'énergie surfacique  $E_s$ , parfois appelée fluence, en ( $J/mm^2$ ) combine la puissance laser, la vitesse de balayage et le diamètre du faisceau laser :

$$E_s = \frac{4P}{\pi \cdot \Phi_L \cdot V} = \frac{4}{\pi \cdot \Phi_L} \cdot E_l \quad \text{IV-3}$$

Notons que dans cette étude le diamètre du spot laser,  $\Phi_L$ , est resté inchangé et égal à  $70 \mu m$ . En conséquence,  $E_l$  et  $E_s$  sont équivalents à un facteur près. Par ailleurs, l'écart vecteur est un paramètre étudié uniquement dans le cas de la construction de géométries 2D (draps) et 3D. Aussi, l'écart vecteur, contrairement à la classification de Thomas Vilaro (Vilaro, 2011) sera considéré ici comme un paramètre du 2<sup>ème</sup> ordre.

- Le temps d'interaction  $t_{int}$  (ms) est le rapport du diamètre du faisceau laser sur la vitesse de balayage :

$$t_{int} = \frac{\Phi_L}{V} = \frac{2r_0}{V} \quad \text{IV-4}$$

Ces paramètres combinés et en particulier l'énergie linéique seront utilisés dans la suite de l'étude pour simplifier la mise en équation du modèle phénoménologique donnant accès à la morphologie et aux dimensions du bain.

La fusion laser de l'HA s'opère par le biais du carbone (agent absorbant), sa teneur massique constituera donc un paramètre du 1<sup>er</sup> ordre. Par ailleurs, la **nature du gaz** de protection, bien souvent considérée comme un paramètre du second ordre, aura un effet important puisque le carbone n'aura pas le même effet thermique et pouvoir absorbant vis-à-vis de l'HA selon le gaz de protection utilisé (air synthétique ou argon). Aussi, l'environnement de fabrication sera considéré comme un paramètre du 1<sup>er</sup> ordre. Dans le cas où l'argon est utilisé, le temps de purge de la chambre de fabrication est d'environ 4h pour atteindre une pression partielle d'oxygène inférieure à 30 ppm. Une fois cette pression partielle atteinte, le circuit d'alimentation en argon permet de travailler en légère surpression avec un débit de gaz compris entre 6 et 10 L/min.

#### IV.1.1.2 Paramètres du 2<sup>ème</sup> ordre

Les paramètres du 2<sup>ème</sup> ordre ont bien souvent une contribution plus faible sur la qualité de la construction et sont généralement fixés au début de l'étude par la machine SLM mise à disposition, les études préalables et surtout les propriétés d'emploi souhaitées. Certains auteurs classent en paramètres du 1<sup>er</sup> ordre, tous ceux que l'on peut faire varier au cours de la fabrication (Marion, 2016).

- La distribution énergétique du faisceau laser est un paramètre très important du procédé SLM. Elle est toutefois fixée par l'achat du laser. Le faisceau utilisé est dans le cas présent gaussien, i.e. de type TEM<sub>00</sub> (Transverse Electric Magnetic). Rappelons toutefois qu'il est toujours possible de modifier la forme du faisceau laser en ajoutant un dispositif optique spécifique, communément appelé « Top-Hat » qui rend uniforme la répartition énergétique du faisceau sur l'ensemble du spot laser. Cette modification n'a pas été faite dans le cadre de cette étude. Elle aurait permis de modifier les gradients thermiques à l'intérieur du bain et donc les mouvements de Marangoni lesquels conditionnent la forme du bain.

- Le type de laser est également un paramètre qui est de nouveau fixé par l’achat du laser. Son mode de fonctionnement peut être pulsé ou continu et le choix doit se faire en fonction de la vitesse de construction et de la qualité topographique souhaitées pour les pièces envisagées. Le laser monté sur la machine SLM du CdM fonctionne en mode continu. Il s’agit d’un laser à barreau solide Nd :YAG (Grenat d’Yttrium et d’aluminium  $Y_3Al_5O_{12}$  dopé par  $Nd_2O_3$ ) monomode et monochromatique ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )
- Le support de fabrication est généralement choisi avec soin dès le départ. Cependant, sa compacité, son état de surface et sa densité relative influenceront de manière drastique la qualité de la fabrication des premières couches du matériau concerné (cf. section IV.1.3.2)
- Les stratégies de fabrication font partie des paramètres du 2<sup>ème</sup> ordre mais n’ont pas été étudiées dans le cadre de cette étude.
- L’écart vecteur qui définit le taux de recouvrement ( $\tau_r$ ) entre deux traits laser juxtaposés peut être considéré selon les auteurs comme un paramètre du 2<sup>ème</sup> ou du 1<sup>er</sup> ordre. Dans le cas présent, il s’agit d’un paramètre du 2<sup>ème</sup> ordre malgré son importance primordiale dans le cas de la construction de géométries 3D. Le taux de recouvrement ( $\tau_r$ ) combine l’écart vecteur (un paramètre d’entrée) avec la largeur du bain (un paramètre de sortie) donnant ainsi une information chiffrée sur le pourcentage de matière refondue du bain adjacent :

$$\tau_r = 1 - \frac{E_V}{L} \quad \text{IV-5}$$

### IV.1.2 Paramètres de sortie

Les paramètres de sortie permettent d’évaluer la qualité des pièces fabriquées (Tableau IV.1) et d’identifier les domaines de fonctionnement du procédé.

Dans le cas des géométries 1D (Figure IV-1a), les cordons ou plus exactement les bains (lignes de fusion sur compact de poudre) sont évalués par le biais de leurs caractéristiques dimensionnelle et morphologique. La caractérisation d’un bain consolidé implique la mesure de sa hauteur (ou profondeur d’interaction), de la hauteur de sa zone de retrait (partie densifiée du compact de poudre), de la hauteur de sa zone fondue (partie dense et consolidée du bain) et de sa largeur (Figure IV-1b). La section du bain sera également relevée expérimentalement et approximée par une expression analytique, fonction de sa morphologie. Ces caractéristiques dimensionnelles évoluent avec les paramètres du 1<sup>er</sup> ordre et donnent lieu à plusieurs typologies de bains. A partir de ces différentes typologies, plusieurs domaines de construction 1D seront identifiés.

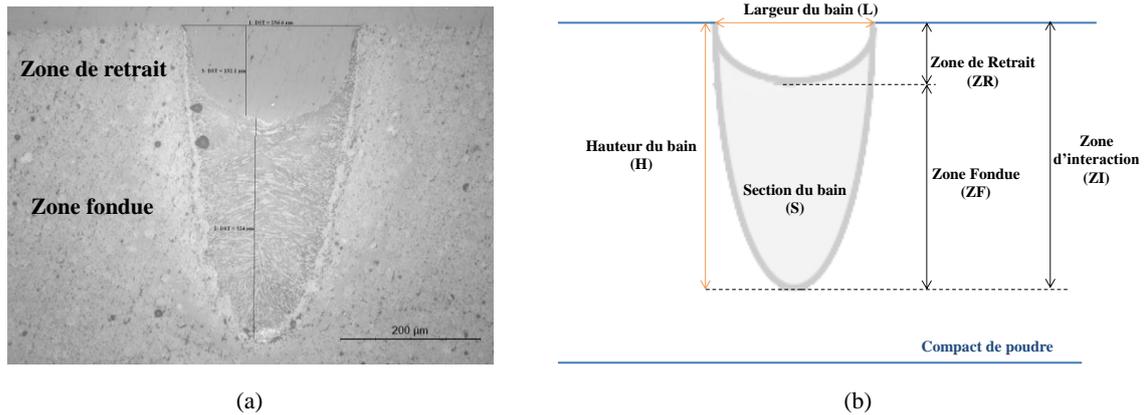


Figure IV-1 : (a) Coupe transverse d'un bain réalisé à la surface d'un compact de poudre HA<sub>SAI</sub> + C, (b) Représentation schématique des différentes zones d'une coupe transverse d'un bain avec ses dimensions associées (H, L et S).

Les constructions 3D permettront d'apprécier les propriétés mécaniques et biologiques des pièces fabriquées. Dans la mesure où cette thèse s'inscrit dans une démarche industrielle forte, il est important de privilégier les aspects dimensionnels (respect des cotes) et biologiques tout en garantissant une vitesse de fabrication suffisamment élevée pour satisfaire aux critères économiques de la société OsseoMatrix et assurer une bonne productivité.

Tableau IV-1 : Liste des paramètres opératoires du 1<sup>er</sup> ordre et du 2<sup>ème</sup> ordre du procédé SLM avec les paramètres de sortie qui en découlent.

Paramètres d'entrée	Paramètres de sortie
<b><u>1<sup>er</sup> ordre</u></b>	
Propriétés optiques du matériau granulaire à la longueur d'onde du laser	<b><u>Qualité géométrique</u></b>
Caractéristiques morphologiques et distribution granulométrique de la poudre	H <sub>ZF</sub> : Hauteur de la zone fondue (μm)
<b>P : puissance laser (W)</b>	H <sub>ZR</sub> : Hauteur de la zone de retrait (μm)
<b>V : vitesse de balayage du faisceau laser (mm/s)</b>	H = H <sub>ZF</sub> + H <sub>ZR</sub> : Hauteur du bain (μm)
<b>Atm : nature et débit du gaz protecteur</b>	L : Largeur du bain (μm)
<b>%pds C : teneur massique en carbone (%)</b>	S : Section du bain (mm <sup>2</sup> )
<b>ρ<sub>relative</sub> : densité relative du lit de poudre (%)</b>	H/L : Rapport d'élançement du bain
<b>Φ<sub>1</sub> : diamètre focalisé du faisceau laser (μm) = 70 μm</b>	<b><u>Qualité chimique</u></b>
<b>ΔZ<sub>poudre</sub> : hauteur de poudre à laser (μm)</b>	Composition, morphologie, taille et fraction volumique des phases.
<b>ΔZ<sub>piston</sub> : épaisseur de couche consolidée après stabilisation (μm)</b>	<b><u>Qualité physique et topographique</u></b>
<b><u>2<sup>ème</sup> ordre</u></b>	Etat de surface, grains (morphologie et taille), défauts (pores et fissures)
Nature chimique, rugosité, densité relative et dimensions du support de fabrication	<b><u>Qualité mécanique</u></b>
Type, forme (ou caustique) et mode du laser	Essais mécaniques
T <sub>préch</sub> : température de préchauffage de l'enceinte (°C)	<b><u>Critères économiques</u></b>
P <sub>O<sub>2</sub></sub> : pression partielle d'oxygène (ppm)	V <sub>cons</sub> : vitesse de construction (cm/h)
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> : pression partielle de vapeur d'eau (ppm)	P (ou S) : productivité
E <sub>v</sub> : écart vecteur entre deux traits juxtaposés (μm)	D <sub>v</sub> : débit volumique de matière consolidée (cm <sup>3</sup> /h)
T <sub>tempo</sub> : temporisation (s)	Taux de recyclage de la poudre
Stratégie de fabrication	

### IV.1.3 Construction de géométries 3D

Afin de satisfaire les besoins de l'industriel et de ses investisseurs, l'étude du procédé de fusion laser a débuté par la recherche de jeux de paramètres pour construire des architectures 3D. Le premier défi était d'obtenir des pièces suffisamment cohésives pour pouvoir commencer l'étude biologique au CNRS (laboratoire B2OA). Ensuite, il était nécessaire d'optimiser les paramètres opératoires pour obtenir des pièces de qualité convenable avec des vitesses de construction les plus élevées possibles.

La partie qui suit décrit la démarche adoptée, les points durs rencontrés et les questions soulevées au fur et à mesure de cette étude.

#### IV.1.3.1 Paramètres opératoires imposés

Le procédé SLM offre un grand nombre de paramètres opératoires (cf. Tableau IV-1). Il est donc utopique de tester toutes les combinaisons. Pour cette raison, certains paramètres du 1<sup>er</sup> ordre et du 2<sup>ème</sup> ordre ont été préalablement fixés en s'appuyant sur les travaux antérieurs réalisés au CdM avec des poudres métalliques et intermétalliques (Vilaro, 2011) et sur les premiers essais réalisés avec la poudre céramique. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Paramètres opératoires préalablement fixés à partir de la connaissance antérieure acquise par le CdM sur une multitude de matériaux

<b>Paramètres de mise en couche</b>	
Epaisseur de couche	50 $\mu\text{m}$
Descente initiale du piston de fabrication	80 $\mu\text{m}$
Quantité de poudre prélevée dans le bac d'alimentation	100 $\mu\text{m}$
Taux de compactage	30 %
<b>Stratégie de balayage du faisceau laser</b>	
Ecart vecteur	200 $\mu\text{m}$
Diamètre du faisceau laser	70 $\mu\text{m}$
Direction de balayage du faisceau laser	(+ 4 °, - 4 °)
<b>Environnement de fabrication</b>	
Température de l'enceinte	20 °C
Débit de gaz (air synthétique ou argon)	5 L.min <sup>-1</sup>

- Les paramètres de mise en couche ont été choisis en tenant compte de la porosité du lit de poudre qui est égale à 70% (cf. chapitre II). La quantité de poudre prélevée dans le bac d'alimentation est alors bien plus importante que la hauteur de couche théorique obtenue après consolidation, afin de compenser la porosité du lit de poudre.
- La stratégie de balayage du faisceau laser est la manière dont les trajectoires du faisceau s'enchaînent au niveau d'une couche. La stratégie employée ici consiste à donner un angle  $\pm \theta^\circ$  aux vecteurs par rapport à la direction de déplacement du rouleau (Figure IV-2). Cela permet d'étaler la poudre de façon plus homogène surtout lorsque la pièce présente des arrêtes parallèles au sens de dépose de la poudre. L'écart vecteur entre deux traits laser juxtaposés fait également partie de cette stratégie. Il est calculé pour que le taux de recouvrement n'excède pas 30 % et doit être réadapté pour chaque jeu de paramètres considéré. La couche suivante est balayée avec des vecteurs orientés à  $\pm 90^\circ$  par rapport à ceux de la couche précédente. Cela correspond à une stratégie croisée d'une couche à l'autre, considérée comme la plus performante par le CdM.

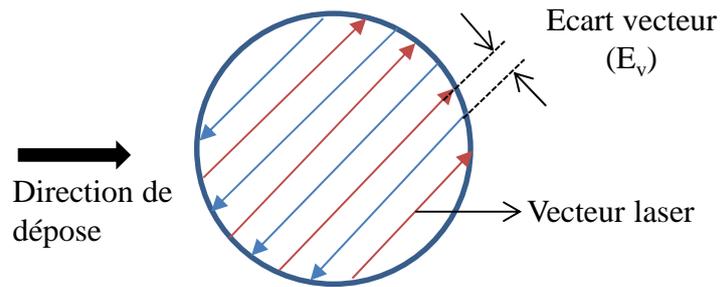


Figure IV-2 : Stratégie de balayage « aller-retour » d'une surface circulaire avec des vecteurs orientés à  $\pm 45^\circ$  par rapport à la direction de déplacement du rouleau.

### IV.1.3.2 Choix du support de fabrication

Les premières tentatives de construction 3D ont montré que la nature chimique et les propriétés de surface du support de fabrication doivent être choisies avec le plus grand soin dès le départ car la qualité de la fabrication des premières couches en dépendent.

Les premiers supports de fabrication sont en acier Inox 316L revêtu d'une couche d'hydroxyapatite par APS (Air Plasma Spray) conformément au cahier des charges préétablis par OsseoMatrix. Le revêtement quelque peu poreux a une épaisseur de 100 à 120  $\mu\text{m}$  et est cristallisé à 70 %, le reste étant amorphe. Des traits formés par le passage du laser sur le support revêtu (Figure IV-3a) indiquent qu'une grande partie du rayonnement laser est absorbé par l'acier Inox 316L, entraînant localement sa fusion. Ces premiers résultats démontrent que le revêtement d'HA est transparent au rayonnement du laser Nd:YAG. Pour certains couples opératoires (P,V), la fusion de l'Inox peut restituer suffisamment de chaleur pour engendrer à sa surface supérieure une densification voire une fusion du dépôt d'HA (Figure IV-3b et d). Plusieurs éléments métalliques contenus dans l'acier Inox 316L (Fe, Cr, etc.) remontent à la surface du dépôt d'HA par capillarité, formant de nouveaux oxydes contaminés par des traces d'ions métalliques (Figure IV-3c).

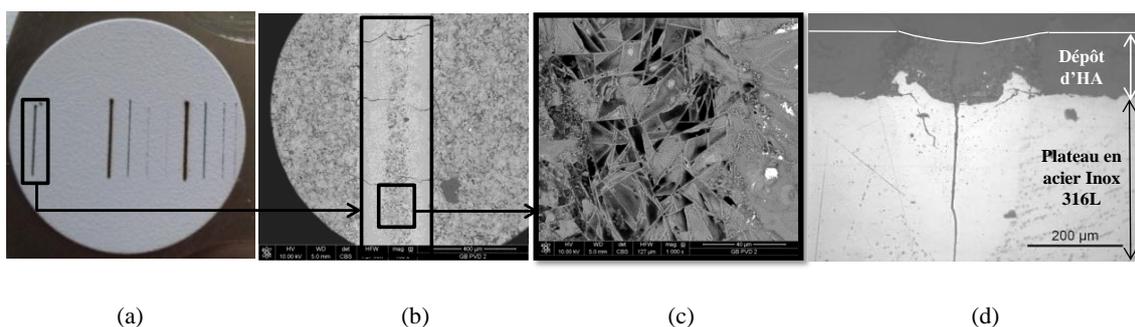


Figure IV-3 : a) Traits laser sous air à (P,V) variables à la surface d'un support en acier Inox 316L revêtu d'une couche d'HA, (b) Trait laser sous air à P20V30 conduisant à la refusion de l'HA et à sa fissuration transverse, (c) Microstructure de la partie centrale de la refusion de l'HA, (d) Bain d'acier surmonté d'une zone d'HA refondue, l'ensemble présentant une fissuration axiale.

Fort de ces résultats, d'autres traits laser ont été réalisés sous air mais cette fois-ci sur des lits de poudre d'HA<sub>SAI</sub> pure de différentes épaisseurs (30, 150, 210 et 300  $\mu\text{m}$ ) déposés sur l'acier revêtu (Figure IV-4a). De nouveau, pour certains couples opératoires (P,V), le rayonnement laser traverse le

lit de poudre, quelle que soit son épaisseur, puis le revêtement et fond le substrat métallique qui à son tour fusionne partiellement ou totalement par conduction l'HA (Figure IV-4b et c). Cette quantité d'HA fondue va être fonction du volume du bain d'acier fondu, et de ce fait dépend de l'énergie linéique imposée.

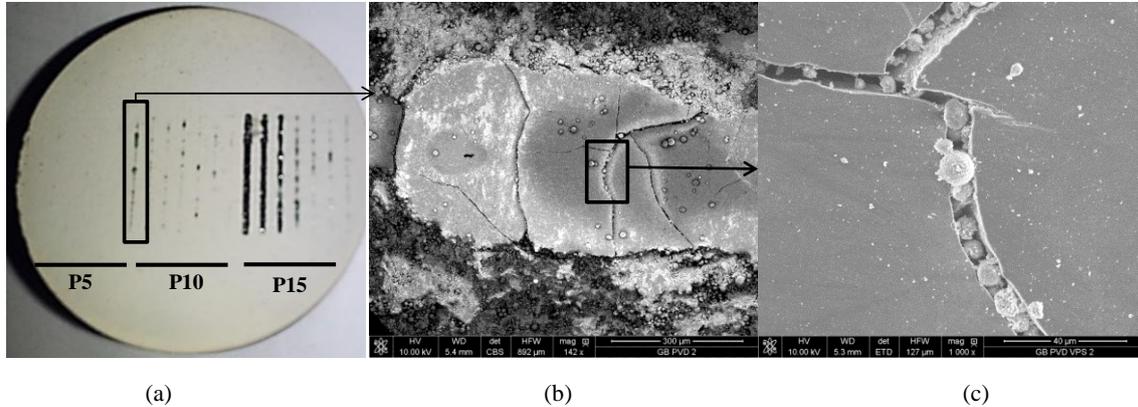


Figure IV-4 : (a) Traits laser sous air à (P,V) variables à la surface d'un support en acier Inox 316L revêtu sur lequel est déposée une couche d'HA, (b) Trait laser sous air à P10V30 conduisant à la refusion de l'HA et à sa fissuration transverse, (c) Micrographie d'une fissuration transverse.

Enfin, des compacts de poudre d'HA<sub>SAl</sub> pure de différentes densités relatives (45, 50 et 55 %) ont été réalisés par pressage uniaxial afin d'accroître leur conductivité thermique. Chacun de ces trois compacts de forte épaisseur (environ 4mm) était de nouveau déposé sur un support en acier revêtu d'HA. Le temps d'interaction laser/matière au cours des essais dynamiques (P, V) n'est pas suffisant pour que le rayonnement incident traverse le compact ainsi que le revêtement et fonde l'acier Inox. Pour cette raison, des essais statiques (P, t) ont été menés sur ces compacts. Un plan d'essais à trois puissances (20, 30 et 40 W) et quatre temps d'interaction (2, 4, 8, et 16 s) a été investigué (Figure IV-5).

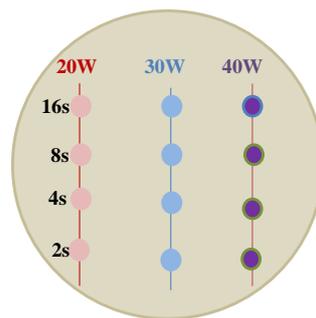


Figure IV-5 : Schéma de principe des essais laser réalisés en statique avec différents couples (P,t).

Toutefois, selon la densité relative du compact, l'interaction laser/matière n'est pas la même car la porosité joue sur les réflexions multiples du rayonnement et la conductivité thermique du compact. La plupart des conditions opératoires conduisent à la formation d'un cône d'HA<sub>SAl</sub> fondue autour duquel un frittage est observé (densification avec conservation des grains submicroniques), (Figure IV-6).

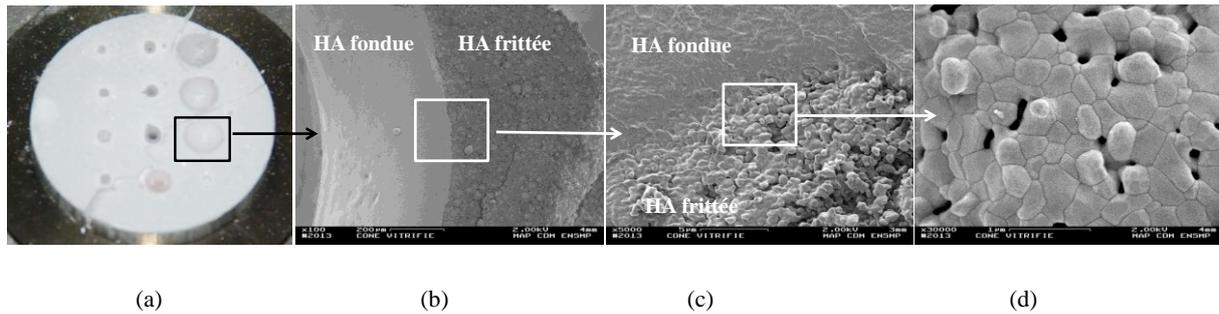


Figure IV-6 : (a) Compact de poudre d'HA<sub>SAI</sub> après que les essais laser aient été réalisés en statique, (b) Cliché MEB du cône obtenu avec le couple (P = 40 W, t = 4 s), (c) Observation des parties fondues et frittées de l'HA<sub>SAI</sub>, (d) Microstructure de la partie frittée du cône d'HA<sub>SAI</sub>.

De nouveau, l'acier fond et restitue par conduction une partie de la chaleur emmagasinée à la poudre d'HA<sub>SAI</sub> pure entraînant ainsi sa fusion. La forme conique du bain vitrifié est très certainement liée à la partie réfléchi ou absorbée du rayonnement laser par la surface de l'acier, à la remontée capillaire d'éléments métalliques et aux multi-réflexions dans l'épaisseur du compact (Figure IV-7).

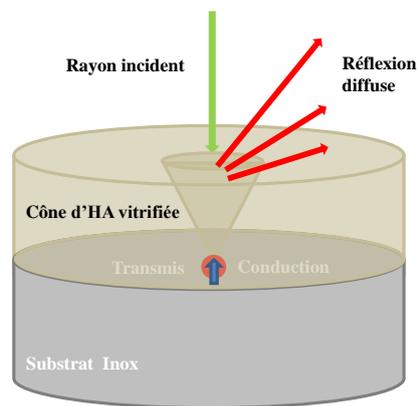


Figure IV-7 : Bain conique d'HA<sub>SAI</sub> induit par la fusion du substrat Inox transmettant sa chaleur au compact de poudre d'HA<sub>SAI</sub>.

Pour consolider par fusion « indirecte » un matériau transparent au rayonnement laser (HA pure non dopée), le support de fabrication doit être absorbant et fondre suffisamment avec le couple opératoire (P,V) choisi. Sa composition doit être voisine, voire identique, à celle du matériau à consolider afin d'éviter toute contamination et fissuration. Par ailleurs, une bonne adhésion au support des premières couches fondues demande une refusion locale du support et un retrait à la solidification identique pour la zone refondue du support et pour celle que l'on souhaite consolider.

Dans un premier temps, une alumine massive dopée et donc absorbante a été choisie comme support de fabrication. Les supports en alumine de 30 mm de diamètre et de 4mm d'épaisseur sont intégrés à un plateau métallique de façon à les remplacer facilement. L'étalement de la poudre a été optimisé en gravant sur les supports de fabrication une grille avec le faisceau laser. La rugosité alors générée permet à la poudre de mieux accrocher le support en alumine lors de la mise en couche.

La solution idéale est de fondre « directement » la poudre d'HA pure en y ajoutant un agent absorbant. Par ailleurs, la fusion d'une petite épaisseur du support de fabrication grâce éventuellement à la partie transmise du rayonnement laser permettrait à la première couche d'y adhérer. Mais, la partie

supérieure du support peut tout aussi bien fondre par conduction suite au volume fondu d'HA. Comme on le verra plus tard, le support de fabrication doit être poreux pour accommoder les déformations générées pendant la solidification et posséder un coefficient de dilatation thermique et une absorptivité similaire à l'HA enrichie de carbone. La solution optimale serait d'utiliser un compact de poudre d'HA enrichie de l'absorbant dont la surface serait rugueuse pour accrocher la poudre.

### IV.1.3.3 Construction de cylindres

#### IV.1.3.3.a Couples (P, V) optimums

La poudre HA<sub>SAI</sub> contenant 0,3 %pds de carbone a été utilisée pour construire des cylindres sur des supports en alumine gravée. Le Tableau IV-3 présente les vingt-huit couples opératoires (P, V) testés.

Tableau IV-3 : Conditions d'élaboration par SLM de cylindres en HA<sub>SAI</sub> + 0,3 %pds C avec son état de consolidation

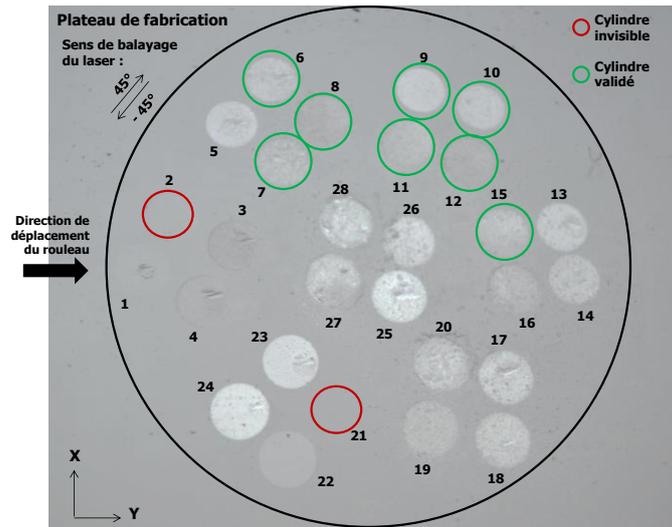
N° du cylindre	P (W)	V (mm/s)	E <sub>l</sub> (J/mm)	Degré de consolidation	Groupe
1	2,5	25	0,1	-	1
2	5	50		-	1
3	10	100		-	1
4	20	200		-	1
5	5	25	0,2	-	2
<b>6</b>	<b>10</b>	<b>50</b>		+	3
<b>7</b>	<b>20</b>	<b>100</b>		+	3
<b>8</b>	<b>40</b>	<b>200</b>		+	3
<b>9</b>	<b>7,5</b>	<b>25</b>	0,3	+	3
<b>10</b>	<b>15</b>	<b>50</b>		+	3
<b>11</b>	<b>30</b>	<b>100</b>		++	3
<b>12</b>	<b>60</b>	<b>200</b>		++	3
13	10	25	0,4	-	1
14	20	50		-	1
<b>15</b>	<b>40</b>	<b>100</b>		++	3
16	80	200		-	4
17	12,5	25	0,5	-	4
18	25	50		-	4
19	50	100		-	4
20	100	200		-	4
21	1	10	0,1	-	1
22	3	10	0,3	-	1
23	4	10	0,4	-	1
24	5	10	0,5	-	1
25	15	25	0,6	-	4
26	30	50		-	4
27	60	100		-	4
28	120	200		-	4

#### IV.1.3.3.b Densification

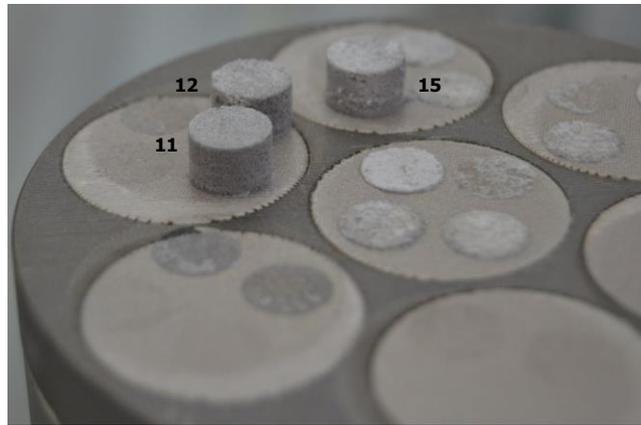
Les couples (P, V) choisis pour cette étude n'ont pas tous permis d'obtenir des cylindres denses et cohésifs au support de fabrication en alumine. Une photographie du plateau de fabrication à la fin du cycle de construction permet d'observer l'effet de P et de V sur la consolidation, la couleur et l'état de

surface des cylindres (Figure IV-8). Les cylindres peuvent être classés en quatre groupes selon leur degré de consolidation :

- **Groupe 1** : La poudre n'est pas consolidée. L'énergie linéique apportée par le laser est insuffisante pour entraîner la fusion ou le frittage du lit de poudre. Certains cylindres deviennent blancs car le temps d'interaction entre le laser et la poudre a permis au carbone de réagir suffisamment avec l'oxygène de l'air synthétique. La densification de ce groupe de cylindres est considérée comme nulle.
- **Groupe 2** : Les cylindres sont faiblement consolidés et restent insuffisamment cohésifs ce qui rend délicat leur manipulation. L'énergie linéique fournie par le laser entraîne la fusion/frittage de la poudre mais n'est pas suffisante pour créer des ponts entre tous les agrégats. L'éventualité qu'un frittage relatif se soit produit n'est pas à exclure.
- **Groupe 3** : Les cylindres sont consolidés, cohésifs et soudés au substrat en alumine massive. La densité relative de ces cylindres peut atteindre 67 % (Tableau IV-4).
- **Groupe 4** : Le passage du laser entraîne une fusion abondante de la poudre soulignant une énergie linéique trop importante. Cela se traduit par un état de surface des cylindres très irrégulier, l'apparition de billes fondues et un ensemble très peu cohésif. Il peut s'agir du phénomène de « balling » amenant à l'effondrement de la structure.



(a)



(b)

Figure IV-8 : (a) Disposition des cylindres sur le plateau de fabrication, (b) Vue agrandie des cylindres n°11, 12 et 15 du groupe 3.

Les cylindres du groupe 3, et notamment le C8 (P40 V200), C11 (P30 V100), C12 (P60 V200) et C15 (P40 V100) sont fabriqués avec des vitesses de construction qui vont dans le sens d'une productivité industrielle, bien au-delà des résultats obtenus par l'ENISE (cf. Chapitre I).

Une même campagne de fabrication de cylindres a été menée sous argon. L'utilisation d'une atmosphère neutre (non oxydante) diminue fortement la consommation de carbone au cours de la construction. L'énergie emmagasinée par le lit de poudre est donc différente de celle emmagasinée sous air pour un même jeu de paramètres (P, V) et donc une même énergie linéique. Néanmoins, on retrouve à l'identique les quatre groupes de cylindres décrits ci-dessus. La différence se fait au niveau de la densité relative des cylindres mesurée par pesée (méthode d'Archimède). Les densités relatives obtenues par SLM sous air et sous argon sont comparées dans le Tableau IV-4. Elles sont toujours plus importantes sous argon que sous air. Travailler sous argon permet au mieux d'atteindre une densité relative de 67 % pour le cylindre C15 (P40 V100), comparé à 44 % pour le même cylindre réalisé sous air.

Tableau IV-4 : Comparaison de la densité relative des meilleurs cylindres en fonction de l'atmosphère qui règne dans l'enceinte de fabrication.

N° du cylindre	Couple P-V	Densité relative (%)	
		air	argon
8	P40 V200	38	42
11	P30 V100	40	46
12	P60 V200	42	62
15	P40 V100	44	67

Notons par ailleurs que la même campagne expérimentale a été menée avec une teneur en carbone de 0,1 %pds et le degré de consolidation est sensiblement plus faible comparé à une teneur de 0,3 %pds. De nouveau, cela s'explique par le biais de l'absorptivité du lit de poudre qui est d'autant plus importante que la teneur en carbone est élevée.

#### IV.1.3.3.c Microstructure

Le cylindre C11 (P30 V100) a été cassé en deux morceaux puis observé au MEB (Figure IV-9). Le faciès de rupture révèle une matière fondue dense. La matière fondue forme des agrégats sphériques sur lesquels viennent s'attacher des particules de poudre d' $HA_{SAI}$  non fondues.

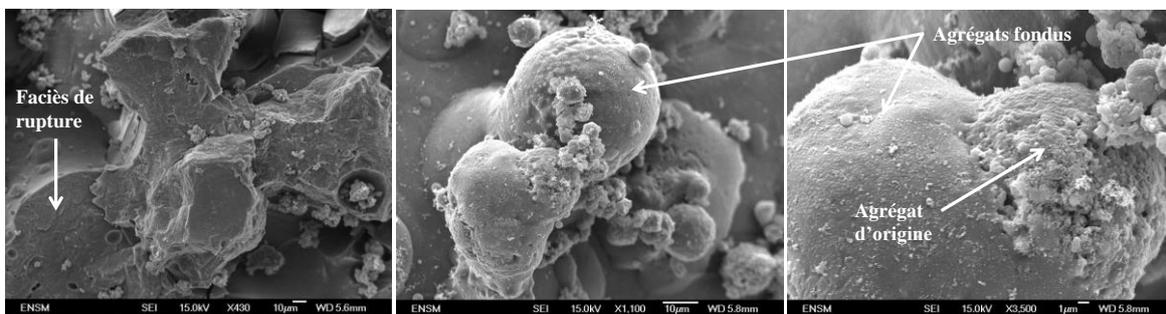


Figure IV-9 : Micrographies du faciès de rupture du cylindre C11 (P30V100) réalisé sous air.

Par ailleurs, les clichés MEB du cylindre C12 enrobé de résine et poli (Figure IV-10 c et d) montrent la présence d'un réseau de fissures et des pores de gaz occlus au sein de la matrice fondue. Ces défauts, inhérents pour certains au procédé de fusion laser et pour d'autres au matériau lui-même, fragilisent grandement la pièce construite. En l'état actuel des choses, la résistance mécanique des cylindres n'a pas pu être caractérisée, leur tenue étant considérée trop faible.

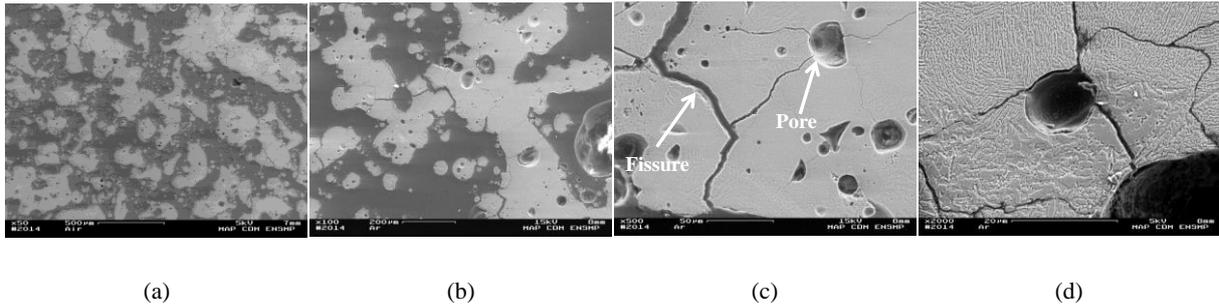


Figure IV-10 : Micrographies d'une coupe transverse (perpendiculaire à l'axe de construction) du cylindre C12 (P60V200) réalisé sous air (a) et sous argon (b, c, d).

Par ailleurs, des clichés MEB à faible grossissement du cylindre C12 enrobé de résine démontrent la présence d'un taux de porosité important comparable à celui évalué par la méthode des deux pesées (Figure IV-10a).

#### IV.1.3.3.d Composition des phases

La fusion de l'HA est susceptible d'entraîner des décompositions qu'il est essentiel de connaître. En effet, d'un point de vue biologique, on sait déjà que certaines phases sont indésirables. Les phases présentes dans les cylindres C11 et C15 ont été caractérisées par diffraction des rayons X et comparées aux phases contenues dans la poudre initiale  $HA_{SAI} + 0,3 \text{ \% pds C}$  (Figure IV-11).

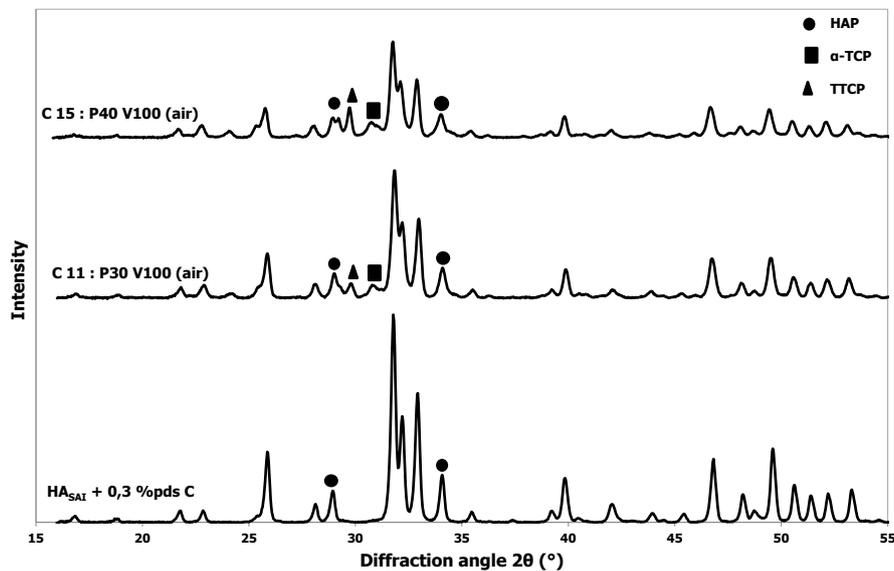


Figure IV-11 : Diagrammes de diffraction des rayons X des cylindres C11 et C15 comparés à celui de la poudre  $HA_{SAI}$  mélangée à 0,3 % pds C.

Ces diffractogrammes indiquent que le cycle de fusion-solidification subi par l'HA au cours de la construction des cylindres par SLM n'a pas entraîné l'apparition d'un halo sphérique ce qui laisse supposer que la phase amorphe est présente en très petite quantité. En revanche, suite à la fusion de l'HA une décomposition du matériau s'opère et de nouvelles phases apparaissent : TTCP et  $\alpha$ -TCP. Il

sera nécessaire, d'un point de vue réglementaire et normatif, de quantifier ces phases. La méthode Rietveld pourra alors être utilisée.

#### IV.1.3.4 Réalisation d'un démonstrateur de type « scaffold »

Cette première campagne de construction d'objets 3D (Figure IV-12) a permis de prouver que la mise en forme par SLM d'une poudre biocéramique transparente au rayonnement laser est possible par le biais d'un agent absorbant tel que le carbone.



Figure IV-12 : Trois géométries de pièces fabriquées par SLM (cylindre, surface courbe, cube)

L'obtention d'une pièce architecturée (scaffold) avec un réseau tridimensionnel de macroporosités prouve en partie la validité du concept. L'observation au MEB de sa surface démontre que l'on est en mesure de réaliser des petits détails avec une précision géométrique suffisante (macropores de 750  $\mu\text{m}$  de diamètre) et de fondre des plages importantes (Figure IV-13).

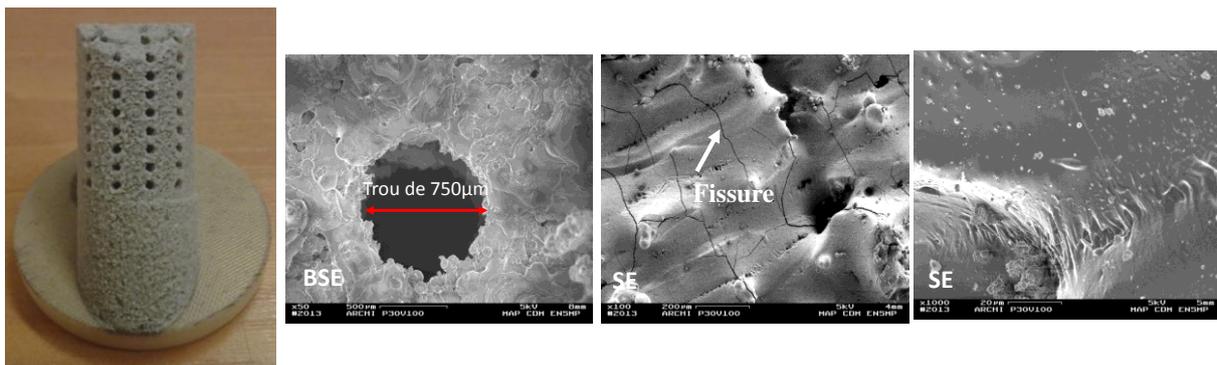


Figure IV-13 : Scaffold architecturé et micrographies de sa microstructure.

Toutefois, des problèmes de micro-fissuration et de gaz occlus subsistent dans les pièces fabriquées entraînant des problèmes de tenue mécanique. La meilleure consolidation est obtenue sous argon avec une énergie linéique comprise entre 0,3 et 0,4 J/mm et un taux de carbone de 0,3 %pds. Il s'en suit une densité relative de près de 70 % ce qui pourrait apparaître dans un premier temps suffisant si on parvenait à supprimer la fissuration par un pré-chauffage ou un post-traitement. En effet, le pré-chauffage du lit de poudre devrait permettre de réduire les gradients thermiques et la vitesse de

refroidissement du bain et de ce fait les contraintes résiduelles. Le post-traitement thermique pourrait quant à lui cicatrifier les fissures, augmenter la densité relative des pièces et stabiliser les phases apatitiques. Par ailleurs, ce post-traitement thermique permettrait d'éliminer toutes traces de carbone résiduel, redonnant à l'HA sa couleur naturelle.

Aussi il devient nécessaire d'approfondir les phénomènes qui régissent l'interaction laser/matière ainsi que les stratégies de fabrication qui devraient jouer sur l'amplitude des gradients thermiques.

Nous allons tenter d'apporter des éléments de réponse dans la suite de ce chapitre et en particulier sur la manière dont les paramètres liés au procédé (P,V, atmosphère de travail) et au matériau (compacité du lit de poudre, teneur en carbone) interviennent sur la géométrie et les dimensions des bains. Nous serons également amenés à réfléchir à la façon dont l'énergie incidente fournie par le laser se transforme en énergie thermique où l'atmosphère, la compacité et la teneur en carbone vont jouer un rôle prépondérant. A ce stade, la question de faut-il fondre ou non la poudre d'HA reste ouverte.

## **IV.2 Etude des paramètres opératoires du premier ordre sur la forme, les dimensions et la porosité des bains**

Il est désormais acquis que la base de toute construction SLM est le cordon 1D, résultat d'un trait laser sur un lit de poudre d'épaisseur micrométrique. Malheureusement, en raison d'une très faible compacité du lit de poudre, il s'est avéré impossible d'observer des cordons 1D sur le support de fabrication (Alumine dense dans le cas présent) comme cela se fait habituellement pour les poudres métalliques. Pour contourner ce problème, l'étude paramétrique a été réalisée sur des compacts de poudre HA<sub>SAl</sub> + Carbone de forte épaisseur (Figure IV-14). Ces compacts épais d'environ 4 mm réalisés sous charge uniaxiale ont une densité relative de 60 %, soit deux fois plus élevée que les lits de poudre étalés au moyen du rouleau. Cette différence de compacité va de façon certaine engendrer des bains liquides de dimension et de géométrie différente. L'effet de la compacité du lit de poudre sera étudié dans la partie IV.5 afin d'apprécier son influence vis-à-vis des dimensions et de la morphologie des bains.

Les paramètres opératoires du procédé ainsi que les paramètres du matériau vont gouverner la stabilité et la qualité de la construction en agissant sur la température du bain, son volume, ses dimensions, sa forme, les vitesses de chauffe et de refroidissement et les gradients thermiques. Ils vont également conditionner l'amplitude et le signe des contraintes résiduelles engendrées dans la pièce.

Notons que les bains se forment librement au sein du compact sans rencontrer un quelconque support susceptible de fondre par conduction ou par un possible faisceau transmis du compact de poudre au support de fabrication, étant donné la forte épaisseur du compact.

L'étude présentée ci-après constitue donc une analyse des bains obtenus après passage du faisceau laser sur la surface du compact.

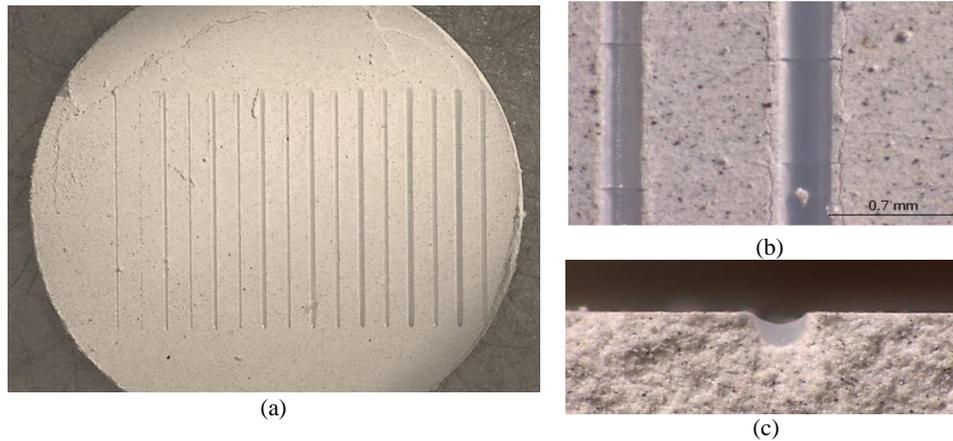


Figure IV-14 : (a) Cliché d'un compact de poudre HA<sub>SAI</sub> + Carbone après 16 traits laser à puissance croissante, (b) Cliché de deux lignes de fusion fissurées transversalement (c) Vue transversale d'un bain après rupture du compact en deux morceaux.

La fusion laser d'une céramique transparente par le biais d'un agent absorbant, que la céramique soit massive ou pulvérulente a été très peu étudiée dans la littérature. On se propose ici d'établir un modèle phénoménologique qui permettra d'appréhender les phénomènes mis en jeu lors de l'interaction laser/matière et de mieux maîtriser le procédé de transformation de la matière. Ce modèle fera appel à des paramètres opératoires simples et/ou combinés de façon à pouvoir l'adapter à des machines de toutes marques par l'industriel. Un tel modèle est un moyen de capitaliser la connaissance acquise et de la transférer ensuite vers des unités opérationnelles.

Tableau IV-5 : Plage de variation des paramètres opératoires du 1<sup>er</sup> ordre.

Paramètres étudiés	Puissance (W)	Vitesse (mm/s)	Atmosphère	Compacité (%)	Teneur en carbone (%pds C)
<b>Puissance (W)</b>	<b><math>5 \leq P \leq 150</math></b> (cf. Figure IV-15)	25 / 50 / 100	air	60	0,5
<b>Vitesse (mm/s)</b>	25 / 45 / 70	<b><math>5 \leq V \leq 300</math></b> (cf. Figure IV-15)	air	60	0,5
<b>Atmosphère</b>	$15 \leq P \leq 45$	50 / 100	<b>air / argon</b>	60	0,3
<b>Compacité (%)</b>	$15 \leq P \leq 80$	50 / 100	air	<b><math>48 \leq C \leq 64</math></b>	0,4
<b>Teneur en carbone (%pds C)</b>	$5 \leq P \leq 45$	50 / 100	air	60	<b>0,1 / 0,3 / 0,4 / 0,5</b>

Dans un premier temps, les effets de la puissance et de la vitesse sur la forme et les dimensions des bains ont été étudiés selon la cartographie P-V présentée à la Figure IV-15. Le plan P désigne l'étude de l'effet de la puissance à trois vitesses distinctes et le plan V l'étude de l'effet de la vitesse à trois puissances distinctes. Les données expérimentales de ces deux plans permettront de construire deux modèles phénoménologiques, l'un issu du plan P dit Modèle en P (MP) et l'autre issu du plan V dit Modèle en V (MV). L'écart entre ces deux modèles sera évalué et interprété.

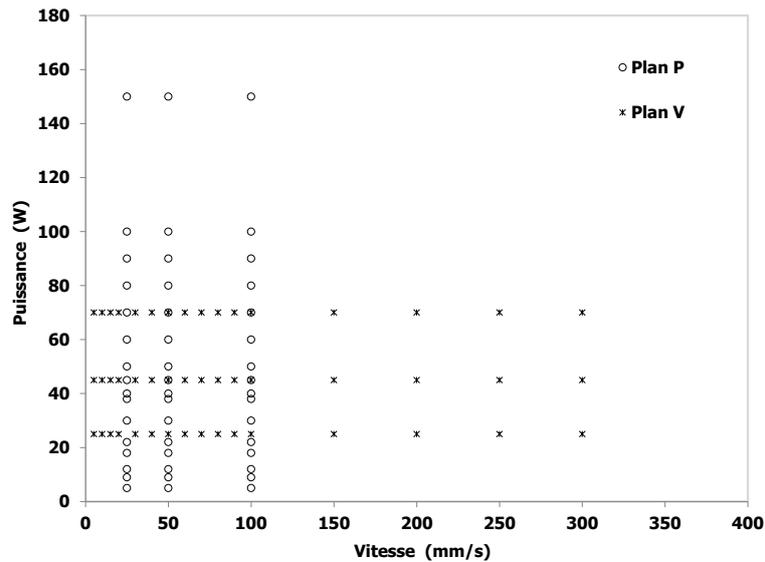


Figure IV-15 : Cartographie P-V des essais laser sous air sur compact de poudre d'HA<sub>SAI</sub> + C.

**Remarque 1 :** La répétabilité des expériences a été vérifiée à plusieurs reprises. Les figures présentées en Annexe 2 montrent que les points expérimentaux de chaque étude se superposent parfaitement.

**Remarque 2 :** Le compact de poudre contient 40 % de porosité ce qui explique la présence d'une zone de retrait à l'aplomb du bain (*cf.* Figure IV-1 et Figure IV-14 c). Par ailleurs, il peut se former une porosité de gaz occlus au sein même du bain. Ces pores sphériques sont certainement liés à la compétition entre un refroidissement rapide du bain et une lente remontée des bulles de gaz contre les forces visqueuses, les empêchant de s'échapper. La fraction volumique de porosité ainsi que la hauteur de la zone de retrait sont très variables. La Figure IV-16 donne trois exemples de bain : (1) le bain ne présente ni zone de retrait ni porosité, (2) le bain présente une zone de retrait mais pas de porosité, (3) à la fois une zone de retrait et une porosité sont observées.

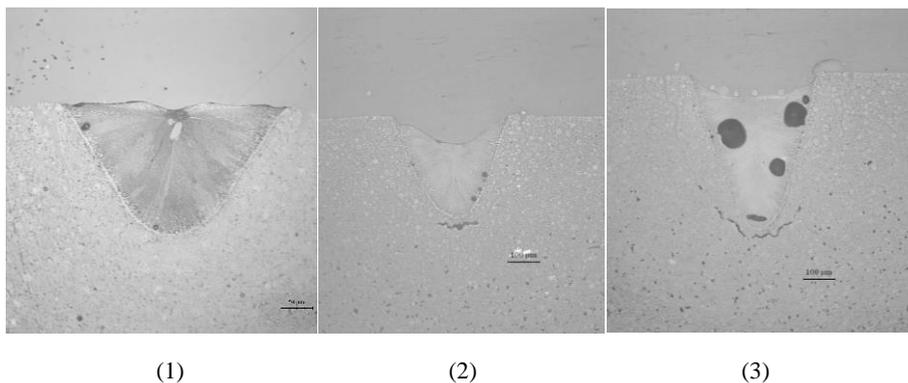


Figure IV-16 : Trois exemples de bains avec une zone de retrait et une fraction volumique de porosité variables.

Dans la suite de ce chapitre, les pores de gaz occlus ne sont pas pris en compte dans l'analyse. Il s'agit pourtant de problématiques importantes et inhérentes au procédé SLM dont l'impact sur le comportement mécanique des pièces fabriquées est désormais reconnu. Toutefois, nous avons tenté d'établir un lien entre la porosité créée (porosité de gaz occlus + retrait) et l'énergie linéique apportée par le laser. Pour ce faire, les fractions volumiques de gaz occlus et de retrait sont évaluées par analyse

d'images en fonction de l'énergie linéique appliquée et de l'atmosphère de travail (Figure IV-17). Ces résultats ont été collectés à partir d'une coupe transversale des bains. Il sera nécessaire de répéter cette mesure sur plusieurs coupes transversales d'une même ligne de fusion. En moyenne, la Figure IV-17 confirme que le compact présente une porosité de 40 % mais aucune tendance claire ne peut être tirée des valeurs de porosité et de retrait.

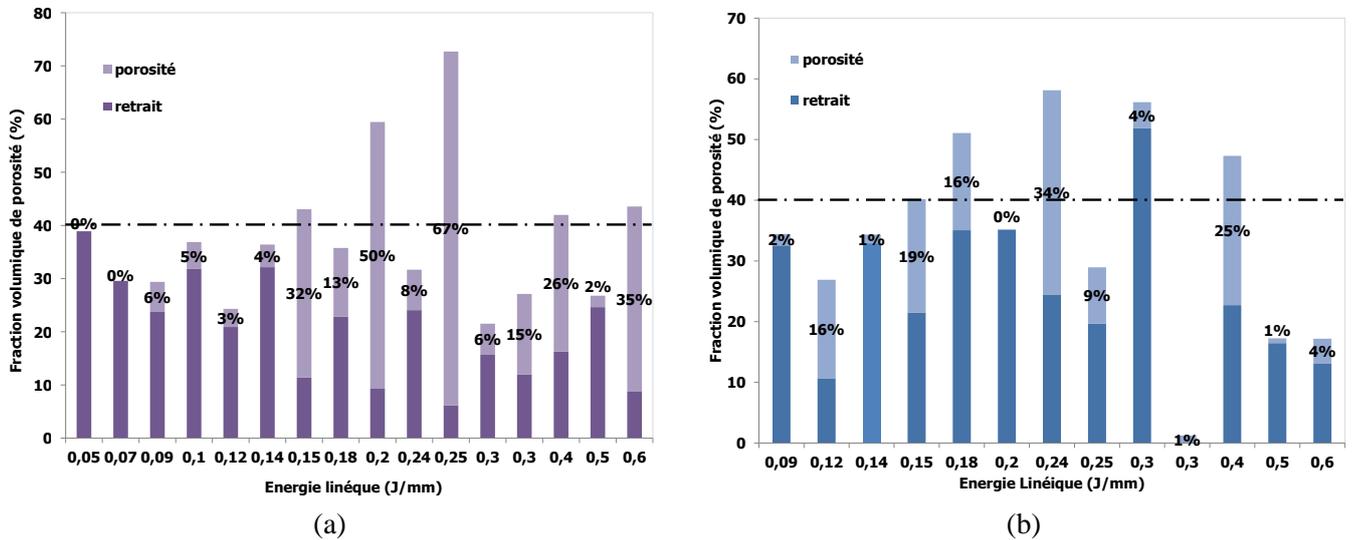


Figure IV-17 : Fractions volumiques de porosité et de retrait sous air (a) et sous argon (b) évaluées par analyse d'images de bains obtenus sur compact de poudre à 60 % de compacité.

### IV.2.1 Modèles phénoménologiques : effet de la puissance et de la vitesse

La puissance délivrée par le laser (P) et la vitesse de balayage (V) sont deux paramètres capitaux du procédé SLM. La distribution gaussienne de la puissance et le temps d'interaction entre le laser et la matière auront un impact fort sur la fusion du compact de poudre. Les vitesses de refroidissement et les gradients de température seront à l'origine des contraintes résiduelles et des fissurations des bains. Les sections IV.2.1.1 et IV.2.1.2 décrivent l'évolution des caractéristiques géométriques du bain en fonction respectivement de P et de V.

#### IV.2.1.1 Effet de la puissance laser : Modèle en P (MP)

L'évolution de H et L en fonction de la puissance délivrée par le laser et pour trois vitesses de balayage (25, 50 et 100 mm/s) sont décrits aux Figure IV-18 et Figure IV-19.

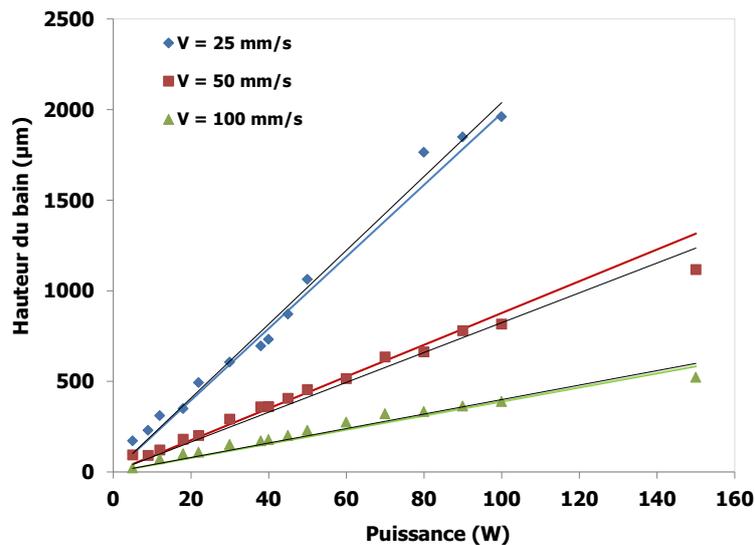


Figure IV-18 : Evolution de la hauteur du bain en fonction de la puissance laser pour trois vitesses données. (points : données expérimentales ; droites noires : régressions linéaires ; courbes de couleurs : représentations de l'expression analytique de  $H^{MP}$ ) [air - C = 60 % - 0,5 %pds C]

Les points expérimentaux reportés sur la Figure IV-18 montrent que la hauteur ou profondeur du bain augmente linéairement avec la puissance. La pente de la droite noire, obtenue par régression linéaire est plus importante aux faibles vitesses. Cela indique que H dépend à la fois de P et de V. L'expression de H s'écrit alors comme suit :

$$H^{MP} = a(V) \cdot P \quad \text{IV-6}$$

La pente  $a(V)$  de ces droites est fonction de V et s'exprime de la manière suivante :

$$a(V) = a \cdot V^{-\alpha} \quad \text{IV-7}$$

Par combinaison des équations IV-6 et IV-7, on obtient finalement l'expression suivante :

$$H^{MP} = a \cdot V^{-\alpha} \cdot P \quad \text{IV-8}$$

soit,

$$H^{MP} = (869,68 \cdot V^{-1,175}) \cdot P \quad \text{IV-9}$$

Cette équation IV-9 est reportée en Figure IV-18 pour chacune des vitesses considérées (droite de couleur). Un faible écart entre la régression linéaire et la régression en loi puissance de P est observé. Les relations entre H, P et V ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  sont fournis en Annexe 3.

La hauteur du bain est représentative de l'interaction laser/matière en volume et reflète ainsi la multi-réflexion du faisceau laser incident dans un milieu granulaire. Pour une vitesse et une absorbance donnée du compact de poudre, l'augmentation de la puissance permet d'apporter plus d'énergie à une profondeur donnée et ainsi permet de créer un bain plus profond. Le coefficient directeur de la droite défini par l'équation IV-7 indique que dans le cas des faibles vitesses, l'énergie absorbée par le compact est plus importante ce qui implique une profondeur plus grande du bain. Ceci est à mettre en relation directe avec le temps d'interaction laser/matière qui est inversement proportionnel à V (cf. équation IV-4).

D'après la Figure IV-19, la largeur du bain croît en fonction de P selon une loi puissance. La largeur du bain est le résultat de l'interaction entre le laser et la surface du compact. Pour augmenter L, il est donc nécessaire d'accroître le temps d'interaction en diminuant V.

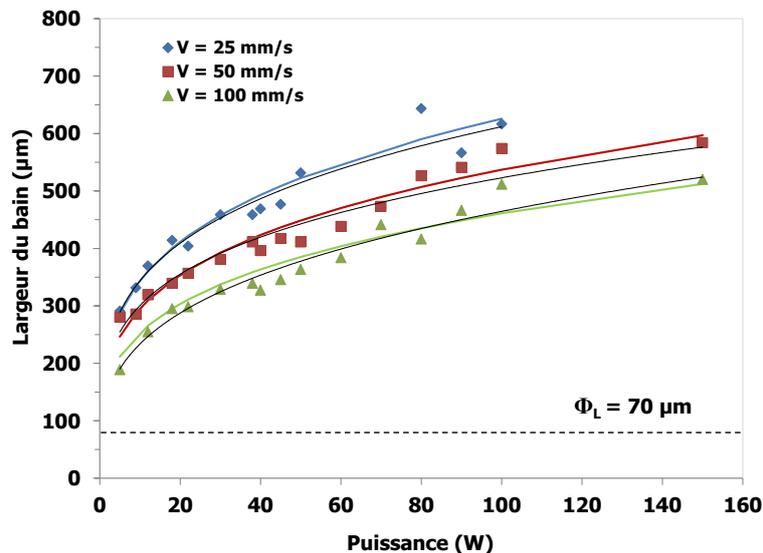


Figure IV-19 : Evolution de la largeur du bain en fonction de la puissance laser pour trois vitesses données (points : données expérimentales ; courbes noires : régressions en loi puissance ; courbes de couleurs : représentations de l'expression analytique de  $L^{MP}$ ) [air - C = 60% - 0,5 % pds C].

L'expression de L en fonction de P et V peut s'écrire comme suit :

$$L^{MP} = b \cdot V^{-\beta} \cdot P^n \quad \text{IV-10}$$

$$L^{MP} = (383,64 \cdot V^{-0,22}) \cdot P^{0,26} \quad \text{IV-11}$$

*In fine*, H et L dépendent de V à des puissances différentes (plus grandes pour H que pour L) car H se déduit de l'interaction en volume alors que L résulte de l'interaction en surface. Le tableau en Annexe 3 donne les relations entre L, P et V ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$ .

Le rapport d'élanement  $H/L$ , obtenu par construction à partir des relations de  $H^{MP}$  et  $L^{MP}$  permet en fonction de  $P$  et  $V$  de déterminer la puissance critique  $P^*$ , pour laquelle  $(H/L)^{MP} = 1$ .

$$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = \frac{a}{b} \cdot V^{-\alpha+\beta} \cdot P^{1-n} \quad \text{IV-12}$$

$$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 2,267 \cdot V^{-0,955} \cdot P^{0,740} \quad \text{IV-13}$$

Il s'en suit que pour  $(H/L)^{MP} = 1$ , l'équation IV-13 se réduit à :

$$(P^*)^{MP} = 0,331 \cdot V^{1,29} \quad \text{IV-14}$$

Soulignons que l'équation IV-13 démontre que le rapport d'élanement croît avec  $P$  et décroît avec  $V$  (Figure IV-20).

Un rapport d'élanement égal à 1 correspond à un bain dont la profondeur est égale à la largeur, ce qui s'apparente à une ellipse équiaxe. La puissance critique  $P^*$ , définie pour une vitesse de balayage donnée, est donc la puissance à partir de laquelle la typologie du bain change. Pour  $P < P^*$ , le bain est plus large que profond et inversement pour  $P > P^*$ .

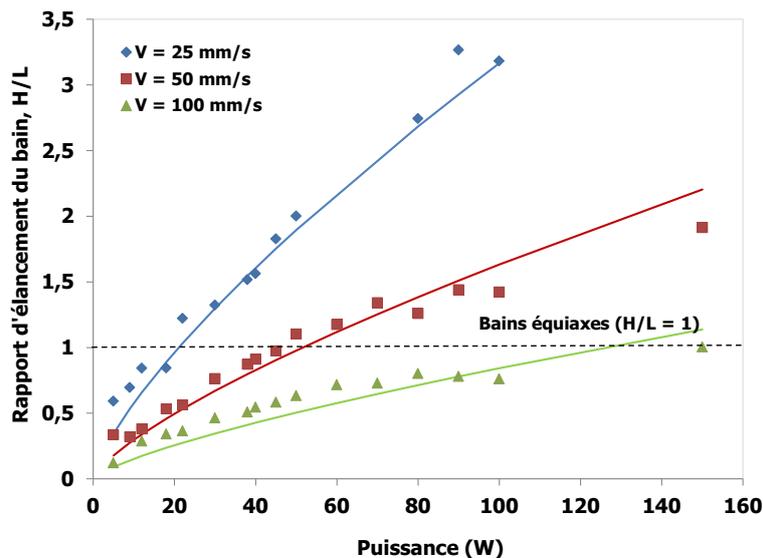


Figure IV-20 : Evolution du rapport d'élanement du bain ( $r_e^{\text{bain}}$ ) en fonction de la puissance laser pour trois vitesses données (points : données expérimentales ; courbes de couleurs : représentations de l'expression analytique de  $H^{MP}/L^{MP}$ ) [air - C = 60% - 0,5 %pds C].

Les bains équiaxes sont les plus intéressants pour la construction car ils assureront une stabilité de construction et favoriseront la productivité. Les fortes vitesses ( $V=100$  mm/s) seraient alors préférées d'un point de vue purement productivité mais des vitesses un peu plus faibles seraient plus appropriées pour garantir l'intégrité du matériau. La Figure IV-20 indique qu'en travaillant à une vitesse de 50 mm/s, le domaine de puissance utile est suffisamment large ( $P$  peut varier de 0 à 50 W).

Dans le Tableau IV-6, les valeurs de puissance critique obtenues expérimentalement sont comparées à celles obtenues avec le modèle en P (MP). A partir de ces valeurs de  $P^*$  données par l'équation IV-14, il est facile de calculer les valeurs d'énergie linéique critique,  $E_l^*$ , associées :

$$(E_l^*)^{MP} = 0,331 \cdot V^{0,29}$$

Tableau IV-6 : Comparaison des valeurs expérimentales de la puissance critique et de l'énergie linéique critique avec celles déduites du modèle en P

V (mm/s)	(P*) <sup>exp</sup> (W)	(P*) <sup>MP</sup> (W)	(E <sub>l</sub> *) <sup>exp</sup> (J/mm)	(E <sub>l</sub> *) <sup>MP</sup> (J/mm)
25	-	21,05	-	<b>0,84</b>
50	45	51,45	0,9	<b>1,03</b>
100	150	125,8	1,5	<b>1,26</b>

Pour des énergies linéiques comprises entre 0,84 et 1,26 J/mm, les bains sont aussi profonds que larges. De part et d'autre de cette frontière, les typologies rencontrées sont différentes. Afin d'illustrer cela, différentes formes de bains sont présentées à la Figure IV-21.

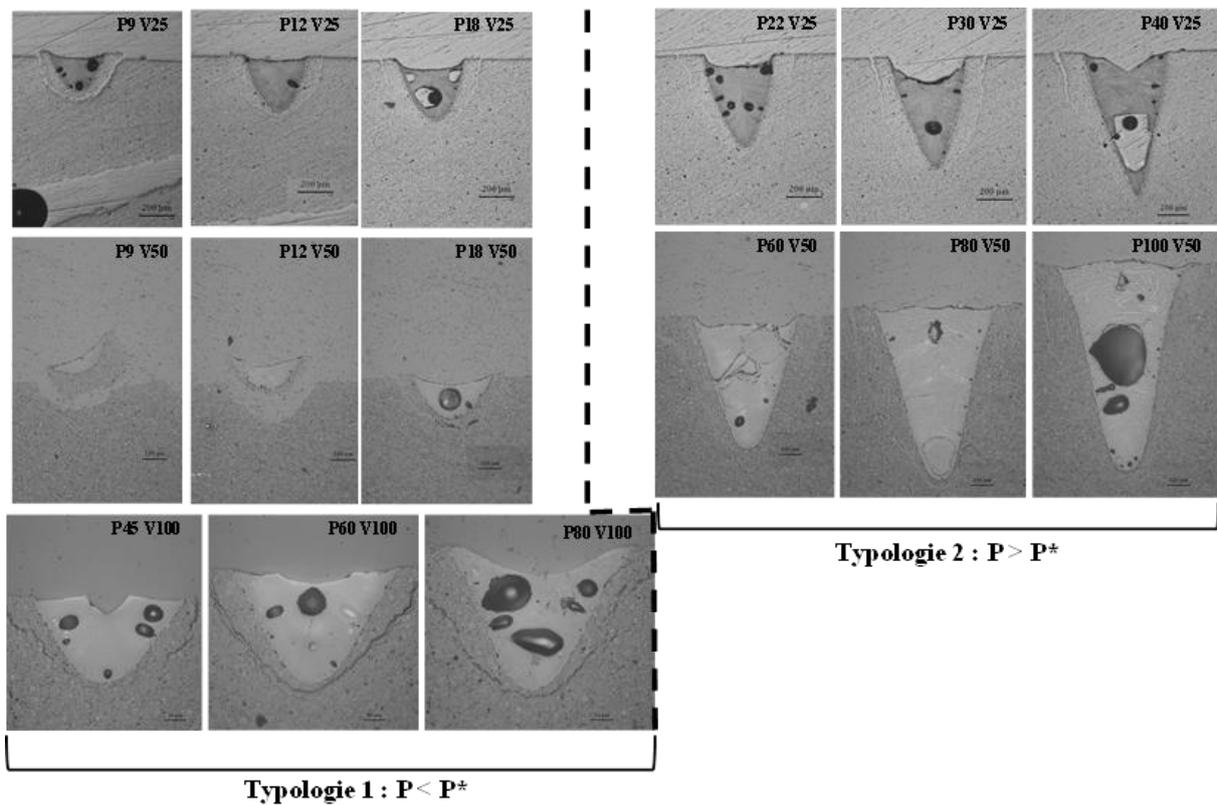


Figure IV-21 : Classement des bains par typologie : Ellipse ( $P < P^*$ ) et Triangle ( $P > P^*$ )

Les formes de bains obtenues pour une puissance inférieure à  $P^*$  s'apparentent à une ellipse tandis que celles obtenues pour une puissance supérieure à  $P^*$  s'apparentent à un triangle. La surface d'une ellipse et la surface d'un triangle sont proportionnelles au produit de la hauteur par la largeur du bain, et leurs équations respectives s'expriment comme suit :

$$S_{ellipse}^{MP} = \frac{\pi}{4} \cdot L^{MP} \cdot H^{MP} \quad \text{ou} \quad S_{ellipse}^{MP} = 0,262 \cdot V^{-1,395} \cdot P^{1,260} \quad \text{IV-16}$$

$$\text{et,} \quad S_{triangle}^{MP} = \frac{1}{2} \cdot L^{MP} \cdot H^{MP} \quad \text{ou} \quad S_{triangle}^{MP} = 0,167 \cdot V^{-1,395} \cdot P^{1,260} \quad \text{IV-17}$$

Les courbes d'équations IV-16 et IV-17 construites à partir de  $H^{MP}$  et  $L^{MP}$ , encadrent parfaitement les valeurs expérimentales de la section du bain (Figure IV-22). La surface de l'ellipse est toujours supérieure à la surface du triangle, et le rapport  $S_{ellipse}/S_{triangle}$  est une constante égale à  $\pi/2$ .

L'écart entre  $S_{ellipse}$  et  $S_{triangle}$  augmente aux faibles vitesses puisqu'il est inversement proportionnel à  $V$ . La Figure IV-22 indique que les points expérimentaux de  $S_{bain}$  sont plus proches de l'ellipse aux faibles puissances et se rapprochent du triangle aux fortes puissances. Quant au passage d'une forme à l'autre, il s'effectue quasiment à la puissance critique définie en Tableau IV-6 laquelle dépend de la vitesse de balayage.

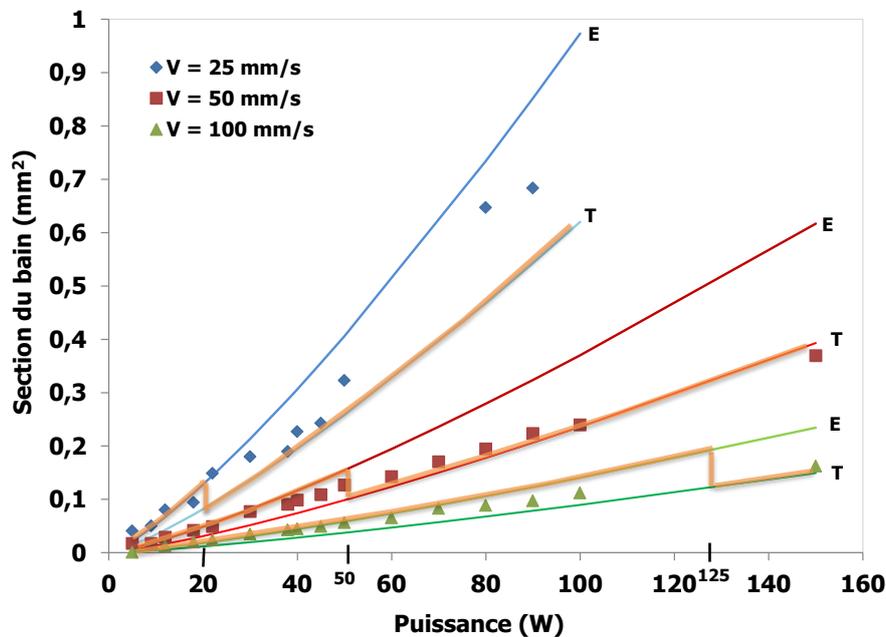


Figure IV-22 : Evolution de la section du bain ( $S_{bain}$ ) en fonction de la puissance laser pour trois vitesses données (points : données expérimentales ; courbes de couleurs : représentations des expressions analytiques de  $S_{triangle}$  (T) et  $S_{ellipse}$  (E)) [air - C = 60% - 0,5 %pds C].

A ce stade de l'étude, il convient de regarder la robustesse du modèle MP. La question est de savoir si les relations  $H^{MP}$  et  $L^{MP}$  établies jusqu'ici peuvent décrire correctement les paramètres de sortie du plan V. Les courbes présentées en Annexe 4, indiquent que les expressions  $H^{MP}$  et  $L^{MP}$  décrivent correctement aux fortes vitesses les points expérimentaux du plan V et ce pour les trois puissances considérées mais en aucun cas ne les décrivent aux faibles vitesses et ce d'autant plus que la puissance est élevée. Le modèle phénoménologique MP décrit assez mal les dimensions du bain du plan V aux faibles vitesses. Signalons qu'il s'agit de bains instables (forme triangulaire) et difficilement répétables. Il est donc nécessaire d'établir un nouveau modèle phénoménologique MV, reposant sur les données expérimentales du plan V.

### IV.2.1.2 Effet de la vitesse de balayage : Modèle en V (MV)

Une démarche tout à fait similaire à la précédente est adoptée ici pour établir les relations entre les dimensions caractéristiques du bain et la vitesse pour ajuster au mieux les points expérimentaux.

Conformément à la Figure IV-23, la hauteur du bain décroît avec la vitesse de balayage selon la relation suivante :

$$H^{MV} = C(P) \cdot V^{-\alpha} \quad \text{IV-18}$$

et croît avec la puissance laser comme suit :

$$H^{MV} = (c \cdot P^n) \cdot V^{-\alpha} \quad \text{IV-19}$$

soit, 
$$H^{MV} = (311,17 \cdot P^{0,959}) \cdot V^{-0,860} \quad \text{IV-20}$$

Comme pour le modèle en P,  $H^{MV}$  dépend à la fois de P et de V. La différence entre  $H^{MP}$  et  $H^{MV}$  se fait essentiellement au niveau de la vitesse car selon les équations IV-9 et IV-20, il peut être observé que  $H^{MV}$  varie quasi linéairement avec P comme  $H^{MP}$ .

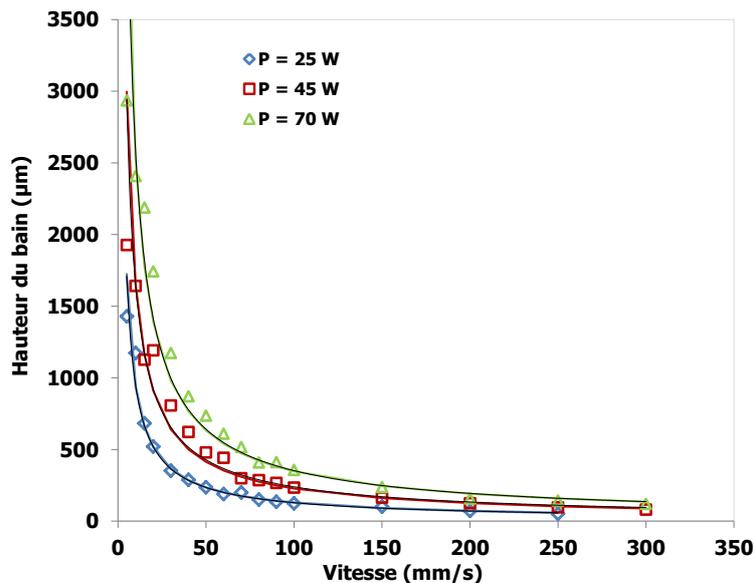


Figure IV-23 : Evolution de la hauteur du bain en fonction de la vitesse de balayage pour trois puissances laser données (points : données expérimentales ; courbes noires : régression en loi puissance ; courbes de couleurs : représentations de l'expression analytique de  $H^{MV}$ ) [air - C = 60% - 0,5 %pds C].

De la même manière, la largeur du bain décroît avec la vitesse de balayage et croît avec la puissance laser, conformément à la Figure IV-24.

$$L^{MV} = (284,57 \cdot P^{0,306}) \cdot V^{-0,210} \quad \text{IV-21}$$

Contrairement aux valeurs de H, la différence entre  $L^{MP}$  et  $L^{MV}$  se fait essentiellement au niveau de la puissance. En effet, au regard des équations IV-11 et IV-21, la dépendance en V est quasi identique.

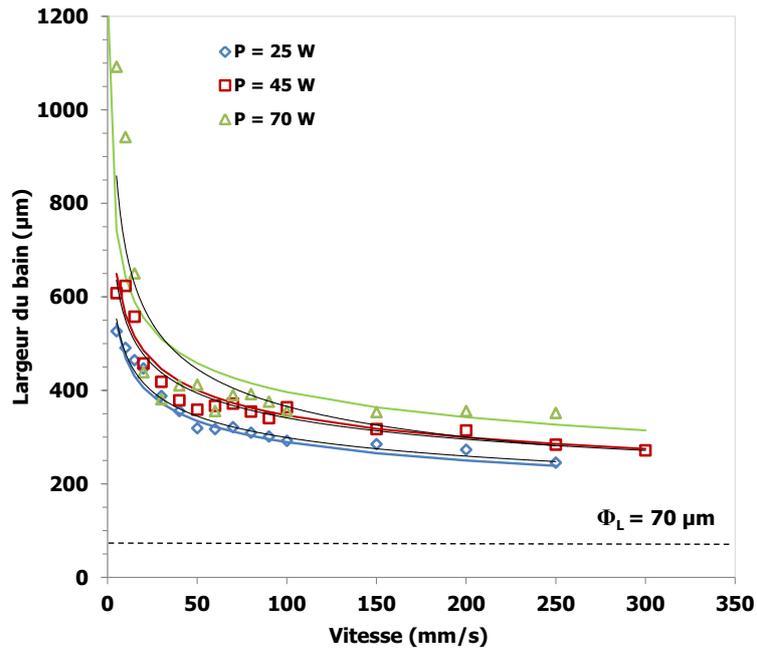


Figure IV-24 : Evolution de la largeur du bain en fonction de la vitesse de balayage pour trois puissances laser données (points : données expérimentales ; courbes noires : régression en loi puissance ; courbes de couleurs : représentations de l'expression analytique de  $L^{MV}$ ) [air - C = 60% - 0,5 % pds C]

Par construction, à partir des relations de  $H^{MV}$  et  $L^{MV}$ , l'expression du rapport d'élanement du bain prend la forme suivante :

$$\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = 1,093 \cdot P^{0,653} \cdot V^{-0,650} \quad \text{IV-22}$$

Cette expression permet de déterminer les valeurs des vitesses critiques  $V^*$ , qui délimitent les deux typologies de bain, à savoir : l'ellipse et le triangle. Pour chaque  $V^*$ , correspond une énergie linéique critique  $E_l^*$ , donnée dans le Tableau IV-7 et dont les valeurs sont calculées à partir des relations suivantes :

$$(V^*)^{MV} = 1,147 \cdot P^{1,005} \quad \text{IV-23}$$

et,

$$(E_l^*)^{MV} = 0,872 \cdot P^{-0,005} \quad \text{IV-24}$$

Tableau IV-7 : Comparaison des valeurs expérimentales de la vitesse critique et de l'énergie linéique critique avec celles déduites du modèle en V.

P (W)	$(V^*)^{\text{exp}}$ (mm/s)	$(V^*)^{\text{MV}}$ (mm/s)	$(E_1^*)^{\text{exp}}$ (J/mm)	$(E_1^*)^{\text{MV}}$ (J/mm)
25	28	29,1	0,89	<b>0,86</b>
45	60	52,5	0,75	<b>0,86</b>
70	80	82	0,875	<b>0,85</b>

Aux faibles vitesses ( $V < V^*$ ), les bains ont une forme triangulaire et aux fortes vitesses leur forme s'apparente à une ellipse comme l'indiquent les Figure IV-25 et Figure IV-26. Le modèle en V permet de définir une unique valeur d'énergie linéique critique, égale à 0,85 J/mm, contrairement au modèle en P.

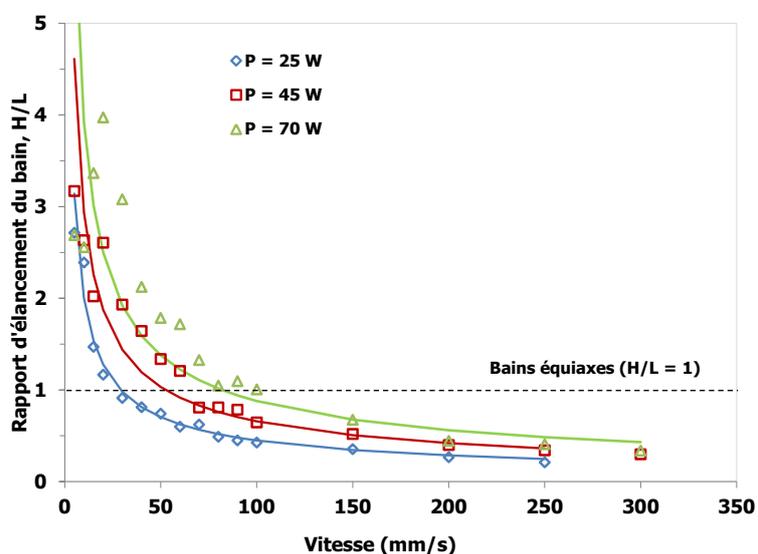


Figure IV-25 : Evolution du rapport d'élanement du bain ( $r_e^{\text{bain}}$ ) en fonction de la vitesse de balayage pour trois puissances données (points : données expérimentales ; courbes de couleurs : représentations de l'expression analytique de  $H^{\text{MP}}/L^{\text{MP}}$ ) [air - C = 60% - 0,5 % pds C].

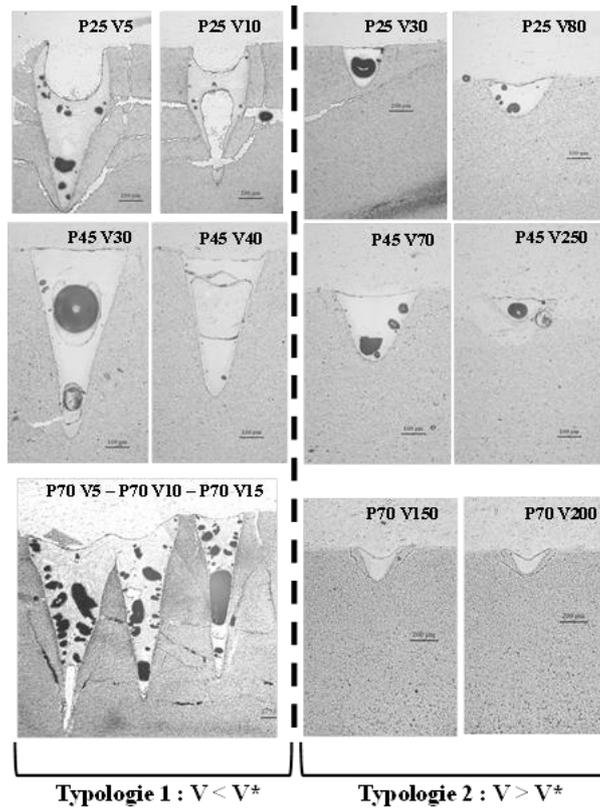


Figure IV-26 : Classement des bains par typologie : Ellipse ( $V > V^*$ ) et Triangle ( $V < V^*$ ).

Comme pour le modèle en P, les expressions de  $H^{MV}$  et  $L^{MV}$  permettent de construire les sections  $S_{\text{ellipse}}^{MV}$  et  $S_{\text{triangle}}^{MV}$ , présentées en Figure IV-27.

$$S_{\text{ellipse}}^{MV} = 0,070 \cdot V^{-1,070} \cdot p^{1,265} \quad \text{IV-25}$$

$$S_{\text{triangle}}^{MV} = 0,044 \cdot V^{-1,070} \cdot p^{1,265} \quad \text{IV-26}$$

De nouveau, ce qui différencie le modèle MP du modèle MV est la dépendance en V si on compare les équations IV-16 et IV-25 et les équations IV-17 à IV-26. Cette différence sera expliquée lorsque l'étude en énergie linéique sera abordée dans le paragraphe suivant.

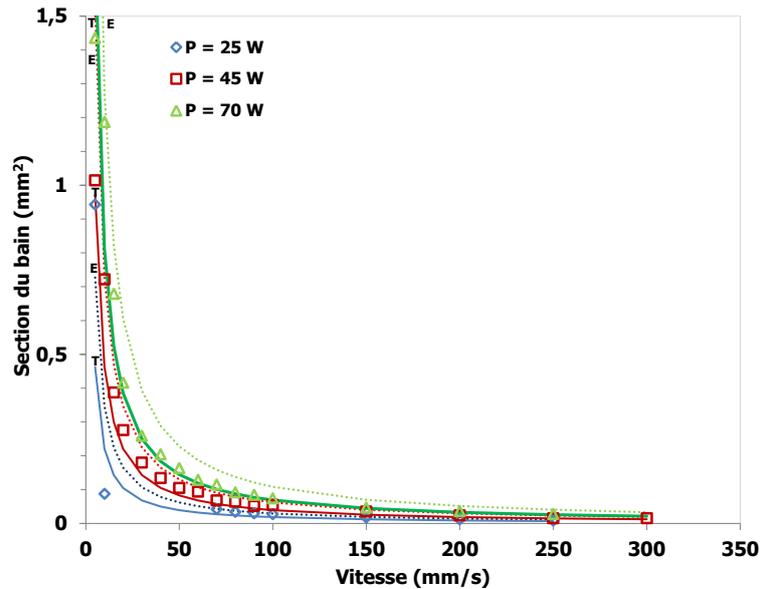


Figure IV-27 : Evolution de la section du bain ( $S_{\text{bain}}$ ) en fonction de la vitesse de balayage pour trois puissances données (points : données expérimentales ; courbes de couleurs : représentations des expressions analytiques de  $S_{\text{triangle}}$  (T) et  $S_{\text{ellipse}}$  (E)) [air - C = 60% - 0,5 % pds C].

Les modèles MP et MV permettent de définir un domaine d'énergie linéique compris entre 0,85 J/mm et 1,25 J/mm dans lequel les bains ont une forme d'ellipse équiaxe (Figure IV-34), typologie la plus favorable pour la construction de géométries 3D.

### IV.2.2 Modèle phénoménologique : effet de l'énergie linéique

Les dimensions caractéristiques du bain dépendent à la fois de la puissance et de la vitesse, mais selon le plan d'étude considéré (plan P ou plan V) les dépendances en P et V sont différentes, nous obligeant à considérer deux modèles phénoménologiques. Il est alors intéressant d'exprimer et de suivre l'évolution des dimensions du bain en fonction de  $E_l$ , paramètre combiné qui associe P et V afin de voir si un seul modèle phénoménologique peut-être finalement considéré.

En exprimant les dimensions du bain en fonction de  $E_l$ , un facteur correctif intervient. Ce facteur correctif est une fonction de V pour le modèle MP et une fonction de P pour le modèle MV. Les Figure IV-28 à Figure IV-31 permettent de confronter la variation des dimensions du bain de chacun des deux modèles en fonction de l'énergie linéique,  $E_l$ . Aussi, il apparaît intéressant de comparer ces données dans un même intervalle d'énergie linéique.

A partir des expressions de  $H^{\text{MP}}$  et  $H^{\text{MV}}$  établies précédemment, il est facile d'y faire apparaître  $E_l$ . Les profondeurs de bains pour chacun des deux modèles prennent alors la forme suivante :

$$H^{\text{MP}} = (869,68 \cdot V^{-0,175}) \cdot E_l \quad \text{IV-27}$$

$$H^{\text{MV}} = (311,17 \cdot P^{0,099}) \cdot E_l^{0,860} \quad \text{IV-28}$$

$H^{\text{MP}}$  croît de façon linéaire avec  $E_l$  pour une vitesse donnée alors que  $H^{\text{MV}}$  croît selon une loi puissance pour une puissance donnée. Le facteur correctif de  $H^{\text{MP}}$  (proportionnel à  $V^{-0,175}$ ) diminue

assez fortement avec la vitesse ce que révèle la Figure IV-28a par l'écart entre les droites bleue et verte. En revanche, le facteur correctif de  $H^{MV}$  (proportionnel à  $P^{0,099}$ ) croît légèrement avec la puissance (*cf.* Annexe 5). Dans un domaine d'énergie linéique compris entre 0 et 1 J/mm, considéré comme celui le plus approprié pour la construction d'objets 3D, la profondeur du bain peut-être décrite par une loi linéaire en  $E_l$  quel que soit le modèle envisagé :

$$H^{MP/MV} = 482,22 \cdot E_l \quad \text{IV-29}$$

En revanche, dans le domaine compris entre 1 et 2 J/mm, une dispersion modérée est constatée. Au-delà de 2 J/mm, la dispersion devient trop importante pour considérer la validité des modèles dans ce domaine.

Concernant la largeur des bains, elle croît selon une loi puissance de  $E_l$ . Le facteur correctif de  $L^{MP}$  (proportionnel à  $V^{0,04}$ ) introduit une très faible erreur selon la vitesse considérée alors que pour  $L^{MV}$  l'erreur introduite par le facteur  $P^{0,096}$  est plus importante, fonction des puissances envisagées.

$$L^{MP} = (383,64 \cdot V^{0,04}) \cdot E_l^{0,260} \quad \text{IV-30}$$

$$L^{MV} = (284,57 \cdot P^{0,096}) \cdot E_l^{0,210} \quad \text{IV-31}$$

La Figure IV-29 montre que jusqu'à 1 J/mm, les points expérimentaux peuvent être ajustés par une unique courbe d'équation :

$$L^{MP/MV} = 419,99 \cdot E_l^{0,250} \quad \text{IV-32}$$

Dans le cas du rapport d'élanement du bain, les équations IV-13 et IV-22 peuvent se réécrire en fonction de  $E_l$  comme suit :

$$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = (2,267 \cdot V^{-0,215}) \cdot E_l^{0,740} \quad \text{IV-33}$$

$$\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = (1,093 \cdot P^{0,003}) \cdot E_l^{0,650} \quad \text{IV-34}$$

Le facteur correctif du rapport d'élanement dépend très peu de la puissance mais plus fortement de la vitesse. Il introduit donc une erreur différente selon que l'on considère le modèle MV ou le modèle MP. Par construction, à partir des expressions de  $H^{MP/MV}$  (IV-29) et de  $L^{MP/MV}$  (IV-32), une unique expression ajuste les points expérimentaux situés entre 0 et 1 J/mm, soit :

$$\left(\frac{H}{L}\right)^{MP/MV} = 1,148 \cdot E_l^{0,750} \quad \text{IV-35}$$

Enfin, les sections des bains croissent selon une loi puissance de  $E_l$  dans le cas du modèle MP ou de façon quasi-linéaire dans le cas du modèle MV (Figure IV-30). Ici, pour chacun des modèles, les facteurs correctifs sont relativement importants :

$$S_{\text{ellipse}}^{\text{MP}} = (0,262 \cdot V^{-0,135}) \cdot E_l^{1,26} \quad \text{IV-36}$$

$$S_{\text{triangle}}^{\text{MP}} = (0,167 \cdot V^{-0,135}) \cdot E_l^{1,26} \quad \text{IV-37}$$

$$S_{\text{ellipse}}^{\text{MV}} = (0,070 \cdot P^{0,190}) \cdot E_l^{1,07} \quad \text{IV-38}$$

$$S_{\text{triangle}}^{\text{MV}} = (0,044 \cdot P^{0,190}) \cdot E_l^{1,07} \quad \text{IV-39}$$

Dans un domaine d'énergie linéique comprise entre 0 et 1 J/mm, la section du bain peut être comprise entre une section triangulaire et une section elliptique dont les expressions peuvent s'écrire comme suit :

$$S_{\text{ellipse}}^{\text{MP/MV}} = \frac{\pi}{4} \cdot a \cdot b \cdot E_l^{1,25} \quad \text{IV-40}$$

$$S_{\text{triangle}}^{\text{MP/MV}} = \frac{1}{2} \cdot a \cdot b \cdot E_l^{1,25} \quad \text{IV-41}$$

En résumé, à partir des données expérimentales, un modèle unique phénoménologique a été établi pour décrire l'influence des paramètres d'entrée P et V sur les caractéristiques dimensionnelles et morphologiques du bain fondu. Ce modèle phénoménologique doit alors s'exprimer en fonction de l'énergie linéique qui est un paramètre combiné de P et V. Cette analyse ne peut être faite que jusqu'à 1 J/mm car les deux modèles MP et MV y sont équivalents et les dimensions caractéristiques du bain s'expriment alors par une relation unique selon  $E_l$ . Au-delà de 1 J/mm, les bains dont la typologie est inadaptée pour la construction en 3D, introduisent une dispersion importante et ne peuvent être décrits par cet unique modèle phénoménologique.

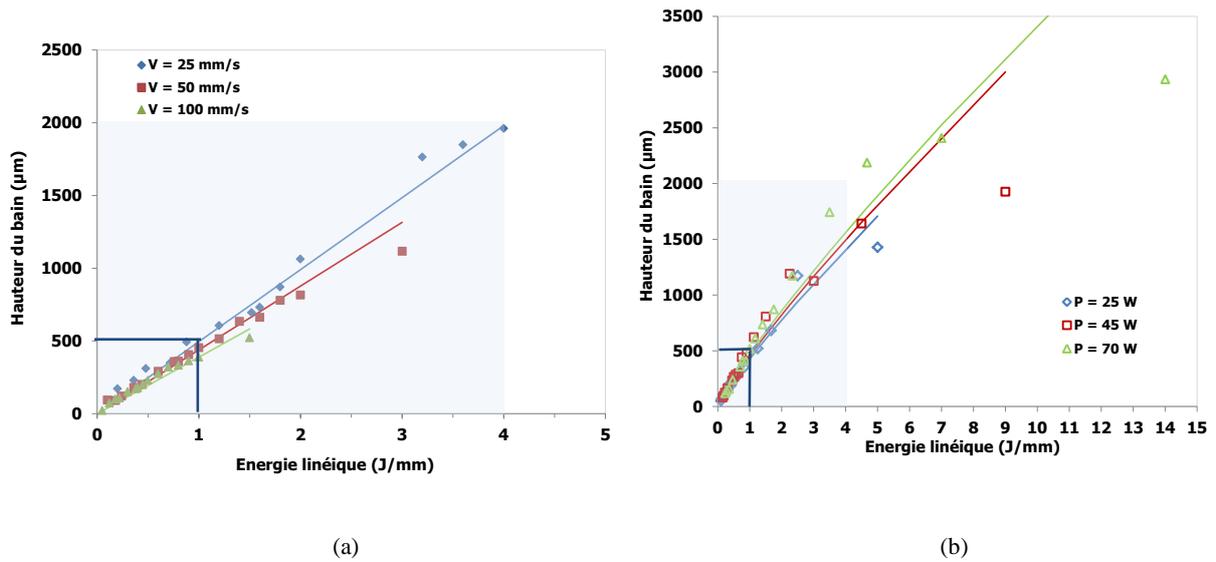


Figure IV-28 : Evolution de la hauteur du bain en fonction de l'énergie linéique pour respectivement (a) le modèle MP et (b) le modèle MV [air - C = 60% - 0,5 %pds C].

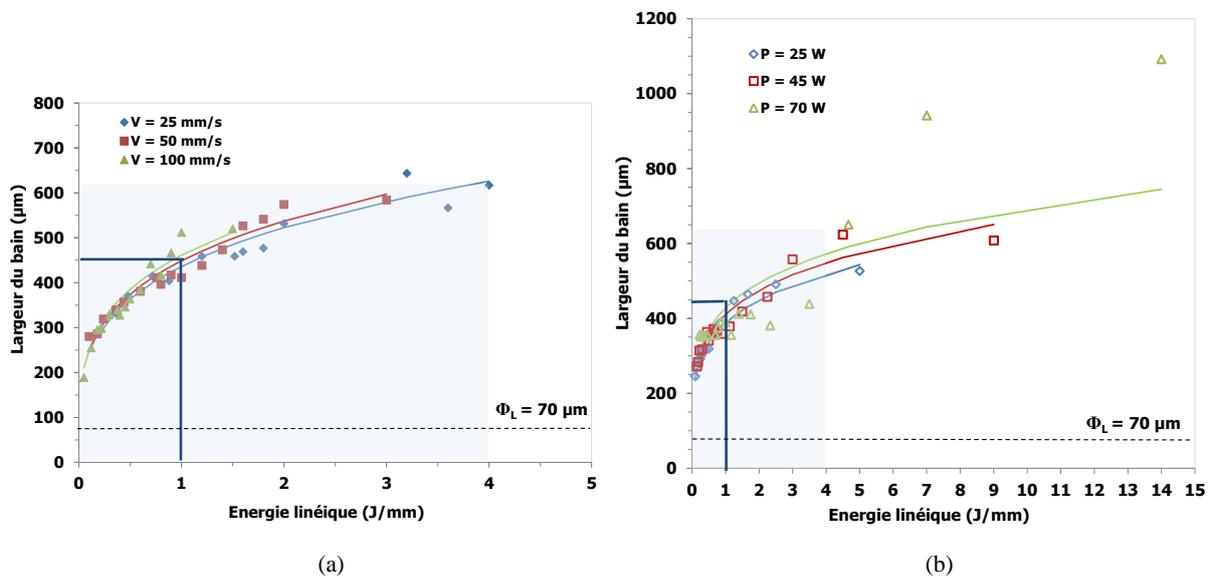


Figure IV-29 : Evolution de la largeur du bain en fonction de l'énergie linéique pour respectivement (a) le modèle MP et (b) le modèle MV [air - C = 60% - 0,5 %pds C].

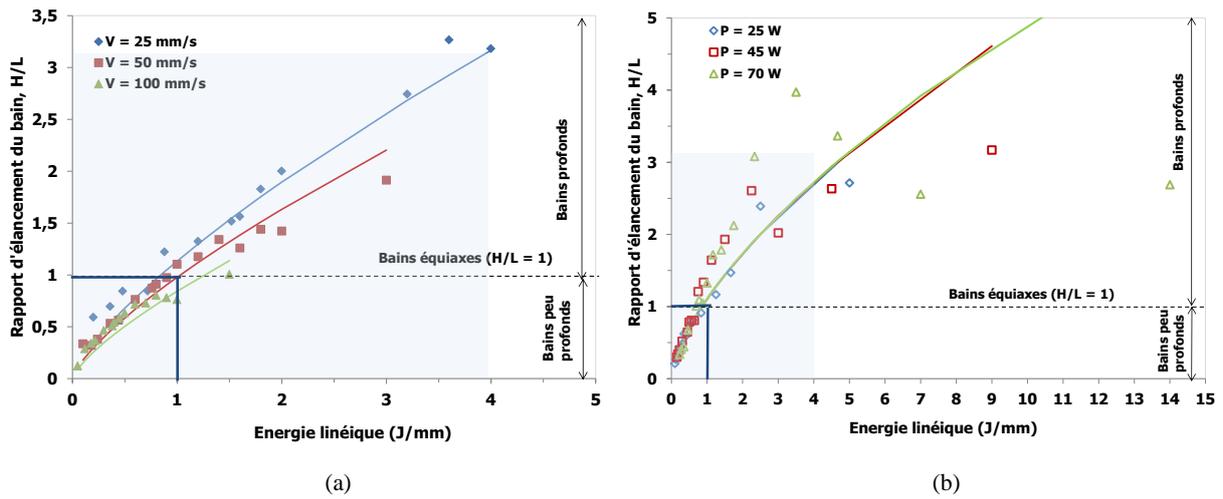


Figure IV-30 : Evolution du rapport d'élongement du bain en fonction de l'énergie linéique pour respectivement (a) le modèle MP et (b) le modèle MV [air - C = 60% - 0,5 %pds C].

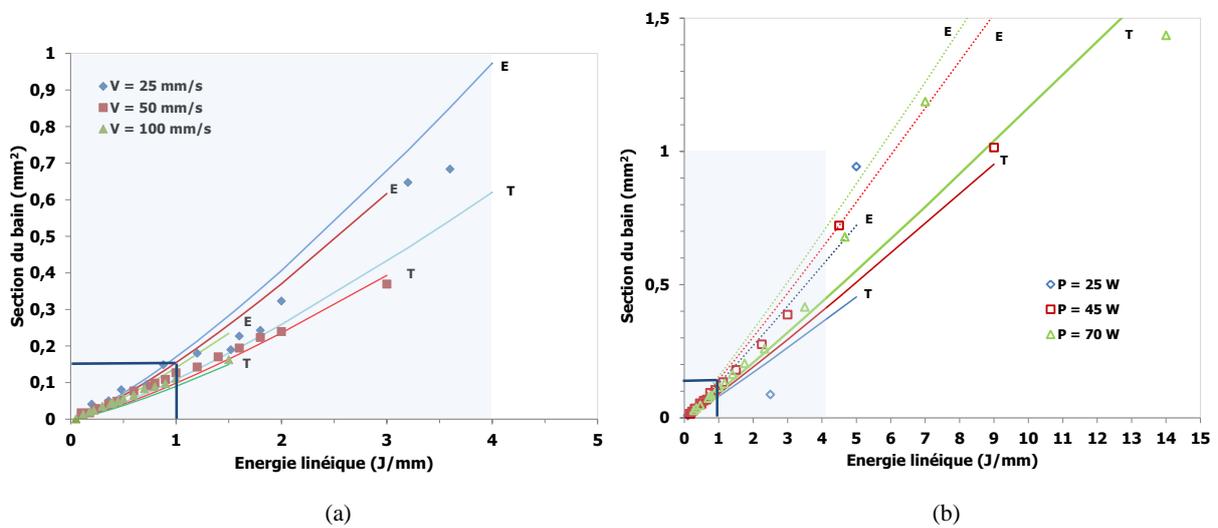


Figure IV-31 : Evolution de la section du bain en fonction de l'énergie linéique pour respectivement (a) le modèle MP et (b) le modèle MV [air - C = 60% - 0,5 %pds C].

L'effet des paramètres du premier ordre a été étudié sur une large gamme d'énergie linéique allant de 0,08 à 14 J/mm (Figure IV-32). Les bains obtenus ont été examinés et classés selon leurs morphologies. Quatre typologies distinctes ont été identifiées (Figure IV-33) : (i) les amphores, (ii) les triangles, (iii) les ellipses et (iv) les crêpes. La cartographie P-V de la morphologie des bains permet de situer ces typologies dans leur domaine respectif d'énergie linéique.

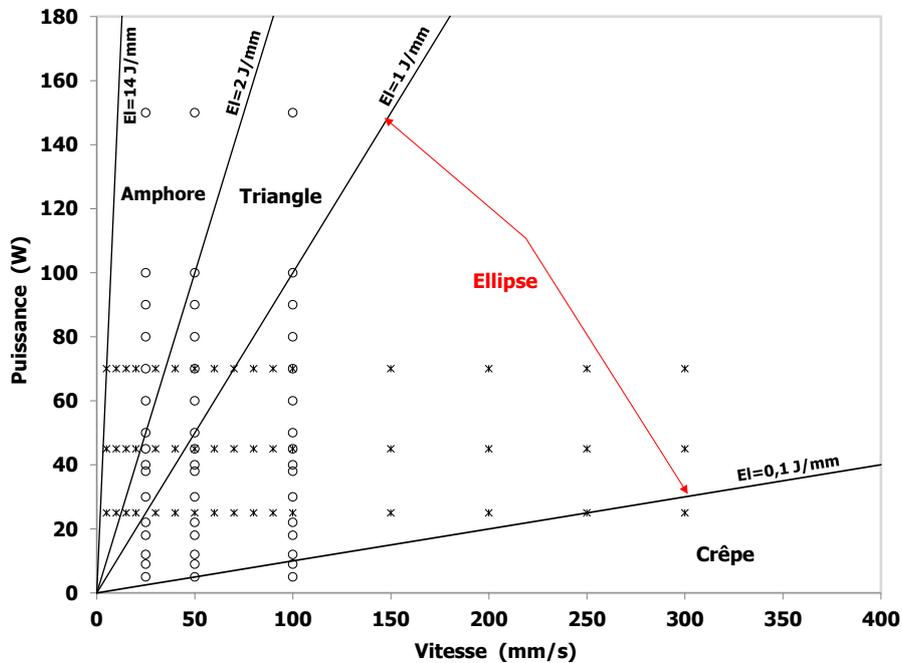


Figure IV-32 : Cartographie P-V de la morphologie des bains [air - C = 60% - 0,5 % pds C].

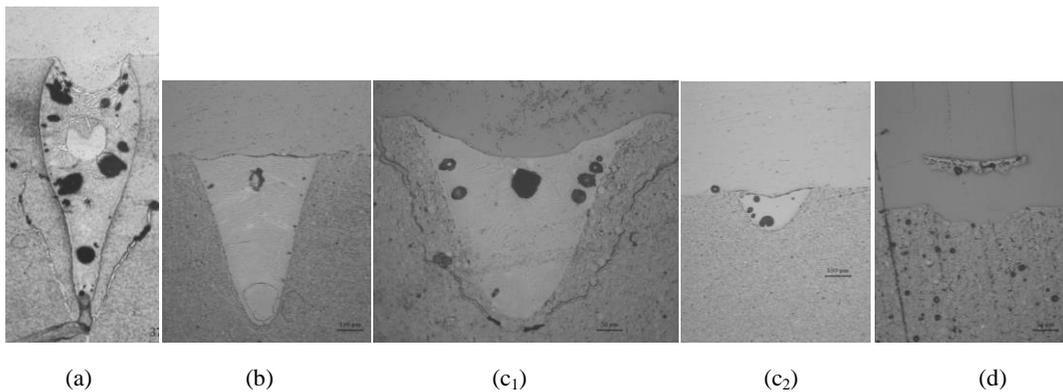


Figure IV-33 : Récapitulatif des différentes typologies de bains : (a) amphore, (b) triangle, (c<sub>1</sub>) ellipse équiaxe aussi large que profond, (c<sub>2</sub>) ellipse plus large que profond et (d) crêpe.

Les « amphores » sont des bains profonds et effilés obtenus pour des énergies linéiques supérieures à 2 J/mm. Ils sont à mettre en relation avec le phénomène de « key hole » rencontré dans le soudage laser et sont incompatibles pour réaliser des constructions 3D par fusion laser. Entre 1 et 2 J/mm, il peut être observé des bains en forme de « triangle » dont la profondeur est plus grande que la largeur. La typologie en « ellipse », obtenue entre 1 et 0,1 J/mm se caractérise par une profondeur moins

grande que sa largeur. Il s'agit de la seule forme géométrique décrite par le modèle phénoménologique, laquelle est la plus adaptée pour réaliser des constructions de bonne qualité. Cette typologie de bain est celle mise en évidence pour la fusion laser des matériaux métalliques (Vinson, 2015). Enfin, la dernière typologie de bains est obtenue pour de très faibles énergies linéiques ( $0,08 < E_l < 1 \text{ J/mm}$ ). Ces bains sont en forme de « crêpe ». Leur faible volume ne permet pas de lier les bains les uns aux autres et les uns sur les autres.

### IV.2.3 Que nous a apporté le modèle phénoménologique ?

Les relations analytiques établies précédemment permettent de construire des cartographies du procédé où apparaissent les iso-valeurs de paramètres de sortie ( $H$ ,  $L$ ,  $H/L$  et  $S_{\text{bain}}$ ) en fonction des paramètres d'entrée  $P$  et  $V$ . Il est alors possible de confronter les deux modèles phénoménologiques MP et MV à partir de telles cartographies et ainsi de déterminer l'écart entre ces deux modèles. Les cartographies  $P$ - $V$  renseignent sur la plage paramétrique pour laquelle le bain fondu possède les caractéristiques de sortie souhaitées. Ces cartographies sont particulièrement utiles pour choisir les paramètres d'entrée de façon à avoir des bains équiaxes et une bonne productivité. En connaissant la valeur de la profondeur du bain, il sera plus aisé de régler la descente du piston de fabrication lors de la construction de pièces. Afin d'assurer un recouvrement optimal entre deux bains, la détermination de la largeur du bain permettra de choisir convenablement la valeur de l'écart vecteur. Seule la cartographie des iso- $(H/L)$  est présentée ci-après, les autres sont placées en Annexe 6. Les relations qui ont permis de construire cette cartographie sont les suivantes :

$$P = \left( 0,441 \cdot \frac{H^{MP}}{L^{MP}} \right)^{1,350} \cdot V^{1,290} \quad \text{IV-42}$$

$$P = \left( 0,915 \cdot \frac{H^{MV}}{L^{MV}} \right)^{1,531} \cdot V^{0,995} \quad \text{IV-43}$$

Les iso-valeurs d'énergie linéique correspondant aux frontières entre les différentes typologies identifiées à la Figure IV-32, sont reportées sur la Figure IV-34. De plus, sur cette même figure, le bain équiaxe est encadré par deux iso-valeurs d'énergie linéique, l'une fixée à  $0,85 \text{ J/mm}$  par le modèle MV et l'autre fixée à  $1,25 \text{ J/mm}$  par le modèle MP. La borne inférieure de ce domaine de bains équiaxes est confondue avec la droite d'iso- $E_l$  égale à  $0,85 \text{ J/mm}$  déduite du modèle MV. En revanche, la borne supérieure ne se confond pas avec la droite d'iso- $E_l$  égale à  $1,25 \text{ J/mm}$  car il est montré dans le Tableau IV-6 que la valeur de  $(E_l^*)^{MP}$  variait de  $0,84$  à  $1,26 \text{ J/mm}$ , pour une vitesse de balayage variant de  $25$  à  $100 \text{ mm/s}$ .

D'après les cartographies placées en Annexe 6 pour se situer dans un domaine de construction favorable, la hauteur et la largeur du bain ne doivent pas excéder  $450 \mu\text{m}$ . La surface du bain qui représente la quantité de compact fondu est un indicateur de la productivité du procédé. Pour rester dans ce domaine de construction, la surface du bain ne peut pas dépasser  $0,16 \text{ mm}^2$ .

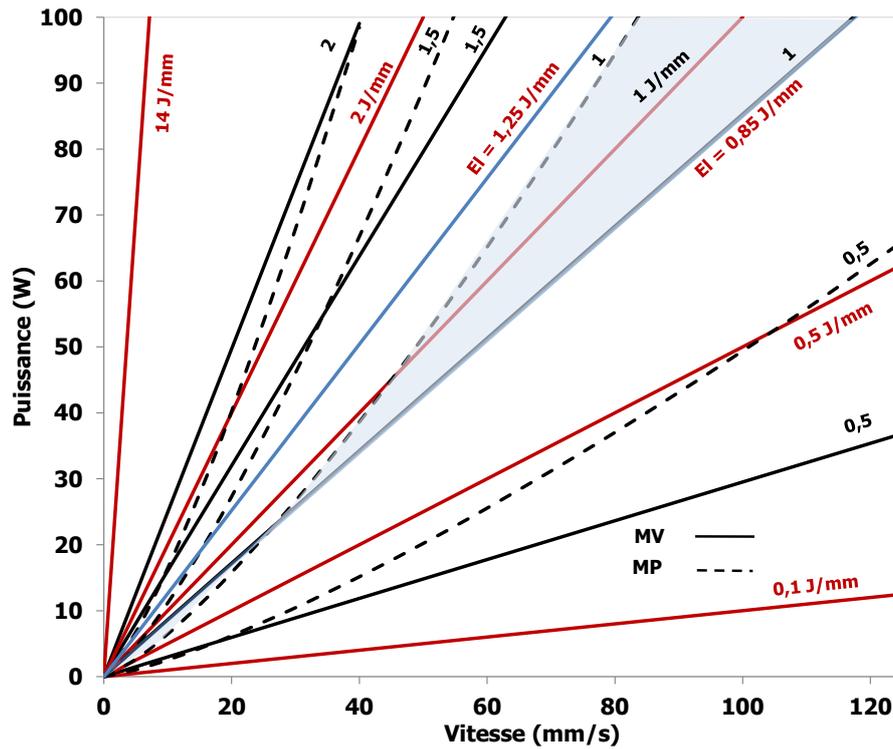


Figure IV-34 : Iso-valeurs du rapport d'éclatement du bain (H/L), déduites du modèle en V (trait continu) et du modèle en P (trait pointillé) dans la cartographie P-V. En bleu est représenté le domaine des bains équiaxes dont la borne inférieure correspond à l'iso- $E_1$  égale à 0,85 J/mm [air - C = 60 % - 0,5 % pds C].

#### IV.2.4 Modèle de type SLA appliqué à la fusion laser de la poudre HA<sub>SAI</sub> + C : effet de la puissance et de la vitesse

L'ensemble des points expérimentaux du plan P et du plan V ont été reportés sur la Figure IV-35 et Figure IV-36. Les différents domaines d'énergie linéique et les typologies associées y sont également reportés. Comme constaté au paragraphe IV.2.2, les points expérimentaux du plan P et ceux du plan V se placent sur une droite linéaire pour  $H^{MP+MV}$  et sur une courbe en loi puissance pour  $L^{MP+MV}$ . Seuls les bains en forme d'ellipse sont ici considérés puisqu'au-delà de 1 J/mm le bain devient difficilement répétable et la dispersion devient trop importante.

On se propose d'utiliser ces données expérimentales pour établir une relation plus physique entre les caractéristiques géométriques du bain et l'énergie linéique, ce que le modèle phénoménologique établi précédemment n'était pas en mesure de faire. Ce modèle permettra ainsi d'accéder à des données liées à l'interaction laser/matière pour mieux appréhender le phénomène de réflexions multiples du rayonnement laser incident dans un milieu granulaire.

Ce modèle est basé en partie sur celui de Jacobs (Jacobs, 1992), développé pour le procédé SLA (StereoLithographie Apparatus). Rappelons que le procédé SLA est initialement utilisé pour mettre en forme des polymères photosensibles à un rayonnement UV. Désormais, il permet aussi de mettre en forme des matériaux céramiques (transparents et réfléchissants au rayonnement UV) par le biais de nouveau d'une résine photosensible aux UV permettant d'initier la réaction chimique de polymérisation. Le mélange résine/céramique est alors considéré comme un milieu hétérogène absorbant par la résine et diffusant par la céramique pour lequel la loi de Beer-Lambert est encore applicable. Le modèle de Jacobs utilisé pour la mise en forme de résine photosensible consiste à exprimer la profondeur de la zone polymérisée et le carré de sa largeur en fonction de l'énergie surfacique apportée par le rayonnement. La zone polymérisée est l'image du faisceau gaussien (zone plus profonde que large) tout comme le bain d'HA<sub>SAI</sub> + C obtenu par fusion laser. Ce constat nous amène à développer un modèle de type SLA pour établir la relation entre H, L et  $E_1$  et évaluer le volume d'interaction en fonction du couple opératoire (P, V) considéré.

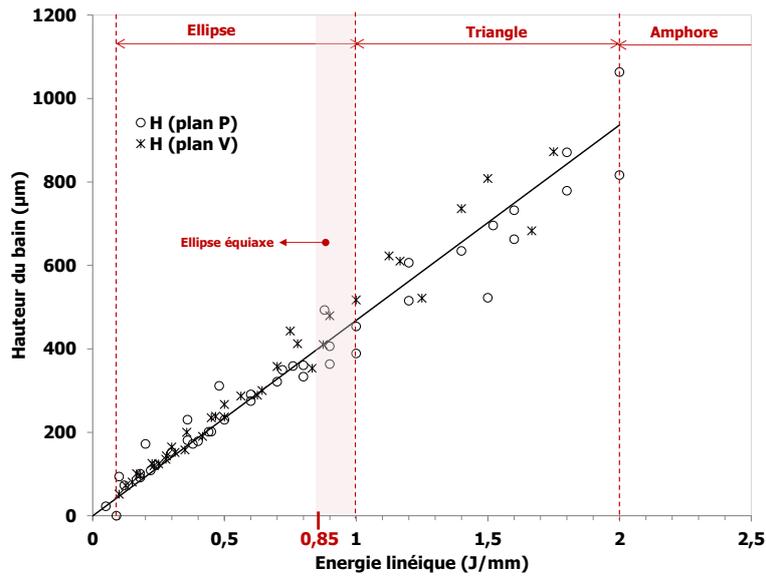


Figure IV-35 : Evolution de la hauteur du bain en fonction de l'énergie linéique de l'ensemble des points expérimentaux du plan P et du plan V consistant à réaliser des traits laser sous air sur des compacts denses à 60 % en HA enrichie à 0,5 % pds C .

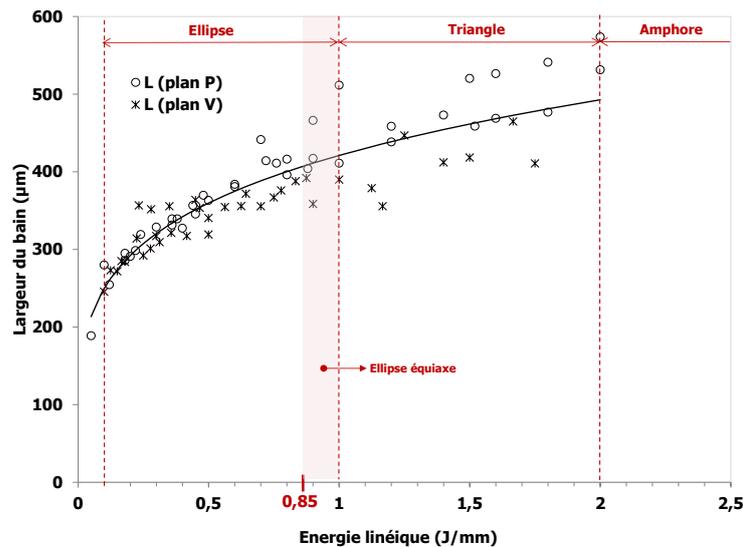


Figure IV-36 : Evolution de la largeur du bain en fonction de l'énergie linéique de l'ensemble des points expérimentaux du plan P et du plan V consistant à réaliser des traits laser sous air sur des compacts denses à 60 % en HA enrichie à 0,5 % pds C .

#### IV.2.4.1 Expression de l'intensité absorbée par le volume d'un milieu granulaire transparent et rendu absorbant par l'ajout d'une faible teneur en carbone

Rappelons qu'une partie du rayonnement laser incident, d'intensité  $I_0$ , est réfléchiée à la surface d'un compact de poudre. Une autre partie de ce rayonnement incident peut être transmise selon la transparence et l'épaisseur considérée du matériau. Enfin, une troisième partie peut être absorbée en surface et/ou en volume suivant l'absorptivité  $A$  et la compacité  $C$  du matériau (cf. Chapitre III et Figure IV-37). Seule, l'intensité absorbée est la partie « efficace » du rayonnement qui entraînera la fusion du compact.

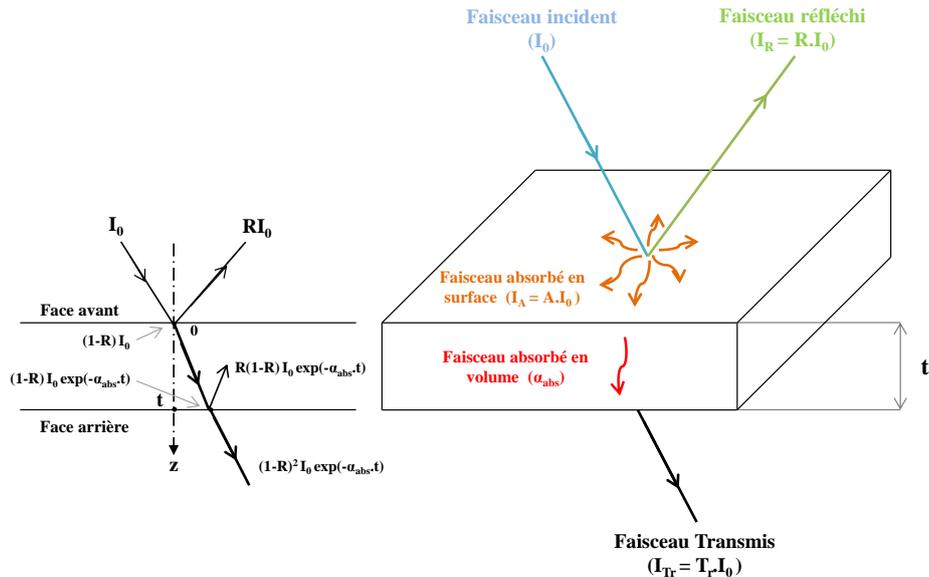


Figure IV-37 : Différentes interactions entre un faisceau incident et un matériau absorbant non dense (hétérogène) et isotrope.

Le bilan du trajet optique de la surface avant à la surface arrière du matériau se caractérise par l'équation suivante (cf. Chapitre III) :

$$A + R + T_r = 1 \quad \text{IV-44}$$

Si le matériau est considéré comme absorbant et est suffisamment épais, qu'il soit dense ou non, aucun faisceau transmis sur la face arrière n'est à prendre en compte ( $T_r = 0$ ). Aussi, sur la face avant du matériau l'équation précédente se réduit à :

$$A = 1 - R \quad \text{IV-45}$$

Ces trois coefficients ont des valeurs comprises entre 0 et 1 et s'expriment le plus souvent en pourcentage. Signalons que la réflectivité  $R$  qui est le rapport de l'intensité réfléchie  $I_R$  à l'intensité incidente  $I_0$  à la surface d'un matériau est indépendante de son épaisseur mais dépendante de sa topographie de surface. La réflectivité d'une surface spéculaire (polie) d'un matériau dense est différente de celle d'une surface rugueuse constituée d'une multitude de dioptries engendrant une réflexion diffuse, i.e. un phénomène de diffusion multiple (cas d'un matériau granulaire). L'intensité du faisceau absorbé en surface ( $I_A = (1-R)I_0$ ) s'atténue lors de sa traversée au sein du compact de poudre non dense rendu absorbant par l'ajout d'une faible teneur en carbone ( $X_C$  ou  $C_A$ ). Un coefficient d'absorption volumique,  $\alpha_{\text{abs}}$  (en  $\text{mm}^{-1}$ ), caractérise cette diminution de l'intensité absorbée  $I_A$  en surface avec la distance  $z$  parcourue lors de sa propagation au sein du compact. La loi de Beer-Lambert convient bien pour décrire la diminution du rayonnement dans le cas d'une faible concentration massique en absorbant et s'exprime de la manière suivante : la variation d'intensité  $dI$  lors de la traversée du compact est proportionnelle à la fois à l'intensité  $I$  et à l'épaisseur parcourue  $dz$ ,

la constante de proportionnalité étant le coefficient d'absorption volumique,  $\alpha_{abs}$ , propre au compact, soit :

$$dI = -\alpha_{abs} \cdot I \cdot dz \quad \text{IV-46}$$

ou encore,

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_{abs} \cdot dz \quad \text{IV-47}$$

L'intégration de cette équation entre l'intensité absorbée en surface,  $I_A$  à  $z = 0$ , et l'intensité transmise à la profondeur  $z$  du compact,  $I_{Tr}$ , conduit à :

$$\int_{I_A}^{I_{Tr}} \frac{dI}{I} = -\alpha_{abs} \cdot \int_0^z dz \quad \text{IV-48}$$

soit,

$$\ln\left(\frac{I_{Tr}}{I_A}\right) = -\alpha_{abs} \cdot z \quad \text{IV-49}$$

ou encore,

$$I_{Tr}(r, z) = I_A(r) \cdot e^{-\alpha_{abs}z} = (1 - R) \cdot I_0(r) \cdot e^{-\alpha_{abs}z} \quad \text{IV-50}$$

avec  $I_0(r)$  la répartition suivant  $r$  de l'intensité laser incidente (Figure IV-38) et où  $\alpha_{abs}$  est une fonction de la concentration massique en absorbant,  $C_A$ , et très certainement de la taille moyenne  $d_A$  des absorbants et de leur répartition volumique.

Au chapitre III, il a été montré que ce coefficient d'absorption volumique  $\alpha_{abs}$  peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha_{abs} = \frac{4\pi \cdot k_e}{\lambda} = \frac{1}{\delta_{abs}} \quad \text{IV-51}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser utilisé,  $k_e$  est le coefficient d'extinction ou d'atténuation du matériau qui est fonction de  $C_A$  et  $\delta_{abs}$  est la profondeur d'absorption ou d'amortissement.

L'équation IV-50 souligne que l'intensité transmise décroît en fonction du trajet du faisceau laser à travers le compact de poudre non dense où un phénomène de réflexions multiples s'opère.

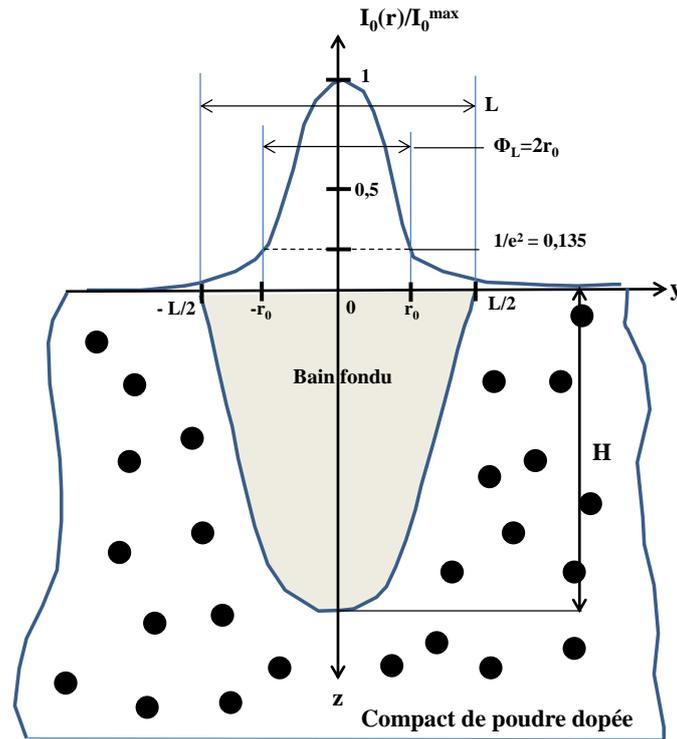


Figure IV-38 : Représentation schématique d'un bain de rapport d'élongement  $H/L$  engendré dans un compact de poudre céramique enrichie en carbone par un faisceau laser incident de type gaussien dont le diamètre laser est  $\Phi_L = 2r_0$ .

Le laser utilisé est de type Nd :YAG de longueur d'onde  $\lambda = 1064$  nm. Le faisceau est considéré comme gaussien et la densité de puissance du rayonnement incident en  $W.m^{-2}$  est donnée par l'équation suivante :

$$I_0(r) = \frac{2P_0}{\pi r_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right) = I_0^{\max} \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right) \quad \text{IV-52}$$

où  $r$  est la distance à partir du centre du faisceau laser incident et  $r_0$  est le rayon du laser au plan focal lequel est évalué expérimentalement à  $35 \mu m$ , correspondant à une intensité laser égale à  $I_0^{\max}/e^2 = 0,135 \cdot I_0^{\max}$  avec  $I_0^{\max} = 2P/\pi r_0^2$ .

L'intensité absorbée dans le volume du compact non dense en un point  $(r,z)$  peut être décrite par l'équation suivante :

$$I_{a,v}(r,z) = -\frac{dI_{T_r}(r,z)}{dz} = \alpha_{abs} \cdot (1 - R) \cdot I_0(r) \cdot \exp(-\alpha_{abs} \cdot z) = \alpha_{abs} \cdot I_{T_r}(r,z) \quad \text{IV-53}$$

soit encore,

$$I_{a,v}(r,z) = \frac{(1 - R)}{\delta_{abs}} \cdot \frac{2P}{\pi r_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta_{abs}}\right) \quad \text{IV-54}$$

Cette expression  $I_{a,v}$  traduit la source thermique volumique en  $W.m^{-3}$  appliquée au compact de poudre. On peut noter que  $I_{a,v}(r,z)$  est inversement proportionnelle à la profondeur d'absorption  $\delta_{abs}$  et

au carré du rayon laser,  $r_0$ . Par conséquent, le faisceau laser incident génère un bain de forme parabolique plutôt qu'une forme sphérique ou elliptique.

Soulignons que dans cette étude, la radiation laser est absorbée par le carbone qui s'échauffe et transmet majoritairement par rayonnement cette chaleur à la poudre d'HA, engendrant un bain fondu (Figure IV-39).



Figure IV-39 : Schéma de principe des phénomènes qui régissent la consolidation par laser du mélange poudre céramique + absorbant.

#### IV.2.4.2 Expression des dimensions caractéristiques du bain et de sa forme en fonction de l'énergie linéique

##### IV.2.4.2.a Profondeur du bain

La profondeur maximale,  $H$ , du compact de poudre sur laquelle le rayonnement est absorbé se situe au centre du faisceau laser à  $r = 0$  (Figure IV-38). A partir de l'équation IV-54 on peut en déduire l'expression de la profondeur du bain :

$$I_{a,v}(0, H) = \frac{(1-R)}{\delta_{abs}} \cdot \frac{2P}{\pi r_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{H}{\delta_{abs}}\right) \quad \text{IV-55}$$

soit,

$$H = \delta_{abs} \cdot \ln \left[ \frac{E_l}{E_l^{min}} \right] \quad \text{IV-56}$$

soit encore,

$$H = \delta_{abs} \cdot \ln(E_l) - \delta_{abs} \cdot \ln(E_l^{min}) \quad \text{IV-57}$$

avec,

$$E_l^{min} = \frac{\pi \cdot r_0^2 \cdot \delta_{abs} \cdot I_{a,v}(0, H)}{2 \cdot V \cdot (1-R)} \quad \text{IV-58}$$

où  $E_l^{min}$  est l'énergie linéique minimale (en J/mm) en-dessous de laquelle la fusion du compact en profondeur n'intervient pas,  $\delta_{abs}$  est la profondeur d'absorption (en  $\mu\text{m}$ ) pour laquelle au centre du faisceau l'intensité transmise rapportée à l'intensité incidente est égale à  $(1-R)/e$ , soit :

$$\frac{I_{Tr}(0, \delta_{abs})}{I_0^{max}} = \frac{(1-R)}{e} = 0,368 \cdot (1-R) \quad \text{IV-59}$$

$V$  est la vitesse de balayage du faisceau laser (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), et  $I_{a,v}(0, H)$  est l'intensité absorbée dans le volume du compact (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$ ) au point ( $r = 0$ ,  $z = H$ ) c'est-à-dire à la racine du bain fondu.

L'équation IV-57 permet donc de définir une énergie linéique minimale par l'ordonnée à l'origine et une profondeur d'absorption du rayonnement incident par la pente de la droite  $H$  en fonction de

$\ln(E_l)$ . Ces données sont des caractéristiques du matériau étudié et en particulier de la concentration de carbone fixée et pour une énergie linéique variant de  $E_l^{\min}$  à 0,85 J/mm où la forme des bains est plus large que profond. Toutefois, ces mêmes données pourraient être recherchées dans le cas où  $E_l$  varierait entre 0,85 J/mm et 2 J/mm correspondant à une forme de bain plus profond que large (Figure IV-40). Par ailleurs, rappelons que la Figure IV-35 montre que la dispersion des points expérimentaux augmente avec l'énergie linéique et ce d'autant plus que  $E_l$  est supérieure à 1 J/mm.

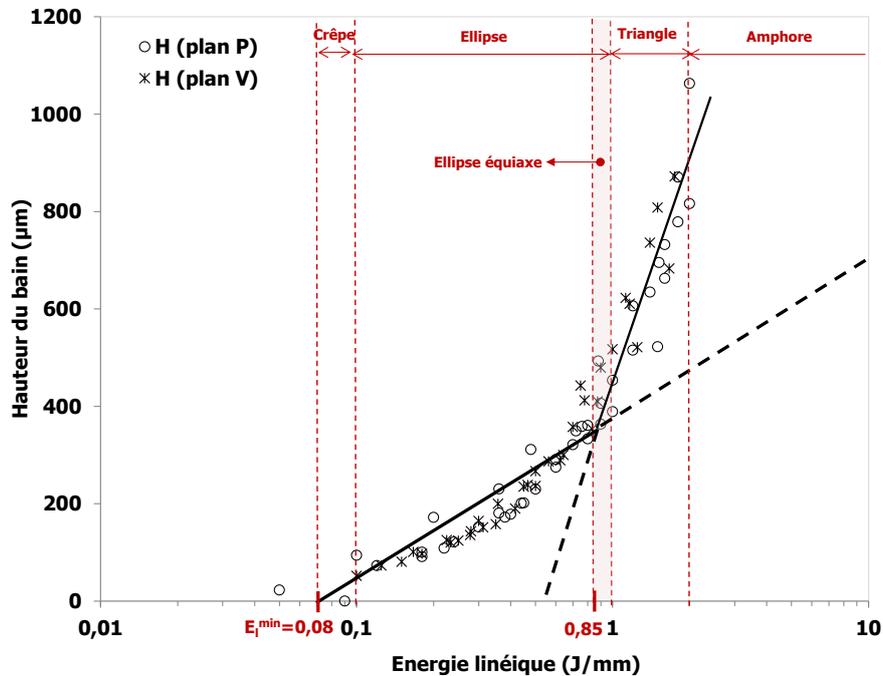


Figure IV-40 : Représentation en échelle semi-log de l'évolution de la hauteur du bain en fonction de l'énergie linéique de l'ensemble des points expérimentaux du plan P et du plan V [air - C = 60 % - C<sub>A</sub> = 0,5 % pds C].

Dans le domaine des bains en forme d'ellipse, l'équation de la droite définie par la relation IV-57 s'écrit comme suit :

$$H^{\text{MP+MV}} = 154 \cdot \ln(E_l) + 389 \quad \text{IV-60}$$

avec,  $\delta_{\text{abs}} = 154 \mu\text{m}$  et  $E_l^{\min} = 0,08 \text{ J/mm}$

L'énergie linéique minimale est égale à 0,08 J/mm. En dessous de cette valeur, la fusion en profondeur ne peut se produire. Par ailleurs, pour  $E_l$  compris entre 0,08 J/mm et 0,85 J/mm, la profondeur d'absorption est égale à 154  $\mu\text{m}$  ce qui correspond à un coefficient d'absorption volumique  $\alpha_{\text{abs}}$  de 6,5  $\text{mm}^{-1}$ .

Il serait intéressant de représenter l'équation IV-60 sur la Figure IV-35 afin d'évaluer l'écart de cette expression avec les points expérimentaux. Cette représentation est donnée en Annexe 7.

#### IV.2.4.2.b Largeur du bain

La largeur d'interaction maximale se situe à la surface supérieure du compact définie pour  $z = 0$  (Figure IV-38). L'intensité absorbée à la surface, s'écrit de la même manière que pour la profondeur, à savoir :

$$I_{a,v}\left(\frac{L}{2}, 0\right) = \frac{(1-R)}{\delta_{abs}} \cdot \frac{2P}{\pi r_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{L^2}{2r_0^2}\right) \quad \text{IV-61}$$

soit,

$$L^2 = \frac{\Phi_L^2}{2} \cdot \ln\left[\frac{2(1-R) \cdot V}{\pi r_0^2 \cdot \delta_{abs} \cdot I_{a,v}\left(\frac{L}{2}, 0\right)} \cdot E_l\right] = \frac{\Phi_L^2}{2} \cdot \ln\left[\frac{E_l}{E_l^{*min}}\right] \quad \text{IV-62}$$

soit encore,

$$L^2 = \frac{\Phi_L^2}{2} \cdot \ln(E_l) - \frac{\Phi_L^2}{2} \cdot \ln(E_l^{*min}) \quad \text{IV-63}$$

avec,

$$E_l^{*min} = \frac{\pi \cdot r_0^2 \cdot \delta_{abs} \cdot I_{a,v}\left(\frac{L}{2}, 0\right)}{2 \cdot V \cdot (1-R)} \quad \text{IV-64}$$

En théorie, la droite d'équation IV-63 permet d'évaluer  $\Phi_L$  et  $E_l^{*min}$ . Dans le domaine des bains elliptiques, l'équation de la droite définie par la relation IV-63 s'écrit comme suit :

$$L^{2MP+MV} = 46286 \cdot \ln(E_l) + 162304 \quad \text{IV-65}$$

avec  $\Phi_{int} = 304 \mu\text{m} \gg \Phi_L$  et  $E_l^{*min} = 0,03 \text{ J/mm} < E_l^{min}$

La pente de la droite d'équation IV-63 est très supérieure au diamètre du faisceau laser  $\Phi_L$  (*i.e.*,  $70 \mu\text{m}$ ). Il s'agit vraisemblablement du diamètre de la zone d'interaction du laser avec le compact,  $\Phi_{int}$ , où règne un phénomène de réflexions multiples. Quant à l'ordonnée à l'origine, elle permet d'accéder à l'énergie linéique minimale ( $E_l^{*min}$ ) nécessaire pour fondre la surface du compact qui est plus faible que celle nécessaire pour fondre le fond du compact.

De nouveau, comme pour la profondeur, l'équation IV-65 est représentée sur la Figure IV-36 afin d'évaluer l'écart entre cette expression et les points expérimentaux (Annexe 7).

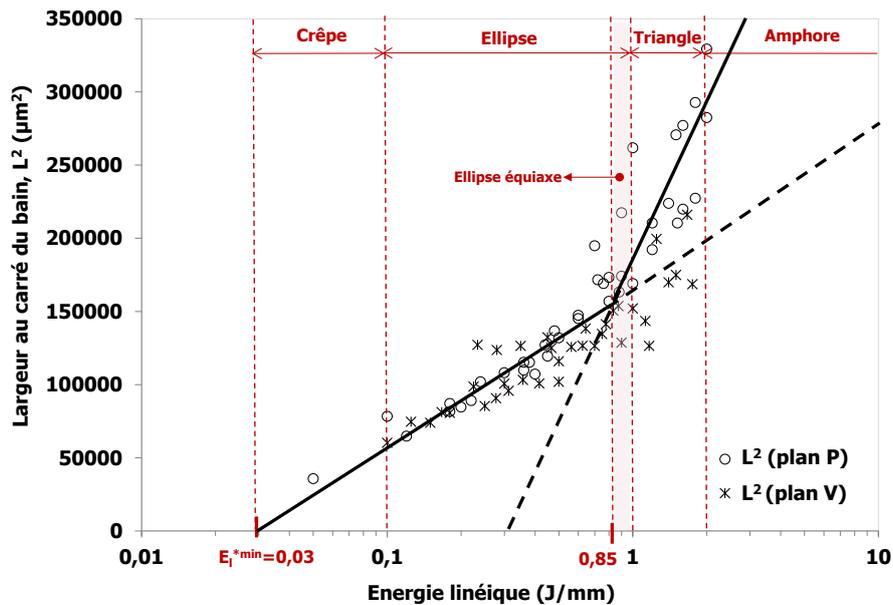


Figure IV-41 : Représentation en échelle semi-log de l'évolution du carré de la largeur du bain en fonction de l'énergie linéique de l'ensemble des points expérimentaux du plan P et du plan V [air - C = 60 % - C<sub>A</sub> = 0,5 %pds C].

Contrairement au procédé SLA, deux énergies linéiques minimales sont ici définies. La première est l'énergie minimale ( $E_l^{\min}$ ) nécessaire pour fondre en profondeur le compact et la seconde pour le fondre en surface ( $E_l^{*\min}$ ). Il peut sembler curieux physiquement que la quantité minimale d'énergie linéique servant à former la profondeur du bain ne soit pas la même que celle qui sert à former la largeur du bain. Toutefois, cela apparaît logique car l'intensité absorbée n'est pas la même au point de coordonnées (0,H) et ( $L/2$ , 0), comme montré en Figure IV-38, en raison probablement d'une répartition différente du carbone entre la surface et l'intérieur du compact.

Le modèle de type SLA permet pour la fusion laser de céramiques enrichies d'accéder à des grandeurs physiques dans un domaine d'énergie linéique compris entre 0,08 et 0,85 J/mm. En résumé, l'énergie linéique nécessaire pour amorcer la fusion en surface du compact est de 0,03 J/mm. Cette valeur est près de trois fois inférieure à  $E_l^{\min}$ . Le diamètre d'interaction laser/matière est de 304 µm ce qui est plus de quatre fois supérieur au diamètre du faisceau laser. Cette valeur est assez médiane des largeurs de bains elliptiques. Quant à la profondeur d'absorption de 154 µm, elle reste une valeur modeste comparée aux profondeurs de ces mêmes bains elliptiques.

#### IV.2.5 Relation entre profondeur et largeur maximales du bain

Par ailleurs, le modèle de type SLA plus physique que le modèle phénoménologique se résume à deux équations reliant une dimension caractéristique du bain à l'énergie linéique appliquée, à savoir :

$$\begin{cases} H = \delta_{abs} \cdot \ln \left[ \frac{E_l}{E_l^{\min}} \right] \\ L^2 = \frac{\Phi_{int}^2}{2} \cdot \ln \left[ \frac{E_l}{E_l^{*\min}} \right] \end{cases}$$

IV-66

Etant donné que  $E_l^{*min} \approx E_l^{min}/3$ , l'équation IV-66 se résume à :

$$L^2 = \frac{\Phi_{int}^2}{2} \cdot \left\{ \ln 3 + \ln \left[ \frac{E_l}{E_l^{min}} \right] \right\} \quad \text{IV-67}$$

La combinaison des équations IV-66 et IV-67 conduit à la relation suivante :

$$L^2 = \frac{\Phi_{int}^2}{2} \cdot \left\{ \ln 3 + \frac{H}{\delta_{abs}} \right\} \quad \text{IV-68}$$

soit encore,

$$L^2 \cdot \frac{2}{\Phi_{int}^2} - \frac{H}{\delta_{abs}} = \ln 3 \quad \text{IV-69}$$

## IV.2.6 Expression de la forme du bain

L'équation IV-54 peut s'écrire en coordonnées cartésiennes comme suit :

$$I_{a,v}(x, y, z) = \frac{(1-R)}{\delta_{abs}} \cdot \frac{2P}{\pi r_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{r_0^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta_{abs}}\right) \quad \text{IV-70}$$

avec,

$$V = \frac{dx}{dt}$$

L'énergie volumique prend alors la forme suivante :

$$E_{vol}(y, z) = \int_0^{+\infty} I_{a,v}(x(t), y, z) dt \quad \text{IV-71}$$

avec,

$$E_{vol}(y, z) = \frac{2(1-R)P}{\pi r_0^2 \delta_{abs} V} \cdot \exp\left(-\frac{2y^2}{r_0^2} - \frac{z}{\delta_{abs}}\right) \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{2}{r_0^2} x^2\right) dx \quad \text{IV-72}$$

Rappelons que l'intégrale de Gauss est reliée à la constante  $\pi$  par la formule :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 2 \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \quad \text{IV-73}$$

soit encore,

$$\int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{IV-74}$$

Ainsi, l'équation IV-72 devient :

$$E_{vol}(y, z) = \frac{(1-R) \cdot E_l}{\sqrt{2\pi} \cdot r_0 \cdot \delta_{abs}} \cdot \exp\left(-\frac{2y^2}{r_0^2} - \frac{z}{\delta_{abs}}\right) \quad \text{IV-75}$$

Si maintenant sont prises en compte l'énergie volumique maximale au point ( $y = 0 ; z = 0$ ) et l'énergie volumique minimale en deçà de laquelle le compact ne fond pas, l'équation IV-75 se résume à :

$$\frac{2}{r_0^2} \cdot y^2 + \frac{1}{\delta_{abs}} \cdot z = \ln \left[ \frac{E_{vol}^{max}}{E_{vol}^{min}} \right] \quad \text{IV-76}$$

où, 
$$E_{vol}(y, z) = E_{vol}^{min} \quad \text{IV-77}$$

avec, 
$$E_{vol}(0,0) = \frac{(1 - R) \cdot E_l}{\sqrt{2\pi} \cdot r_0 \cdot \delta_{abs}} = E_{vol}^{max} \quad \text{IV-78}$$

Pour un couple (P,V) et une teneur en carbone donnée, les valeurs  $r_0$ ,  $\delta_{abs}$ , R et  $E_{vol}^{min}$ , sont des constantes. L'équation IV-76 indique que la section transverse d'un bain a plutôt une forme parabolique de type  $ay^2 + bz = c$  plutôt qu'une forme elliptique ou sphérique.

### IV.3 Cartographie P-V de construction

Le modèle phénoménologique et le modèle de type SLA développés jusqu'à présent sont complémentaires et définissent plusieurs domaines de construction possibles selon les critères retenus. Ces domaines sont au nombre de trois et sont présentés à la Figure IV-43.

Avant toute chose, il convient de faire un bilan des résultats issus du ou des modèles phénoménologiques et ceux issus du modèle de type SLA.

- En deçà de 0,08 J/mm, il est supposé qu'aucun bain ne peut être formé.
- L'énergie linéique minimale nécessaire pour amorcer la fusion en profondeur de la poudre compactée HASAI + C est de 0,08 J/mm. Il en faut près de trois fois moins pour amorcer la fusion à la surface du compact.
- Les bains en forme de crêpes ont été observés dans un domaine d'énergie linéique compris entre 0,08 et 0,1 J/mm. Leur profondeur fondue ne dépasse pas 50  $\mu\text{m}$  et leur largeur peut atteindre 250  $\mu\text{m}$ . Aucune construction d'objets 3D ne peut être menée avec de tels bains.
- La fenêtre de construction qui apparaît la plus favorable est celle dont l'énergie linéique est comprise entre 0,1 et 1 J/mm où le bain en forme d'ellipse plus large que profond est la géométrie dominante. Il s'agit de la fenêtre maximale de construction pour l'HA en SLM.
- Une fenêtre de construction réduite peut être dégagée de la fenêtre précédente. Il s'agit de la fenêtre des bains dont la surface est suffisamment importante (entre 0,1 et 0,15  $\text{mm}^2$ ) par trait laser pour maximiser la vitesse de construction. Aussi, ce critère est satisfait pour une énergie linéique comprise entre 0,5 et 1 J/mm (*cf.* Annexe 6 : cartographies P-V avec les iso- $S_{\text{bain}}$ ). Toutefois, le meilleur critère économique pour accroître la vitesse de construction est le débit volumique  $D_v$  (en  $\text{mm}^3/\text{s}$ ) de matière consolidée par fusion, donnée par la relation suivante :

$$D_v = V \cdot S_{\text{bain}} \quad \text{IV-79}$$

Des iso-valeurs de ce critère peuvent être construites dans une cartographie P-V à partir des relations établies avec les modèles phénoménologiques (Figure IV-42). Il s'agit là très clairement d'un avantage que procurent ces modèles.

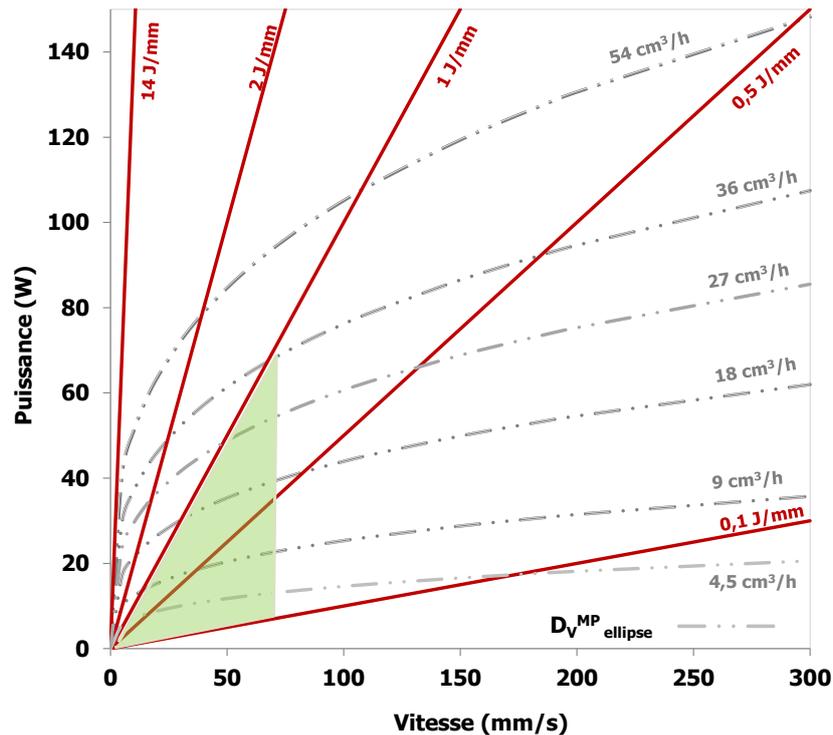


Figure IV-42 : Iso-valeurs du débit volumique de matière consolidée  $D_v$  déduite du modèle en P dans la cartographie P-V. En vert est représenté le domaine optimum de construction de l'HA défini ci-avant.

- Une fenêtre de construction encore plus réduite que la précédente peut être mise en évidence. Il s'agit de la fenêtre des bains équiaxes ( $H/L=1$ ) à morphologie et surface de bain optimisées. Ces deux critères sont satisfaits par une énergie linéique comprise entre 0,85 et 1 J/mm.

A partir des données expérimentales issues de l'étude paramétrique sur la forme des bains et des expressions analytiques qui en découlent, on peut montrer qu'il convient systématiquement d'accroître l'énergie linéique afin d'obtenir une profondeur et une largeur de bains suffisamment importantes tout en restant dans le domaine des bains équiaxes. On assure ainsi une stabilité de construction. Si le choix de l'énergie linéique est important (entre 0,85 et 1 J/mm), le choix de l'écart vecteur n'est pas moins crucial pour assurer le recouvrement des bains juxtaposés et ainsi permettre la fabrication d'objets 3D.

Bien que l'énergie linéique soit un paramètre clé de cette étude, il convient de limiter la vitesse de balayage à 50 mm/s pour réduire la fissuration et de ce fait la puissance laser ne peut pas dépasser 50 W. Aussi, le critère d'intégrité matière invalide le critère de productivité définie par le débit volumique  $D_v$ .

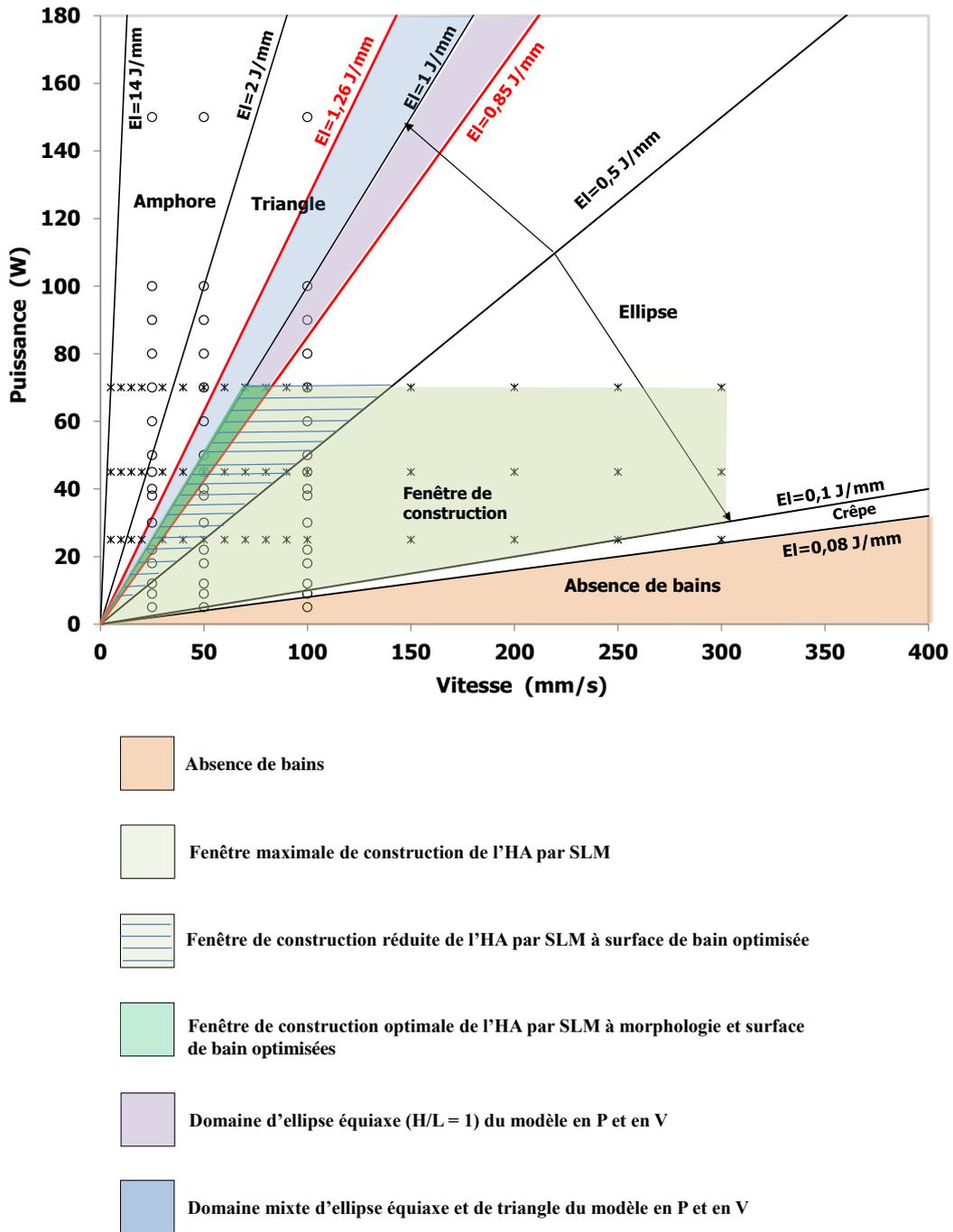


Figure IV-43 : Fenêtres de construction les plus favorables pour la construction d'objets 3D par fusion laser de compacts d'HA enrichie au carbone [air - C = 60 % - C<sub>A</sub> = 0,5 % pds C].

## IV.4 Effet de l'atmosphère

La démarche adoptée précédemment pour établir le modèle phénoménologique est également appliquée pour identifier l'effet de l'atmosphère sur la forme et les dimensions du bain. Dans cette étude, l'atmosphère de travail a une très grande importance puisque le carbone n'agira pas de la même façon sous air que sous argon. Sous air, le carbone et le dioxygène vont réagir, entraînant la combustion (complète ou partielle) du carbone (Osswald, 2008), (Athreya, 2010) tandis que sous argon, le carbone va absorber le rayonnement du laser et s'échauffer sans se consumer. La question est donc de savoir quel est l'effet de l'atmosphère sur la géométrie ou la morphologie des bains fondus.

Cette étude a été menée pour deux pourcentages différents de carbone (0,1 et 0,3 %pds C) et deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s) mais par souci de clarté seuls les résultats concernant les compacts réalisés avec 0,3 %pds de carbone sont présentés ci-dessous (Figure IV-44a et b)

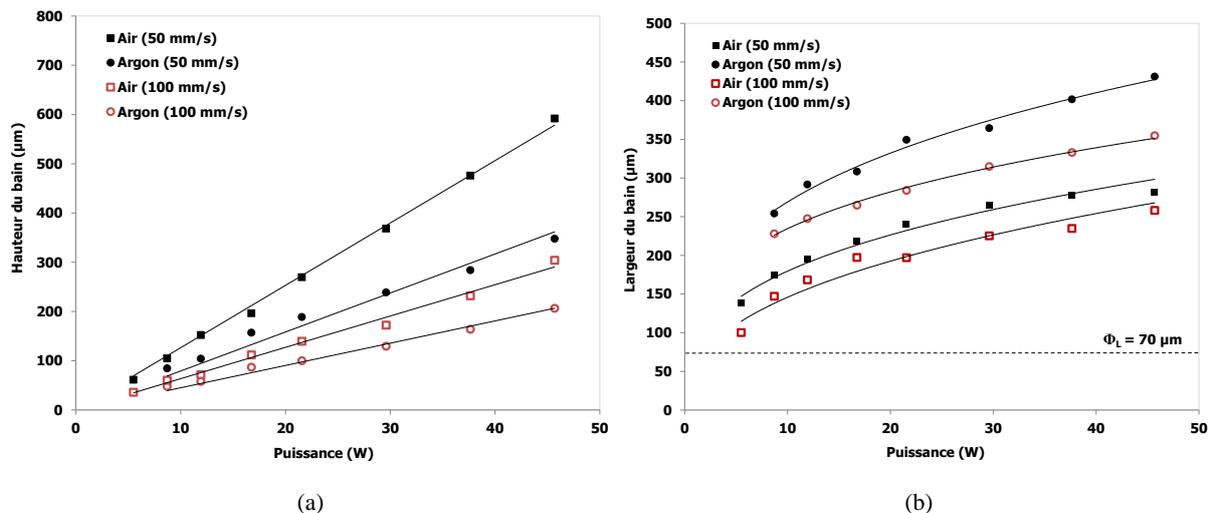


Figure IV-44 : Evolution de la hauteur (a) et de la largeur (b) du bain en fonction de la puissance laser sous air et sous argon pour deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s) [C = 60 % - 0,3 %pds C].

L'analyse de la Figure IV-44 permet de faire les remarques suivantes :

- Pour une atmosphère donnée, l'évolution de H et L en fonction de P et V est semblable à celle observée précédemment (Figure IV-18 et Figure IV-19) : (i) H croît linéairement avec P, (ii) L croît selon une loi puissance de P et (iii) H et L sont inversement proportionnels à V.
- H est plus faible sous argon que sous air, quelle que soit la vitesse considérée.
- L est plus grande sous argon que sous air, quelle que soit la vitesse considérée.

L'atmosphère joue donc un rôle important sur la morphologie du bain ce qui est confirmée par la Figure IV-45. Les bains obtenus sous argon sont toujours elliptiques (plus large que profond) quelle que soit la puissance appliquée et pour les deux vitesses considérées. Sous air, la puissance critique au-delà de laquelle la forme du bain change est égale à 18 W pour une vitesse de 50 mm/s et 40 W pour une vitesse de 100 mm/s. Par ailleurs, notons que la puissance critique  $P^*$  au-delà de laquelle on passe d'un bain peu profond à un bain profond est bien plus faible lorsque la teneur en carbone diminue de 0,5 à 0,3 %pds pour une même vitesse. A 50 mm/s, la valeur de  $P^*$  diminue de 50 à 18 W et à 100 mm/s, cette même valeur diminue de 125 à 40 W.

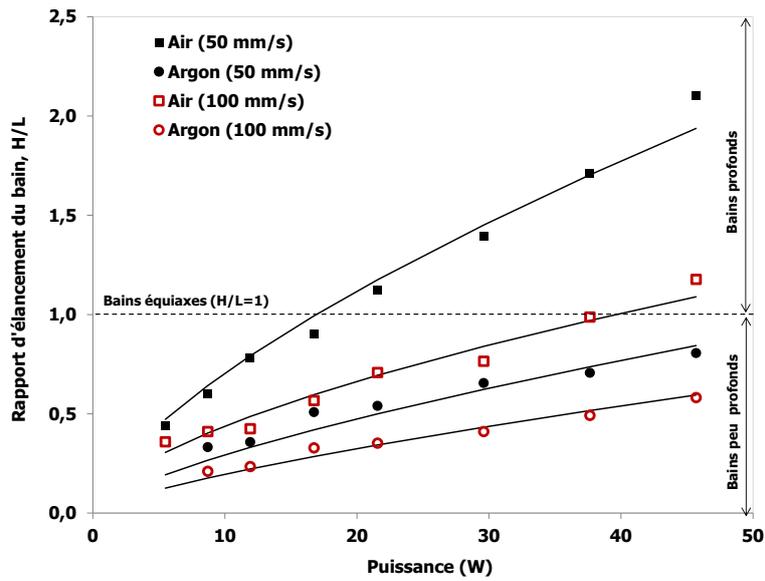


Figure IV-45 : Evolution du rapport d'élongement du bain ( $r_e^{\text{bain}}$ ) en fonction de la puissance laser sous air et sous argon pour deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s) [C = 60 % - 0,3 % pds C].

L'évolution de la section du bain met en évidence un résultat qui ne paraissait pas évident au premier abord. Dans le domaine P-V étudié, les bains obtenus sous argon ont tous une typologie de type « ellipse » alors que sous air des ellipses (pour  $P < P^*$ ) et des triangles (pour  $P > P^*$ ) sont observés. Néanmoins, la section des bains est du même ordre pour un même couple (P,V) comme souligné par la Figure IV-46.

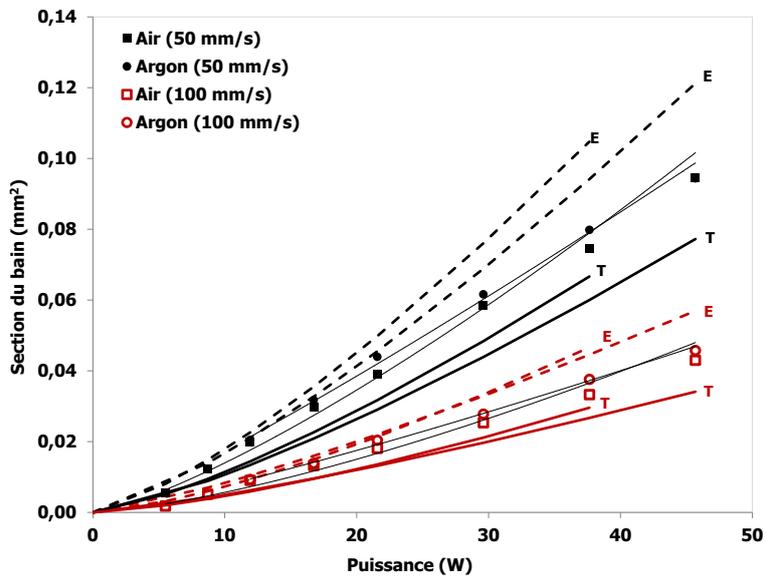


Figure IV-46 : Evolution de la section du bain ( $S_{\text{bain}}$ ) en fonction de la puissance laser sous air et sous argon pour deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s) [C = 60 % - 0,3 % pds C]

Les sections de bains expérimentales sont toujours comprises entre les sections  $S_{\text{ellipse}}$  et  $S_{\text{triangle}}$ . L'atmosphère de travail joue donc un rôle sur la morphologie du bain mais pas sur la section qui reste

quasiment identique sous air et sous argon. Deux bains obtenus avec une puissance de 15 W et une vitesse de balayage de 50 mm/s sont comparés à la Figure IV-47. La section du bain est identique mais sa morphologie est très différente. Le bilan d'énergie discuté au paragraphe IV.7 démontre que l'absorptivité du rayonnement laser par le bain rapportée à l'énergie volumique nécessaire pour porter le bain liquide à la température  $T > T_f$ , soit  $A(T)/E_{vol}(T)$ , est le même sous air et sous argon puisque le rapport  $S_{bain}/E_l$  est identique. Cela sous-entend que la température du bain est la même sous air que sous argon, si et seulement si le régime adiabatique peut être supposé.

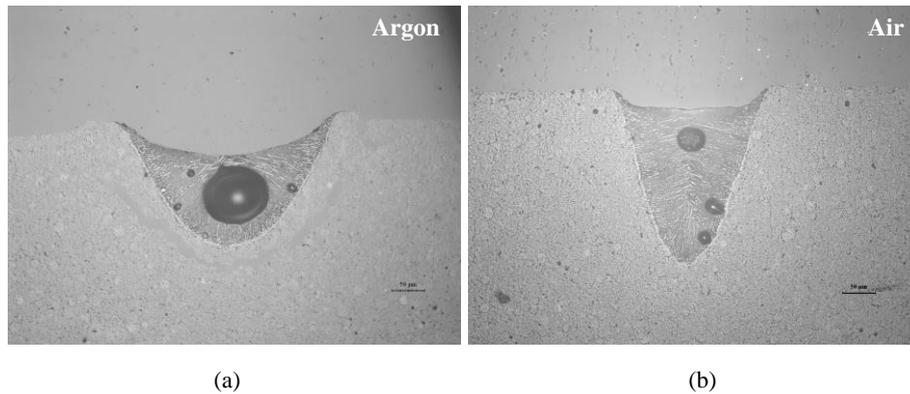


Figure IV-47 : Morphologies de bains de type « ellipse » (a) et de type « triangle » (b) obtenues sous différentes atmosphères mais avec le même couple P15V50.

L'ensemble de ces résultats permet d'indiquer clairement que sous air le carbone absorbe le rayonnement laser, s'échauffe, réagit avec l'oxygène de l'air puis disparaît. Une fois que le carbone a complètement disparu, le volume du compact qui a été irradié n'est constitué que d'HA et devient donc à nouveau transparent. Cette réaction, quasi instantanée permet au rayonnement laser de ne pas progresser en surface du compact ou difficilement mais de progresser d'avantage dans sa profondeur et ainsi de le fondre plus profondément. En revanche sous argon, le carbone s'échauffe sans disparaître ni en profondeur ni en surface. Cela conduit sous argon à accroître l'absorbance et/ou la conduction du compact en surface et en revanche à diminuer plus fortement l'intensité transmise du rayonnement à une même profondeur par l'obtention d'un plus grand coefficient d'absorption  $\alpha_{abs}$  sous argon que sous air. Ce phénomène de transparence après un premier passage sous air peut être mis en évidence par le passage sous air d'un second trait laser au droit du bain formé au premier passage dans des conditions opératoires identiques (Figure IV-48).

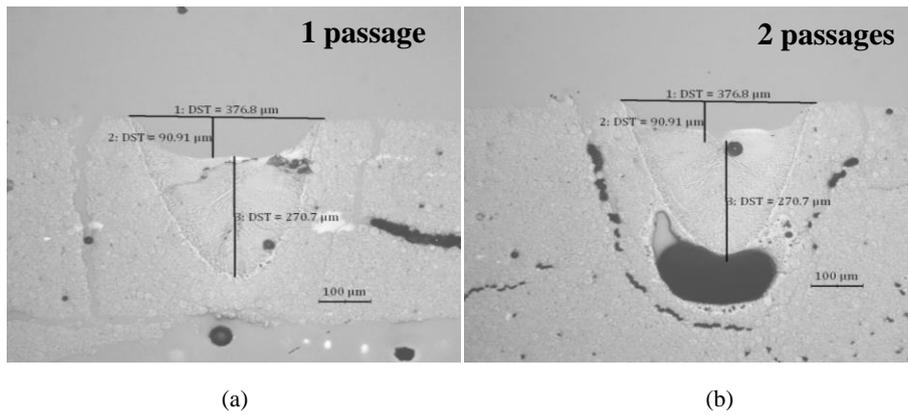


Figure IV-48 : Morphologies et dimensions de bains sous air à P25V30 lors d'un premier passage du faisceau laser (a) et d'un second passage au même endroit (b) [C = 60 % - 0,5 % pds C].

Le premier bain semble avoir été évaporé alors qu'il n'était plus absorbant et le second présente la même forme et les mêmes caractéristiques dimensionnelles que celui du premier passage. Aussi, pour la construction de pièces 3D il convient de travailler sous une atmosphère d'argon afin que la partie consolidée continue à être absorbante et en partie à être fondue. L'annexe 8 récapitule toutes les équations en P exprimant la hauteur, la largeur, le rapport d'élanement et la section du bain pour deux atmosphères distinctes (Air, Argon) et deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s).

#### IV.5 Effet de la compacité

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus sur des compacts de densité relative égale à 60%. Le lit de poudre déposé par le rouleau est deux fois moins dense que le précédent compact, soit une compacité égale à 30 % (*cf.* Chapitre II). Cet écart important de porosité entre le compact et le lit de poudre a un effet considérable sur les propriétés optiques ou radiatives du milieu considéré et de ce fait sur les dimensions du bain (Figure IV-49a et b). L'objectif de ce paragraphe est donc de comprendre l'effet de la densité relative du milieu granulaire sur les dimensions et la forme du bain. Lorsque la densité relative est de 48 %, soit plus faible que celle des compacts utilisés jusqu'à maintenant (environ 60 %), la section du bain est deux fois moins grande (Figure IV-50a). La section du bain sur lit de poudre à 30 % dense serait encore plus faible (de l'ordre de  $0,01 \text{ mm}^2$ ). C'est notamment pour cette raison qu'il est difficile de prélever le bain d'un lit de poudre dense à 30 %.

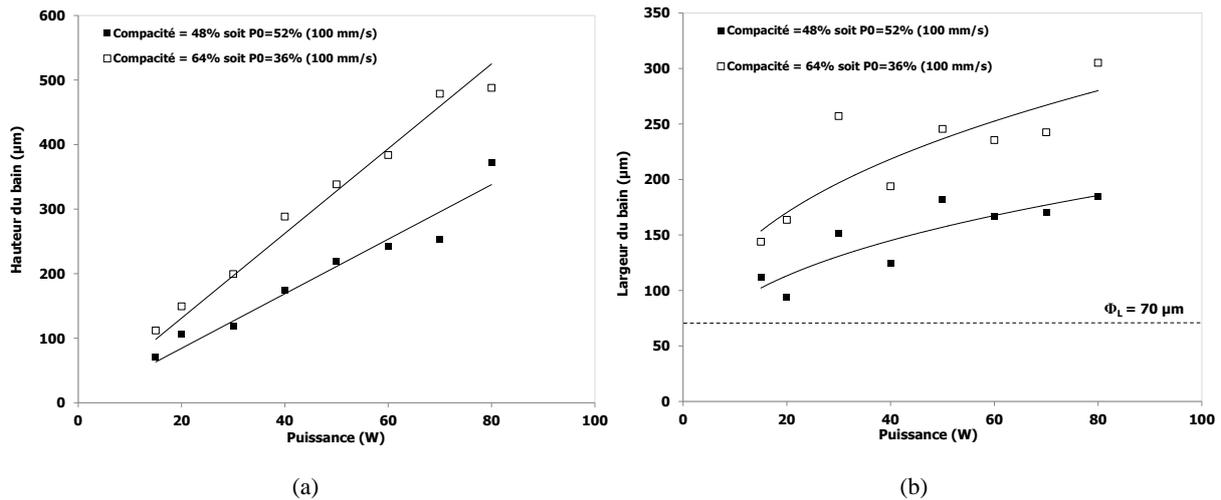


Figure IV-49 : Evolution de la hauteur (a) et de la largeur (b) du bain en fonction de la puissance laser pour deux compacités distinctes (48 et 64 %) [air - 0,4 % pds C].

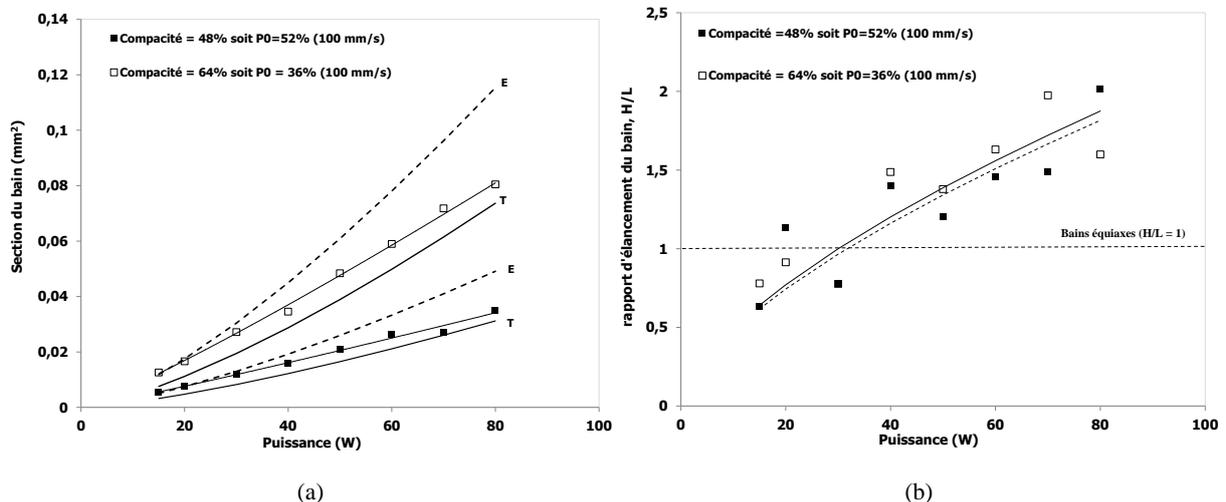


Figure IV-50: Evolution de la section,  $S_{\text{bain}}$ , (a) et du rapport d'élongement,  $r_e^{\text{bain}}$ , (b), en fonction de la puissance laser pour deux compacités distinctes (48 et 64 %) [air - 0,4 % pds C].

Il est désormais bien connu que les particules diffusent le rayonnement laser dans le volume d'un milieu granulaire (*cf.* Chapitre III). Rappelons qu'un lit de poudre métallique (opaque au rayonnement laser) présente une absorption volumique contrairement au matériau métallique dense dont l'absorption n'est opérante qu'en extrême surface (quelques nm). Il en est de même pour un lit de poudre céramique dopé (*cf.* Paragraphe III.2.1.1). Plusieurs auteurs démontrent que le phénomène de réflexions multiples est favorisé par la porosité,  $P_0$ , du milieu et que son coefficient d'absorption volumique,  $\alpha_{\text{abs}}$ , est d'autant plus faible que sa porosité est importante (Gusarov et Smurov, 2010), (Van de Hulst, 1957), (Griffith, 1995) et (Faure, 2004). La relation la plus connue pour décrire ce phénomène est celle déduite des travaux de Griffith et Hinczewski (Griffith, 1996), (Hinczewski, 1998). Cette relation exprime la profondeur de pénétration  $\delta_{\text{abs}}$  d'un milieu diffusant en fonction de la porosité  $P_0$  du lit de poudre, de la taille moyenne  $D_{50}$  des particules et d'un facteur d'efficacité  $Q_{\text{eff}}$ , soit encore :

$$\delta_{abs} = \frac{1}{\alpha_{abs}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{D_{50}}{Q_{eff} \cdot (1 - P_0)} \quad \text{IV-80}$$

avec,

$$f_{vp} + P_0 = 1$$

où  $f_{vp}$  est la fraction volumique de particules contenues dans le lit de poudre.

En règle générale, la profondeur de pénétration du rayonnement dans un milieu diffusant et absorbant est à la fois proportionnelle à la taille moyenne et inversement proportionnelle à la fraction volumique de particules, la profondeur du bain étant directement proportionnelle à la profondeur de pénétration (*cf.* modèle de type SLA).

Au regard de la Figure IV-49a, c'est l'inverse qui est observé. Aussi, il se pourrait qu'à l'origine de cette diminution de la profondeur du bain il s'agisse d'un problème de transfert thermique de l'absorbant (carbone) vers l'HA plutôt qu'un problème de diffusion du rayonnement par les particules d'HA lorsque la porosité du milieu granulaire augmente. En effet, bien qu'une diminution de la compacité devrait permettre une propagation du rayonnement plus profondément dans le compact et ainsi former un bain plus profond, les sources de carbone sont très certainement moins nombreuses, plus éloignées les unes des autres et plus difficilement en contact avec les particules d'HA, rendant le transfert thermique par conduction et par rayonnement plus difficile. Cela a donc pour effet de diminuer la section du bain lorsque la porosité du compact est plus importante (Figure IV-50a). En revanche, la typologie du bain reste la même pour un couple (P, V) donné. Le tableau de l'annexe 9 récapitule l'ensemble des équations décrivant les dimensions et la forme du bain en fonction de la puissance pour deux compacités distinctes (48 et 64 %).

#### IV.6 Effet de la teneur en absorbant

Cette partie de l'étude a pour objectif d'étudier comment la teneur en carbone influe sur l'interaction laser/lit de poudre et sur les dimensions du bain. Pour répondre en partie à cette question, le modèle de type SLA, développé dans la partie IV.2.4, a été appliqué aux résultats de cette étude. Cela a permis d'évaluer la profondeur d'absorption, le diamètre d'interaction et les énergies linéiques minimales en fonction de la teneur en carbone.

Quatre teneurs en carbone ont été étudiées (0,1, 0,3, 0,4 et 0,5 %pds). Les expériences ont été réalisées sur un compact (C = 60 %), sous air et à deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s).

Notons d'abord que l'évolution de H et de L en fonction de P et V est similaire à ce qui a été présenté précédemment. En effet, indépendamment de la teneur en carbone :

- H croît linéairement avec P,
- L croît selon une loi puissance de P,
- H et L sont inversement proportionnels à V.

En revanche, pour une vitesse de balayage donnée, lorsque la teneur en carbone est égale à 0,4 ou 0,5 %pds, les bains ont une géométrie elliptique pour toutes les puissances étudiées alors que pour des teneurs plus faibles (0,1 et 0,3 %pds) la typologie du bain devient triangulaire au-dessus de 20 W pour la seule vitesse de 50 mm/s (*cf.* Annexe 10).

Ces premiers résultats indiquent que les dimensions et la géométrie du bain évoluent de façon significative avec la teneur en carbone. D'autre part, d'après l'effet de la puissance sur les dimensions

caractéristiques du bain, on peut noter deux comportements distincts selon les teneurs en carbone considérées : aux faibles teneurs (0,1 et 0,3 %pds), les dimensions H et L augmentent avec la teneur en carbone. En revanche, aux fortes teneurs (0,4 et 0,5 %pds), les valeurs de H se confondent et deviennent inférieures aux précédentes alors que les valeurs de L se confondent tout en étant supérieures aux valeurs précédentes obtenues pour les deux plus faibles teneurs en carbone (*cf.* Annexe 10).

Rappelons qu'il s'agit dans cette étude de fondre au moyen d'un laser une poudre micrométrique d'HA mélangée en très faible quantité à une poudre nanométrique de carbone. Au chapitre II, il a été montré que ce carbone pouvait se trouver en amas de différentes tailles à l'intérieur et à la surface des agrégats d'HA mais également dans la porosité intra-agrégats (à des distances variables d'un amas à l'autre). Par ailleurs, tout porte à penser que le transfert d'énergie se fait d'avantage par rayonnement que par conduction car ce dernier mode de transfert d'énergie exige un intime contact entre le carbone et l'HA que l'on ne peut ici défendre. Le coefficient d'extinction du carbone étant plus grand de six ordres de grandeur par rapport à celui de l'HA ( $k_e \approx 1$  pour le carbone et  $k_e \approx 10^{-6}$  pour l'HA), l'absorbant atteint très vite de hautes températures où intervient le rayonnement et permet de transférer à son environnement immédiat l'énergie rayonnée. Mais selon la proximité de cette surface rayonnante avec les agglomérats d'HA, une plus ou moins grande quantité d'HA pourra être fondue. Aussi, la taille des sources rayonnantes et leurs distributions au sein du lit de poudre en plus de la teneur en absorbant sont incontestablement les trois facteurs microstructuraux qui vont influencer sur la fusion de l'HA. Notons, que le coefficient d'extinction du mélange ne peut pas s'exprimer comme une loi des mélanges du coefficient d'extinction de chaque constituant.

Les paramètres déduits des courbes données en Figure IV-51 et Figure IV-52, sont regroupés dans le Tableau IV-8.

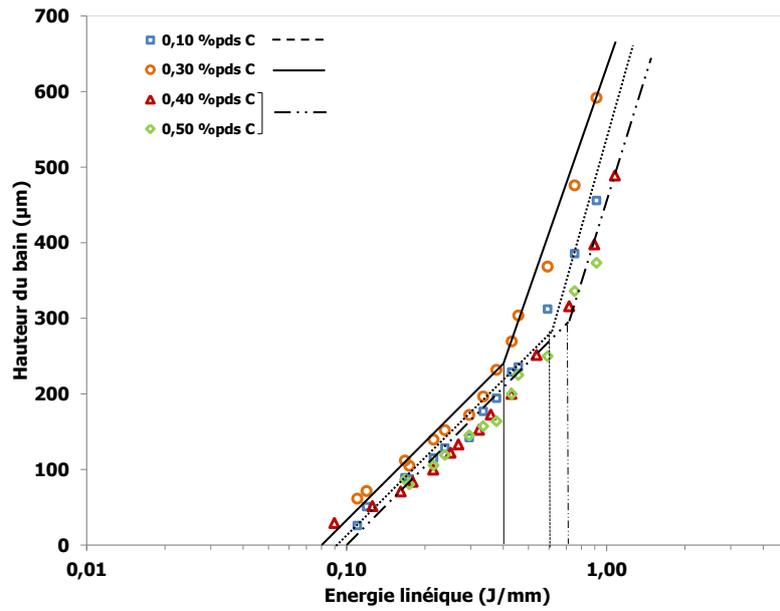


Figure IV-51: Représentation en échelle semi-log de l'évolution de la hauteur du bain en fonction de l'énergie linéique pour différentes teneurs en carbone [air - C = 60 % - V = 50 et 100 mm/s].

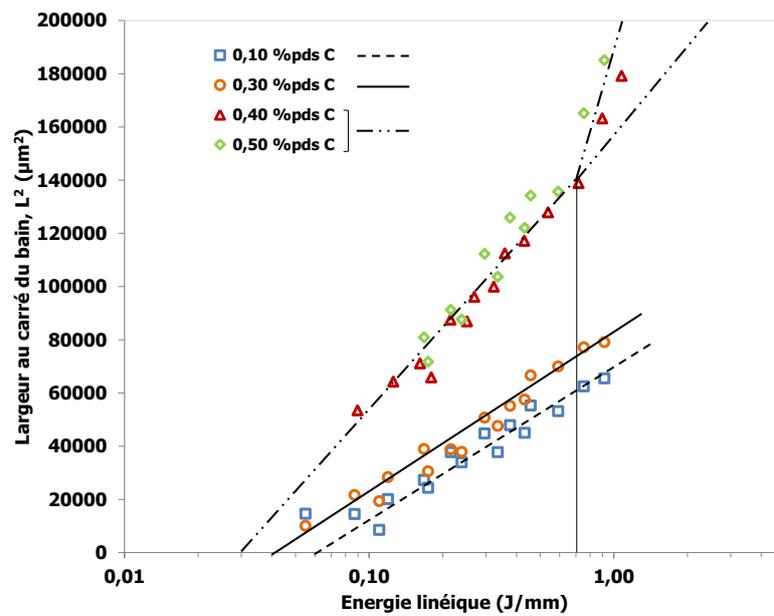


Figure IV-52 : Représentation en échelle semi-log de l'évolution du carré de la largeur du bain en fonction de l'énergie linéique pour différentes teneurs en carbone [air - C = 60 % - V = 50 et 100 mm/s].

Tableau IV-8: Effet de la teneur en carbone sur les paramètres physiques déduits du modèle de type SLA.

Teneur en carbone (%pds)	$E_l^{\min}$ (J/mm)	$\delta_{\text{abs}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha_{\text{abs}}$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	$E_l^{*\min}$ (J/mm)	$\Phi_{\text{int}}$ ( $\mu\text{m}$ )
0,1	0,09	145	6,90	0,06	221
0,3	0,08	145	6,90	0,04	221
0,4	0,10	145	6,90	0,03	298
0,5	0,10	145	6,90	0,03	298
0,5 (étude MP + MV)	0,08	154	6,49	0,03	304

Les résultats du Tableau IV-8 indiquent que la teneur en carbone n'a pas d'effet notable sur la profondeur d'absorption,  $\delta_{\text{abs}}$  et donc sur le coefficient d'absorption volumique,  $\alpha_{\text{abs}}$ . En revanche, un effet est observé sur le diamètre d'interaction,  $\Phi_{\text{int}}$ , qui est égal à 221  $\mu\text{m}$  pour les deux plus faibles teneurs en carbone et 298  $\mu\text{m}$  pour les deux plus fortes teneurs. La valeur de  $E_l^{*\min}$  attachée à la largeur du bain semble diminuer lorsque la teneur en carbone augmente alors que celle attachée à la profondeur du bain  $E_l^{\min}$  semble augmenter.

L'ensemble de ces résultats est confirmé par la Figure IV-53 qui présente l'évolution des caractéristiques dimensionnelles et morphologiques du bain en fonction de la teneur en carbone pour cinq valeurs d'énergie linéique. Les Figure IV-53 a et d mettent également en évidence une teneur en carbone critique ( $C_A^{\text{crit}} = 0,3 \text{ \%pds C}$ ), en particulier pour la profondeur H et le rapport d'élanement H/L du bain. Les remarques et conclusions sont les suivantes :

- La hauteur du bain augmente jusqu'à une teneur de 0,3 %pds. Au-delà, une diminution de la hauteur est constatée. Ce maximum est d'autant plus marqué que l'énergie linéique fournie par le laser est importante.
- Concernant la largeur du bain, elle est globalement croissante avec la teneur en carbone. Toutefois, deux paliers sont observés : le premier entre 0,1 et 0,3 %pds et le second entre 0,4 et 0,5 %pds.
- Fort de la connaissance de la variation de H et L avec la teneur en carbone, la section du bain augmente continûment entre 0,1 et 0,5 %pds C. Cette augmentation est d'autant plus prononcée que l'énergie linéique fournie par le laser est importante.
- A fortes énergies linéiques ( $E_l \geq 0,5 \text{ J/mm}$ ), le bain a une typologie plutôt triangulaire pour des teneurs en carbone de 0,1 et 0,3 %pds. En-deçà de cette valeur d'énergie linéique critique, le bain est peu profond et a une typologie « ellipse ».

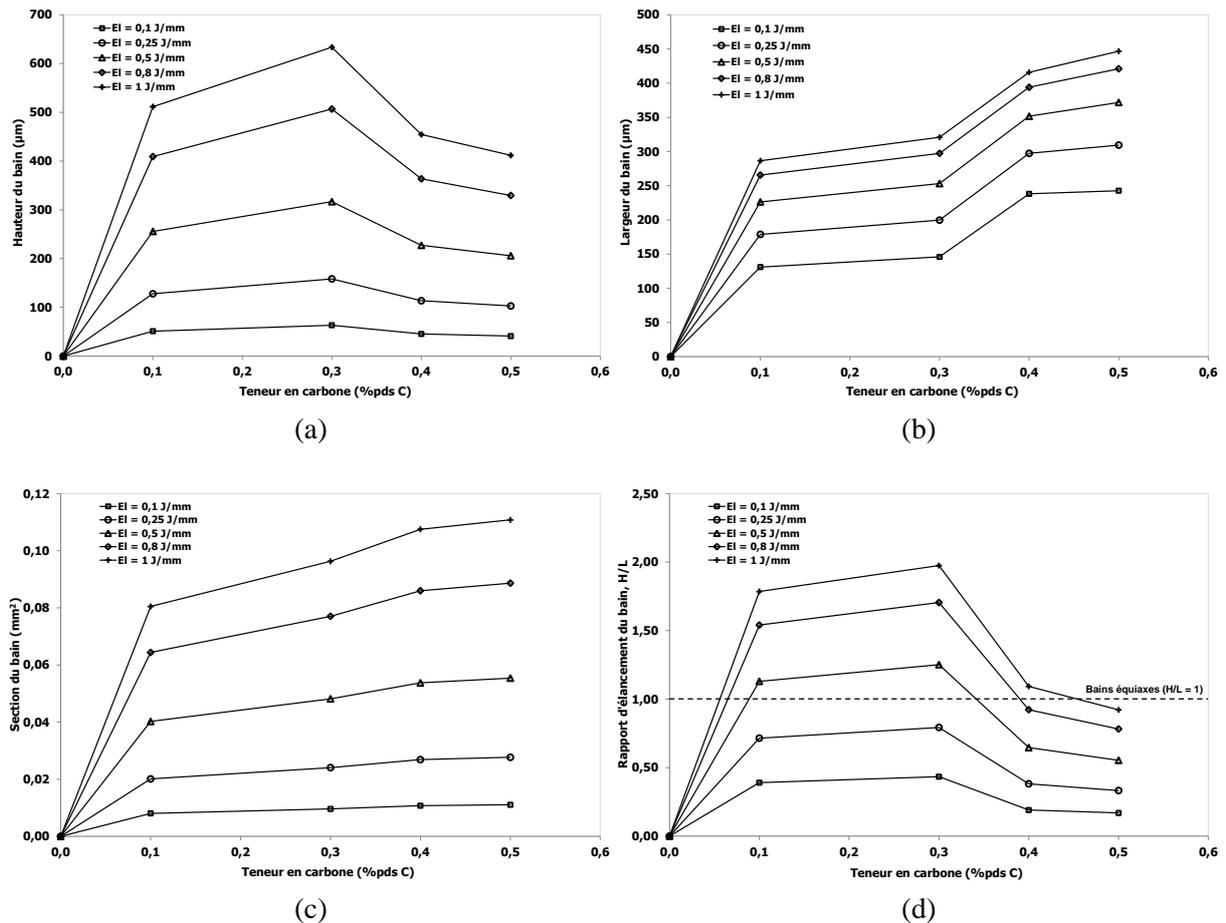


Figure IV-53 : Evolution des caractéristiques dimensionnelles et morphologiques du bain H (a), L (b),  $S_{\text{bain}}$  (c), H/L (d) en fonction de la teneur en carbone et pour cinq énergies linéiques [air - C = 60 % pds].

La loi de Beer-Lambert sur laquelle repose le modèle SLA, s'applique généralement à des résines liquides photosensibles aux UV ou à des résines liquides contenant un absorbant (colorant) dilué de façon homogène. En appliquant la loi de Beer-Lambert au cas particulier de cette étude, l'hypothèse sous-jacente d'une distribution homogène du carbone (taille et distance) au sein du lit de poudre peut être difficilement défendable sur toute la plage de la teneur en carbone étudiée. En effet, d'après les observations réalisées, le carbone serait réparti de façon homogène jusqu'à 0,3 % pds. Au-delà de cette teneur critique en carbone, la loi de Beer-Lambert n'est plus applicable car le carbone forme des amas de différente taille et la distance entre chacun de ces amas n'est pas homogène. La conséquence de cela est que l'énergie absorbée n'est plus distribuée de la même façon aux particules d'HA. L'énergie rayonnée est alors plus intense (source de taille importante) mais plus localisée (distance importante entre source). La largeur du bain étant le résultat d'une interaction de surface ( $z = 0$ ) entre le laser et le compact de poudre, elle croît fort logiquement avec la teneur en carbone. Toutefois, on aurait pu s'attendre à ce que  $\Phi_{\text{int}}$  varie plus continûment avec la teneur en carbone. En revanche, il est surprenant que  $\delta_{\text{abs}}$  ne varie pas avec la teneur en carbone alors que les pentes des droites H en fonction de  $E_l$  en échelle linéaire sont fonctions de la teneur en carbone. Rappelons que la formation du bain par fusion de l'HA résulte de deux phénomènes distincts :

- (1) l'absorption par le carbone de la radiation laser
- (2) le rayonnement du carbone porté à haute température

Il se peut que chacun des phénomènes évolue en sens inverse vis-à-vis de la profondeur du bain engendrant un optimum sur la courbe représentée par H en fonction de la teneur en carbone.

La Figure IV-54 présente de manière schématique la présence d'un optimum pour la profondeur du bain en fonction de la teneur en carbone.

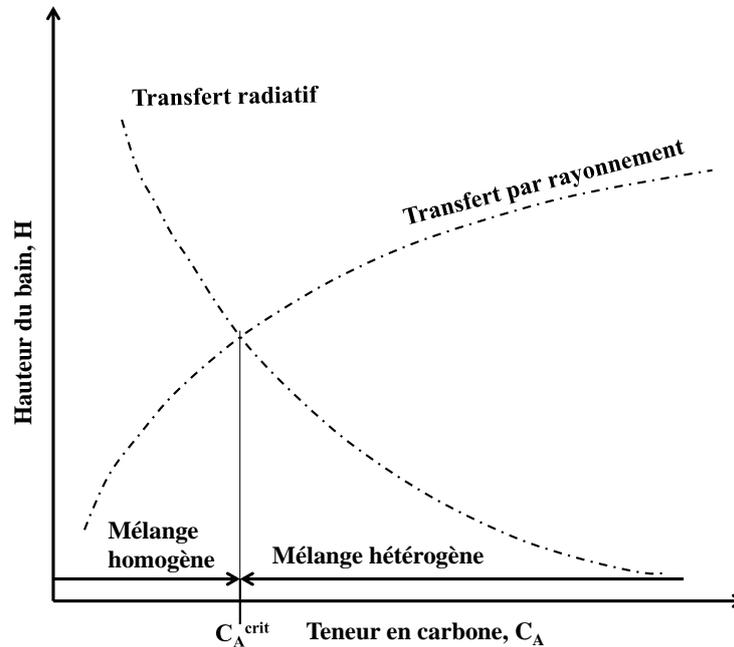


Figure IV-54 : Concomitance de deux phénomènes évoluant en sens inverse, induisant un optimum pour la profondeur du bain

Pour finir il convient de comparer les expressions analytiques de la profondeur (IV-81) et de la largeur (IV-82) du bain avec les données expérimentales (Figure IV-55).

$$H = \delta_{abs} \cdot \ln \left[ \frac{E_l}{E_l^{*min}} \right] \quad \text{IV-81}$$

$$L = \Phi_{int} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln \left[ \frac{E_l}{E_l^{*min}} \right]} \quad \text{IV-82}$$

Le tracé de la courbe L en fonction de E<sub>l</sub> à partir des données du Tableau IV.8 pour les quatre teneurs en carbone permet d'indiquer le bon accord de la relation IV-82 avec les points expérimentaux (Figure IV-55b). En revanche, l'accord est un peu moins bon lorsqu'il s'agit de prédire la profondeur du bain à partir de la relation IV-81 (Figure IV-55a).

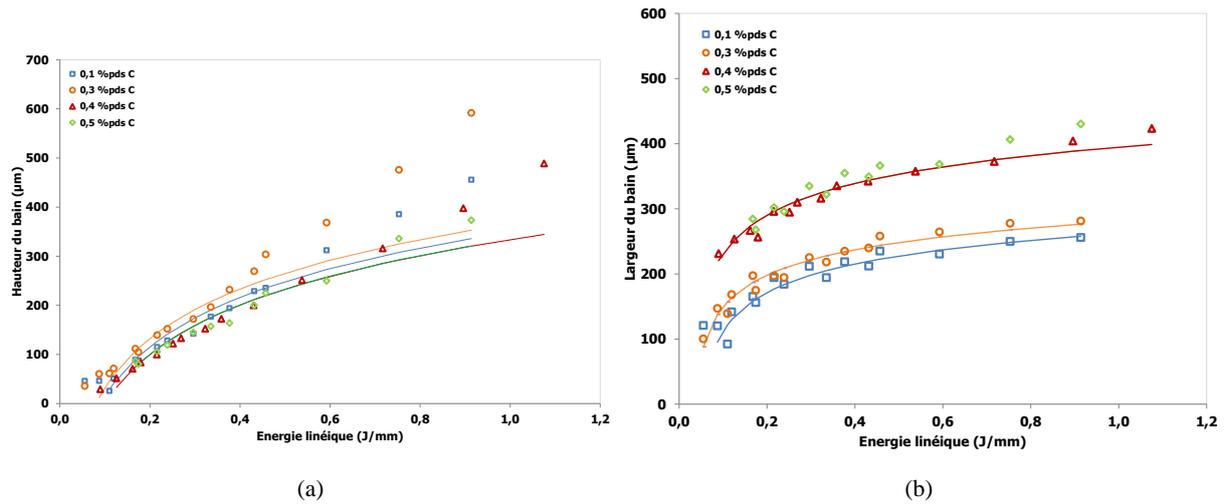


Figure IV-55 : Confrontation entre expérience et expression analytique du modèle de type SLA pour décrire la profondeur H (a) et la largeur L (b) du bain en fonction de l'énergie linéique pour les quatre teneurs en carbone.

#### IV.7 Bilan énergétique de l'interaction laser/matière en régime adiabatique

A partir du modèle phénoménologique MP, un bilan d'énergie peut être réalisé. Pendant le temps d'interaction laser/matière, une certaine quantité d'énergie fournie par le laser est en partie absorbée par le carbone. Trois étapes se distinguent :

- **Etape 1 [  $T < T_f$  ]** : Une énergie radiative est captée par les particules de carbone contenues dans le volume d'interaction. Cette énergie est ensuite restituée, sans perte supposée, aux particules d'HA par rayonnement pour l'essentiel et un peu par conduction. L'énergie volumique délivrée au cours de cette première étape se traduit par la relation suivante :

$$E_{vol,1} = \rho \cdot C_{p,s} \cdot (T_f - T_{amb}) \quad \text{IV-83}$$

$E_{vol,1}$  ( $J \cdot m^{-3}$ ) est l'énergie volumique nécessaire pour amener le volume d'interaction laser/matière à la température de fusion sans passage à l'état liquide,  $C_{p,s}$  est la capacité calorifique massique du solide à pression constante,  $\rho$  est la masse volumique du matériau considéré,  $T_{amb}$  la température ambiante et  $T_f$  la température de fusion.

- **Etape 2 [  $T = T_f$  ]** : Au terme d'une seconde étape, le volume du compact de poudre qui a atteint  $T_f$  est considéré complètement liquide lorsqu'il a reçu une énergie massique équivalente à son enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  ( $J \cdot kg^{-1}$ ), soit une énergie volumique correspondante à :

$$E_{vol,2} = \rho \cdot \Delta H_f \quad \text{IV-84}$$

- **Etape 3 [  $T_f < T < T_{eb}$  ]** : Le bain liquide à  $T_f$  peut continuer à s'échauffer dans le cas où l'énergie fournie par le laser n'a pas été totalement consommée par les étapes précédentes. La relation qui suit traduit l'énergie consommée au cours de cette étape :

$$E_{vol,3} = \rho \cdot C_{p,l} \cdot (T - T_f) \quad \text{IV-85}$$

Il en résulte une énergie volumique totale pour amener le volume d'interaction à une température  $T$  du bain supérieure à  $T_f$  mais inférieure à  $T_{eb}$  qui s'écrit comme suit :

$$E_{vol,1} + E_{vol,2} + E_{vol,3} = \rho \cdot C_{p,s} \cdot (T_f - T_{amb}) + \rho \cdot \Delta H_f + \rho \cdot C_{p,l} \cdot (T - T_f) = E_{vol}(T) \quad \text{IV-86}$$

Pour amener le volume de poudre considéré à la température  $T$  du bain, le carbone doit absorber une partie de l'énergie fournie par le laser. Cela explique pourquoi on parle de puissance absorbée,  $P_{abs}$ , par les particules de carbone et plus exactement par le compact de poudre. Cette puissance absorbée dépend du coefficient d'absorption  $A$  du compact de poudre qui évolue de façon très importante avec la température. La relation d'égalité entre la puissance absorbée et l'énergie nécessaire pour fondre le volume d'interaction en régime adiabatique (pertes supposées nulles avec l'environnement du bain) est :

$$P_{abs} = A(T) \cdot P = V \cdot S_{bain}(P, V) \cdot E_{vol}(T) \quad \text{IV-87}$$

$$\text{soit,} \quad P_{abs} = V \cdot S_{bain} \cdot \rho \cdot [C_{p,s} \cdot (T_f - T_{amb}) + \Delta H_f + C_{p,l} \cdot (T - T_f)] \quad \text{IV-88}$$

$$\text{où,} \quad D_V = V \cdot S_{bain} \quad \text{IV-89}$$

$D_V$  en ( $\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) représente le débit volumique de matière fondue.

$$\text{soit encore,} \quad \frac{S_{bain}(P, V)}{E_l} = \frac{A(T)}{E_{vol}(T)} \quad \text{IV-90}$$

Le terme de gauche est une fonction uniquement de  $P$  et  $V$ , tandis que le terme de droite est une fonction uniquement de la température. Ce dernier terme représente le rapport entre l'absorptivité du bain au rayonnement laser et l'énergie volumique nécessaire pour porter le bain liquide à la température  $T$  telle que ( $T_f < T < T_{eb}$ ).

Aussi, en exprimant le rapport  $S_{bain}/E_l$ , il est possible de suivre le rapport  $A(T)/E_{vol}(T)$  en fonction de  $P$  et de  $V$  (Figure IV-56) ou en fonction de  $E_l$  (Figure IV-57). Dans le cas du modèle en  $P$ , la section du bain est proche de la section d'un triangle lorsque la vitesse est égale à 50 ou 100 mm/s alors qu'elle est comprise entre la section d'un triangle et d'une ellipse pour une vitesse de 25 mm/s. Les rapports  $S_{bain}/E_l$  s'écrivent de la façon suivante :

$$\text{Pour } V = 50 \text{ et } 100 \text{ mm/s,} \quad \frac{S_{bain}^{MP}}{E_l} = \frac{S_T^{MP}}{E_l} 0,1670 \cdot V^{-0,395} \cdot P^{0,260} \quad \text{IV-91}$$

$$\text{Pour } V = 25 \text{ mm/s,} \quad \frac{S_{bain}^{MP}}{E_l} = \frac{S_{(T+E)/2}^{MP}}{E_l} = 0,2145 \cdot V^{-0,395} \cdot P^{0,260} \quad \text{IV-92}$$

Ces relations sont reportées sur la Figure IV-56 et montrent que le rapport  $A(T)/E_{vol}(T)$  croît quand  $P$  augmente et  $V$  diminue.

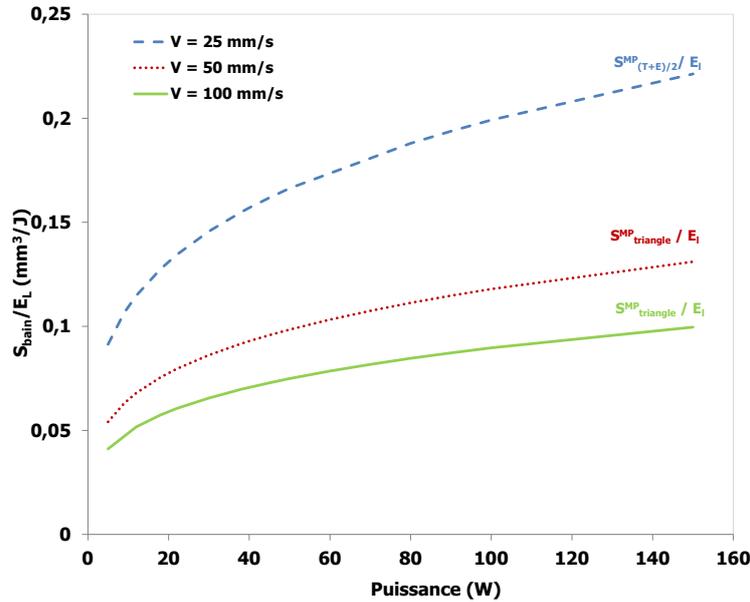


Figure IV-56 : Evolution du rapport  $S_{bain}/E_L$  en fonction de la puissance laser pour trois vitesses données.

Par ailleurs, la Figure IV-57 permet d'accéder aux valeurs d'absorbance minimale et maximale dans le cas d'essais laser sous air sur un compact dense à 60 % avec une teneur en carbone de 0,5 %pds. Il s'agit d'une donnée qu'il est toujours difficile de mesurer. Nous proposons ici d'encadrer l'absorbance par une borne min et une borne max lesquelles correspondent à l'absorbance à  $T = T_f (A_{min})$  puis à  $T = T_{eb} (A_{max})$ . Pour  $V = 25$  mm/s, le point  $A_{25}$  correspond à l'absorbance minimale du bain ( $A_{min}$ ) en forme de crêpe en supposant qu'il ne soit porté qu'à la température de fusion, soit :

$$E_{vol}(T) = E_{vol}(T_f) = 4,06 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$$

Ce qui donne,

$$A_{min} = 0,304$$

Du point  $B_{25}$  on peut en déduire l'absorbance maximale du bain ( $A_{max}$ ) qui correspond au passage du bain triangulaire au bain en forme d'« amphore », suggérant que ce dernier commence à s'évaporer. Il en résulte que :

$$E_{vol}(T) = E_{vol}(T_{eb}) = 5,448 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$$

Ce qui donne,

$$A_{max} = 0,899$$

Pour  $V = 50$  mm/s, les points  $A_{50}$  et  $B_{50}$  permettent d'obtenir les valeurs  $A_{min}$  et  $A_{max}$  suivantes :

$$A_{min} = 0,223$$

$$A_{max} = 0,621$$

Entre ces deux valeurs, pour  $V = 25 \text{ mm/s}$ ,  $A(T)$  varie entre 30 et 90 % pour un bain dont la température varie de  $T_f$  à  $T_{eb}$ . Ce raisonnement peut être tenu pour l'effet de l'atmosphère, l'effet de la compacité et l'effet de la teneur en carbone.

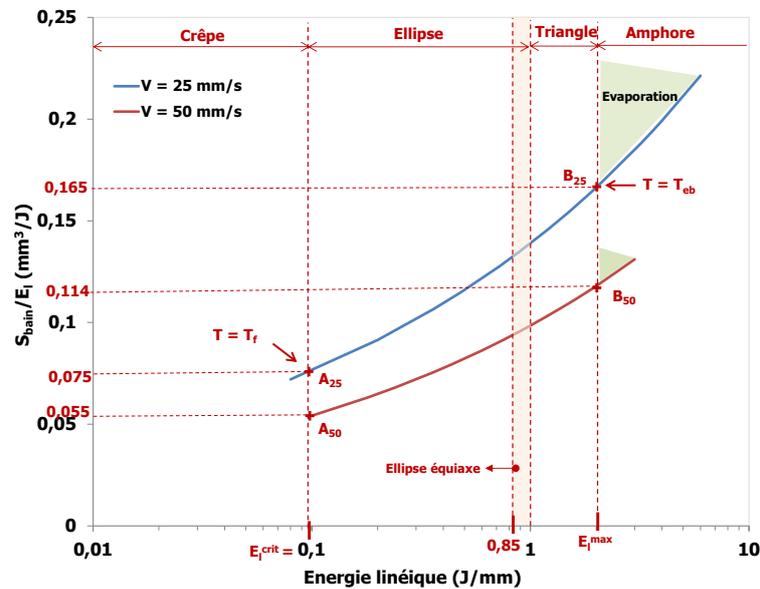


Figure IV-57 : Evolution du rapport  $S_{\text{bain}}/E_l$  en fonction de l'énergie linéique pour deux vitesses données : 25 et 50 mm/s.

Une autre représentation intéressante est présentée à la Figure IV-58. Il s'agit de l'évolution de  $S_{\text{bain}}$  en fonction de  $E_l$  dont la pente permet de suivre l'évolution du rapport  $A(T)/[a + b \cdot \Delta(T)]$ . En effet, la pente de cette courbe s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{dS_{\text{bain}}}{dE_l} = \frac{A(T)}{[4,06 + 2,52 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T]} \quad \text{IV-93}$$

La pente de la courbe  $S_{\text{bain}} = f(E_l)$  est toujours croissante quelle que soit la vitesse de balayage considérée. Il s'en suit que le rapport  $A(T)/[a + b \cdot \Delta(T)]$ , est alors croissant lorsque l'énergie linéique augmente. Le terme  $\Delta T$  représente l'élévation de la température du bain à partir de sa température de fusion correspondant à l'excès de chaleur apportée par le laser. En effet, l'énergie volumique nécessaire pour fondre l'HA et l'amener à sa température de fusion est toujours la même. Aussi, connaissant les absorbances en différents points de cette courbe, cela permet d'approcher la température du bain en fonction du couple  $(P, V)$  choisi.

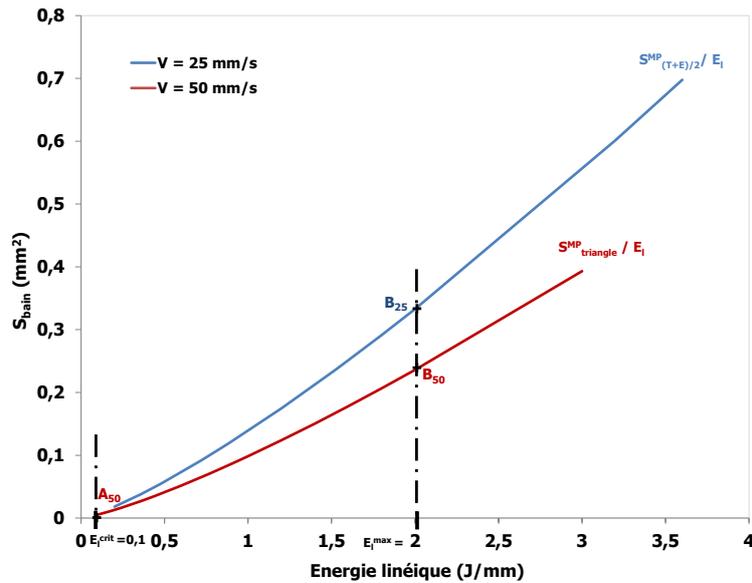


Figure IV-58 : Evolution de  $S_{\text{bain}}$  en fonction de l'énergie linéique pour deux vitesses données : 25 et 50 mm/s.

## IV.8 Conclusion

L'utilisation du carbone comme agent absorbant (ou vecteur d'énergie) a soulevé de nombreuses questions. Notamment, les suivantes :

- Comment évaluer l'énergie absorbée par le carbone ?
- Comment l'énergie absorbée par le carbone est-elle transmise à la poudre d'HA ?
- Quelle est la quantité de carbone nécessaire pour fondre l'HA pour une répartition granulométrique et une compacité du lit de poudre données ?
- Le carbone se consume en présence d' $O_2$  : quelle est sa durée de vie ? Quel est le rôle joué par l'atmosphère ?

Pour y répondre, nous avons étudié l'effet des paramètres opératoires sur les dimensions et la morphologie des bains. Les deux modèles établis ont permis de mieux comprendre les mécanismes physiques complexes qui interviennent au cours de la fusion laser des agrégats d'HA à partir d'un milieu granulaire.

La formation du bain est le résultat de deux phénomènes successifs. Tout d'abord, le carbone absorbe la radiation du laser et ensuite il transmet de l'énergie thermique par rayonnement aux agrégats d'HA. En effet, le transfert thermique par conduction paraît peu probable dans la mesure où les sources de carbone ne sont pas en contact intime avec l'HA. Pour que la fusion totale ait lieu, il faut que l'énergie volumique transmise par le carbone soit au moins équivalente à celle nécessaire pour amener l'HA à sa température de fusion puis à la fondre. La puissance absorbée par le carbone est égale au produit  $A(T) \cdot P$ , où  $A(T)$  est l'absorbance globale du milieu et  $P$  la puissance fournie par le laser. L'absorbance est alors le paramètre clé de cette étude. C'est un paramètre très difficile à évaluer car il évolue avec la température et dépend très fortement des caractéristiques du milieu granulaire. Une tentative a été faite à la fin du chapitre IV en proposant un encadrement de l'absorbance du bain

entre celle d'une « crêpe » où la température est tout juste à sa température de fusion et celle d'une « amphore » où sa température atteint l'évaporation.

Le volume élémentaire représentatif (VER) du compact de poudre (ou du lit de poudre) est constitué de trois phases : le carbone, les agrégats d'HA et la phase gazeuse (i.e. la porosité intra- et inter-agrégats). Les trois phases sont caractérisées par leur fraction volumique, leur taille et leur répartition au sein du VER (distances entre les sources de carbone et entre les agrégats d'HA et ces mêmes sources de carbone). Ce sont ces caractéristiques microstructurales qui vont gouverner les échanges radiatifs et thermiques entre le carbone et l'HA.

Le schéma ci-dessous résume bien les différentes interactions qui peuvent se produire au sein du lit de poudre. On comprend mieux l'importance du phénomène de multi-réflexion introduit par les agrégats d'HA puis la manière dont les sources de carbone transmettent l'énergie préalablement absorbée. Enfin, un paramètre jusqu'à présent passé sous silence, l'épaisseur du lit de poudre, apparaît être un élément à dimensionner par rapport à la profondeur d'absorption du rayonnement incident si on souhaite obtenir une parfaite interface entre deux couches successives.

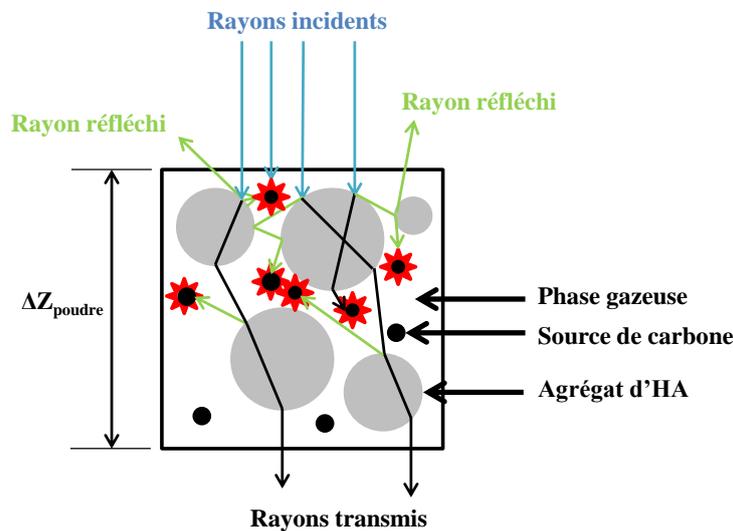


Figure IV-59 : Représentation schématique du Volume Élémentaire Représentatif d'un compact de poudre ou d'un lit de poudre.

Cette profondeur d'absorption  $\delta_{\text{abs}}$  va dépendre du nombre de sources de carbone rencontrées par le rayonnement laser qui subit une diffusion multiple par les agrégats d'HA.

L'effet de la teneur en carbone a montré l'existence d'une teneur critique qui maximise la hauteur du bain. Lorsque la teneur est inférieure à cette valeur critique, les distances entre les sources de carbone et entre les agrégats d'HA et ces mêmes sources de carbone sont relativement homogènes et courtes. Le rayonnement progresse en profondeur puisqu'il rencontre régulièrement des sources de carbone jusqu'à l'atténuation complète de l'intensité transmise. Tant que les sources de carbone sont de petites tailles, la quantité d'énergie rayonnée par le carbone reste faible mais suffisante pour former un bain. Au-delà de cette valeur critique, des amas de carbone se forment. Ils sont de taille importante et ne sont plus répartis de façon homogène. Qui plus est, les distances entre sources de carbone sont plus grandes. La quantité d'énergie rayonnée par le carbone devient beaucoup plus importante alors que le transfert radiatif diminue car le nombre de sources activées est moins important. Aussi, la teneur en carbone optimale résulte du compromis entre la propagation du rayonnement au sein du

VER et le transfert thermique par rayonnement. Dans notre cas, la teneur optimale en carbone est de 0,3 %pds.

Nous avons vu que plus la porosité du milieu granulaire est importante plus elle disperse le rayonnement. La distance entre les agrégats d'HA et les sources de carbone devient plus grande et le transfert thermique par rayonnement est alors moins opérant. Les dimensions du bain diminuent lorsque la porosité augmente. La nature de la phase gazeuse a également une grande importance. Sous argon, la durée de vie du carbone est plus importante que sous air. Aussi, le transfert thermique par rayonnement pourra se faire sur un temps plus long sous argon. Il s'en suit que le transfert radiatif se fait, quant à lui, sur une profondeur du lit de poudre plus courte mais en revanche, sur une largeur plus grande. Il est donc préconisé de construire les pièces sous argon pour avoir des morphologies de bain paraboliques sur un domaine de paramètres plus large.

Dans un domaine d'énergie linéique compris entre 0,1 et 1 J/mm, les bains ont une morphologie parabolique. Il s'agit de la morphologie la plus adaptée et la plus stable pour construire des pièces 3D. Les deux modèles proposés (modèle phénoménologique et modèle de type SLA) ont permis d'établir des relations entre les dimensions du bain et l'énergie linéique qui combine deux paramètres du premier ordre, puissance et vitesse de balayage du faisceau laser, P et V.

Le modèle phénoménologique montre une très bonne corrélation avec les points expérimentaux dans le domaine des bains paraboliques. Par ailleurs, les relations établies entre les paramètres de sortie et les paramètres d'entrée ont permis de construire des cartographies d'iso-valeurs qui sont des abaques très intéressantes pour choisir les couples (P,V) optimums. Ces iso-valeurs concernent aussi bien la géométrie du bain que l'état de surface de la pièce, voire des critères économiques de fabrication.

La construction d'une cartographie P-V sur laquelle on vient superposer la typologie de la forme des bains et les iso-valeurs d'énergie linéique permet d'identifier la fenêtre de construction optimale de l'HA. L'idéale est de se situer entre 0,85 J/mm et 1 J/mm pour avoir des bains équiaxes (aussi profonds que larges) tout en assurant une productivité industrielle.

Le modèle de type SLA, basé sur la loi de Beer-Lambert, est un modèle plus physique que le modèle phénoménologique et traite de l'interaction laser/lit de poudre. Les relations établies permettent d'estimer la profondeur d'absorption du rayonnement, le diamètre d'interaction laser/lit de poudre et les énergies linéiques minimales nécessaires pour fondre en surface et en profondeur l'HA. Ce modèle décrit très bien l'évolution expérimentale de la largeur du bain en fonction de l'énergie linéique. En revanche, la corrélation est beaucoup moins bonne pour la hauteur du bain car la loi de Beer-Lambert s'applique généralement à des milieux hétérogènes dilués et dont l'indice optique des particules est homogène.

## Conclusion générale et perspectives

L'étude présentée dans ce manuscrit a été réalisée à l'initiative de la société OsseoMatrix dans le cadre d'une thèse CIFRE en collaboration avec le Centre des Matériaux (Mines ParisTech) et le Centre Ingénierie et Santé (Mines Saint-Étienne). L'objectif de la société OsseoMatrix est de produire par le procédé SLM des implants osseux sur mesure en HA pour des applications crâniennes. Ce procédé offre en effet, la possibilité de construire des pièces couche par couche avec une résolution de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . De plus, par rapport aux autres procédés de fabrication additive (i.e., SLA et 3DP), le procédé SLM permet de s'affranchir des retraits anisotropes qui ont lieu au cours du post-traitement thermique. La précision dimensionnelle et la flexibilité de cette technologie, associées aux propriétés biologiques de l'HA, permettront d'augmenter la bioactivité des implants en optimisant le contact avec la berge osseuse du site receveur et en créant une macrostructure capable de conduire la vascularisation, les tissus néoformés et les cellules.

Si le procédé SLM est très utilisé pour la mise en forme de pièces métalliques de géométries complexes, il doit atteindre un stade plus mature en ce qui concerne les matériaux céramiques, habituellement élaborés par frittage en phase solide ou liquide plutôt que par fusion. La raison principale est que les matériaux céramiques sont bien plus sensibles aux gradients thermiques et de ce fait fissurent d'avantage que les matériaux métalliques. D'un point de vue scientifique, l'enjeu était de comprendre les phénomènes qui interviennent lors de la fusion par laser Nd : YAG d'un lit de poudre d'HA, pour mieux maîtriser la composition finale de l'implant et sa qualité métallurgique (porosité, fissuration).

Après avoir constaté que l'HA était transparente au rayonnement laser, nous avons démontré la faisabilité de produire des biocéramiques architecturées par l'ajout de carbone qui absorbe le rayonnement du laser et transfère l'énergie absorbée sous forme de chaleur aux agrégats d'HA. Cette innovation a été valorisée dans un brevet, publié en 2014. La densité relative des pièces fabriquées est proche de 70 %. Toutefois, apparaissent des défauts inhérents au procédé de fusion par SLM et au matériau, à savoir : des fissures et des pores de gaz occlus. L'étude de l'effet des paramètres opératoires a été menée sur le bain, élément de base de la construction, à partir d'un compact de poudre de compacité élevée, i.e., 60 % (à défaut de ne pouvoir la mener à partir d'un lit de poudre de très faible compacité, i.e.,  $\leq 30\%$ ). Le bain le plus stable, de forme parabolique, aussi profond que large, est obtenu dans une fenêtre de construction comprise entre 0,85 J/mm et 1 J/mm. Cette fenêtre optimale permet également de favoriser la productivité industrielle définie par un débit volumique de matière consolidée ( $D_v^{\text{exp}} \geq 20 \text{ cm}^3/\text{h}$ ).

Nous avons également mis en évidence le rôle important que tient le support de fabrication. Il doit lui aussi absorber le rayonnement du laser pour permettre aux premières couches d'accrocher le support de fabrication. L'utilisation d'un compact HA + C semble être une solution.

L'interaction entre le rayonnement et le lit de poudre HA + C est gouvernée par trois phénomènes :

- 1 la diffusion du rayonnement spectral directionnel par les agrégats d'HA, transparents au rayonnement du laser Nd : YAG ;
- 2 l'absorption du rayonnement spectral directionnel par le carbone ;
- 3 l'absorption par l'HA du rayonnement total hémisphérique du carbone.

C'est la combinaison entre le caractère diffusif de l'HA et le pouvoir absorbant du carbone qui permet d'atteindre des profondeurs d'absorption ( $\delta_{\text{abs}}$ ) de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$  et des diamètres ( $\Phi_{\text{int}}$ )

d'interaction compris entre 200 et 300  $\mu\text{m}$  selon la teneur en carbone considérée (ces données ont été définies à partir du modèle de type SLA développé pour cette étude). Rappelons que dans le cas des matériaux métalliques la profondeur d'absorption dans un milieu granulaire n'excède pas quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ .

Le caractère diffusif de l'HA a tout intérêt à être développé pour permettre au rayonnement de rencontrer suffisamment de sources de carbone et de fondre le lit de poudre dans son volume. La teneur en carbone ne doit pas nécessairement être importante. En fait, nous avons vu que l'optimum se situe entre 0,1 et 0,3 % en masse. La difficulté est de connaître exactement la quantité d'énergie rayonnée par les sources de carbone. Néanmoins, nous savons que cette énergie est beaucoup plus importante que celle nécessaire pour seulement fondre l'HA et donner naissance à un bain dont la température soit égale à sa température de fusion. Il est donc préférable de travailler avec un grand nombre et des petites sources de carbone, réparties de façon homogène pour créer un champ de température uniforme. Aussi, la taille et la distance entre ces sources doivent être mesurées afin de mieux maîtriser le champ de température dans la zone d'interaction.

L'industrie aéronautique estime que 30% de la réussite d'une pièce revient à la poudre. Il est possible que dans notre cas, la part qui revient à la poudre soit plus importante. En effet, elle revêt une importance capitale puisque ses propriétés optiques, morphologiques et stéréologiques vont jouer un rôle fondamental dans les phénomènes de diffusion et d'absorption. Le développement futur des poudres d'HA absorbante devra se faire au regard de ces résultats et du mode d'ajout du carbone. Si l'enrobage est choisi, il sera préférable de travailler avec des agrégats denses (pas de porosité ouverte). L'enrobage assurera une fusion complète de l'HA et permettra de minimiser les pores de gaz occlus. En revanche, il est très probable que l'enrobage fournisse trop d'énergie à la poudre d'HA. Si le carbone est mélangé en voie humide, les agrégats d'HA devront présenter une surface rugueuse qui permettra au carbone nanométrique de s'y incruster. Le mélange devra être optimisé en travaillant sur les propriétés du solvant et notamment son pH.

Nous avons également montré qu'il est plus intéressant de travailler sous argon pour réduire les profondeurs d'absorption et avoir des bains paraboliques sur un domaine de paramètres opératoires plus large.

## **Perspectives**

Ce travail doit être poursuivi dans plusieurs directions.

Tout d'abord la compréhension de l'interaction laser/matière doit encore être approfondie. Notamment, les caractéristiques microstructurales du volume élémentaire représentatif doivent être étudiées avec précision car elles vont gouverner les interactions laser/matière qui sont à l'origine de la forme et des dimensions du bain. Il est également important d'évaluer les coefficients d'absorption  $K$  et de diffusion  $S$  par spectroscopie réalisée avec une sphère intégrante. Enfin, il est nécessaire d'évaluer les conditions énergétiques qui permettent d'éviter l'évaporation du matériau et le contrôle des phases produites.

Ensuite, différentes pistes concernant aussi bien la poudre que le procédé SLM lui-même doivent être envisagées.

Concernant la poudre, dans la continuité directe de cette thèse, l'enrobage de la poudre d'HA par du carbone doit être envisagé. Il est également possible d'étudier d'autres modes d'ajout : dopage, greffage en surface ou co-atomisation. L'importance est de pouvoir contrôler et mesurer précisément la quantité de carbone ajoutée. Par ailleurs, la rugosité de surface et la compacité de l'HA devront être

adaptées en fonction du mode d'ajout du carbone. Nous pouvons aussi imaginer de tester d'autres agents absorbants qui devront être choisis en fonction de la longueur d'onde considérée. Enfin, Pour augmenter la compacité du lit de poudre, l'idéal serait d'utiliser une poudre dense bimodale ou trimodale.

Concernant le procédé SLM, la machine doit être adaptée au matériau utilisé et à l'application finale des pièces fabriquées. D'autres types de laser peuvent être envisagés pour s'affranchir du carbone comme par exemple le laser Er : YAG dont la longueur d'onde est de 2,94  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de la compacité du lit de poudre pourrait être obtenue par l'utilisation d'un plateau de fabrication vibrant. Par ailleurs, il est important de réduire les gradients thermiques pour limiter la fissuration en utilisant, par exemple, un système à double laser qui permettrait de pré-chauffer la poudre puis de la fondre. Quant aux gaz occlus, ils peuvent être réduits en travaillant sous vide. Enfin, la hauteur de la poudre à laser est un paramètre important qui a un effet significatif sur les dimensions du bain et qu'il faudra étudier.

Pour finir, le biomatériau fabriqué devra certainement subir un post-traitement thermique qui aurait pour objectif de diminuer les défauts engendrés lors de la fusion laser et ainsi permettrait d'améliorer les propriétés mécaniques de l'implant. Il aurait également pour but de stabiliser les phases. Celles-ci devront d'ailleurs être semi-quantifiées. Des spécifications et gammes de composition devront être définies afin d'établir des normes pour les implants fabriqués. Cette étude aura également pour but de montrer la répétabilité du procédé de fabrication d'implants osseux dans sa globalité. La méthode Ritveld pourra être utilisée ou encore la spectroscopie IR. Les propriétés mécaniques des pièces fabriquées devront également être caractérisées.



## Annexes

---

1 Propriétés thermiques, optiques et mécaniques de l'hydroxyapatite et de l'alumine.....	202
2 Etude de répétabilité .....	203
3 Effet de la puissance laser : Modèle en P (MP) .....	205
4 Robustesse du modèle MP.....	207
5 Effet de la vitesse de balayage : Modèle en V (MV) .....	209
6 Cartographies P-V d'iso-valeurs.....	211
7 Modèle de type SLA : expression de H et de L .....	215
8 Effet de l'atmosphère.....	216
9 Effet de la compacité .....	217
10 Effet de la teneur en absorbant .....	218

---

# 1 Propriétés thermiques, optiques et mécaniques de l'hydroxyapatite et de l'alumine

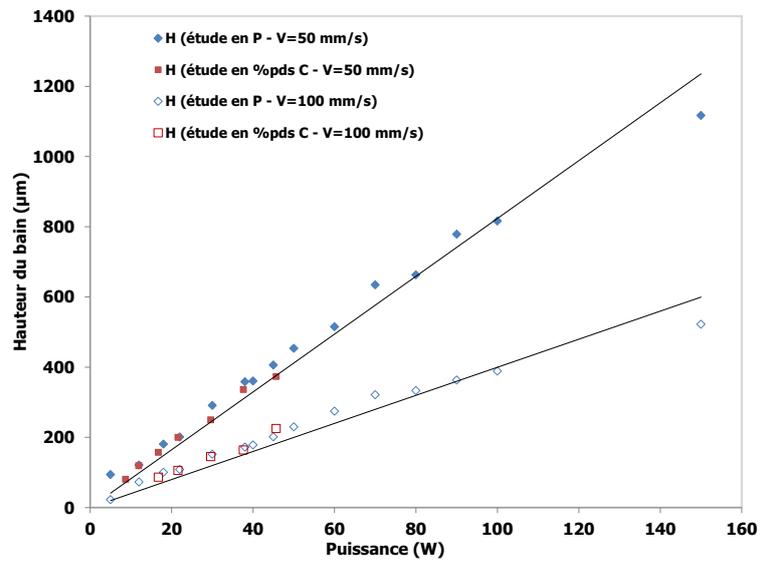
Annexe 1 : Propriétés thermiques, optiques et mécaniques de l'hydroxyapatite et de l'alumine (Ciuca, 2001), (Laasri, 2013), (Colin, 2014).

Propriétés	Symbole (Unité)	HA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Propriétés thermiques</b>			
Température de vaporisation ou d'ébullition	$T_{\text{vap}} = T_{\text{eb}}$ (°C)	-	3000
Température de liquidus ou de fusion	$T_f = T_L$ (°C)	1650 - 1700	2050
Température de solidus	$T_S$ (°C)	1570	-
Masse volumique	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	3156	3970
Conductivité thermique	$\lambda_{\text{th}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,72 (à 10 °C) 2,16 (à 1080 °C)	38 (à 25 °C)
			35 (à 100 °C)
			11 (à 500 °C)
			7,0 (à 1000 °C)
			5,8 (à 1127 °C)
Capacité calorifique à pression constante	$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	766 (de 20 à 1027 °C)	765 (à 25 °C)
			920 (à 100 °C)
			1160 (à 500 °C)
			1250 (à 1000 °C)
Diffusivité thermique	$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,89 10 <sup>-6</sup> (à 1080 °C)	12,51 10 <sup>-6</sup> (à 25 °C)
			1,41 10 <sup>-6</sup> (à 1000 °C)
Coefficient de dilatation thermique	$\alpha_{\text{th}}$ (K <sup>-1</sup> )	13,3 10 <sup>-6</sup> (à 20 °C) 13,3 10 <sup>-6</sup> (à 820 °C)	5,5 10 <sup>-6</sup> (à 25 °C)
			7,1 10 <sup>-6</sup> (à 127 °C)
			8,5 10 <sup>-6</sup> (à 527 °C) 9,6 10 <sup>-6</sup> (à 927 °C)
Tension de surface sous atmosphère inerte	$\gamma_{\text{lv}}$ (mN.m <sup>-1</sup> ) $\gamma_{\text{sv}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	-	700 (à 2080 °C)
			905 (à 1850 °C)
Chaleur latente de vaporisation (L→V)	$\Delta H_{\text{vap}} = L_{\text{eb}}$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	15,4	-
Chaleur latente de fusion (S→L)	$\Delta H_f$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	1090
<b>Propriétés optiques</b>			
Coefficient d'extinction à $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$	$k_e$	-	10 <sup>-6</sup>
Indice de réfraction à $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$	$n$	-	1,75
<b>Propriétés mécaniques</b>			
Module d'Young	$E$ (GPa)	70-120	430 (FG)* - 360 (CG)**
Coefficient de Poisson	$\nu$	0,3	0,21 - 0,27
Limite d'élasticité	$\sigma_{0,2\%}$ ou $R_{p0,2\%}$ (MPa)	50	275 - 550
Résistance à la compression	$\sigma_{R\text{-comp}}$ (MPa)	509-917	2585
Résistance à la flexion 3 points	$\sigma_{f\text{-3pts}}$ (MPa)	50 - 196	380 (FG) - 180 (CG)
Résistance à la flexion 4 points	$\sigma_{f\text{-4pts}}$ (MPa)	50 - 60	-
Ténacité	$K_{\text{IC}}$ (MPa.√m)	0,6 - 1,5	3,5 (FG) - 2,2 (CG)
Seuil de fissuration en dessous duquel aucune propagation lente n'est attendue	$K_{\text{I0}}$ (MPa.√m)	0,6	-
Dureté Knoop	HK (GPa)	3,45	-
Dureté Vickers	HV <sub>0,5</sub> (GPa)	483 HV <sub>0,5</sub> (4,74 GPa)	15 (FG) - 12 (CG)

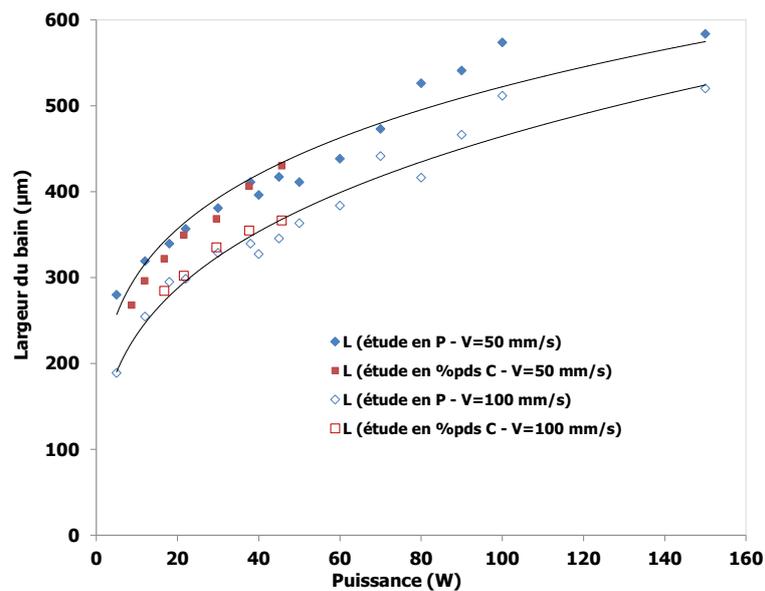
\*FG : fine grain

\*\*CG : coarse grain

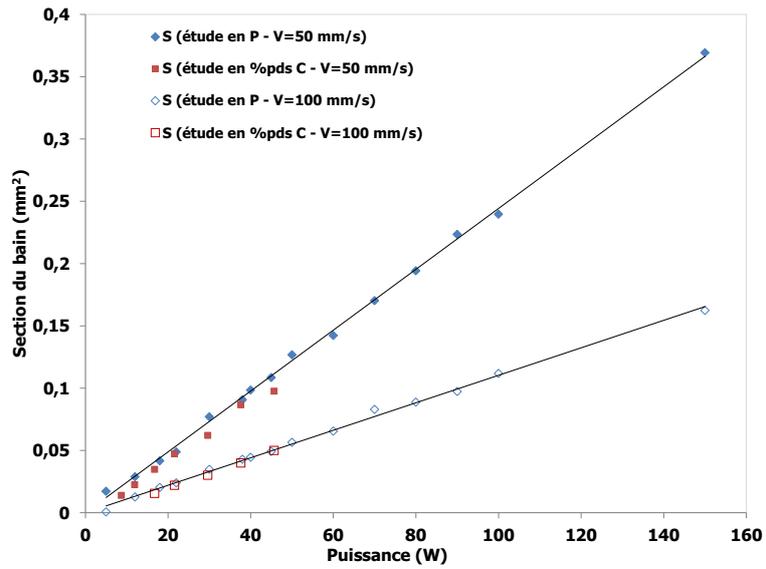
## 2 Etude de répétabilité



Annexe 2-a : Superposition des valeurs de H des bains obtenus avec le Plan P et avec l'étude de l'effet de la teneur en carbone pour deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s).



Annexe 2-b : Superposition des valeurs de L des bains obtenus avec le Plan P et l'étude de l'effet de la teneur en carbone pour deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s).



Annexe 2-c : Superposition des valeurs de S des bains obtenus avec le Plan P et l'étude de l'effet de la teneur en carbone pour deux vitesses de balayage (50 et 100 mm/s).

### 3 Effet de la puissance laser : Modèle en P (MP)

Annexe 3-a : Données numériques des régressions du Modèle en P pour H.

	Régression linéaire en P $H^{MP} = a \cdot P$	Régression en loi puissance de V $H^{MP} = a' \cdot V^{-\alpha} \cdot P$	Expression de $H^{MP}$ en fonction de $E_1$ $H^{MP} = a'' \cdot E_1$
V = 25 mm/s	$H^{MP} = 20,39 \cdot P$ ( $R^2=0,99$ )	$H^{MP} = (869,68 \cdot V^{-1,175}) \cdot P$ ou $H^{MP} = 869,68 \cdot V^{-0,175} \cdot E_1$	$H^{MP} = 495,13 \cdot E_1$
V = 50 mm/s	$H^{MP} = 8,24 \cdot P$ ( $R^2=0,98$ )		$H^{MP} = 438,57 \cdot E_1$
V = 100 mm/s	$H^{MP} = 3,99 \cdot P$ ( $R^2=0,95$ )		$H^{MP} = 388,47 \cdot E_1$

Unités : P en W, V en mm/s,  $E_1$  en J/mm,  $H^{MP}$  en  $\mu\text{m}$ , a en  $\mu\text{m}/\text{W}$ , a' en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{\alpha}/\text{s}^{\alpha} \cdot \text{W}$  et a'' en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}/\text{J}$

Annexe 3-b : Données numériques des régressions du Modèle en P pour L.

	Régression en loi puissance de P $L^{MP} = b \cdot P^n$	Régression en loi puissance de P et V $L^{MP} = b' \cdot V^{-\beta} \cdot P^n$	Expression de $L^{MP}$ en fonction de $E_1$ $L^{MP} = b'' \cdot E_1$
V = 25 mm/s	$L^{MP} = 193,22 \cdot P^{0,250}$ ( $R^2=0,96$ )	$L^{MP} = (383,64 \cdot V^{-0,22}) \cdot P^{0,26}$ ou $L^{MP} = 383,64 \cdot V^{0,04} \cdot E_1^{0,26}$	$L^{MP} = 436,36 \cdot E_1^{0,26}$
V = 50 mm/s	$L^{MP} = 172,96 \cdot P^{0,240}$ ( $R^2=0,95$ )		$L^{MP} = 448,62 \cdot E_1^{0,26}$
V = 100 mm/s	$L^{MP} = 117,73 \cdot P^{0,298}$ ( $R^2=0,97$ )		$L^{MP} = 461,24 \cdot E_1^{0,26}$

Unités : P en W, V en mm/s,  $E_1$  en J/mm,  $L^{MP}$  en  $\mu\text{m}$ , b en  $\mu\text{m}/\text{W}^n$ , b' en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{\beta}/\text{s}^{\beta} \cdot \text{W}^n$  et b'' en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{0,26}/\text{J}^{0,26}$

Annexe 3-c : Données numériques des régressions du Modèle en P pour le rapport d'élanement, H/L.

	Expression de $H^{MP}/L^{MP}$ en fonction de P et V $\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = \frac{a'}{b'} \cdot V^{-\alpha+\beta} \cdot P^{1-n}$	Expression de $(P^*)^{MP}$ et $(E_1^*)^{MP}$ pour lesquelles $\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 1$	Expression de $H^{MP}/L^{MP}$ en fonction de $E_1$ $\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = c'' \cdot E_1^{0,740}$
V = 25 mm/s	$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 2,267 \cdot V^{-0,955} \cdot P^{0,740}$ ou $\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 2,267 \cdot V^{-0,215} \cdot E_1^{0,740}$	$(P^*)^{MP} = 0,331 \cdot V^{1,290}$ et $(E_1^*)^{MP} = 0,331 \cdot V^{0,290}$	$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 1,13 \cdot E_1^{0,740}$
V = 50 mm/s			$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 0,98 \cdot E_1^{0,740}$
V = 100 mm/s			$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 0,84 \cdot E_1^{0,740}$

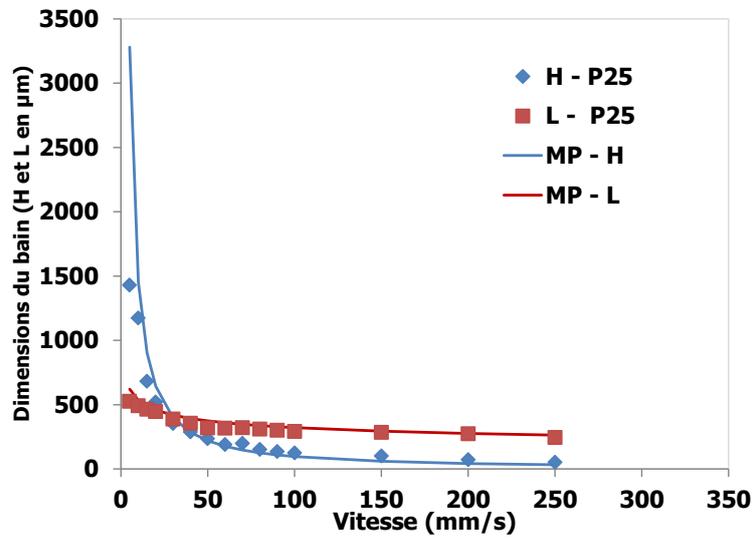
Unités : P en W, V en mm/s,  $E_1$  en J/mm,  $H^{MP}$  et  $L^{MP}$  en  $\mu\text{m}$ ,  $c''$  en  $\text{mm}^{0,74}/\text{J}^{0,74}$

Annexe 3-d : Données numériques des régressions du Modèle en P pour la section du bain, S.

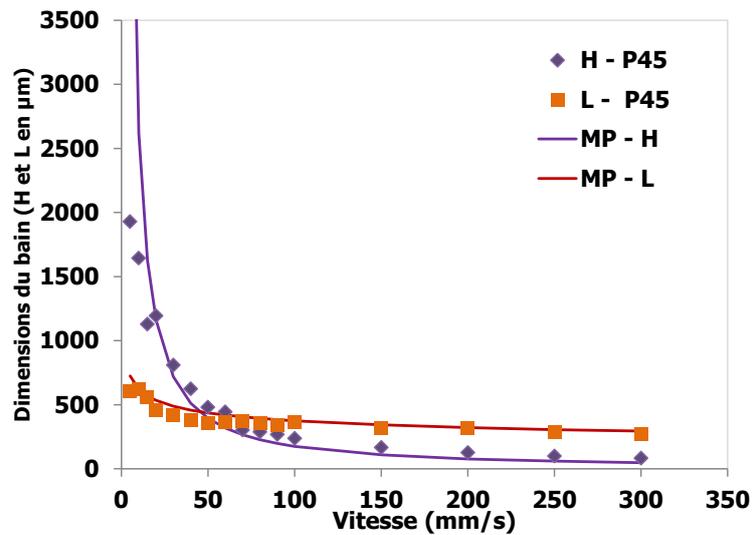
	Expression de $S_{E}^{MP}$ ellipse en fonction de P et V $S_{E}^{MP} = \frac{\pi}{4} \cdot L^{MP} \cdot H^{MP}$	Expression de $S_{T}^{MP}$ triangle en fonction de P et V $S_{T}^{MP} = \frac{1}{2} \cdot L^{MP} \cdot H^{MP}$	Expression de $S_{E}^{MP}$ en fonction de $E_1$ $S_{E}^{MP} = d'' \cdot E_1^{1,26}$	Expression de $S_{T}^{MP}$ en fonction de $E_1$ $S_{T}^{MP} = e'' \cdot E_1^{1,26}$
V = 25 mm/s	$S_{E}^{MP} = 0,26 \cdot V^{-1,395} \cdot P^{1,26}$ ou $S_{E}^{MP} = 0,26 \cdot V^{-0,135} \cdot E_1^{1,26}$	$S_{T}^{MP} = 0,17 \cdot V^{-1,395} \cdot P^{1,26}$ ou $S_{T}^{MP} = 0,17 \cdot V^{-0,135} \cdot E_1^{1,26}$	$S_{E}^{MP} = 0,17 \cdot E_1^{1,26}$	$S_{T}^{MP} = 0,11 \cdot E_1^{1,26}$
V = 50 mm/s			$S_{E}^{MP} = 0,15 \cdot E_1^{1,26}$	$S_{T}^{MP} = 0,10 \cdot E_1^{1,26}$
V = 100 mm/s			$S_{E}^{MP} = 0,14 \cdot E_1^{1,26}$	$S_{T}^{MP} = 0,09 \cdot E_1^{1,26}$

Unités : P en W, V en mm/s,  $E_1$  en J/mm,  $S_{E}^{MP}$  et  $S_{T}^{MP}$  en  $\text{mm}^2$ ,  $d''$  en  $\text{mm}^2 \cdot \text{mm}^{1,26}/\text{J}^{1,26}$  et  $e''$  en  $\text{mm}^2 \cdot \text{mm}^{1,26}/\text{J}^{1,26}$

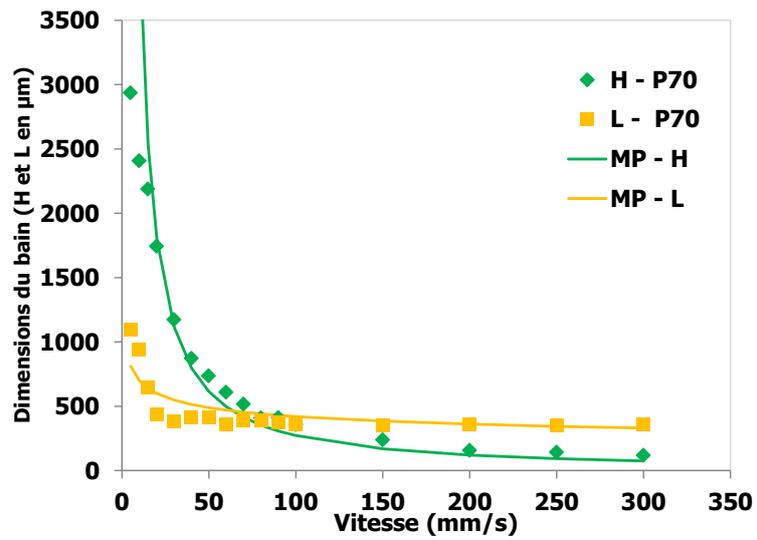
#### 4 Robustesse du modèle MP



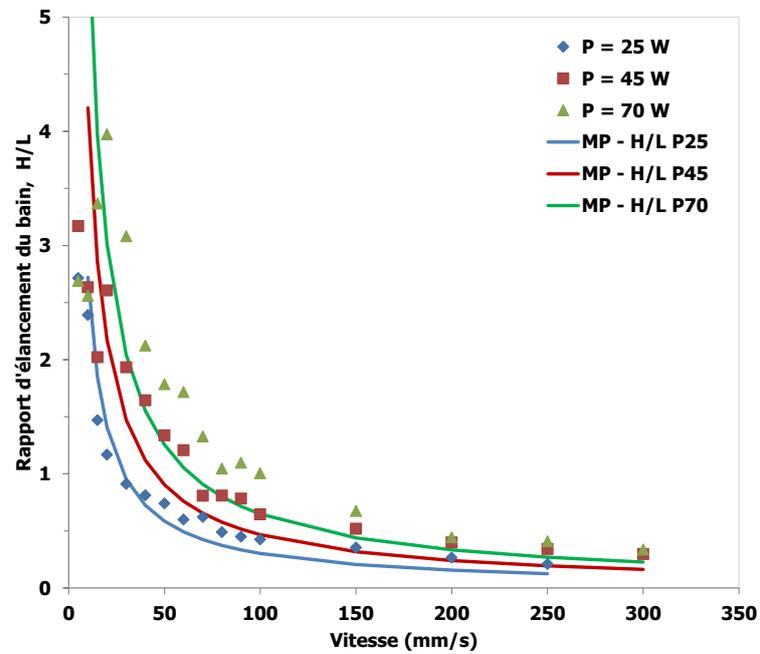
Annexe 4-a : Ajustement des valeurs expérimentales de H et L du plan V (P = 25 W) avec les relations du modèle en P.



Annexe 4-b : Ajustement des valeurs expérimentales de H et L du plan V (P = 45 W) avec les relations du modèle en P.



Annexe 4-c : Ajustement des valeurs expérimentales de H et L du plan V ( $P = 70 \text{ W}$ ) avec les relations du modèle en P.



Annexe 4-d : Ajustement des valeurs expérimentales du rapport d'élongement (H/L) du plan V avec les relations du modèle en P.

## 5 Effet de la vitesse de balayage : Modèle en V (MV)

Annexe 5-a : Données numériques des régressions du Modèle en V pour H.

	Régression en loi puissance de V $H^{MV} = f \cdot V^{-\alpha}$	Régression en loi puissance de P et V $H^{MV} = f' \cdot V^{-\alpha} \cdot P^n$	Expression de $H^{MV}$ en fonction de $E_1$ $H^{MV} = f'' \cdot E_1^{0,860}$
P = 25 W	$H^{MV} = 6967 \cdot V^{-0,866}$ ( $R^2=0,99$ )	$H^{MV} = (311,17 \cdot P^{0,959}) \cdot V^{-0,860}$ ou $H^{MV} = 311,17 \cdot P^{0,099} \cdot E_1^{0,860}$	$H^{MV} = 427,95 \cdot E_1^{0,860}$
P = 45 W	$H^{MV} = 11338 \cdot V^{-0,838}$ ( $R^2=0,97$ )		$H^{MV} = 453,59 \cdot E_1^{0,860}$
P = 70 W	$H^{MV} = 18837 \cdot V^{-0,864}$ ( $R^2=0,97$ )		$H^{MV} = 473,87 \cdot E_1^{0,860}$

Unités : P en W, V en mm/s,  $E_1$  en J/mm,  $H^{MV}$  en  $\mu\text{m}$ , f en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{\alpha}/\text{s}^{\alpha}$ , f' en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{\alpha}/\text{s}^{\alpha} \cdot \text{W}^n$  et f'' en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{0,86}/\text{J}^{0,86}$ 

Annexe 5-b : Données numériques des régressions du Modèle en V pour L.

	Régression en loi puissance de V $L^{MV} = g \cdot V^{-\beta}$	Régression en loi puissance de P et V $L^{MV} = g' \cdot V^{-\beta} \cdot P^m$	Expression de $L^{MV}$ en fonction de $E_1$ $L^{MV} = g'' \cdot E_1^{0,210}$
P = 25 W	$L^{MV} = 769,31 \cdot V^{-0,205}$ ( $R^2=0,97$ )	$L^{MV} = (284,57 \cdot P^{0,306}) \cdot V^{-0,210}$ ou $L^{MV} = 284,57 \cdot P^{0,096} \cdot E_1^{0,210}$	$L^{MV} = 387,61 \cdot E_1^{0,210}$
P = 45 W	$L^{MV} = 888,36 \cdot P^{0,206}$ ( $R^2=0,94$ )		$L^{MV} = 410,10 \cdot E_1^{0,210}$
P = 70 W	$L^{MV} = 1359,00 \cdot P^{0,285}$ ( $R^2=0,77$ )		$L^{MV} = 427,88 \cdot E_1^{0,210}$

Unités : P en W, V en mm/s,  $E_1$  en J/mm,  $L^{MV}$  en  $\mu\text{m}$ , g en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{\beta}/\text{s}^{\beta}$ , g' en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{\beta}/\text{s}^{\beta} \cdot \text{W}^m$  et g'' en  $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{0,21}/\text{J}^{0,21}$

Annexe 5-c : Données numériques des régressions du Modèle en V pour le rapport d'élanement, H/L.

	Expression de $H^{MP}/L^{MP}$ en fonction de P et V $\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = \frac{f'}{g} \cdot V^{-\alpha+\beta} \cdot P^{n-m}$	Expression de $(V^*)^{MV}$ et $(E_1^*)^{MV}$ pour lesquelles $\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = 1$	Expression de $H^{MP}/L^{MP}$ en fonction de $E_1$ $\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = h'' \cdot E_1^{0,650}$
P = 25 W	$\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = 1,093 \cdot P^{0,653} \cdot V^{-0,650}$ ou $\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = 1,093 \cdot P^{0,003} \cdot E_1^{0,650}$	$(V^*)^{MV} = 1,147 \cdot P^{1,005}$ et $(E_1^*)^{MV} = 0,872 \cdot P^{-0,005}$	$\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = 1,104 \cdot E_1^{0,650}$
P = 45 W			$\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = 1,106 \cdot E_1^{0,650}$
P = 70 W			$\frac{H^{MV}}{L^{MV}} = 1,107 \cdot E_1^{0,650}$

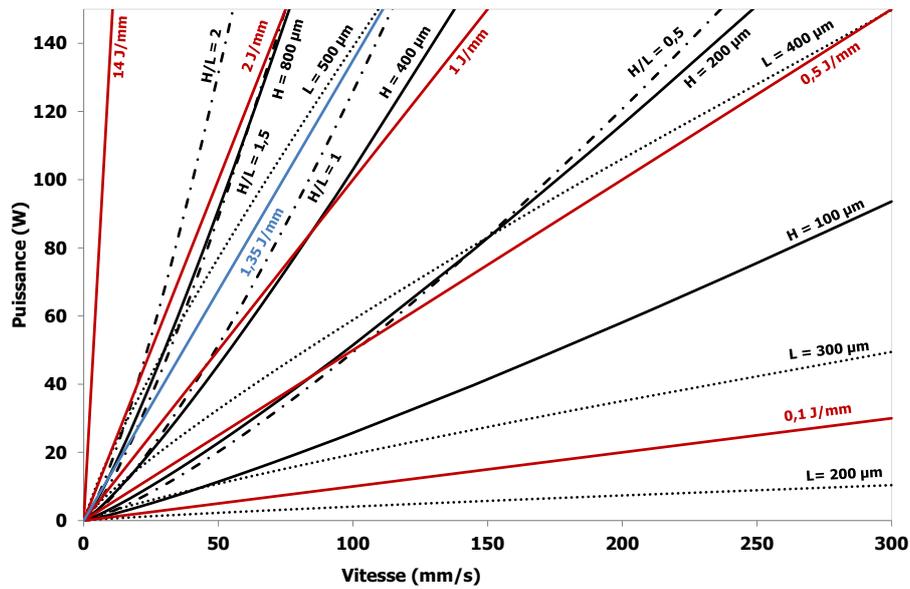
Unités : P en W, V en mm/s,  $E_1$  en J/mm,  $H^{MV}$  et  $L^{MV}$  en  $\mu\text{m}$ ,  $h''$  en  $\text{mm}^{0,65}/\text{J}^{0,65}$ 

Annexe 5-d : Données numériques des régressions du Modèle en V pour la section du bain, S.

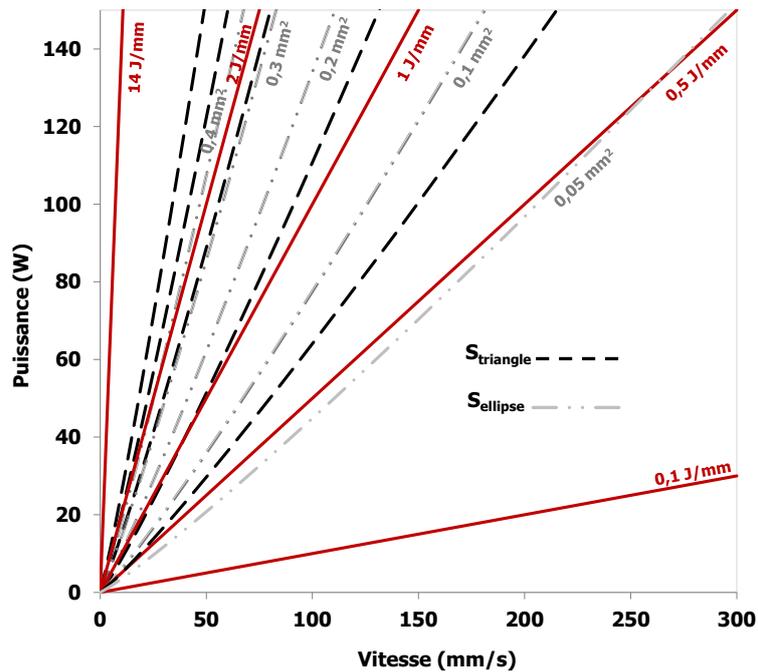
	Expression de $S_{\text{ellipse}}^{MV}$ en fonction de P et V $S_E^{MV} = \frac{\pi}{4} \cdot L^{MV} \cdot H^{MV}$	Expression de $S_{\text{triangle}}^{MV}$ en fonction de P et V $S_T^{MV} = \frac{1}{2} \cdot L^{MV} \cdot H^{MV}$	Expression de $S_E^{MV}$ en fonction de $E_1$ $S_E^{MV} = i'' \cdot E_1^{1,07}$	Expression de $S_T^{MV}$ en fonction de $E_1$ $S_T^{MV} = j'' \cdot E_1^{1,07}$
P = 25 W	$S_E^{MV} = 0,070 \cdot V^{-1,07} \cdot P^{1,26}$ ou $S_E^{MV} = 0,070 \cdot P^{0,1955} \cdot E_1^{1,07}$	$S_T^{MV} = 0,044 \cdot V^{-1,07} \cdot P^{1,26}$ ou $S_T^{MV} = 0,044 \cdot P^{0,195} \cdot E_1^{1,07}$	$S_E^{MV} = 0,131 \cdot E_1^{1,07}$	$S_T^{MV} = 0,082 \cdot E_1^{1,07}$
P = 45 W			$S_E^{MV} = 0,150 \cdot E_1^{1,07}$	$S_T^{MV} = 0,092 \cdot E_1^{1,07}$
P = 70 W			$S_E^{MV} = 0,160 \cdot E_1^{1,07}$	$S_T^{MV} = 0,101 \cdot E_1^{1,07}$

Unités : P en W, V en mm/s,  $E_1$  en J/mm,  $S_E^{MV}$  et  $S_T^{MV}$  en  $\text{mm}^2$ ,  $i''$  en  $\text{mm}^2 \cdot \text{mm}^{1,07}/\text{J}^{1,07}$  et  $j''$  en  $\text{mm}^2 \cdot \text{mm}^{1,07}/\text{J}^{1,07}$

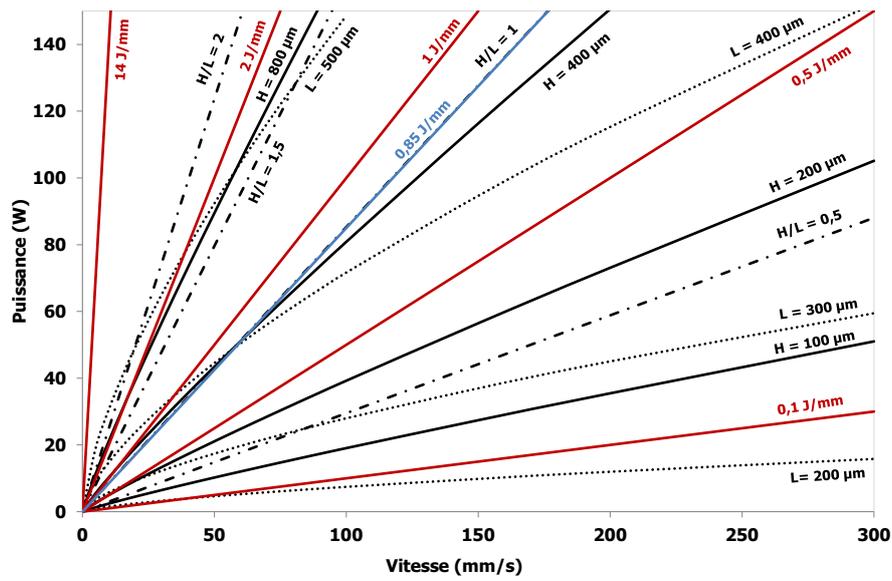
## 6 Cartographies P-V d'iso-valeurs



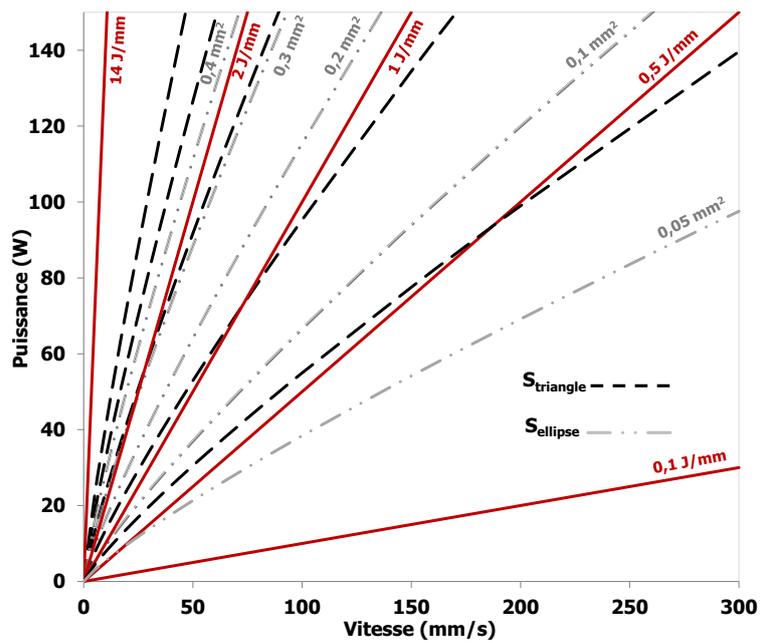
Annexe 6-a : Iso-valeurs de la hauteur (H), de la largeur (L) et du rapport d'élongement (H/L), déduites du modèle en P dans la cartographie P-V.



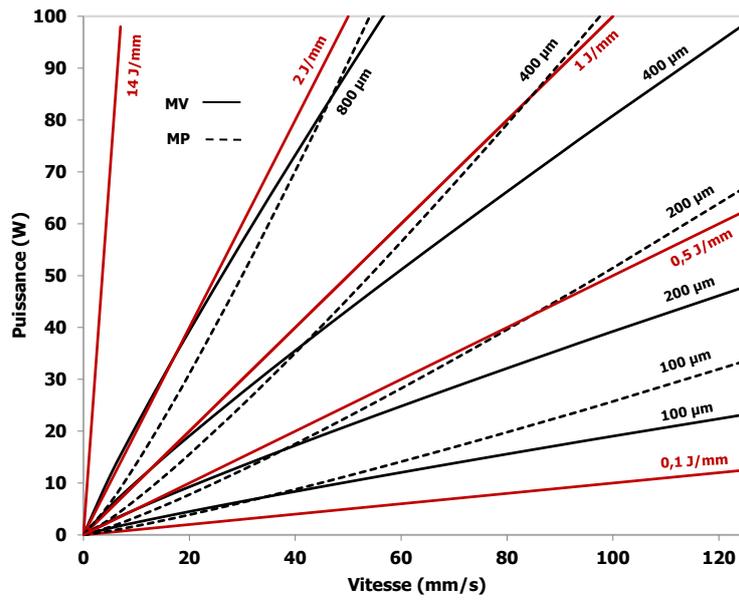
Annexe 6-b : Iso-valeurs de la section triangulaire ( $S_{\text{triangle}}$ ) et de la section elliptique du bain ( $S_{\text{ellipse}}$ ) déduites, du modèle en P dans la cartographie P-V.



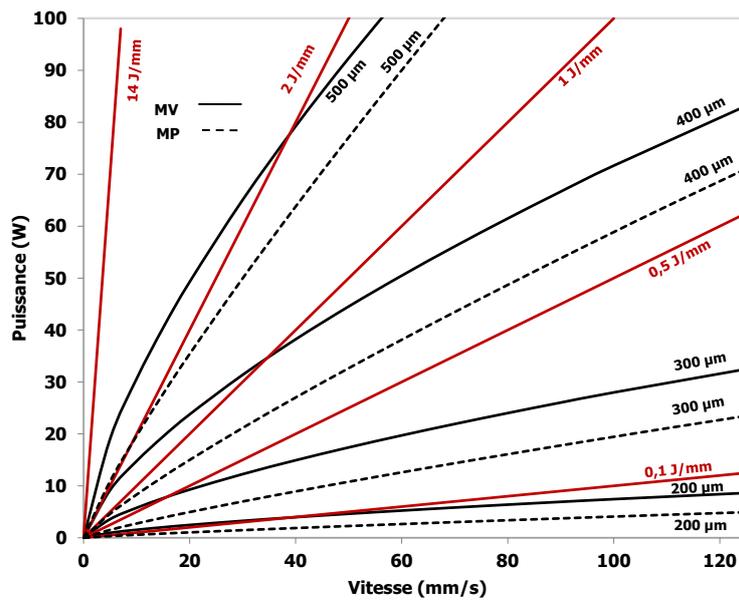
Annexe 6-c : Iso-valeurs de la hauteur (H), de la largeur (L) et du rapport d'éclatement (H/L), déduites du modèle en V dans la cartographie P-V.



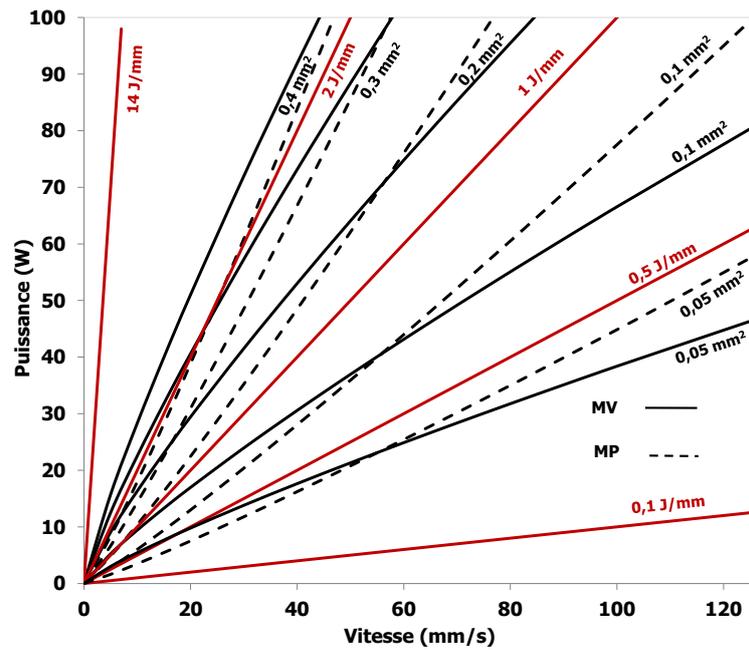
Annexe 6-d : Iso-valeurs de la section triangulaire ( $S_{\text{triangle}}$ ) et de la section elliptique du bain ( $S_{\text{ellipse}}$ ), déduites du modèle en V dans la cartographie P-V.



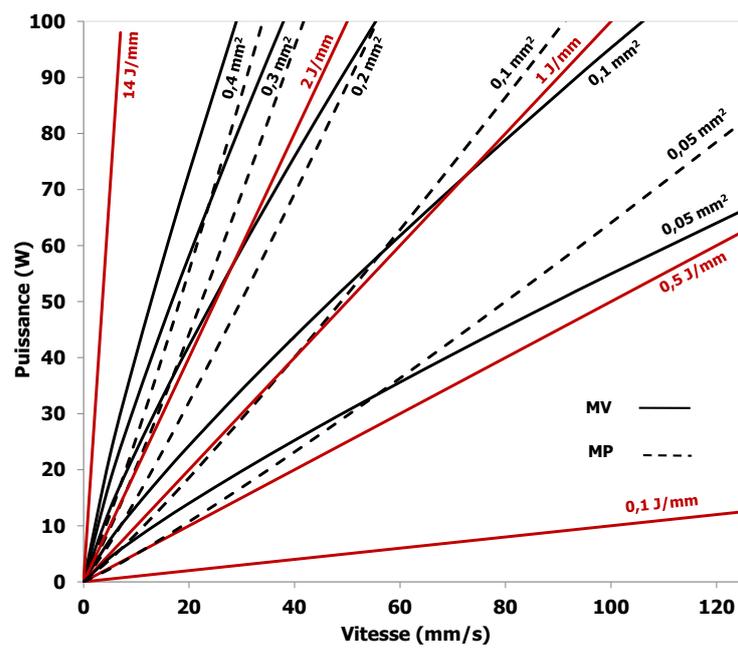
Annexe 6-e : Iso-valeurs de la hauteur du bain (H) , déduites du modèle en V (trait continu) et du modèle en P (trait pointillé) dans la cartographie P-V.



Annexe 6-f : Iso-valeurs de la largeur du bain (L) , déduites du modèle en V (trait continu) et du modèle en P (trait pointillé) dans la cartographie P-V.

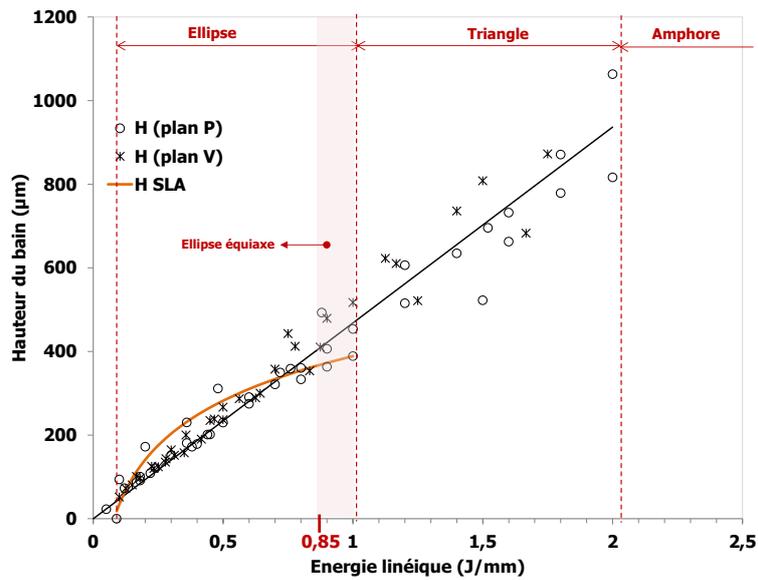


Annexe 6-g : Iso-valeurs de la section elliptique du bain ( $S_{\text{ellipse}}$ ), déduites du modèle en V (trait continu) et du modèle en P (trait pointillé) dans la cartographie P-V.

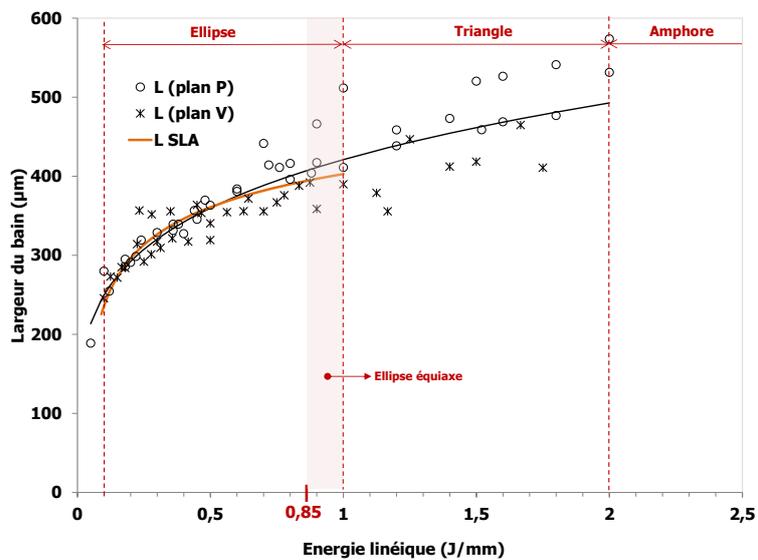


Annexe 6-h : Iso-valeurs de la section triangulaire du bain ( $S_{\text{triangle}}$ ), déduites du modèle en V (trait continu) et du modèle en P (trait pointillé) dans la cartographie P-V.

## 7 Modèle de type SLA : expression de H et de L



Annexe 7-a : Confrontation entre l'expression du modèle phénoménologique et l'expression du modèle SLA pour H.



Annexe 7-b : Confrontation entre l'expression du modèle phénoménologique et l'expression du modèle SLA pour L.

## 8 Effet de l'atmosphère

Annexe 8: Données numériques pour H, L, H/L et S de l'étude de l'effet de l'atmosphère.

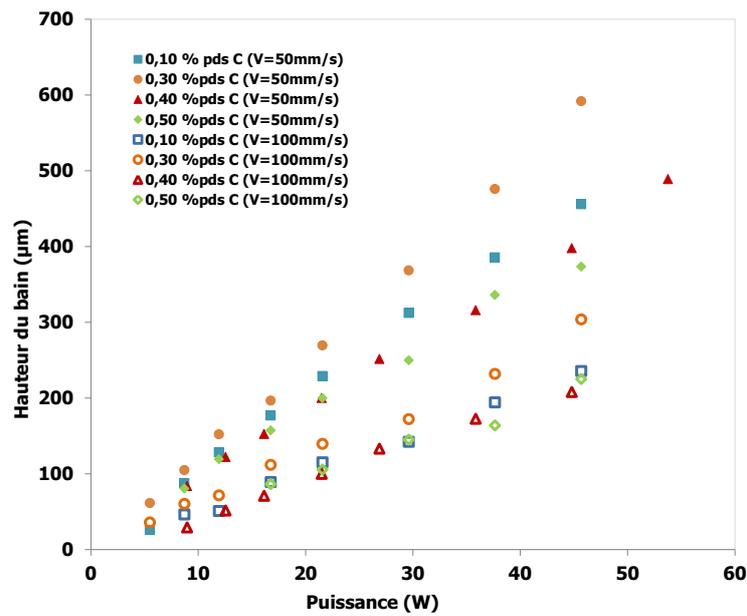
Atmosphère (Vitesse)	$H^{MP}$ ( $\mu\text{m}$ )	$L^{MP}$ ( $\mu\text{m}$ )	$H^{MP}/L^{MP}$	$S_E^{MP}$ ( $\text{mm}^2$ ) $S_T^{MP}$ ( $\text{mm}^2$ )
Air (50 mm/s)	$H^{MP} = 12,66 \cdot P$ ( $R^2=1$ )	$L^{MP} = 83,27 \cdot P^{0,334}$ ( $R^2=0,98$ )	$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 0,152 \cdot P^{0,666}$	$S_E^{MP} = 8,28 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,334}$ $S_T^{MP} = 5,27 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,334}$
Air (100 mm/s)	$H^{MP} = 6,36 \cdot P$ ( $R^2=0,99$ )	$L^{MP} = 58,05 \cdot P^{0,400}$ ( $R^2=0,94$ )	$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 0,110 \cdot P^{0,600}$	$S_E^{MP} = 2,90 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,400}$ $S_T^{MP} = 1,84 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,400}$
Argon (50 mm/s)	$H^{MP} = 7,92 \cdot P$ ( $R^2=0,97$ )	$L^{MP} = 133,52 \cdot P^{0,304}$ ( $R^2=0,99$ )	$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 0,059 \cdot P^{0,696}$	$S_E^{MP} = 8,30 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,304}$ $S_T^{MP} = 5,29 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,304}$
Argon (100 mm/s)	$H^{MP} = 4,52 \cdot P$ ( $R^2=0,99$ )	$L^{MP} = 127,12 \cdot P^{0,266}$ ( $R^2=0,99$ )	$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 0,036 \cdot P^{0,734}$	$S_E^{MP} = 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,266}$ $S_T^{MP} = 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,266}$

## 9 Effet de la compacité

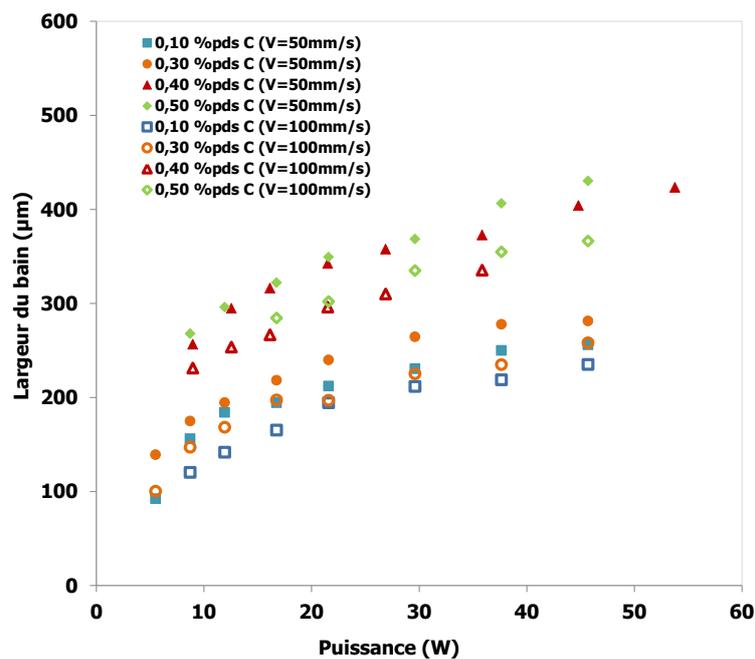
Annexe 9 : Données numériques pour H, L, H/L et S de l'étude de l'effet de la compacité.

Compacité	$H^{MP}$ ( $\mu\text{m}$ )	$L^{MP}$ ( $\mu\text{m}$ )	$H^{MP}/L^{MP}$	$S^{MP}$ ( $\text{mm}^2$ )	$S_E^{MP}$ ( $\text{mm}^2$ ) $S_T^{MP}$ ( $\text{mm}^2$ )
48%	$H^{MP} = 4,22 \cdot P$ ( $R^2=0,94$ )	$L^{MP} = 38,91 \cdot P^{0,356}$ ( $R^2=0,74$ )	$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 0,108 \cdot P^{0,644}$	$S^{MP} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,080}$ ( $R^2=0,99$ )	$S_E^{MP} = 1,29 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,356}$ $S_T^{MP} = 0,82 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,356}$
64%	$H^{MP} = 6,56 \cdot P$ ( $R^2=0,98$ )	$L^{MP} = 58,08 \cdot P^{0,359}$ ( $R^2=0,74$ )	$\frac{H^{MP}}{L^{MP}} = 0,113 \cdot P^{0,641}$	$S^{MP} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,129}$ ( $R^2=0,99$ )	$S_E^{MP} = 2,99 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,359}$ $S_T^{MP} = 1,91 \cdot 10^{-4} \cdot P^{1,359}$

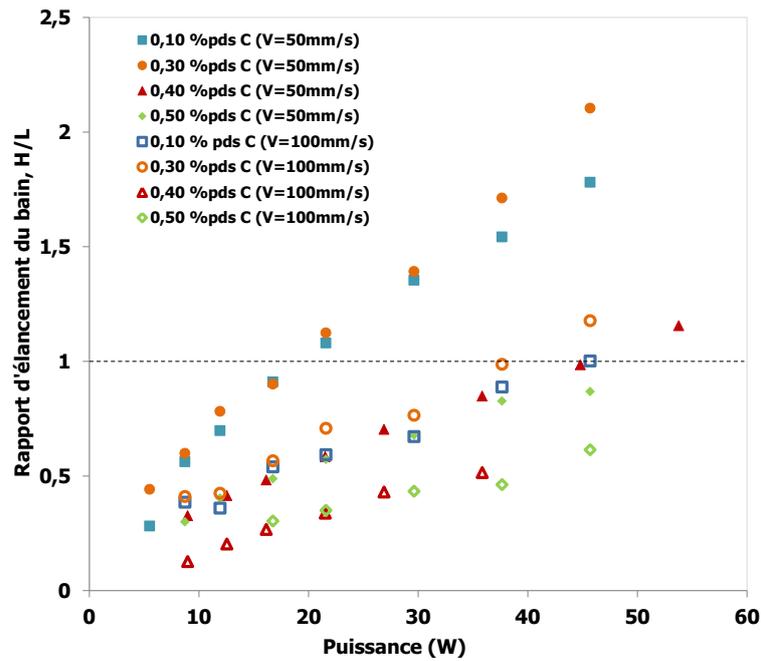
## 10 Effet de la teneur en absorbant



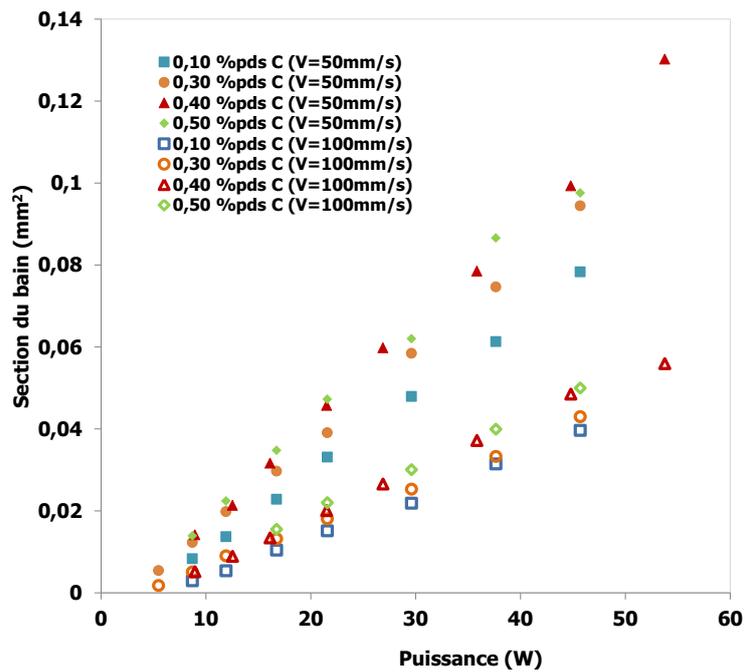
Annexe 10-a: Evolution de la hauteur du bain en fonction de la puissance laser pour quatre teneurs en carbone et pour deux vitesses données [air – C = 60 %].



Annexe 10-b: Evolution de la largeur du bain en fonction de la puissance laser pour quatre teneurs en carbone et pour deux vitesses données [air – C = 60 %].



Annexe 10-c : Evolution du rapport d'élanement (H/L) du bain en fonction de la puissance laser pour quatre teneurs en carbone et pour deux vitesses données [air - C = 60 %].



Annexe 10-d : Evolution de la section du bain en fonction de la puissance laser pour quatre teneurs en carbone et pour deux vitesses données [air - C = 60 %].



## Bibliographie

**Ababou, A., Bernache-Assolant D., Heughebaert M., 1994.** Influence des conditions de calcination sur l'évolution morphologique de l'hydroxyapatite. Annales de chimie, 1994, Vol. 19, p. 165-175.

**Arzt, E. 1982.** The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders. Acta Metallurgica, 1982, Vol. 30, p. 1883-1890.

**Ashby, M., Shercliff, H. et Cebon, D. 2013.** Matériaux, ingénierie, science, procédé et conception. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2013.

**Ashby, M.F. et K.E., Easterling. 1984.** The transformation hardening of steel surfaces by laser beams, I. hypo eutectoid steels, Acta Metallurgica. 1984, Vol. 32, p. 1935-1937.

**Badev, A., Abouliatim, Y., Chartier, T. et al. 2011.** Photopolymerisation kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2011, Vol. 222, p. 117-122.

**Banu, M. 2005.** Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments, Thèse INP Toulouse, 2005.

**Bass, M., et al. 1995.** Handbook of optics - Devices, Measurements and properties - Vol II. McGraw-Hill, 1995.

**Bergmann, C., Lindner, M. et Zhang, W. et al. 2010.** 3D printing of bone substitute implants using calcium phosphate and bioactive glasses, Journal of European Society Ceramic, 2010, Vol. 30, p. 2563-2567.

**Bernache, D. 1993.** Les biocéramiques : élaboration et propriétés, L'Industrie Céramique & verrière, 1993, Vol. 883, 6, p. 421-436.

**Berthiaux, H. 2002.** Mélange et homogénéisation des solides divisés, Techniques de l'ingénieur, 2002, J 3397.

**Bertrand, P., Bayle, F., Combe, C. et al. 2007.** Ceramic components manufacturing by selective laser sintering, Applied Surface Science, 2007, Vol. 254, p. 989-992.

**Bertrand, P., Yadroitsev, I. et Sumarov, I. 2004.** Rapid prototyping and direct fabrication by laser of multimaterial and multifunctional objects. Dixièmes assises Européenne de Prototypage Rapide, 2004.

**Bertsch, S., Jiguet, S. et Renaud, P. 2004.** Microfabrication of ceramic components by microstereolithography, Journal of Micromechanics, 2004, Vol. 14, p. 197-203.

**Bouet, G., Marchat, D., Cruel, M. et al. 2015.** In vitro three-dimensional bone tissue models : from cells to controlled and dynamic environment, Tissue Engineering B, 2015, Vol. 21(1), p. 133-156.

**Büchi, équipement de laboratoire.** [En ligne] [www.buchi.fr](http://www.buchi.fr).

**Cabannes, F. 1996.** Température de surface : mesure radiative. Techniques de l'Ingénieur, 1996, R 2735.

**Chai, F., Raoul, G., Wiss, A. et al. 2011.** Les biomatériaux de substitution osseuse : classification et intérêt, Revue de Stomatologie et de Chirurgie maxillo-faciale, 2011, Vol. 112, p. 212-221.

**Chapell, W.J., Reilly, C., Halloran, J. et al. 2003.** Ceramic synthetic substrates using solid freeform fabrication, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2003, Vol. 51, p. 752-760

**Chartier, T. et Badev, A. 2013.** Rapid Prototyping of Ceramics, in : Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier , 2013, p. 489-524.

**Chartier, T., Chaput, C. et Doreau, F. 2000.** Stereolithography for manufacturing Ceramic parts, Advanced Engineering materials, 2000, Vol. 2, p. 493-496.

**Cima, M.J. et Sachs, E.M. 1991.** Three-dimensional printing : Form, materials and performance. in : Solid Freeform Fabrication symposium, Texas, 1991, p. 187-194.

**Clarke, B. 2008.** Normal bone anatomy and physiology, Clinical Journal of the American Society of Nephrology, 2008, p. S131-139.

**Colin, C., Bartout, J.D., Shaker, E. et al. 2016.** Selective laser melting process, Brevet US 2016/0052162, Février 2016.

**Colin, C., Bartout, J.D., Shaker, E. et al. 2014.** Selective laser sintering/melting process, Brevet EP 2 784 045, 2014, 14 p..

**Combes, C. 2013.** Biomatériaux à base de phosphates de calcium, Techniques de l'ingénieur, 2013, N 4950.

**Conesa, C., Saleh, K., Thomas A., et al. 2004.** Characterization of flow properties of powder coatings used in the automotive industry, Kona powder and particle journal, 2004, Vol 22, p. 94-106.

**Costantino, P-D., Friedman, CD. et Lane, A. 1993.** Synthetic biomaterials in facial plastic and reconstructive surgery, Facial Plastic surgery, 1993, Vol. 9, p. 1-15.

**De Vernejoul, M-C et Marie, P. 2008.** Traité des maladies métaboliques osseuses de l'adulte, Lavoisier, 2008.

**Debout, V. 2007.** Contribution à l'Etude des Propriétés Optiques de Dépôts Plasma de Zirconium Yttrifié : Influence de leurs Caractéristiques Microstructurales et Physico-chimiques. Thèse, Université de Limoges, 2007.

**Deckers, J. 2013.** Selective laser sintering and melting as additive manufacturing methods to produce alumina parts ; 3D printing of ceramics. PhD thesis, KU Leuven, 2013.

**Deckers, J., Shahzad K., Vleugels, J. et al. 2012.** Isostatic pressing assisted indirect selective laser sintering of alumina components, Rapid Prototyping Journal, 2012, Vol. 18, p. 409-419.

**Deckers, J., Vleugels, J. et Kruth, J-P., 2014.** Additive manufacturing of ceramics : A review. Journal of Ceramic Science and Technology. 2014, Vol. 5, p. 245-260.

**Delhote, N. 2007.** Composants céramiques 3D par procédé de stéréolithographie solutions de filtrage hyperfréquence innovantes, Thèse, Université de Limoges, 2007.

**Destainville, A. 2005.** Etude du phosphate tricalcique. Application à l'élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium, Thèse, Université de Limoges, 2005.

**Ducheyne, P., Radin, S. et King, L. 1993.** The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior. I : dissolution, Journal of biomedical materials research. 1993, Vol. 27, p. 25-34.

**Duley, W.W. 1999.** Laser Welding, Wiley, 1999.

**Dumoulin, E. 2014.** Fabrication additive de pièces en polymères thermoplastiques hautes performances et en polyamide 12 par le procédé de frittage sélectif par laser. Thèse, Mines ParisTech, 2014.

**D'Urso, PS., Earwaker, W.J., Barker, T.M. et al. 2000.** Custom cranioplasty using stereolithography and acrylic. British Journal of Plastic Surgery, 2000, Vol. 53, p. 200-204.

**Eggl, P.S., Moller, W. et Schenck, R.K. 1988.** Porous hydroxyapatite and tricalcium phosphates cylinders with two different pore-size ranges implanted in the cancellous bone of rabbits - A comparative histomorphometric and histologic study of bony ingrowth and implant substitution, Clinical orthopaedics and related research. 1988, Vol 232, p. 127-138.

**Faure, S. 2004.** Etude de l'interaction rayonnement-matière dans un milieu granulaire en vue de l'application au procédé de frittage laser, Thèse, Université de Limoges, 2004.

**Fierz, F, Beckmann, F., Huser, M. et al. 2008.** The morphology of anisotropic 3D-printed hydroxyapatite scaffolds, Biomaterials, 2008, Vol. 29, p. 3799-3806.

**Fisher, P., Romano, V., Weber, H.P. et al. 2003.** Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd:YAG laser source, Acta Materialia, 2003, Vol. 51, p. 1651-1662.

**Gale, W.F. 2004.** Smithells Metals Reference Book, 8ed, 2004. Chap 17 - p 1-12.

**German, R. M. 1994.** Powder metallurgy science, Metal Powders Industries federation, 1994.

**Griffith, M.L. et Halloran, J.W. 1996.** Freeform fabrication of ceramics via stereolithography, Journal of the American Ceramic Society, 1996, Vol. 79, p. 2601-2608

**Gusarov, A., Smurov, I. 2010.** Modeling the interaction of laser radiation with powder bed at selective laser melting. Physics Procedia, 2010, Vol. 5, p. 381-394.

**Gusarov, A.V., Kruth, J.P. 2005.** Modelling of radiation transfer in metallic powders at laser treatment. International Journal of Heat and mass transfer, 2005, Vol. 48, p. 3423-3434.

**H.H., Tang. 2010.** method and appartus for making three-dimensional parts. Google Patents , 2010.

**Hagedorn, Y-C., Wilkes, J., Meiners, W. et al. 2010.** Net shaped high performance oxide ceramic parts by selective laser melting, Physics Procedia, 2010, Vol. 5, p. 587-594.

**Hardouin, P., Anselme, K., Flautre, B. et al. 2000.** Ingénierie Tissulaire et maladies du squelette, Revue du rhumatisme, 2000, Vol. 67 , p. 498-504.

**Hauser, C. 2003.** Selective laser sintering of a stainless steel powder, Thèse, University of Leeds, 2003.

**Heinrich, J.G., Gahler, A., Gunster, J. 2006.** Direct laser sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> dental ceramic components by layer-wise slurry deposition, Journal of the American Ceramic Society, 2006, Vol. 89, p. 3076-3080.

**Hench, L.L. et Polak, J.M. 2002.** Third-generation biomedical materials, Science, 2002, Vol. 295, (n° 5557), p. 1014-1017.

**Hinczewski, C. 1998.** Stéréolithographie pour la fabrication de céramiques, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.

**Hinczewski, C., Corbel, S. et Chartier, T. 1997.** Ceramic suspensions suitable for stereolithography, Journal of the European Ceramic Society, 1997, Vol. 18, p. 583-590.

**Humbert, B., et al. 2012.** Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, 2012, P 2850.

**ISO 13779 - 3.** Implants for surgery - Hydroxyapatite - Part 3 : Chemical analysis and characterization of cristalinity and phase purity. Norme ISO, 2008

**Jacobs, P.F. 1992.** Rapid prototyping & manufacturing - fundamentals of stereolithography process. Society of manufacturing Engineers. 1992.

**Jarcho, M. 1981.** Calcium phosphates ceramics as hard tissue prosthetics. Clinical Orthopaedics and Related Research, 1981, Vol. 157, p. 259-278.

**Jarrige, R. 2012.** Détermination des propriétés optiques de matériaux granulaires. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2012.

**Juste, E., et al. 2014.** Shaping of ceramic parts by selctive laser melting of powder bed. *Journal of Materials Research*. 2014, Vol. 29, 17.

**Karapatis, N.P., Egger, G., Gygax, P.E. et al 1999.** Optimization of powder layer density in selective laser sintering, in : Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas at Austin, 1999, p. 255-163.

**Khalyfa, A., Vogt, S., Weisser, J., 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, 2007, Vol. 18, p. 909-916.

**Kruth, J.P. et Van Schueren, B. 1995.** Powder deposition in selective metal powder sintering. Rapid prototyping journal, 1995, Vol. 1, p. 23-31.

**Kubelka, P. 1948.** New contributions to the optics of intensely light-scattering materials, part I. Journal of the optical society of america, 1948, Vol 38, p. 448-457.

**Kuhne, JH., Barti R., Frisch B. et al. 1994.** Bone formation in coralline hydroxyapatite. Effects of pore size studied in rabbits. Acta orthopaedica scandinavica, 1994, Vol. 65, p. 246-252.

**Lavisse, L. 2002.** Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermo-cinétique de couches d'oxydes de titane sous faisceau laser Nd:YAG impulsionnel, Thèse, Ecole Centrale de Lyon, 2002.

**LeGeros, R.Z. 2008.** Calcium phosphates-based osteoinductive materials. Chemical Reviews, 2008, Vol. 108, p. 4742-4753.

**Liu, D.M., Troczynski T., Tseng, W.J. 2001.** Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite : process developement. Biomaterials, 2001, Vol. 22, p. 1721-1730.

**Loir, A-S. 2004.** Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables, Thèse, Université Jean-Monnet (Saint Etienne), 2004.

**Löschau, W., Lenk, R. et Scharek, S. et al. 2000.** Prototyping of complax shaped parts and tools of Si/SiC ceramics by selective laser sintering, Industrial Ceramics, 2000, Vol. 20, p. 95-96.

**Maheu, B., Letoulouzan, J.N., Gouesbet G. 1984.** Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters. Applied Optics, 1984, Vol. 23, p. 3353-3362.

**Mainard, D. 2009.** Les substituts de l'os, du cartilage et du ménisque, Romillat, 2009.

**Mainard, D. 2007.** Substituts osseux, Revue de chirurgie orthopédique et réparatrice de l'appareil moteur, 2007, Vol. 93 sup, p. 22-23.

- Marchat, D. 2011.** Des Substituts Osseux en CaPs à l'ingénierie tissulaire osseuse. IBIS, 2011.
- Marion, G. 2016.** Modélisation du procédé de fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en TA6V par projection et fusion sélective d'un lit de poudre par laser : approche thermique, métallurgique et mécanique, Thèse, Mines ParisTech, 2016.
- Mastrogiacomo, M., Scaglione, S., Martinetti, R. et al. 2006.** Role of scaffold internal structure on in vivo bone formation in macroporous calcium phosphate bioceramics. Biomaterials, 2006, Vol. 27, p. 3230-3237.
- Metton, C. 2016.** Création d'un outil numérique pour simuler les contraintes résiduelles en fabrication additive, Mémoire Industriel Mastère DMS, 2016.
- Moniz, L. 2016.** Fabrication additive de pièces céramiques à haute performance par fusion laser sélective. Document interne, Mines ParisTech, 2016.
- Muster, D., Vouillot, JL. et Dubruille, JH. 1999.** Biomateriaux, biomatériels et bio ingénierie en chirurgie orale et maxillofaciale (I). EMC Chirurgie orale et maxillo-faciale, 1999, Vol. 22-014-F-10, 22.
- NF ISO17296-2.** Fabrication additive - Principes généraux - Partie 2 : Vue d'ensemble des catégories de procédés et des matériaux de base, Norme AFNOR. E 67-002-2.
- Nimal, D. 2011.** Biomedical device, method for manufacturing the same and use thereof. Brevet WO 2011/009688 A2, 27 January 2011.
- Palard, M., Combes, J., Champion, E. et al. 2009.** Effect of silicon content on the sintering and biological behaviour of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  ceramics. Acta biomaterialia, 2009, Vol. 5, p. 1223-1232.
- Pawlowski, L. 1999.** Thick laser coatings : A review, Journal of Thermal Spray Technology, 1999, Vol. 8, p. 279-295.
- Perrot, O. 2011.** Cours de Rayonnement, I.U.T de Saint-Omer Dunkerque - Département Génie thermique et énergie, 2011.
- Petite, H. 2001.** Thérapie cellulaire des grandes pertes de substance osseuse. Médecine/Sciences, 2001, Vol. 17, p. 128-30.
- Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assolant, D. et al. 2002.** Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. Biomaterials, 2002, Vol. 23, p. 1065-1072.
- Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assolant, D. et al. 2001.** Determination of calcium/phosphorus Atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffractometry. Journal of the American ceramic society, 2001, Vol. 84, p. 359-366.
- Raynaud, S., 1999.** Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite-phosphate tricalcique. Thèse, Université de Limoges, 1999.
- Riboud, P.V. 1973.** Composition et stabilité des phases à structure d'apatite dans le système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Oxyde de fer-H<sub>2</sub>O à haute température. Annales de Chimie, 1973, Vol. 8, p. 381-390.
- Roinet, O. 2005.** Les biomatériaux de substitution osseuse en chirurgie orale : connaissances actuelles, Thèse, Université de Nantes, 2005.
- Royer, A. 1990.** Etude de l'influence de la composition de l'hydroxyapatite frittée sur ses propriétés mécaniques. Thèse, Institut national polytechnique de grenoble, 1990.

**Rumpler, M., et al. 2008.** Calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering, in : Tissue Engineering and Artificial organs, ed. J. Bronzino, 2008, p. 38-1-38-18.

**Sachs, E.M., Haggerty, J.S. et Cima, M.J. , Williams, P.A. 1993.** Three-dimensional printing techniques . Brevet, US 5 204 055, 1993

**Saleh, K. et Guigon, P. 2012.** Caractérisation et analyse des poudres-propriétés physiques des solides divisés. Techniques de l'Ingénieur. 2012, J 2252.

**Schlier, L., Zhang, W. et Travitzky, N., Greil, P. et al. 2011.** Macro-cellular silicon carbide reactors for nonstationary combustion under piston engine like conditions, International journal of applied ceramic technology, 2011, Vol. 8, p. 1237-1245.

**Schuster, A. 1905.** Radiation through a foggy atmosphere. The Astrophysical journal, 1905, p. 1-22.

**Shahzad, K. 2013.** Powder-based indirect selective laser sintering of ceramics, Thèse, KU Leuven, 2013.

**Shanjani, Y. et Toyserkani, E. 2009.** Selective Laser Sintering of calcium polyphosphate : Finite Element Modeling and experiments . Journal of Laser micro/nanoengineering. 2009, Vol. 4, p. 28-34

**Smith, W.F. 1993.** Foundations of Materials Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> ed., Mc Graw-Hill, 1993, Chapitre 14 - p. 773-807.

**Tang, H.H. 2010.** Method and apparatus for making three-dimensional parts, Brevet US 2010 0323301, 2010.

**Teixeira, S., Fernandes H., Leusink A., et al. 2010.** In vivo evaluation of highly macroporous ceramic scaffolds for bone tissue engineering. Journal of biomedical materials research. Part A., 2010, Vol. 93, p. 567-575.

**Travitzky, N., Bonet A., Bermeik B. et al. 2014.** Additive manufacturing of ceramic-based materials. Advanced engineering materials, 2014, Vol. 16, p. 729-754.

**Vargas W.E., Niklasson, G.A.. 1997.** Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory. Applied Optics. 1997, Vol. 36, p. 5580-5586.

**Vargas-Niklasson. 1997.** Applicability conditions of the Kubelka-munk theory. Applied Optics. 1997, Vol. 36, 22.

**Vidal, L. 2012.** L'apport de l'ingénierie tissulaire en régénération osseuse pre-implantaire, Thèse, Université Toulouse III, 2012.

**Vilaro, T. 2011.** Fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en Nimonic 263 et A360 par le procédé de fusion sélective par laser : approche thermique, microstructurale et mécanique, Thèse, Mines Paristech, 2011

**Vinson, P. 2015.** Fusion sélective par laser de lits de poudre : Etude sur le recyclage de la poudre et détection de défauts au cours de la fabrication par image thermique, Thèse, Mines ParisTech, 2015.

**Wang, W., Zhu, Y., Watan, F. et al. 2012.** Carbon nanotubes/hydroxyapatite nanocomposites fabricated by spark plasma sintering for bonegraft applications, Applied Surface Science. 2012, Vol. 262, p. 194-199

**Wilkes, J.I. 2009.** Selektives Laserschmelzen zur generativen Herstellung von Bauteilen aus hochfester Oxidkeramik, PhD Thesis. RWTH Aachen University, Germany. 2009.

**Williams, C.B. 2008.** Design and developement of a layer-based additive manufacturing process for the realization of metal parts of designed mesostructure, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2008.

**Woodard, J.R., Hildore, A.J., Lan, S.K. et al. 2007.** The mechanical properties and osteonconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity. Biomaterials, 2007, Vol. 28, p. 45-54.

**Wu, Y., Du J., Choy K.L. et al. 2007.** Laser densification of alumina powder beds generated using aerosol assisted spray deposition. Journal of the European Society Ceramic, 2007, Vol. 27, p. 4727-4735.

**Young, R.A. 1982.** *Calcified Tissue International*. 1982, Vol. 34, 17-32.

**Young, R.A. 1975.** Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites, in : Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêts biologiques, Colloque International CNRS. 1975, Vol. 381.

**Yuan, H., et al. 1999.** A preliminary study on osteoconduction of two kinds of calcium phosphate ceramics. Biomaterials, 1999, Vol. 20, p. 1799-1806.

## Résumé

La bioactivité d'un substitut de l'os peut être augmentée de différentes façons, notamment en adaptant sa géométrie au défaut osseux du patient et en optimisant son architecture poreuse. La société OsseoMatrix propose de produire des implants en hydroxyapatite (HA) sur mesure, à partir du scanner des patients, par le procédé de fusion laser sélective sur lit de poudre (SLM). Toutefois, la fabrication de pièces céramiques en hydroxyapatite par le procédé SLM est encore peu étudiée, et le verrou principal est leur transparence dans le proche infra-rouge, domaine de longueur d'onde le plus fréquemment utilisé en SLM. Pour lever ce verrou, nous proposons dans cette étude, d'utiliser un agent absorbant. L'enjeu est alors de comprendre l'interaction entre le laser et le lit de poudre d'HA enrichie en absorbant afin de contrôler la qualité des pièces fabriquées. La maîtrise de la chaîne de fabrication passe également par la maîtrise des propriétés de la poudre qui doivent répondre aux exigences du procédé SLM et des équipements utilisés. Dans cette optique, le protocole d'élaboration des poudres a été optimisé pour satisfaire le cahier des charges. L'étude de l'effet des paramètres du procédé SLM et du matériau a permis d'évaluer le volume de la zone d'interaction en fonction de l'énergie linéique apportée par le laser et de définir la fenêtre opératoire optimale de construction de la pièce en hydroxyapatite. Des pièces cohésives et denses (70 %) avec une architecture poreuse programmée ont été obtenues, ce qui a permis de valider la faisabilité de l'élaboration de biocéramiques en hydroxyapatite par SLM.

### Mots Clés

Substituts osseux, fabrication additive, fusion laser sélective sur lit de poudre, phosphates de calcium, hydroxyapatite, interaction rayonnement/poudre, agent absorbant

## Abstract

The bioactivity of a bone substitute may be increased in various ways, in particular by adapting the size and shape to the patient's bone defect and optimizing its macro-porous architecture. OsseoMatrix society is developing a new concept of custom made bone implant in hydroxyapatite, manufactured by Selective Laser Melting of powder bed (SLM). These implants are fabricated directly from the scan file of the patient's skull, with the 3D shape desired. However, there are insufficient studies about the manufacture of ceramic parts by the SLM process and the main limitation is its poor absorptivity in the near infra-red wavelength which is the most frequently used in SLM. To overcome this limitation, this study considers the use of an absorbent additive to improve the beam/HA coupling. The aim of this study is to understand and control the phenomenon that occurs during laser/powder interaction to obtain healthy implants. Physicochemical properties of HA powder will directly impact on the quality and biocompatibility of the final bone substitute. For that reason, the most suitable thermal and physical treatments to produce HA powder were defined. The influence of laser and powder parameters on powder bed densification was assessed through a parametric study. It has led to a model that allowed to determine the effect of linear energy on the volume interaction and to define the most suitable parameters to obtain dense parts. Parts with complex shapes, macro-porosity and relative densities up to 70 % have been manufactured, proof that SLM of HA has become possible.

### Keywords

Bone substitute (implant), additive manufacturing, Selective Laser Melting of powder bed, Phosphate Calcium, hydroxyapatite, laser/powder interaction, absorbent additive