

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science - Technologie - Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

N° 2004-10

# THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : **Chimie - Chimie Physique**

Spécialité : **Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

Présentée et soutenue publiquement par

**Jean-Philippe LAFON**

Le 29 juin 2004

**SYNTHESE, STABILITE THERMIQUE ET FRITTAGE  
D'HYDROXYAPATITES CARBONATEES**

Thèse dirigée par M. Didier BERNACHE-ASSOLLANT

Co-direction : M. Eric CHAMPION

<i>Président</i>	M. J.C. NIEPCE.....	Université de Bourgogne.
<i>Rapporteurs</i>	M. P. LLEWELLYN.....	Université de Provence, Marseille.
	M. C. REY.....	ENSIACT, Toulouse.
<i>Examineurs</i>	M. D. BERNACHE-ASSOLLANT .....	Université de Limoges.
	M. E. CHAMPION .....	Université de Limoges.
	M. J.C. ELLIOTT.....	Université de Londres (Grande Bretagne).
	M. B. GUILHOT .....	ENS des Mines de S <sup>t</sup> Etienne

# Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire "Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface" de l'Université de Limoges (U.M.R. C.N.R.S. 6638).*

*Que Messieurs Didier Bernache-Assollant et Eric Champion, qui m'ont encadré pour la réalisation de ce travail, sachent combien j'ai apprécié leur rigueur scientifique ainsi que les conseils et la formation qu'ils m'ont sans cesse prodigués avec beaucoup de patience.*

*Je remercie Monsieur Jean-Claude Niepce, professeur à l'Université de Bourgogne, pour avoir accepté la présidence du jury.*

*Que Monsieur Philip Llewellyn, chargé de recherche CNRS à l'Université de Provence, trouve ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Christian Rey, professeur à l'École Nationale Supérieure en Ingénierie des Arts Chimiques et Techniques de Toulouse, pour avoir jugé ce travail.*

*Je remercie également Monsieur J.C. Elliott, professeur à l'Université de Londres, et Monsieur Bernard Guilhot, directeur de recherche à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux personnes avec lesquelles j'ai été amené à collaborer, pour leur disponibilité et leurs discussions fructueuses, plus particulièrement Mesdames Raymonde Guibert et Anne Marie Danna ainsi que Messieurs Gérard Leroy, Daniel Tétard, Claude Penot et Etienne Laborde.*

*Je tiens à remercier Mesdames Sylvie Foucaud, Isabelle Julien, Bernadette Talabot et Christelle Roy pour leur sympathie, leur aide et leur disponibilité.*

*Enfin, merci à Sandrine, No<sup>2</sup>, Djouf, M<sup>r</sup> Chance, DBX et tous les autres, pour m'avoir permis de travailler dans une ambiance amicale et chaleureuse.*

# Résumé

## *"SYNTHESE, STABILITE THERMIQUE ET FRITTAGE D'HYDROXYAPATITES CARBONATEES"*

Des apatites carbonatées de type B monophasées  $\text{Ca}_{10-x}\text{PO}_4\text{(OH)}_2\text{(CO}_3\text{)}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ont été synthétisées par précipitation en milieu aqueux. Le taux d'ions carbonate dans l'apatite est contrôlé par le rapport  $\text{CO}_3^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$  en réactifs.

La décarbonatation sous pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) est gouvernée par un équilibre qui implique une solution solide apatitique et  $\text{CaO}$ . La réaction ne dépend que de  $P_{\text{CO}_2}$  et de la composition initiale de l'apatite, mais  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  la catalyse. Indépendamment, les sites "OH" peuvent se (dé)carbonater et / ou se (dés)hydroxyler selon un système de deux équilibres fonction de la température, de  $P_{\text{CO}_2}$  et de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

$P_{\text{CO}_2}$  prévient la décarbonatation jusqu'à des températures permettant de densifier les matériaux à plus de 95%. La température de frittage baisse lorsque le taux de carbonatation initial augmente, mais, s'élève quand la carbonatation des sites "OH" s'accroît.  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , en limitant la carbonatation des sites "OH", favorise le frittage.

### Mots clefs :

Substitut osseux

Apatites phosphocalciques carbonatées

Synthèse

Stabilité thermique

Modélisation

Frittage

# Abstract

## *"SYNTHESIS, THERMAL STABILITY AND SINTERING OF CARBONATED HYDROXYAPATITES"*

Single-phased B-type carbonated apatites  $\text{Ca}_{10-x}\text{PO}_4(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) were synthesised by precipitation in aqueous media. The carbonate content of the apatite was controlled by the  $\text{CO}_3^{2-}$  to  $\text{PO}_4^{3-}$  molar ratio of reagents.

The decarbonation reaction under partial pressures of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) is governed by an equilibrium which implies an apatitic solid solution and  $\text{CaO}$ . The reaction depends only on  $P_{\text{CO}_2}$  and on the initial carbonate content, but it is catalysed by  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Independently, the "OH" sites can loss or gain  $\text{CO}_3^{2-}$  or  $\text{OH}^-$  ions according to a system of two equilibria depending on the temperature,  $P_{\text{CO}_2}$  and  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

$P_{\text{CO}_2}$  prevents the decarbonation reaction at temperatures authorizing the densification of the materials beyond 95%. The sintering temperature decreases when the initial carbonate content of the apatite increases, but raised when the  $\text{CO}_3^{2-}$  substitution ratio in "OH" sites augmented.  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  enhanced the sintering by inhibiting "OH" sites carbonation.

### Keywords :

Bone substitute  
Carbonated calcium phosphate apatites  
Synthesis  
Thermal Stability  
Modeling  
Sintering

# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
---------------------	----------

## **Chapitre I - Bibliographie**

<b>I.1. Les apatites biologiques naturelles et synthétiques</b>	<b>5</b>
I.1.1. L'apatite	5
I.1.2. Les apatites biologiques naturelles	5
I.1.2.1. L'os naturel	6
I.1.2.2. La dent	7
I.1.2.3. Composition chimique et structure de la phase minérale du tissu osseux	8
I.1.2.4. Le remodelage osseux	9
I.1.3. Les apatites phosphocalciques synthétiques à usage biologique	11
I.1.3.1. L'hydroxyapatite stoechiométrique	12
I.1.3.2. Les apatites phosphocalciques carbonatées	13
I.1.3.2.1. Nomenclature	14
I.1.3.2.2. Formules chimiques des apatites carbonatées phosphocalciques	14
✓ Les apatites carbonatées phosphocalciques de type A	14
✓ Les apatites carbonatées phosphocalciques de type B	15
✓ Les apatites carbonatées phosphocalciques mixtes de type A / B	16
✓ Les apatites carbonatées de type B sodées	16
I.1.3.2.3. Intérêt biologique des apatites carbonatées synthétiques	17
<b>I.2. De la poudre à la biocéramique</b>	<b>19</b>
I.2.1. Synthèse des apatites carbonatées phosphocalciques	20
I.2.1.1. Synthèse des apatites carbonatées de type A	20
I.2.1.2. Synthèse des apatites carbonatées de type B et A/B	20
I.2.1.2.1. Synthèses à haute température	20
✓ Voie hydrothermale	20
✓ Réaction entre $\text{CaCO}_3$ et le $\alpha$ -TCP	20

I.2.1.2.2. Synthèse par voie liquide à pression atmosphérique _____	21
✓ Méthodes de coprécipitation "directe" et "inverse" _____	21
✓ Synthèse en continu par ajout simultané des réactifs _____	24
✓ Synthèse par voie liquide sans ions alcalins et ammonium _____	24
I.2.2. Stabilité thermique des apatites carbonatées phosphocalciques _____	24
I.2.2.1. Stabilité thermique des apatites carbonatées de type A _____	24
I.2.2.2. Stabilité thermique des apatites carbonatées de type B _____	25
✓ Réactions "secondaires" _____	25
✓ Réactions de décomposition de la phase apatitique _____	26
• Cas des ions $\text{HPO}_4^{2-}$ et $\text{NH}_4^+$ insérés dans la structure apatitique _____	26
• Décarbonation des sites B _____	27
✓ Evolution du système à l'issue de la décarbonatation _____	32
I.2.3. Frittage des apatites carbonatées _____	35
I.2.3.1. Evolution des caractéristiques physiques du matériau selon les paramètres de frittage _____	35
I.2.3.2. Décarbonatation des apatites carbonatées au cours du frittage _____	37
<b>I.3. Conclusion _____</b>	<b>38</b>
<b>I.4. Bibliographie _____</b>	<b>39</b>

## *Chapitre II - Synthèse et caractérisation des poudres*

<b>II.1. Synthèse des poudres _____</b>	<b>44</b>
II.1.1. Choix de la méthode de synthèse _____	44
II.1.2. Préparation des poudres d'apatites carbonatées _____	46
II.1.2.1. Montage _____	46
II.1.2.2. Paramètres de synthèse _____	47
<b>II.2. Caractérisation des poudres _____</b>	<b>49</b>
II.2.1. Analyses structurales _____	49
II.2.1.1. Technique de caractérisation _____	49
II.2.1.2. Résultats _____	50

II.2.2. Analyses chimiques _____	51
II.2.2.1. Technique de caractérisation _____	51
II.2.2.2. Résultats _____	52
II.2.3. Analyses spectrométriques _____	53
II.2.3.1. Techniques de caractérisation _____	53
II.2.3.1.1. Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF) _____	54
II.2.3.1.2. Spectrométrie de diffusion Raman _____	56
II.2.3.2. Résultats _____	57
✓ Spectrométrie infrarouge _____	57
✓ Spectrométrie de diffusion Raman _____	61
II.2.4. Morphologie et caractéristiques physiques des poudres _____	63
II.2.4.1. Techniques de caractérisation _____	63
II.2.4.2. Résultats _____	64
II.2.5. Reproductibilité du procédé de synthèse _____	66
<b>II.3. Discussion _____</b>	<b>67</b>
II.3.1. Conséquences du traitement thermique des poudres à 400°C _____	67
II.3.2. Cas des ions ammonium et hydrogénophosphate _____	71
II.3.3. Formules chimiques des composés _____	71
II.3.3.1. Modèle théorique _____	71
II.3.3.2. Formules expérimentales _____	72
<b>II.4. Conclusion _____</b>	<b>75</b>
<b>II.5. Bibliographie _____</b>	<b>76</b>

### ***Chapitre III - Stabilité thermique des poudres : étude expérimentale***

<b>III.1. Etude expérimentale _____</b>	<b>79</b>
III.1.1. Analyses thermogravimétriques _____	79
III.1.1.1. Techniques de caractérisation _____	80
III.1.1.2. Résultats _____	80
✓ Analyses sous gaz inerte _____	80
✓ Analyses sous CO <sub>2</sub> _____	83

III.1.2. Analyses thermiques différentielles et nature des gaz émis _____	86
III.1.2.1. Techniques de caractérisation _____	86
III.1.2.2. Résultats _____	87
III.1.3. Analyses thermostructurales _____	93
III.1.3.1. Technique de caractérisation _____	93
III.1.3.2. Résultats _____	93
III.1.4. Analyses spectrométriques _____	96
III.1.4.1. Techniques de caractérisation _____	96
III.1.4.2. Résultats _____	97
III.1.4.2.1. Spectrométrie infrarouge _____	97
III.1.4.2.2. Spectrométrie de diffusion Raman _____	104
III.1.5. Analyse chimique élémentaire _____	106
<b>III.2. Discussion _____</b>	<b>107</b>
III.2.1. Elimination des résidus de synthèse _____	107
III.2.1.1. Elimination de H <sub>2</sub> O _____	107
III.2.1.2. Evacuation des résidus de synthèse nitrés _____	108
III.2.1.3. Cas des ions ammonium substitués dans les sites calcium _____	109
III.2.2. Echanges ioniques sur les sites A _____	110
III.2.3. Décarbonatation des sites B : décomposition de l'apatite carbonatée _____	112
III.2.3.1. Equilibre de décarbonatation des sites B _____	113
III.2.3.2. Déplacement de l'équilibre : variation de composition de la solution solide apatitique _____	114
III.2.3.3. Influence de l'atmosphère _____	115
✓ Traitements thermiques sous atmosphère inerte _____	115
✓ Traitements thermiques sous CO <sub>2</sub> _____	117
✓ Traitements thermiques sous atmosphère mixte _____	117
III.2.3.4. Décomposition du système apatite / CaO sous atmosphère inerte à haute température _____	118
<b>III.3. Conclusion _____</b>	<b>119</b>
<b>III.4. Bibliographie _____</b>	<b>120</b>



## ***Chapitre IV - Stabilité thermique des apatites carbonatées : modélisation***

<b>IV.1. Modélisation des échanges ioniques sur les sites A de l'hydroxyapatite</b>	<b>123</b>
IV.1.1. Approche thermodynamique et établissement du modèle	123
IV.1.1.1. Nomenclature	123
IV.1.1.2. Etablissement du modèle	124
IV.1.2. Validation du modèle	130
<b>IV.2. Modélisation de la décomposition thermique des hydroxyapatites carbonatées de type B</b>	<b>133</b>
IV.2.1. Modèle de décomposition thermique de l'oxyapatite carbonatée de type B	133
IV.2.1.1. Approche thermodynamique	134
IV.2.1.2. Estimation expérimentale de la constante d'équilibre $K^\circ$	138
IV.2.1.3. Modèle de décomposition thermique de l'oxyapatite carbonatée de type B	141
IV.2.1.4. Modélisation des échanges ioniques sur les sites A de la solution solide apatitique	145
IV.2.2. Modèle de décomposition de l'hydroxyapatite carbonatée de type B traitée à 870°C	146
<b>IV.3. Conclusion</b>	<b>150</b>
<b>IV.4. Bibliographie</b>	<b>151</b>

## ***Chapitre V - Frittage***

<b>V.1. Généralités sur le frittage</b>	<b>153</b>
<b>V.2. Etude expérimentale</b>	<b>155</b>
V.2.1. Elaboration des préformes	155
V.2.1.1. Pré-calcination et pressage uniaxial des poudres	155
V.2.1.2. Pressage isostatique et calcination des préformes	156
V.2.2. Etude dilatométrique du frittage	159
V.2.2.1. Technique de caractérisation	160

V.2.2.2. Résultats _____	160
✓ Rôle du pressage isostatique à froid des préformes _____	160
✓ Influence des ions carbonate en sites A sur la frittabilité des apatites _____	162
✓ Influence du taux de carbonatation en site B et de l'atmosphère sur le retrait linéaire _____	164
V.2.3. Etude du frittage des apatites carbonatées de type B _____	170
V.2.3.1. Description du four vertical à atmosphère contrôlée _____	170
✓ Protocole de mise en régime isotherme des échantillons _____	172
V.2.3.2. Choix des paramètres expérimentaux de l'étude du frittage _____	173
V.2.3.3. Caractérisation des échantillons frittés _____	174
✓ Diffraction des rayons X _____	174
✓ Mesure des densités _____	177
✓ Microstructure des frittés _____	187
✓ Analyse des frittés par spectrométrie infrarouge _____	189
✓ Analyses chimiques des frittés _____	190
<b>V.3. Discussion _____</b>	<b>191</b>
<b>V.4. Bibliographie _____</b>	<b>195</b>
<b><i>Conclusion _____</i></b>	<b><i>197</i></b>
<b><i>Annexe I - Réactifs et gaz _____</i></b>	<b><i>201</i></b>
<b><i>Annexe II - Elaboration des atmosphères contrôlées _____</i></b>	<b><i>206</i></b>

# Introduction

# Introduction

La phase minérale du tissu osseux s'apparente à une apatite phosphocalcique lacunaire mal cristallisée au sein de laquelle de nombreuses substitutions ioniques peuvent être recensées. Les processus naturels de restauration osseuse mis en jeu suite à l'apparition de lésions peuvent s'avérer insuffisants en raison de leur lenteur ou conduire à une fragilisation plus ou moins localisée du tissu. Pour favoriser le remodelage de ce dernier, la chirurgie moderne fait fréquemment appel à des substituts osseux synthétiques. Parmi l'ensemble des matériaux susceptibles de répondre à ce besoin, les phosphates de calcium, grâce à une composition chimique proche de celle de l'os, possèdent des propriétés de compatibilité biologique vis à vis des tissus environnants qui les rendent particulièrement attractifs. L'hydroxyapatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA) fait aujourd'hui état de matériau de référence en terme de substitution osseuse. Cependant, la très faible résorbabilité de ce matériau en milieu biologique fait qu'il ne peut répondre, à lui seul, à des applications nécessitant une ostéointégration rapide. En associant l'activité biologique de surface de l'hydroxyapatite à la résorbabilité du phosphate tricalcique béta  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , les composites biphasés particuliers hydroxyapatite / phosphate tricalcique béta font aujourd'hui l'objet de nombreuses études. A l'instar des composites biphasés, l'hydroxyapatite synthétique partiellement substituée par des ions carbonate constituerait un substitut osseux aux propriétés biologiques particulièrement intéressantes. Les ions carbonate sont naturellement présents dans la phase minérale du tissu osseux. Dans cette dernière, ils se substituent aux ions phosphate (substitution de type B) et aux ions hydroxyde (substitution de type A). L'intérêt porté à l'apatite carbonatée tient au bon comportement biologique que l'on peut attendre de ce composé du fait de ses similitudes chimique et cristallographique avec l'os minéral. Elle présente une structure très lacunaire imposée par les substitutions ioniques et possède une solubilité en milieu physiologique supérieure à celle de l'HA. En revanche, l'existence de lacunes et la présence d'ions carbonate au sein de leur structure rendent les apatites carbonatées synthétiques thermiquement instables et leur décomposition est généralement constatée avant même de pouvoir les densifier par frittage et donc de pouvoir les utiliser. Pour cette raison, très peu d'études visant à déterminer le comportement biologique des apatites carbonatées synthétiques denses ont été menées, et il est encore aujourd'hui impossible

d'affirmer que ce type de composé présente un réel avantage en tant que substitut osseux. Le développement des apatites carbonatées passe donc nécessairement par la mise en place de procédés permettant l'élaboration de matériaux denses non dénaturés. Pour cela, il convient de parvenir à la compréhension des processus de décomposition thermique des apatites carbonatées. C'est dans ce contexte que se situe l'étude présentée dans ce mémoire.

Le premier chapitre s'attache à présenter les résultats des travaux précédemment menés sur les apatites carbonatées de type A et de type B. Le deuxième chapitre traite de la synthèse et de la caractérisation de poudres d'apatites carbonatées de type B. Ce type de substitution doit être privilégié car il est prépondérant dans l'apatite naturelle (de 4 à 6% en masse). La synthèse des poudres doit aboutir à la mise en place d'un procédé reproductible et permettre de faire varier et de maîtriser le taux de carbonatation des composés. Le frittage des apatites carbonatées nécessite de les chauffer à des températures élevées susceptibles d'entraîner leur décomposition et de les rendre, dès lors, totalement inintéressantes d'un point de vue biologique. Cette problématique amène donc à étudier la stabilité thermique des apatites carbonatées par une approche expérimentale présentée au chapitre III. Les résultats tirés de ce dernier sont ensuite mis à profit dans le chapitre IV afin d'établir, par une approche théorique, des modèles permettant de décrire et prévoir la décomposition thermique des apatites carbonatées de type A et de type B. Enfin, l'étude du frittage des apatites carbonatées de type B est présentée dans le dernier chapitre de ce mémoire.

# Chapitre I

## Chapitre I

### **Bibliographie**

# Chapitre I - Bibliographie

## I.1. Les apatites biologiques naturelles et synthétiques

### I.1.1. L'apatite

Les apatites constituent une famille de composés minéraux décrite par la formule chimique  $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$  dans laquelle Me est un métal bivalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ...),  $XO_4$  un anion trivalent ( $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$  ...) et Y un anion monovalent ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$  ...). Les apatites cristallisent généralement dans le système hexagonal. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants. Ainsi, les cations bivalents ( $Me^{2+}$ ) peuvent être remplacés par d'autres cations bivalents, mais également par des cations monovalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) ou trivalents ( $La^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  ...). Les groupements  $XO_4^{3-}$  peuvent également être substitués par des anions bivalents ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  ...) ou tétravalents ( $SiO_4^{4-}$ ). Enfin, les groupements Y<sup>-</sup> peuvent aussi être substitués par des ions bivalents ( $CO_3^{2-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  ...) et / ou par des lacunes. Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valences différentes coexistent sur un même site, impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et / ou anioniques (sites Y). Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites  $XO_4$  n'a cependant été décrite.

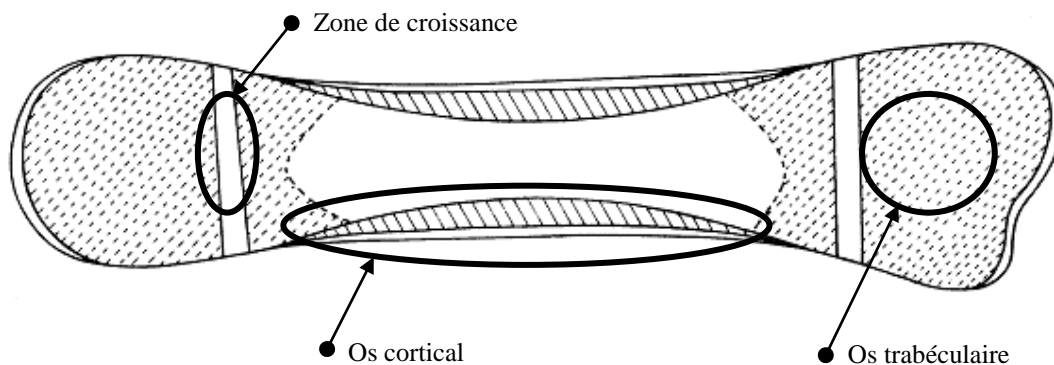
### I.1.2. Les apatites biologiques naturelles

Le squelette a deux rôles à jouer dans l'organisme. D'une part, il doit, pour assurer ses fonctions mécaniques, constituer une structure rigide et mobile sur laquelle reposent organes vitaux et autres tissus mous ; d'autre part, il est une source de minéraux solubles pour l'organisme, notamment de calcium. Le tissu osseux naturel est assimilable à un matériau « composite » constitué de fibres organiques, le collagène, inscrites dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitué dont la description fera l'objet d'une partie de ce chapitre [DRI 80]. La répartition massique des deux phases dans le tissu est variable suivant la partie du corps considérée et a ainsi amené à distinguer deux types de tissus osseux : l'os et la dent. Une autre particularité des tissus

osseux réside dans leur aptitude à constamment évoluer au cours de l'existence afin de s'adapter le mieux possible aux contraintes auxquelles ils sont soumis (mécaniques ou autres). Ce phénomène, engendré par l'activité cellulaire, est appelé « remodelage osseux ».

#### I.1.2.1. L'os naturel

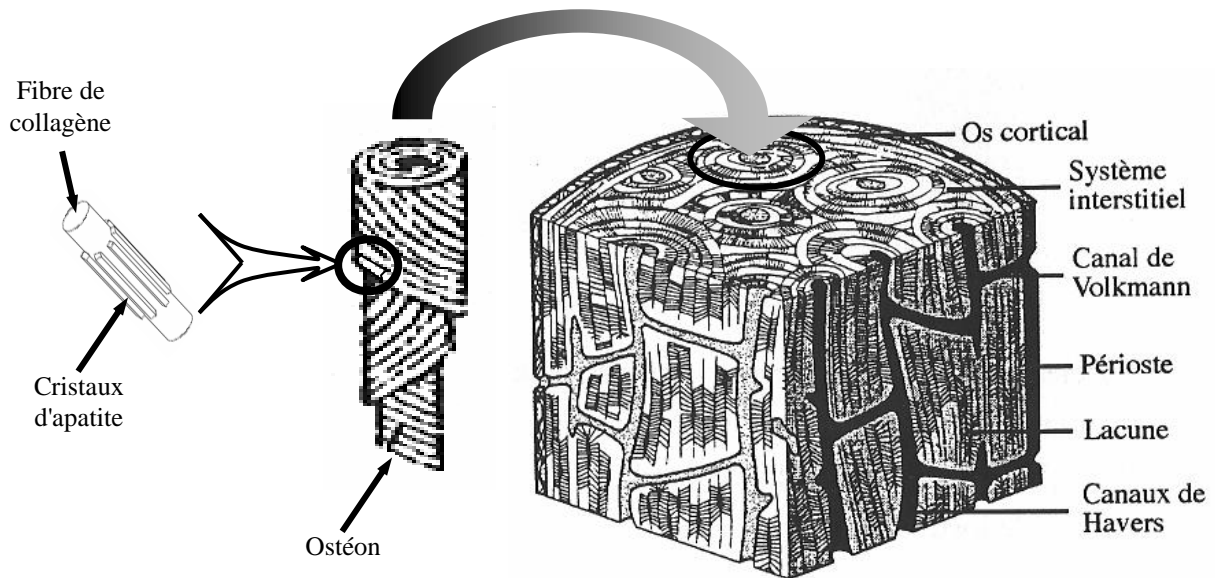
La composition massique moyenne de l'os naturel est la suivante : 60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau. La résistance et la légèreté de l'os s'explique par son architecture associant deux types de macrostructures osseuses.



**Figure I.1 :** Coupe longitudinale schématique d'un os long [LEG 84-B].

La résistance aux contraintes mécaniques est assurée par un os dense, appelé os cortical, localisé en surface du tissu (Fig. I.1). Ses caractéristiques mécaniques sont données au tableau I.1. Sa microstructure peut être décrite comme un empilement lamellaire compact d'« unités de construction » appelées ostéons (Fig. I.2). L'ostéon est un canal neurovasculaire dont la paroi est formée de plusieurs couches concentriques de fibres de collagènes sur lesquelles se développent les cristaux d'apatites. Les différentes couches ont une épaisseur comprise entre 3 et 7  $\mu\text{m}$  [MER 00]. L'os cortical représente environ 80% de la masse osseuse chez l'adulte, mais, de par sa structure dense et compacte, il n'intervient que très peu dans les échanges métaboliques. Cette deuxième fonction du tissu osseux est assurée par l'os trabéculaire (Fig.I.1). Ce dernier occupe la part la plus volumineuse du tissu mais ne représente que 20% de sa masse. Sa structure macroporeuse tridimensionnelle offre une surface d'échange métabolique importante.

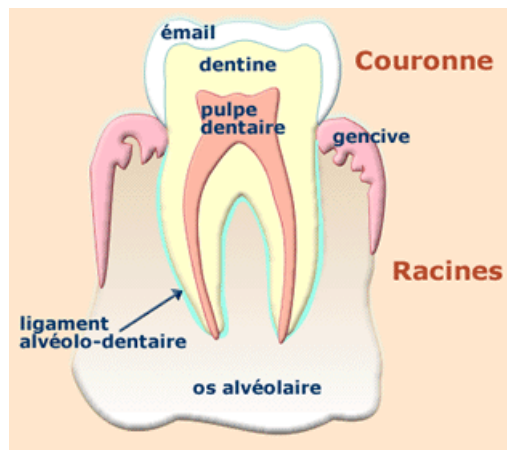




**Figure I.2 :** Localisation des ostéons dans l'os cortical.

#### I.1.2.2. La dent

Les dents ont toutes une même structure de base. Outre la pulpe dentaire qui est un tissu mou très innervé et vascularisé, la dent se compose de deux tissus osseux distincts : la dentine et l'émail (Fig. I.3).



**Figure I.3 :** Coupe transversale schématique d'une molaire.

La dentine (ou ivoire) recouvre et protège la pulpe dentaire. Elle se compose en masse de 75% de phase minérale, de 20% de phase organique et de 5% d'eau. C'est le deuxième tissu le plus dur de l'organisme. C'est un tissu mécaniquement isotrope ; son module d'élasticité est comparable à celui de l'os cortical et sa résistance en compression légèrement supérieure (Tab. I.1).

	Résistance à la rupture (MPa)			Référence	Module d'élasticité (MPa)	
	Compression	Tension	Flexion		Compression	Référence
Os cortical	167	122	168 ± 11	[YAM 70]	15450	[EVA 73]
Os trabéculaire	9,1 ± 1,3			[CAR 77]	84 ± 14	[CAR 77]
Dentine	297			[CRA 58]	17500 ± 1500	[CRA 58]
Email	382 ± 4			[CRA 61]	81000 ± 3000	[CRA 61]

**Tableau I.1 :** Propriétés mécaniques de l'os cortical, de l'os trabéculaire, de la dentine et de l'email dentaire.

L'email dentaire recouvre la dentine au niveau de la couronne. C'est un tissu osseux quasiment minéral. Il ne contient que 0,5% en masse de phase organique et 2% d'eau. Il est le tissu le plus dur de l'organisme avec un module d'élasticité et une contrainte à rupture supérieurs à ceux de la dentine (Tab. I.1). La microstructure de l'email dentaire correspond à l'empilement compact de "colonnes" de 3 à 10 µm de diamètre sur 50 à 150 µm de hauteur constituées de cristallites lamellaires d'apatites. Contrairement à tous les autres tissus osseux, l'email ne contient pas de collagène et ne se régénère pas une fois endommagé.

### I.1.2.3. Composition chimique et structure de la phase minérale du tissu osseux

Le tableau I.2 présente les compositions chimiques élémentaires des phases minérales correspondant aux trois tissus osseux présentés précédemment.

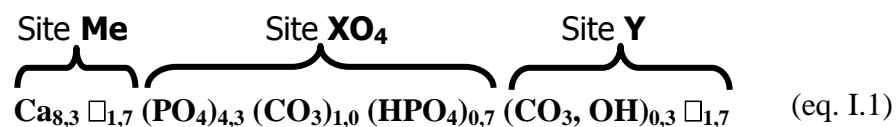
Elément	Email	Dentine	Os
Ca	37,6	40,3	36,6
P	18,3	18,6	17,1
CO <sub>2</sub>	3,0	4,8	4,8
Na	0,7	0,1	1,0
K	0,05	0,07	0,07
Mg	0,2	1,1	0,6
Sr	0,03	0,04	0,05
Cl	0,4	0,27	0,1
F	0,01	0,07	0,1
<b>Rapport molaire Ca/P</b>	<b>1,59</b>	<b>1,67</b>	<b>1,65</b>

**Tableau I.2 :** Composition chimique (en pourcentages massiques) des phases minérales de l'email, de la dentine et de l'os [ELL 94].

Les données présentées dans le tableau I.2 montrent les nombreux minéraux que contiennent les phases minérales des tissus osseux. Les quatre éléments qui y sont prépondérants sont le calcium, le phosphore (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), le carbone (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et l'oxygène (O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Les teneurs en sodium, magnésium et chlore varient de manière

importante suivant le tissu considéré. Les autres éléments, tels que le fluor, le strontium et le potassium, font office de traces.

Legros, par des analyses structurales et chimiques de la phase minérale de l'os périostique animal (comparable à l'os cortical) pût décrire ce dernier par le modèle suivant (eq. I.1) [LEG 84-B][LEG 86] :

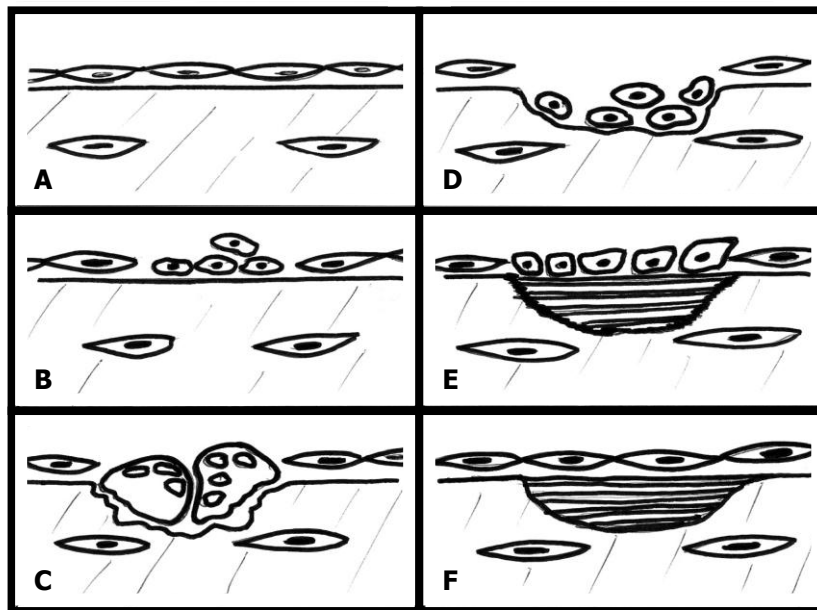


La formule (eq. I.1) correspond à celle d'une apatite phosphocalcique poly-substituée dans laquelle le calcium s'inscrit dans les sites Me de la structure. La non-stoechiométrie, illustrée par la présence de lacunes (notées  $\square_x$ ) sur les sites Me et Y, est engendrée par la poly substitution des sites  $\text{XO}_4$  par des espèces de valences différentes. En effet, ces sites sont occupés à plus de 70% (molaire) par des ions phosphate trivalents ; les 30% restant étant comblés soit par des ions carbonate, soit par des ions hydrogénophosphate, tous deux bivalents. Les sites Y sont également principalement occupés par deux ions de valences différentes : carbonate et hydroxyde.

Cependant, comme le mettent en évidence les données présentées ci-dessus (Tab. I.2), chaque tissu possède sa propre composition chimique et cette dernière peut évoluer au sein d'un même tissu. Il a également été montré que les différentes teneurs ioniques au sein des tissus osseux évoluent avec l'âge du sujet [LEG 84-B]. Dès lors, les hétérogénéités microstructurales et chimiques dont font preuve les phases minérales des tissus osseux rendent leur modélisation, et à fortiori, leur synthèse exacte utopiques.

#### I.1.2.4. Le remodelage osseux

Durant la vie, le tissu osseux subit un remodelage continu. La finalité de ce remodelage est, d'une part, d'assurer la réparation d'infimes dégâts du squelette et, d'autre part, de contrôler le taux de calcium relargué dans l'organisme par échange métabolique. Le remodelage est dû à l'action couplée de deux cellules osseuses distinctes : les ostéoclastes et les ostéoblastes ; les premières résorbent le tissu et les secondes le reforment. La figure I.4 présente une suite chronologique de schémas retraçant le principe d'action des cellules mises en jeu lors de la résorption et le remplacement d'une unité de remodelage.



**Figure I.4 :** Principe d'action des cellules osseuses [TEO 89].

Au « repos », la surface de l'os est recouverte de cellules dites bordantes de forme allongées et très fines (A) (Fig. I.4). Au cours de la phase d'activation (B), des cellules mononucléées, percent le lit de cellules bordantes et se groupent sur une surface minéralisée du tissu. La phase de résorption (C) est caractérisée par l'excavation d'un petit volume de tissu osseux par les ostéoclastes nés de la fusion des cellules mononucléées. Les ostéoclastes sont des cellules polynucléées qui, en libérant des protons, résorbent le tissu minéralisé par dissolution. Après résorption, des cellules mononucléées préparent la surface de la lacune (D) à l'arrivée des ostéoblastes (cellules mononucléées d'environ 30  $\mu\text{m}$  de diamètre). Ces dernières engendrent la formation d'un jeune tissu minéralisé (E). Le processus se poursuit alors jusqu'à ce que l'os jeune ait entièrement comblé la lacune (F).

Cependant, les possibilités de reconstruction osseuse chez l'homme sont limitées et les pertes de tissu, qu'elles soient involontaires ou conséquence d'une thérapie curatrice, soulèvent le problème de leur comblement. La chirurgie orthopédique recourt alors à la greffe osseuse. Toutefois, les difficultés et les complications de prélèvement liées aux greffes autologues d'une part, et les risques potentiels de transmissions virales soulevés par les allogreffes et xéno-greffes animales d'autre part, ont amené à envisager l'implantation de substituts osseux synthétiques.

### I.1.3. Les apatites phosphocalciques synthétiques à usage biologique

La reproductibilité, la biocompatibilité et l'absence de toxicité constituent les principaux points du cahier des charges que doit remplir un substitut osseux de synthèse. Plusieurs types de biomatériaux répondent à ces contraintes (polymères, métaux, bioverres, céramiques...) et sont aujourd'hui utilisés sous différentes formes en fonction de l'application visée (granules, pièces massives ou ciment pour le comblement osseux, dépôts denses ou poreux pour le scellement de prothèses...).

Les phosphates de calcium suscitent un vif intérêt en tant que substituts osseux grâce à une composition chimique voisine de celle de la phase inorganique du tissu naturel. Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables. Ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydrates, hydroxydes ou anhydres. Ils sont habituellement décrits par leur rapport molaire Ca/P. Les principaux composés phosphocalciques rencontrés dans l'étude des substituts osseux sont présentés ci-dessous (Tab. I.3).

Nom	Abréviation	Formule Chimique	Ca/P
Phosphate dibasique dihydrate	DCPD	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Phosphate dibasique anhydre	DCPA	$\text{CaHPO}_4$	1,00
Pyrophosphate de calcium		$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Phosphate octocalcique	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Phosphate tricalcique $\alpha$ et $\beta$	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Hydroxyapatite	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Phosphate tétracalcique monoxyde	TCPM	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,00

**Tableau I.3 :** Les principaux phosphates de calcium [ELL 94].

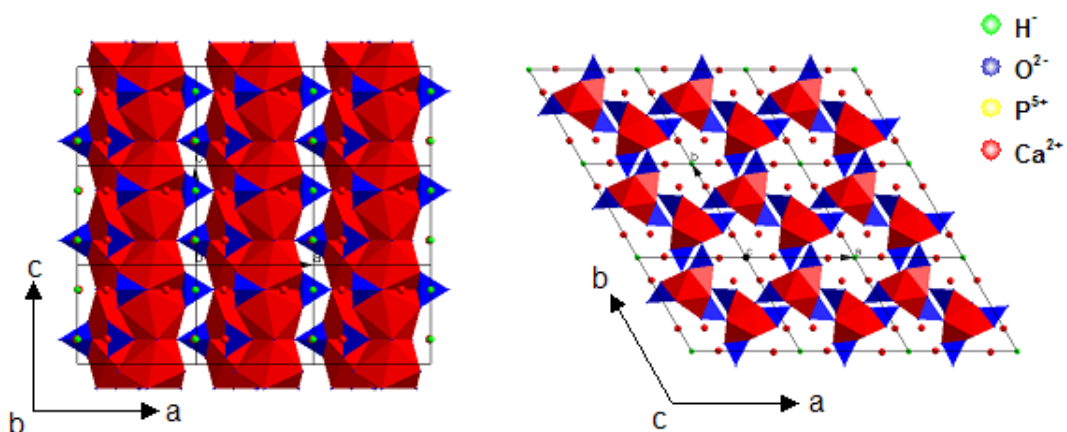
L'hydroxyapatite phosphocalcique stoechiométrique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA), par sa structure cristallographique et sa composition chimique très proches de celles de la phase inorganique du tissu osseux naturel, fait état de matériau de référence en terme de substitution osseuse. Cependant, le comportement de l'HA en milieu biologique, et plus particulièrement sa réponse face à l'activité cellulaire, s'éloigne de celui de l'apatite biologique naturelle. Comme cela a été brièvement exposé, le remodelage osseux et la repousse osseuse passent par la résorption de l'apatite par les ostéoclastes. L'ostéointégration rapide d'un substitut osseux implique donc que ce dernier soit partiellement (ou totalement) résorbable en milieu biologique. La très faible résorbabilité de l'HA pure rend ce matériau difficilement utilisable pour des applications nécessitant une ostéointégration rapide [NEL 81][DOI 98] [BAR 00-

A]. A contrario, le phosphate tricalcique bêta  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\beta$ -TCP) est lui, totalement résorbable [DUC 93]. Ce matériau est couramment utilisé en comblement osseux mais ne peut être employé du fait de sa résorption totale et rapide dans le cas de lésions soumises à des contraintes mécaniques trop importantes. Les matériaux composites particuliers biphasés HA /  $\beta$ -TCP (BCP) sont récemment apparus dans ce contexte avec l'avantage de pouvoir rattacher à la résistance mécanique de l'HA, la biorésorbabilité du  $\beta$ -TCP [RAY 02-C]. L'hydroxyapatite synthétique partiellement substituée par des ions carbonate, tout en étant un matériau monophasé, allierait les mêmes avantages que les BCP [NEL 81][DOI 98][BAI 99].

### I.1.3.1. L'hydroxyapatite stoechiométrique

L'hydroxyapatite stoechiométrique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA) cristallise dans le système hexagonal selon le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$  avec comme paramètres de maille  $a = 9,432 \text{ \AA}$  et  $c = 6,881 \text{ \AA}$  [KAY 64]. L'HA se caractérise par un rapport molaire Ca/P égal à 1,667 et une densité théorique de 3,156. La structure cristallographique de l'HA est mise en évidence figure I.5.

Il existe deux types de tunnels perpendiculaires au plan (001) (Fig. I.5). Les premiers sont centrés sur les axes ternaires de la structure et sont occupés par 4 ions  $\text{Ca}^{2+}$  (communément désignés par  $\text{Ca}_I$ ). Leur diamètre est d'environ  $2 \text{ \AA}$ . Ils apparaissent sur la projection de la structure par rapport au plan (010). Le second type de tunnel est centré sur les axes à symétrie hexagonale parallèles à l'axe c. Leur diamètre est compris entre 3 et  $3,5 \text{ \AA}$ . Ils sont occupés par 2 ions  $\text{OH}^-$  (au centre) et par 6 ions  $\text{Ca}^{2+}$  (notés  $\text{Ca}_{II}$ ). La projection de la structure sur le plan (001) met en évidence la symétrie hexagonale de ces tunnels.



**Figure I.5 :** Projection de la structure de l'HA sur les plans (010) (à gauche) et (001).

Les tunnels revêtent une importance particulière dans le comportement physico-chimique de l'apatite par leur aptitude à favoriser les échanges ioniques. En effet, les ions OH<sup>-</sup> jouissent d'une grande mobilité et peuvent donc être facilement substitués soit par des ions monovalents (Cl<sup>-</sup> ou F<sup>-</sup>), soit par des ions bivalents comme CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Des substitutions sont également possibles sur les sites Ca<sup>2+</sup> (Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ...) ainsi que sur les sites PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>...). Afin de maintenir l'électroneutralité au sein de la maille, les échanges ioniques mettant en jeu des espèces de valences différentes entraînent la création de lacunes sur les sites Ca<sup>2+</sup> et/ou sur les sites OH<sup>-</sup>. Les sites PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sont toujours saturés à 6 ions par maille quels que soient les écarts à la stoechiométrie engendrés par les multiples substitutions. Cette saturation est à rattacher à la polarisabilité des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. En effet, dans un composé ionique, le sous réseau de l'ion le plus polarisable reste, par principe, toujours saturé [BON 72-A].

A l'échelle atomique, que ce soit par la création de lacunes et / ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de maille de la structure. A plus grande échelle, les substitutions engendrent, de manière générale, une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité [MER 00]. Le cas de la substitution des ions OH<sup>-</sup> par l'ion F<sup>-</sup> (fluoroapatite) déroge cependant à cette règle. En effet, la substitution par le fluor tend à renforcer la structure du composé et à en réduire la solubilité.

#### I.1.3.2. Les apatites phosphocalciques carbonatées

Comme cela a été rapporté précédemment, la phase inorganique des tissus osseux s'apparente à une apatite phosphocalcique poly-substituée. Les ions de substitution sont de natures diverses (Tab. I.2) et se répartissent sur chacun des trois sites qu'offre la structure apatitique. Leurs teneurs sont variables et dépendent du tissu considéré. Au côté des ions alcalins, alcalino-terreux et halogènes qui n'entrent dans la structure qu'en faibles proportions (leur teneur totale reste inférieure à 1,5% en masse), les ions carbonate font état d'ions de substitution prépondérants. Leur teneur varie entre 3% et 7% suivant les tissus [LEG 86]. La structure cristalline et les sites de substitutions des ions carbonates au sein des apatites phosphocalciques (biologiques, minérales ou synthétiques) furent à la base de nombreuses controverses depuis les années 30. C'est à partir de 1965, suite aux travaux de R.Z. Legeros sur la structure de ces apatites, que des incertitudes rémanentes commencèrent à se lever.

### I.1.3.2.1. Nomenclature

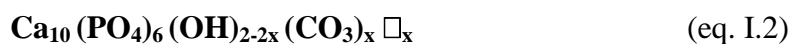
Les ions carbonate autorisent deux types de substitutions distinctes au sein de la structure apatitique communément désignés par A et B. Dans une substitution dite de type A, les ions carbonate trouvent place dans les sites OH<sup>-</sup>. Une substitution de type B correspond à un remplacement partiel des ions phosphate par les ions carbonate [BON 72-A][BON 72-B][BON 72-C]. La phase minérale des tissus osseux présente les deux types de substitutions [HOL 80][ELL 85][LEG 86]. Elle s'assimile à une apatite carbonatée mixte de type A/B notée AB-CO<sub>3</sub>-Aps. Selon le mode de synthèse choisi, il est possible d'obtenir des apatites carbonatées de type B (B-CO<sub>3</sub>-Aps), de type A (A-CO<sub>3</sub>-Aps) ou bien mixtes (AB-CO<sub>3</sub>-Aps). La substitution des ions phosphate par les ions carbonate peut être accompagnée de la substitution de certains ions calcium par des ions alcalins (apatites carbonatées de type B sodées (Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps) par exemple). Les principaux modes de préparation de ces diverses apatites seront présentés dans la partie I.2.1.

### I.1.3.2.2. Formules chimiques des apatites carbonatées phosphocalciques

Alors que le mode d'insertion des ions carbonate dans les sites OH<sup>-</sup> est maintenant bien établi, celui se rapportant à la substitution des ions phosphate laisse encore place à quelques incertitudes. Une revue des différentes formulations proposées dans la littérature s'avère utile.

#### ✓ *Les apatites carbonatées phosphocalciques de type A*

Les apatites carbonatées de type A répondent à la formule (eq. I.2) [ELL 94] :



dans laquelle  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) représente la quantité d'ions carbonate substitués au ions hydroxyde.  $\square_x$  correspond aux lacunes d'ions OH<sup>-</sup> créées afin de respecter l'électroneutralité du composé formé. Bonel mit en évidence la contraction de la maille apatitique selon l'axe  $c$  et son élongation suivant l'axe  $a$  (en référence à l'HA) avec l'augmentation du taux d'ions carbonate introduits en site A [BON 72-A]. La maille de A-CO<sub>3</sub>-Aps conserve la symétrie hexagonale de l'HA tant que  $x$  reste inférieur à 0,9 [BON 72-A] ou 0,84 [TRO 72]. En revanche, les A-CO<sub>3</sub>-Aps proches de la stoechiométrie, c'est à dire lorsque  $x$  tend vers 1, cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique  $Pb$  [ELL 80]. Le paramètre de maille  $b$  devient alors égal à  $2a$ . Une transition renversable de la maille monoclinique à la maille hexagonale fut constatée en élevant la température du composé autour de 200°C [TRO 72].



✓ *Les apatites carbonatées phosphocalciques de type B*

Les apatites carbonatées de type B cristallisent dans le système hexagonal et sont isomorphes de l'HA [LAB 73]. La substitution des ions phosphate par les ions carbonate entraîne, en l'absence de toute autre substitution ionique, une diminution du paramètre de maille  $a$  [VIG 84][ELL 94].

De nombreux modèles décrivant cette substitution ont pu être établis. Diverses formules ont été proposées, le modèle le plus simple s'écrit (eq. I.3) :



avec  $(0 \leq x \leq 2)$

Lorsqu'un ion carbonate remplace un ion phosphate l'électroneutralité est conservée par la création d'une lacune de calcium couplée à une lacune d'ion hydroxyde, notées  $\square_x$ . Ce modèle fut proposé par Labarthe [LAB 73]. L'auteur basa sa réflexion sur ses résultats expérimentaux et sur l'hypothèse que l'électroneutralité doit être assurée dans un volume le plus réduit possible. Le modèle prévoit, en effet, la création de lacunes sur les sites OH et  $\text{Ca}_{II}$  voisins (dans les tunnels à symétrie hexagonale) (Fig. I.5). L'hypothèse restrictive faite sur  $x$  découle du nombre maximum d'ions hydroxyde pouvant être otés de la structure apatitique. Ainsi, plus le taux de carbonatation augmente, plus la concentration en ions  $\text{OH}^-$  diminue jusqu'à ce que les sites hydroxyde soient complètement vidés. Il vient alors la formule limite (eq. I.4) :



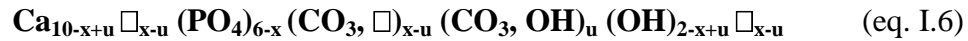
Cependant, l'auteur constata que les teneurs ioniques en ions calcium et hydroxyde prévues par le modèle étaient inférieures à celles déterminées expérimentalement. Il corrigea donc le modèle en permettant le comblement des lacunes d'ions calcium et d'ions hydroxyde par le couple  $[\text{Ca} / (\text{OH})_2]$  symbolisé par le terme  $u$  dans la formule suivante (eq. I.5) :



avec  $(0 \leq x \leq 2)$  et  $(0 \leq 2u \leq x)$

Ce modèle fait aujourd'hui référence pour la description des apatites phosphocalciques carbonatées de type B pures (celles où seuls les ions calcium font office de cations) [ELL 94].

Quelques années plus tard, M. Vignoles put établir que le terme  $u$  était principalement fonction du mode de préparation utilisé [VIG 84]. Se basant sur l'hypothèse qu'un site phosphate pouvait être comblé soit par un ion carbonate seul, soit par le couple  $(\text{CO}_3, \text{OH})$ , l'auteur révisa donc le modèle de Labarthe par le suivant (eq. I.6) :

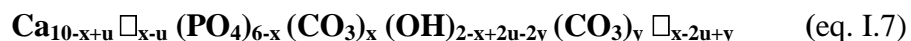


avec  $(0 \leq x \leq 2)$  et  $(0 \leq 2u \leq x)$

Dans ce modèle,  $[\text{CO}_3, \text{OH}]$  constitue un couple ionique trivalent. Cette association d'ions doit son existence à la géométrie tétraédrique de l'ion phosphate substitué. En effet, dans les modèles exposés précédemment, l'ion carbonate s'inscrit dans une face triangulaire du tétraèdre en laissant vacante une "pseudo lacune d'oxygène"; cette substitution simple est notée  $[\text{CO}_3, \square]$  dans ce modèle. Dès lors, l'auteur émit l'hypothèse que la lacune d'oxygène pouvait être comblée par un ion  $\text{OH}^-$  pour former un couple  $[\text{CO}_3, \text{OH}]$ .

✓ *Les apatites carbonatées phosphocalciques mixtes de type A / B*

Les apatites carbonatées mixtes de type A / B, comme les apatites carbonatées de type B, cristallisent dans le système hexagonal. Le nombre de sites A pouvant être carbonatés découle du nombre d'ions carbonate en site B. Cependant, hormis cette condition restrictive, il n'existe aucun lien entre la teneur en ions carbonate en site B et celle en site A [VIG 84][ELL 94]. En prenant pour base le modèle eq. I.5 pour décrire la substitution des sites B, les apatites mixtes A / B peuvent alors répondre à la formule suivante (eq. I.7) :



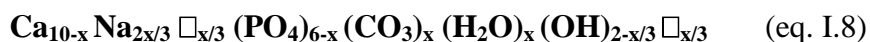
avec  $(0 \leq x \leq 2)$ ,  $(0 \leq 2u \leq x)$  et  $(0 \leq y \leq 2-x+2u)$

✓ *Les apatites carbonatées de type B sodées*

Les apatites carbonatées de type B sodées ont été bien plus étudiées ces dernières années que leurs homologues exemptes d'ions alcalins.

Les ions alcalins, le sodium en particulier, lorsqu'ils sont présents dans le milieu réactionnel (associés au ions phosphate et / ou carbonate dans les méthodes de synthèse par voie liquide) peuvent se substituer aux ions calcium de la structure apatitique.

Les apatites carbonatées de type B sodées (Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps) sont isomorphes de l'HA. Le modèle suivant fut proposé par C. Vignoles afin de décrire ce type de composé (eq. I.8) [VIG 73]:



avec ( $0 \leq x \leq 3$ )

Il est important de souligner que cette description (eq. I.8) ne s'applique qu'aux Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps synthétisées par voie liquide. Dans ce modèle, la différence de charge entre PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est compensée par le remplacement d'un cation Ca<sup>2+</sup> par un cation Na<sup>+</sup>. La diminution du taux d'ions OH<sup>-</sup>, observée expérimentalement lorsque la teneur en ions carbonate augmente, s'explique par la perte d'un couple (Na,OH) et donc par la création de lacunes sur les sites Ca<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup>. La proportion de lacunes créées doit sa valeur (1/3 de (Na,OH) perdu pour un CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> substitué) à l'électroneutralité et à l'impossibilité pour un ion Na<sup>+</sup> de se trouver à proximité d'un ion OH<sup>-</sup> dans un tunnel. L'auteur pût constater que lorsque ces produits étaient chauffés, le nombre de molécules d'eau évacué était égal au nombre d'ions carbonate. Il conclût alors que les molécules d'eau s'associaient aux ions carbonate dans les sites tétraédriques laissés vacant par les ions phosphate [BON 72-B][LAB 73][VIG 73][VIG 84][ELL 94]. Désydratées, ces apatites ont la spécificité d'accepter un taux de carbonatation maximum (22,3% en masse) supérieur à ceux de leurs homologues exemptes d'ions alcalins (14,6% en masse) [ELL 94].

#### I.1.3.2.3. Intérêt biologique des apatites carbonatées synthétiques

L'introduction d'ions carbonate au sein d'une apatite phosphocalcique conduit à un composé dont la structure et la composition chimique tendent vers celles de l'apatite biologique naturelle. On peut alors espérer que le comportement biologique d'un tel produit, une fois implanté, soit comparable à celui de la phase inorganique du tissu osseux.

La substitution des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et / ou des ions OH<sup>-</sup> par les ions carbonate engendre des perturbations dans la structure apatitique qui conduisent à une augmentation de la solubilité du composé par rapport à celle de l'HA. Ce phénomène a pu être mis en évidence par Doi et al. dans le cadre d'une étude qui visait à évaluer les taux de dissolution de différents composés immergés en milieu acide (solution d'acide acétique ajustée à pH = 5,0) [DOI 98]. L'auteur compara une HA frittée, une apatite carbonatée de type B sodée (Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps) frittée et

une apatite biologique naturelle. Les résultats montrèrent que les taux de dissolution de l'échantillon d'apatite carbonatée et de l'apatite biologique naturelle étaient comparables, et tous deux bien supérieurs à celui de l'HA. Il put ainsi illustrer le rôle majeur que jouent les ions carbonates en terme de dissolution en milieu acide [DOI 98]. L'influence que peuvent avoir la cristallinité, la distribution granulaire et la surface spécifique des apatites vis à vis de leur dissolution fut mis en évidence très récemment par Tadic et al. [TAD 02]. Ce travail illustre la possibilité d'adapter le taux de dissolution d'une apatite carbonatée en agissant sur ses paramètres structuraux (cristallinité) et sur sa microstructure. Les faibles températures de frittage de ces composés (de 700°C à 1000°C) [NEL 82][DOI 93][DOI 95] permettent de réaliser des matériaux avec des tailles de grains comparables à celles des cristaux d'apatites de la phase inorganique des tissus osseux [BAR 95 A][BAR 95 B] (ces derniers ont été estimés à environ 0,1µm [ROG 02]). De plus, les composés traités dans cette gamme de température présentent encore un désordre structural qui les rapprochent, en terme de cristallinité, des apatites biologiques naturelles [HAS 03]. A contrario, l'HA, après frittage autour de 1150°C, se caractérise par une très bonne cristallinité qui explique, en partie, sa mauvaise résorption en milieu biologique et / ou acide [DUC 93][DOI 98][TAD 02].

A ce jour, les tests visant à préciser le comportement biologique in-vitro et in-vivo des apatites carbonatées de type B sont peu nombreux et difficilement comparables entre eux. En effet, la nature et les taux des substitutions ioniques, les conditions des tests et les modes d'obtention des céramiques étant divers et variables d'une étude à l'autre. Il est difficile d'avancer une loi comportementale propre à ce type de matériau en milieu biologique. Cependant, les travaux de Doi et al., dont le but était d'apprécier la réponse in-vitro d'une apatite carbonatée de type B sodée vis à vis des ostéoclastes, se sont avérés encourageants. En effet, les résultats montrèrent que la Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps et l'apatite biologique naturelle étaient toutes les deux résorbables par les ostéoclastes contrairement à l'HA [DOI 98]. En matière de tests in-vivo, très peu d'études ont été publiées [ELL 88-B][BAR 00-A]. Néanmoins, les travaux d'Hasegawa et al. qui visaient à suivre l'intégration d'échantillons frittés de Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps et d'HA au sein de tissus osseux de lapins, méritent attention [HAS 03]. L'auteur put mettre en évidence la croissance du tissu osseux naturel avec le temps dans et autour des implants d'apatite carbonatée et d'HA. L'os formé fut observé comme étant en contact direct avec les deux matériaux. Cependant, seuls les implants d'apatite carbonatée montrèrent une résorption ostéoclastique couplée à la présence d'ostéoblastes. Contrairement à l'HA, il fut

également constaté sur les implants de Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps, une augmentation de leur porosité avec le temps, ce qui témoignerait d'une biorésorption.

Bien qu'encourageants, les résultats exposés ci-dessus ne s'appliquent qu'au seul cas des apatites carbonatées de type B sodées. Est-ce que ce sont alors les ions carbonate, les ions sodium ou bien leur association au sein de la structure qui confèrent aux apatites carbonatées de type B sodées leurs bonnes propriétés tant biologiques que physico-chimiques ? La réponse à cette question implique la réalisation de tests in-vitro et in-vivo sur des céramiques denses d'apatites carbonatées de type B pures ayant différents taux de carbonatation. Ces derniers doivent par conséquent pouvoir être contrôlés et maîtrisés. Par ailleurs, compte tenu du rôle majeur joué par la morphologie granulaire sur la vitesse de dissolution des échantillons en milieu physiologique [TAD 02], il est également impératif de pouvoir maîtriser la microstructure des céramiques testées.

## I.2. De la poudre à la biocéramique

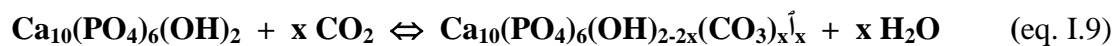
Le procédé d'élaboration d'une biocéramique telle que l'HA, le  $\beta$ -TCP, ou encore l'apatite carbonatée phosphocalcique débute par la synthèse de poudre. Ensuite, cette dernière fait généralement l'objet d'un (ou de plusieurs) traitement thermique dont le but est d'adapter ses caractéristiques physiques, chimiques et éventuellement structurales, à l'application visée [RAY 02-A][RAY 02-B][BER 03][DES 03]. La poudre peut directement être appliquée sur prothèse métallique par projection plasma ou mise en forme dans le but d'obtenir une pièce céramique [DOI 98][BUR 99][MER 00][GIB 01][TAD 02]. Le passage de la préforme à la biocéramique dense se fait par un traitement thermique haute température : le frittage [ELL 88-A][ISH 91][DOI 93][SUW 93][BAR 95 B][BAR 00-B][LAN 00][GIB 01][BER 03]. La compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant lors de l'étape de frittage est nécessaire à son optimisation et passe par l'étude de la stabilité thermique des composés [KHA 86][VIG 87][BEN 93][DOI 93][FEK 94][DOI 95][TON 95][BAR 02].

Cette partie dresse un bref rappel des différents modes de synthèse des apatites carbonatées de types A, B et A/B. Viendront ensuite les principaux résultats tirés des études menées sur la stabilité thermique et le frittage de ces composés.

## I.2.1. Synthèse des apatites carbonatées phosphocalciques

### I.2.1.1. Synthèse des apatites carbonatées de type A

L'obtention de A-CO<sub>3</sub>-Aps se fait par la substitution des ions hydroxyde de l'HA stœchiométrique par des ions carbonate. Cet échange, qui donne lieu à un équilibre, est réalisé à haute température sous atmosphère de CO<sub>2</sub> selon la réaction suivante (eq. I.9) [BON 72-A] :



Cette réaction s'observe généralement entre 800 et 1000°C. La réaction eq. I.9 montre que la présence d'eau s'oppose à la carbonatation des sites OH<sup>-</sup>. Bonel put synthétiser de l'apatite carbonatée de type A proche de la stœchiométrie (x proche de 0,9) en traitant de l'HA pendant cinq jours à 900°C sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sèche.

### I.2.1.2. Synthèse des apatites carbonatées de type B et A/B

Les apatites carbonatées de type B peuvent être préparées selon divers modes de synthèse par voie liquide ou à haute température. Cette partie présente les principaux procédés utilisés pour la synthèse des apatites carbonatées de type B. Quelques éléments de cette partie sont également consacrés au mode de préparation des apatites carbonatées sodées.

#### I.2.1.2.1. Synthèses à haute température

##### ✓ Voie hydrothermale

Cette méthode consiste en une réaction réalisée à haute température, sous pression élevée et en présence d'eau. Les réactifs sont amenés sous forme solide ou aqueuse. Les temps de réaction sont généralement supérieurs à 24h dans le but d'obtenir des produits très bien cristallisés. Ces procédés permettent la synthèse de A-CO<sub>3</sub>-Aps, de B-CO<sub>3</sub>-Aps ou de AB-CO<sub>3</sub>-Aps. Cependant, les teneurs massiques en ions carbonate mesurées dans ces composés sont faibles de l'ordre de 1% en masse (d'après [VIG 84]).

##### ✓ Réaction entre CaCO<sub>3</sub> et le α-TCP

Ce mode de préparation décrit par Suetsugu lui permet d'obtenir des monocristaux d'AB-CO<sub>3</sub>-Aps de géométrie hexagonale de 100 μm à 5 mm de longueur [SUE 99]. Le procédé consiste à faire réagir du CaCO<sub>3</sub> et du α-TCP, tous deux sous forme pulvérulente,

entre 1300°C et 1500°C sous 55 MPa d'Ar. Les teneurs massiques en ions carbonate dans les sites A et B ont été respectivement évaluées à 6,5% et 2,5% ce qui correspond à la formule suivante :  $\text{Ca}_{9,8}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{CO}_3)_{0,4}(\text{CO}_3)$ .

#### *1.2.1.2.2. Synthèse par voie liquide à pression atmosphérique*

##### *✓ Méthodes de coprécipitation "directe" et "inverse"*

Ces deux procédés sont les plus utilisés pour la synthèse d'apatites carbonatées de type B exemptes ou non d'ions alcalins. La méthode dite "directe" fut proposée par Legeros et al. dans le but de préparer de manière simple des apatites carbonatées de type B sodées ayant une importante teneur en ions carbonate [LEG 67]. La méthode consiste en l'addition lente d'une solution d'acétate de calcium (250 ml à 0,02 M) sur une solution de phosphate de diammonium (750 ml à 0,016 M) et de carbonate monosodique de concentration variable. La précipitation est réalisée en 1,5 heures à 95°C. Le précipité obtenu est alors filtré, lavé à l'eau distillée puis séché à l'air. Ce mode de préparation aboutit à des apatites carbonatées renfermant une quantité non négligeable d'ions sodium. Par ce mode de synthèse, C. Vignoles obtint des apatites carbonatées de type B sodées renfermant des teneurs massiques en sodium supérieures à 5,5% [VIG 73].

Labarthe (1973), se basant sur la méthode de Legeros, prépara des apatites carbonatées exemptes d'ions alcalins en remplaçant la solution de carbonate de sodium par une solution de carbonate d'ammonium. Le maintien en température de la solution de carbonate d'ammonium provoquant une forte évaporation de celle-ci, les apatites obtenues étaient faiblement carbonatées. L'auteur proposa alors la méthode de coprécipitation dite "inverse". Ce procédé consiste à maintenir en température la solution de calcium et d'y ajouter, goutte à goutte, la solution contenant les ions phosphate et carbonate.

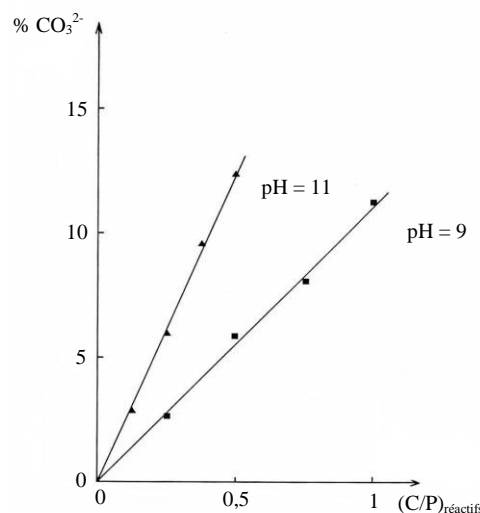
C. Vignoles (1973), dans son travail sur les apatites carbonatées de type B sodées, étudia l'influence de la température, du pH du milieu réactionnel et du rapport molaire en réactifs  $(\text{CO}_3^{2-})/(\text{PO}_4^{3-})$  (noté  $(\text{C/P})_{\text{réactifs}}$ ) sur la nature des poudres obtenues. L'auteur utilisa les deux types de procédés (direct et inverse) afin de pouvoir les comparer. Le tableau I.4 résume les principaux résultats [VIG 73].

Le taux d'ions carbonate substitués dans la structure et l'état de cristallisation des précipités sont étroitement liés à la température et au pH du milieu réactionnel. L'élévation de

la température entraîne la baisse du taux d'ions carbonate insérés et améliore l'état de cristallisation du précipité [LAB 73][VIG 73]. L'influence du pH sur le taux de carbonatation est mis en évidence sur la figure I.6. Les deux droites donnent l'évolution du taux massique d'ions carbonate dans les précipités en fonction du  $(C/P)_{\text{réactifs}}$ . La méthode de synthèse employée pour la réalisation de ces tracés était de type "inverse"; les apatites préparées étant sodées. L'augmentation du pH du milieu réactionnel tend à faciliter la carbonatation en site B des apatites sodées. D'après Labarthe, les apatites exemptes d'ions sodium ont le même comportement [LAB 73]. Selon M. Vignoles (1984), le pH, au delà de son influence sur le taux de carbonatation, agit également sur la proportion des couples ioniques  $(\text{CO}_3, \square)$  et  $(\text{CO}_3, \text{OH})$  précédemment mis en évidence (eq. I.6). La concentration en ions  $\text{OH}^-$  dans le milieu réactionnel augmentant avec le pH, une valeur élevée de ce dernier favorise alors la création de couples  $(\text{CO}_3, \text{OH})$  au détriment des  $(\text{CO}_3, \square)$  [VIG 84].

Paramètres	Méthode directe	Méthode inverse
pH	apatite + calcite si $\text{pH} \leq 7,5$ apatite monphasée si $7,5 \leq \text{pH} \leq 11,5$ apatite + chaux si $\text{pH} \geq 11,5$	apatite + calcite si $\text{pH} \leq 9$ apatite monphasée si $9 \leq \text{pH} \leq 11,5$ apatite + chaux si $\text{pH} \geq 11,5$
Température	poudres très mal cristallisées si $T \leq 60^\circ\text{C}$	poudres très mal cristallisées si $T \leq 60^\circ\text{C}$
$(C/P)_{\text{réactifs}}$	apatite + calcite si $(C/P)_{\text{réactifs}} \leq 10$ apatite monphasée si $10 \leq (C/P)_{\text{réactifs}} \leq 50$ apatite + calcite si $(C/P)_{\text{réactifs}} \geq 50$	apatite + calcite si $(C/P)_{\text{réactifs}} \leq 2$ apatite monphasée si $0 \leq (C/P)_{\text{réactifs}} \leq 2$ apatite + calcite si $(C/P)_{\text{réactifs}} \geq 1/2$ et $\text{pH}=11$

**Tableau I.4 :** Influence des paramètres de synthèse sur la préparation d'apatites carbonatées de type B sodées [VIG 73].



**Figure I.6 :** Evolution du % massique d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  mesuré dans les précipités en fonction du  $(C/P)_{\text{réactifs}}$  dans le cadre de synthèses "inverses" réalisées à  $\text{pH} = 9$  et  $\text{pH} = 11$  (d'après [VIG 73]).



Les méthodes de synthèse, inverse ou directe, peuvent également mener à l'apparition d'ions hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$  en substitution aux ions phosphate au sein de la structure apatitique des précipités [LEG 78][VIG 84][KHA 86][ELL 94]. Ces ions bivalents, comme les ions carbonate, sont à l'origine des apatites phosphocalciques déficitaires en calcium de type  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  [RAY 02-B][DES 03]. Leur présence au sein du milieu réactionnel est directement liée au pH de ce dernier. Plus le pH est élevé, plus la concentration en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  diminue dans l'apatite. Dans la synthèse de l'HA par voie liquide (procédé similaire à la méthode inverse sans la présence d'ions carbonate), les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  disparaissent des précipités formés à partir de  $\text{pH} = 8$  [RAY 99]. La détection de ces ions dans les précipités d'apatites carbonatées présente quelques difficultés. En effet, en spectrométrie infrarouge, la bande d'absorption des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  se confond avec celle des ions carbonate ( $\nu_2 \text{CO}_3$  à  $875 \text{ cm}^{-1}$ ) [ELL 94]. L'utilisation du  $^{13}\text{C}$  dans les réactifs engendre le déplacement de la bande  $\nu_2 \text{CO}_3$  à  $850 \text{ cm}^{-1}$  et permet alors d'identifier clairement la présence ou non d'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  dans les poudres. Doi et al., par l'utilisation de cette technique, conclurent sur l'absence des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  dans des précipités de Na-B- $\text{CO}_3$ -Aps synthétisés à  $100^\circ\text{C}$  et un pH compris entre 9,0 et 9,3 [DOI 82].

Outre l'éventuelle présence d'ions hydrogénophosphate dans les poudres synthétisées par les méthodes directe ou inverse, les précipités peuvent également contenir des ions  $\text{NH}_4^+$ . Ces derniers ont pu être mis en évidence dans le cadre de synthèses réalisées à partir d'hydrogénophosphate diammonium et d'hydrogénocarbonate d'ammonium [DOW 79]. En l'absence d'ions alcalins, les ions  $\text{NH}_4^+$  se substituent aux ions calcium quel que soit le mode de préparation utilisé. En revanche, le taux d'insertion de ces ions est directement lié au procédé. En effet, Vignoles, dans l'étude d'apatites carbonatées de type B exemptes d'ions alcalins, montra que les poudres synthétisées par la méthode directe renfermaient toujours plus d'ions  $\text{NH}_4^+$  ( $0,10 \% < \% \text{ massique de N} < 0,30 \%$ ) que leurs homologues préparées par voie inverse ( $\% \text{ massique de N} < 0,10 \%$ ) [VIG 87]. L'auteur conclût également sur l'absence des ions ammonium dans les précipités dans le cadre de synthèses mettant en jeu des ions alcalins. En effet, la compétition entre les ions alcalins et les ions ammonium privilégie l'insertion des premiers au sein de la structure apatitique [VIG 84][VIG 87][ELL 94].

Les méthodes de synthèse directe ou inverse permettent aisément d'obtenir des poudres d'apatites carbonatées de type B pures ou sodées. Cependant, la reproductibilité de

ces deux procédés, caractérisée par le taux de carbonatation et l'état de cristallisation des précipités, reste problématique.

✓ *Synthèse en continu par ajout simultané des réactifs [TAD 02]*

Cette méthode de préparation d'apatites carbonatées de type B fut proposée par Tadic et al. dans l'optique de pouvoir synthétiser en continu de grandes quantités de produit. Le principe reste quasiment le même que celui des méthodes classiques précédemment décrites. La différence réside dans la manière dont les réactifs (solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  /  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  et solution de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sont mis en contact. Le système proposé par l'auteur consiste en l'ajout simultané et en faible quantité (via une pompe péristaltique) des deux solutions au sein d'un réacteur contrôlé en température et en pH. L'état de cristallisation du composé formé est contrôlé par le temps de séjour du précipité dans le réacteur.

✓ *Synthèse par voie liquide sans ions alcalins et ammonium [GIB 01]*

Ce procédé, basé sur la méthode inverse, permet la réalisation d'AB-CO<sub>3</sub>-Aps totalement exemptes d'ions alcalins et ammonium. L'originalité du procédé repose sur le mode d'introduction des ions carbonate et calcium dans les solutions. L'apport en calcium est obtenu par dispersion de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans de l'eau distillée. La solution d'ions carbonate est obtenue par barbotage de  $\text{CO}_2$  dans un volume d'eau. Cette eau "carbonatée" est alors ajoutée à une solution d'acide phosphorique. La suite du procédé reste identique à la méthode inverse précédemment exposée. Les précipités obtenus présentent alors une substitution mixte A/B.

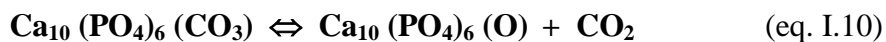
D'autres méthodes de synthèse des B-CO<sub>3</sub>-Aps ont été recensées (comme par exemple la neutralisation de l'acide orthophosphorique par le carbonate de calcium) [NAD 96] mais ne sont pas exposées ici soit parce que les procédés qu'elles mettent en oeuvre sont complexes et peu reproductibles, soit parce que les précipités obtenus sont impurs ou biphasés.

## I.2.2. Stabilité thermique des apatites carbonatées phosphocalciques

### I.2.2.1. Stabilité thermique des apatites carbonatées de type A

La décarbonatation de l'apatite carbonatée de type A, au même titre que sa synthèse, est rattachée à l'équilibre de carbonatation des sites  $\text{OH}^-$  exposé précédemment (eq. I.9). Les analyses thermogravimétriques sous air ou sous gaz inerte de ces composés montrent que la

décarbonatation des sites A est maximale autour de 900°C [ELL 94][DOI 95]. Chauffée sous air et donc en présence de vapeur d'eau, l'A-CO<sub>3</sub>-Aps évolue suivant l'équilibre eq. I.9 vers l'hydroxyapatite stoechiométrique. Chauffée sous argon, l'A-CO<sub>3</sub>-Aps perd ses ions carbonate sous forme de gaz carbonique, mais, en l'absence d'eau la réhydroxylation des sites A étant impossible, le composé tend vers une oxyapatite selon l'équilibre suivant (eq. I.10) :



L'A-CO<sub>3</sub>-Aps, l'HA et l'oxyapatite sont isomorphes et constituent les compositions chimiques extrêmes d'une seule et même solution solide apatitique phosphocalcique caractérisée par un rapport molaire Ca/P égal à 10/6 [BON 72-A]. La décarbonatation de l'A-CO<sub>3</sub>-Aps correspond donc à une évolution de la composition chimique initiale de l'apatite. De ce fait, la décarbonatation des sites A ne peut être considérée comme étant une réaction de décomposition proprement dite.

#### I.2.2.2. Stabilité thermique des apatites carbonatées de type B

Les études menées sur la stabilité thermique des apatites carbonatées de type B précipitées convergent toutes vers un même schéma de décomposition du produit avec la température : les composés perdent de l'eau puis se décarbonatent [LAB 73][KHA 86][FEK 94][DOI 95]. Les travaux réalisés montrent que les composés préparés par voie liquide sont susceptibles de donner lieu à différents types de réactions successives ou parallèles lors de leur chauffage. Ainsi, il est possibles de distinguer les réactions dites "secondaires" qui n'engendrent aucune décomposition ni restructuration de la phase apatitique des réactions de décomposition proprement dites.

##### ✓ Réactions "secondaires"

Entre 0°C et 500°C l'apatite libère de l'eau et, dans quelques cas, du CO<sub>2</sub>. L'eau s'évacue en deux temps. Un premier départ, autour de 120°C, correspond à l'évaporation de l'eau adsorbée en surface des poudres. L'eau de constitution, précédemment mise en évidence dans le cas des apatites sodées (eq. I.8), est à l'origine du second départ d'eau entre 400°C et 500°C [VIG 73][LEG 78][ELL 94]. Son départ entraîne une diminution du volume de maille mais n'engendre aucune restructuration du réseau [VIG 73][LEG 78][ELL 94].

*Remarque :*

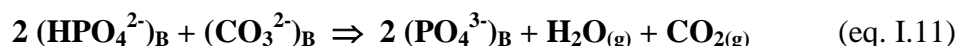
Rentre également dans le cadre des réactions n'entraînant aucune décomposition de la phase apatitique, l'ensemble des échanges ioniques d'hydroxylation / deshydroxylation et de carbonatation / décarbonatation susceptibles de s'opérer entre l'atmosphère de traitement et les ions initialement présents dans les sites A de l'apatite lorsque celle-ci est chauffée au-delà de 800°C (eq. I.9 et eq. I.10).

✓ Réactions de décomposition de la phase apatitique

Les réactions de décomposition de la phase apatitique susceptibles d'intervenir au cours du chauffage des apatites carbonatées de type B sont étroitement liées à la nature de celle-ci (fluorées, sodées ou hydroxylées) ainsi qu'à son mode de préparation (méthodes "inverses" ou "directe"). Cette partie regroupe les mécanismes et réactions de décomposition établis par différents auteurs sur l'étude de fluoroapatites carbonatées de type B, d'hydroxyapatites carbonatées de type B sodées et d'hydroxyapatites carbonatées de type B.

- *Cas des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  insérés dans la structure apatitique*

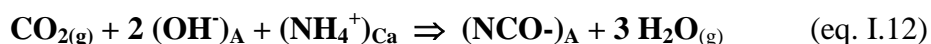
L'hydroxyapatite carbonatée de type B et la fluoroapatite carbonatée de type B préparées par voie liquide sont susceptibles de contenir dans leurs sites tétraédriques des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  substitués aux ions phosphate. Les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  réagissent autour de 300°C avec les ions carbonate des sites B selon la réaction eq. I.11 [VIG 84][KHA 86][ELL 94] (les sites des ions sont précisés en indices).



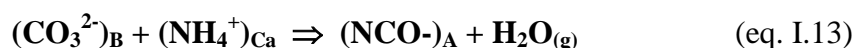
Cette réaction est à l'origine d'un départ de  $\text{CO}_2$  dans ce domaine de température. Telle qu'elle est écrite, cette réaction montre que  $2 \text{HPO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-}$ , soit 3 sites tétraédriques, donnent  $2 \text{PO}_4^{3-}$ , soit seulement 2 sites tétraédriques; or ces derniers doivent être occupés et se maintenir à 6 par maille. La réaction eq. I.11 implique par conséquent une restructuration partielle de l'apatite. Ce problème n'est pas abordé par les auteurs.

L'hydroxyapatite carbonatée de type B et la fluoroapatite carbonatée de type B non sodées préparées à l'aide de sels d'ammonium sont susceptibles de renfermer une faible proportion d'ions ammonium substitués aux ions calcium de la structure (I.2.1.2.2). Le départ

des ions  $\text{NH}_4^+$  avec la température peut être envisagé selon les réactions eq. I.12 et / ou eq. I.13 dans le domaine 500 - 700°C [VIG 87].



La réaction eq. I.12 implique la consommation d'une quantité de  $\text{CO}_2$  occlus dont l'origine pourrait être attribuée à la réaction entre des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  présents dans l'apatite étudiée et les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  des sites phosphate (eq. I.11). Cette réaction (eq. I.12) produit des ions cyanate  $\text{NCO}^-$  observables en spectrométrie infrarouge à  $2200 \text{ cm}^{-1}$  sur des produits chauffés à 500°C. La réaction eq. I.13 peut également être envisagée pour expliquer l'apparition des ions cyanate autour de 500°C.



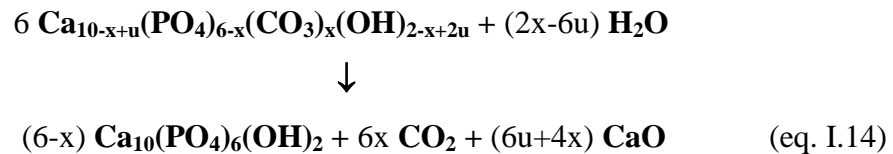
Dans ce cas, ce sont les ions carbonate des sites phosphate qui sont directement consommés. M. Vignoles a privilégié la réaction eq. I.12 à la réaction eq. I.13 sans exclure cette dernière pour autant [VIG 87]. L'auteur note également l'apparition d'ions  $\text{NCN}^{2-}$  qui correspondraient à une réaction entre les ions  $\text{NCO}^-$  et les ions carbonate des sites phosphate. Dowker et Elliot, en s'interrogeant sur la localisation des deux composés azotés au sein de la structure, conclurent que ces derniers résidaient à l'état ionique dans les tunnels de l'apatite [DOW 79]. Comme dans le cas de la réaction eq. I.11, le départ des ions ammonium selon les réactions eq. I.12 et eq. I.13 pose toutefois à nouveau la question de l'occupation des sites B de la structure apatitique et donc de sa restructuration.

- *Décarbonation des sites B*

Les études menées sur la stabilité thermique des apatites carbonatées de type B montrent que le départ des ions carbonate des sites B s'accompagne de la formation d'une ou plusieurs phases secondaires mêlée à une apatite phosphocalcique de rapport Ca/P égal à 10/6 [LAB 73][VIG 73][VIG 84][KHA 86][ELL 94][FEK 94][MER 00][BAR 02]. La nature de la (ou des) phase(s) secondaire(s) est dictée par la valeur du rapport molaire Ca/P de l'apatite initiale, la nature et la quantité des ions substitués en plus des  $\text{CO}_3^{2-}$ , la température et l'atmosphère utilisée lors du traitement.

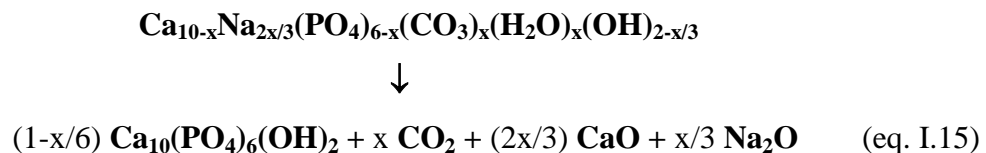
Les modèles généralement employés pour décrire les hydroxyapatites carbonatées de type B pures (eq. I.3, eq. I.4, eq. I.5 et eq. I.6) se caractérisent par des rapport molaires Ca/P

dont la valeur peut varier de 1,667 (ou 10/6) à 2 (eq. I.3 et eq. I.4) ou de 1,667 à 2,25 (eq. I.5 et eq. I.6). La valeur du rapport molaire Ca/P toujours supérieur à 10/6 dans ce type de composés implique que leur décarbonatation donne lieu à la formation de CaO [RAY 02-A][RAY 02-B] et à un dégagement de CO<sub>2</sub>. Labarthe propose la réaction eq. I.14 pour décrire la décomposition thermique sous air de l'hydroxyapatite carbonatée de type B pure [LAB 73]:

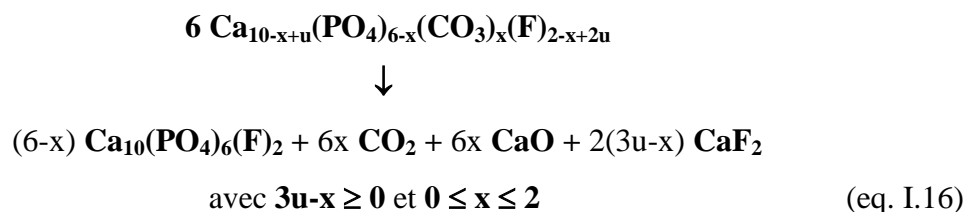


La réaction ci-dessus montre que plus l'apatite contient d'ions carbonate, plus les quantités de CaO et de CO<sub>2</sub> formées sont importantes et plus la quantité d'HA diminue.

Les hydroxyapatites carbonatées de type B sodées, décrites par le modèle eq. I.8, se caractérisent par des rapports molaires Ca/P dont la valeur peut varier de 1,667 à 2,33. Là encore, la décarbonatation de ces composés implique la formation de CaO. Cependant, la présence de sodium mène à la formation d'une troisième phase de Na<sub>2</sub>O. C. Vignoles propose la réaction eq. I.15 pour décrire la décomposition thermique sous air ou sous atmosphère inerte de l'hydroxyapatite carbonatée de type B sodée [VIG 73] :



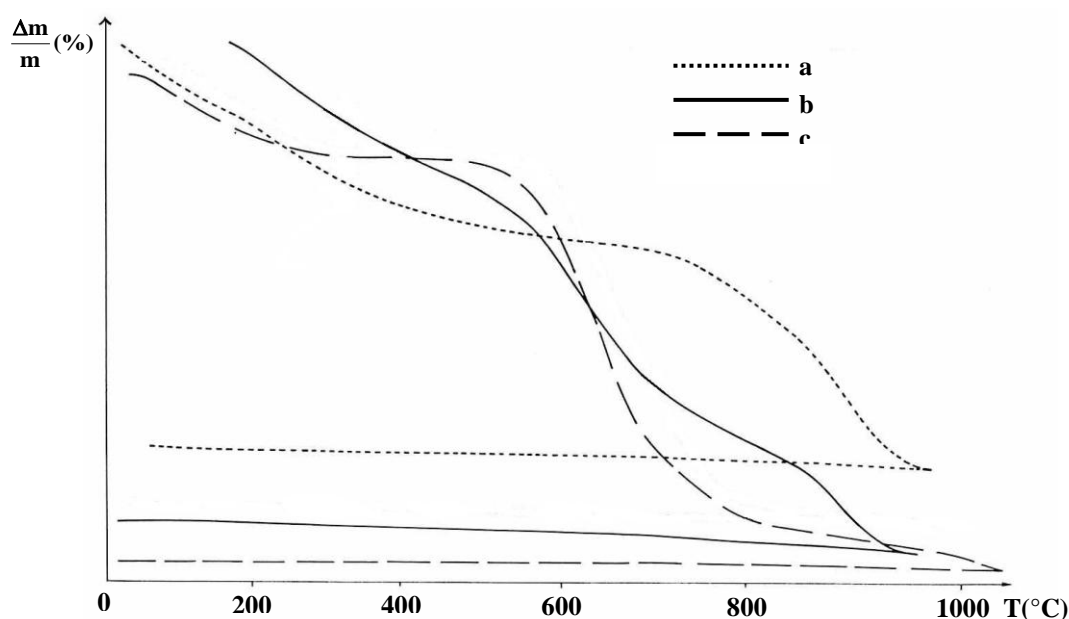
Les fluoroapatites carbonatées de type B pures Ca<sub>10-x+u</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(F)<sub>2-x+2u</sub> se caractérisent par un rapport molaire Ca/P dont la valeur peut varier de 1,667 à 2,25. Leur décarbonatation est accompagnée de CaO et d'une troisième phase de CaF<sub>2</sub>. M. Vignoles propose la réaction eq. I.16 pour décrire leur décomposition thermique sous air ou gaz inerte [VIG 84] :



Les hydroxyapatites carbonatées de type B contenant des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  en sites B en plus des ions carbonate sont susceptibles de présenter des valeurs de rapport molaire Ca/P inférieures à 1,667. Lorsque cela est le cas, la décomposition de ces apatites mène à la formation de phosphate tricalcique  $\beta$  et d'HA de rapport molaire Ca/P égal à 10/6 [BEN 93].

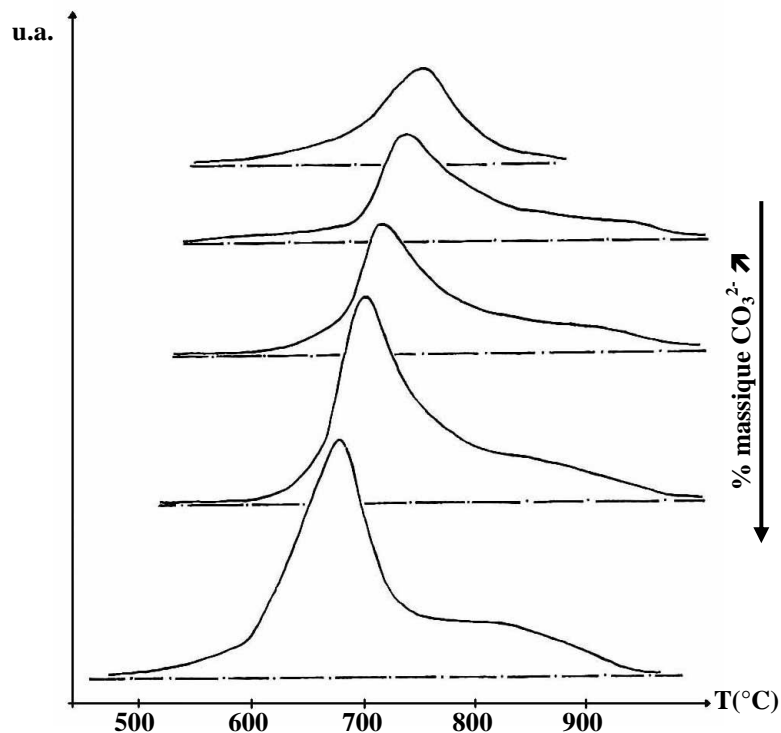
Les réactions bilans eq. I.14, eq. I.15 et eq. I.16, bien que nécessaires à la compréhension, ne rendent compte ni de la température à laquelle la décarbonatation débute, ni de la cinétique réactionnelle. Pour cela, il est utile de présenter quelques résultats de caractérisations.

La figure I.7 présente des thermogrammes réalisés sur diverses apatites carbonatées sodées et non sodées préparées par les méthodes inverse ou directe. Les courbes témoignent des influences du mode de préparation et de la présence de sodium sur la décomposition thermique du produit. La décarbonatation apparaît distinctement entre 550°C et 1000°C dans le cas des apatites sodées (Fig. I.7.c). Elle reste plus difficile à délimiter en température dans le cas de leurs homologues exemptes d'ions alcalins (Fig. I.7.a, I.7.b). De plus, ces dernières laissent apparaître plusieurs changements de pente entre 550°C et 1000°C qui diffèrent selon le mode de synthèse utilisé. Ils traduisent une décarbonatation se déroulant en plusieurs étapes liées aux modes d'insertion des ions carbonates dans la structure apatitique [KHA 86][KHA 87][ELL 94][FEK 94]. Ce point sera détaillé ultérieurement dans cette partie.



**Figure I.7 :** Thermogrammes réalisés sous hélium sur diverses apatites - a :  $\text{B-CO}_3\text{-Aps}$  inverse [LAB 73] - b :  $\text{B-CO}_3\text{-Aps}$  directe [LAB 73] - c :  $\text{Na-B-CO}_3\text{-Aps}$  [VIG 73].

Le taux de carbonate initialement présent dans les composés est un facteur majeur qui agit sur la température à laquelle la décarbonatation débute. La figure I.8 illustre ce phénomène dans le cas de fluoroapatites carbonatées de type B.



**Figure I.8 :** Enveloppes des pics de  $\text{CO}_2$  établies par analyse thermique de diverses fluoroapatites carbonatées préparées selon la méthode "inverse". La courbe en haut de la figure correspond à l'apatite la moins carbonatée [KHA 86].

Les courbes donnent l'évolution de la quantité de  $\text{CO}_2$  issu de la décarbonatation de la fluoroapatite en fonction de la température. Plus la fluoroapatite est initialement carbonatée (en site B), plus sa décomposition thermique débute à basse température [FEK 94]. L'origine du phénomène est liée à la présence de lacunes structurales dont le nombre croît avec le taux de carbonatation [DOI 93][ELL 94]. La succession de plusieurs pics de départs de  $\text{CO}_2$  sur chacune des enveloppes présentées figure I.8, témoigne encore une fois de l'existence de plusieurs "réactions" (successives et / ou simultanées) au cours de la décarbonatation de l'apatite. Les pics de  $\text{CO}_2$  qui apparaissent à  $650^\circ\text{C}$  et  $830^\circ\text{C}$  sur l'enveloppe correspondant à la fluoroapatite la plus carbonatée furent interprétés par Khattech [KHA 86]. L'auteur se basa sur le modèle de formule établi par M. Vignoles (eq. I.17).

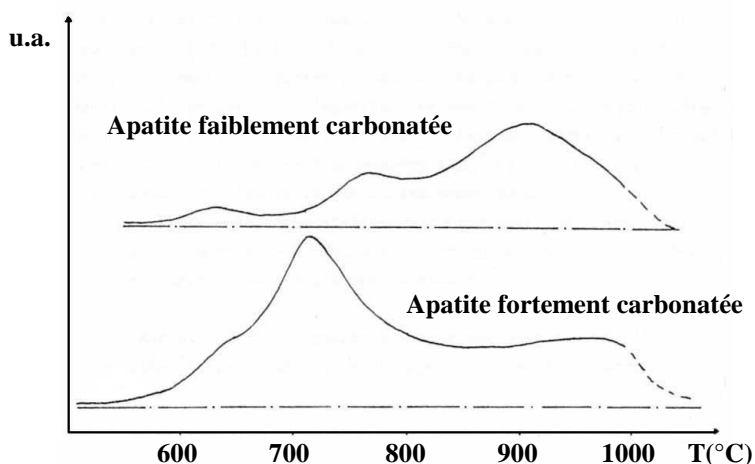


avec  $(0 < x < 2)$  et  $(0 < 2u < x)$



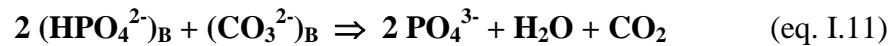
Ce modèle s'inspire étroitement de celui des hydroxyapatites carbonatées de type B hydroxylées pures décrit précédemment (eq. I.6). ( $\text{CO}_3$ ,  $\square$ ) représente un ion carbonate seul au sein d'un site phosphate et ( $\text{CO}_3$ , F) correspond à un couple ionique trivalent qui associe un ion carbonate à un ion fluorure à l'intérieur du tétraèdre. L'auteur, considérant l'espèce ( $\text{CO}_3$ ,  $\square$ ) moins stable thermiquement que son homologue ( $\text{CO}_3$ , F), attribua le premier dégagement de  $\text{CO}_2$  (autour de  $650^\circ\text{C}$ ) au départ de l'ion carbonate seul dans son site ( $\text{CO}_3$ ,  $\square$ ). Le second dégagement gazeux à plus haute température fut associé au couple ( $\text{CO}_3$ , F) [KHA 86][KHA 87]. Les produits issus de la décomposition thermique sont CaO, une fluoroapatite non carbonatée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$  et  $\text{CaF}_2$  en accord avec la réaction bilan eq. I.16.

La figure I.9 présente des analyses thermiques réalisées sous gaz inerte sur deux hydroxyapatites carbonatées de type B préparées par la méthode directe, l'une étant faiblement carbonatée, l'autre fortement [KHA 86]. Les courbes enveloppes correspondant aux départs de  $\text{CO}_2$  (Fig. I.9) font apparaître chacune trois pics. Les hydroxyapatites carbonatées de type B contiennent les couples ioniques ( $\text{CO}_3$ ,  $\square$ ) et ( $\text{CO}_3$ , OH) (selon le modèle eq. I.6 [VIG 84]). Par analogie à l'étude de la décomposition thermique des fluoroapatites carbonatées de type B (Fig. I.8), Khattech attribua les deux pics à  $630^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  pour l'apatite fortement carbonatée, et à  $630^\circ\text{C}$  et  $760^\circ\text{C}$  pour l'apatite faiblement carbonatée, à la décarbonatation successive des deux couples ioniques ( $\text{CO}_3$ ,  $\square$ ) puis ( $\text{CO}_3$ , OH).



**Figure I.9 :** Enveloppes des pics de  $\text{CO}_2$  établies par analyse thermique d'hydroxyapatites carbonatées de type B pures préparées selon la méthode "inverse" [KHA 86].

L'origine du troisième pic, qui apparaît à 900°C, est liée à l'aptitude de ces composés à pouvoir se carbonater en site A [BON 72-A]. Se basant sur des travaux précédents réalisés sur la décomposition thermique de l'émail dentaire ([HOL 80]), Feki et al. [FEK 94] proposent d'expliquer le phénomène de la manière suivante : les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  des sites B réagissent autour de 350°C avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  initialement présents selon la réaction eq. I.11 pour former du  $\text{CO}_2$  qui resterait piégé dans le réseau. Au delà de 650°C, le  $\text{CO}_2$  réagirait avec les ions hydroxydes des sites A environnants selon la réaction (eq. I.18) :

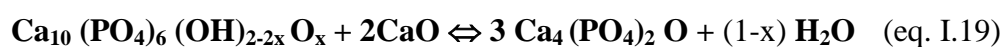


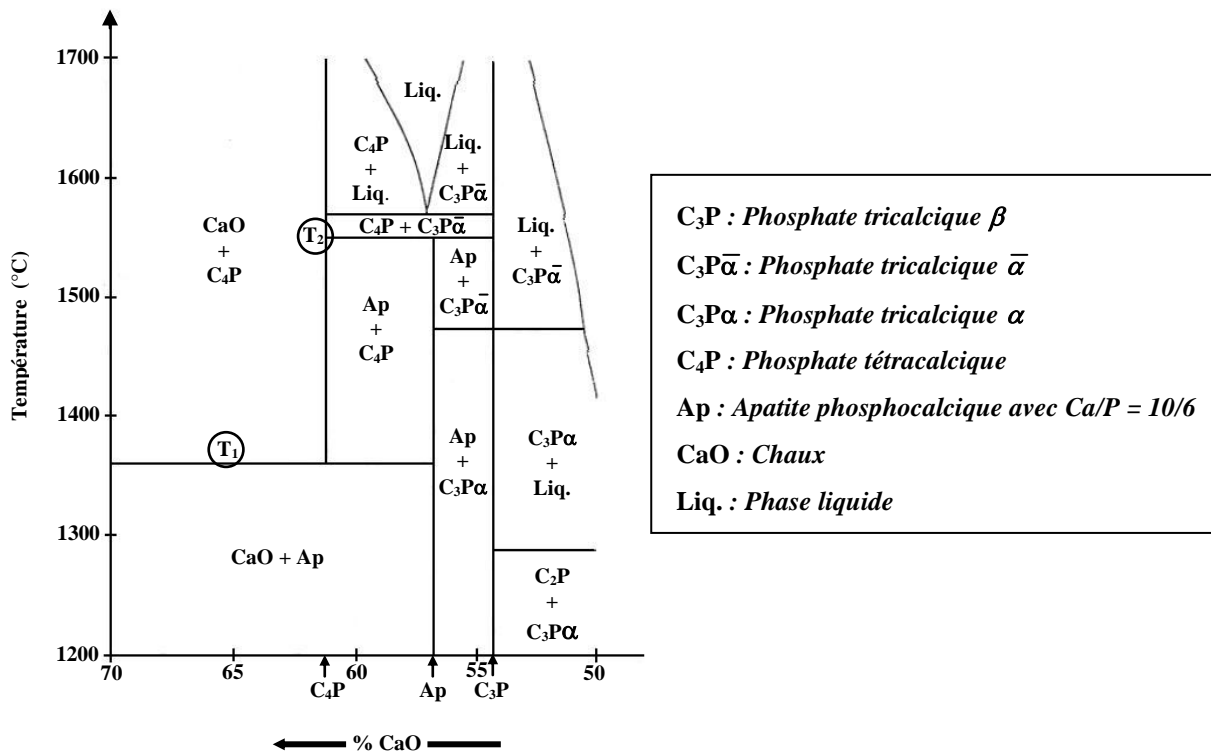
La réaction eq. I.18 mène à la formation d'eau et d'ions carbonate insérés en sites A [FEK 94]. En chauffant davantage le composé obtenu, la décarbonatation des sites A (eq. I.9) est alors susceptible de s'opérer expliquant le pic de  $\text{CO}_2$  observé autour de 900°C.

✓ Evolution du système à l'issue de la décarbonatation

Au terme de la décarbonatation des sites B sous air ou sous gaz inerte, le système se compose d'une ou de deux phases solides secondaires. Chauffés au delà de 1000°C, les systèmes binaires ou ternaires résultant de la décarbonatation des sites B sont susceptibles de donner lieu à de nouvelles réactions. Les travaux de Riboud permettent de suivre l'évolution de ces systèmes [RIB 73].

Les hydroxyapatites carbonatées de type B pures, qui se caractérisent par un rapport molaire Ca/P supérieur à 10/6, évoluent vers un système "Apatite" / CaO à l'issue de leur décarbonatation. La désignation "Apatite" regroupe les composés caractérisés par un rapport molaire Ca/P = 10/6 répondant à la formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}(\text{O})_x \square_x$  (avec  $0 \leq x \leq 2$ ). Le diagramme de phase CaO -  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{H}_2\text{O}$  établi pour  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ mmHg}$  (Fig. I.10) montre que chauffé au delà d'une température  $T_1$  (1360°C pour  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ mmHg}$ ), le système CaO / "Apatite" évolue vers un second système biphasé "Apatite" / Phosphate tétracalcique (noté  $\text{C}_4\text{P}$ ) ou CaO /  $\text{C}_4\text{P}$  par l'intermédiaire de la réaction eq. I.19 [RIB 73].





**Figure I.10 :** Diagramme de phase  $CaO - P_2O_5 - H_2O$  établi pour  $P_{H_2O} = 500 \text{ mmHg}$ .  $T_1 = 1360^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 1550^\circ\text{C}$  [RIB 73].

Les quantités d'"Apatite" et de CaO présentes dans le système "Apatite" / CaO issu de la décarbonatation de l'hydroxyapatite carbonatée de type B sont fonction de son taux de carbonatation initial. Ces quantités fixent la nature du système biphasé obtenu au delà de  $T_1$ . Si "l'Apatite" est en excès un système  $C_4P$  / "Apatite" est obtenu. A l'inverse, si CaO est en excès dans le système  $C_4P$  / CaO est formé.

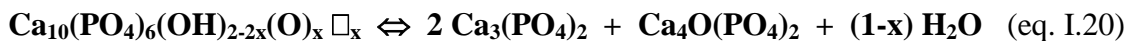
Si l'hydroxyapatite carbonatée de type B pure répond aux formules  $Ca_{10-x+u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x+2u}$  (eq. I.5) ou  $Ca_{10-x+u}(PO_4)_{6-x}(CO_3, \square)_{x-u}(CO_3, OH)_u(OH)_{2-x+u}$  (eq. I.6), le rapport molaire CaO / "Apatite" dans le système biphasé obtenu après décarbonatation peut varier de 0 à 3,5 en fonction du taux de carbonatation (selon eq. I.14) :

- si  $u < 2-x$  dans l'hydroxyapatite carbonatée initiale, le système CaO / "Apatite" chauffé au-delà de  $T_1$  évolue obligatoirement vers un système  $C_4P$  / "Apatite" car le rapport molaire CaO / "Apatite" est strictement inférieur à 2 ("Apatite" en excès dans eq. I.19).

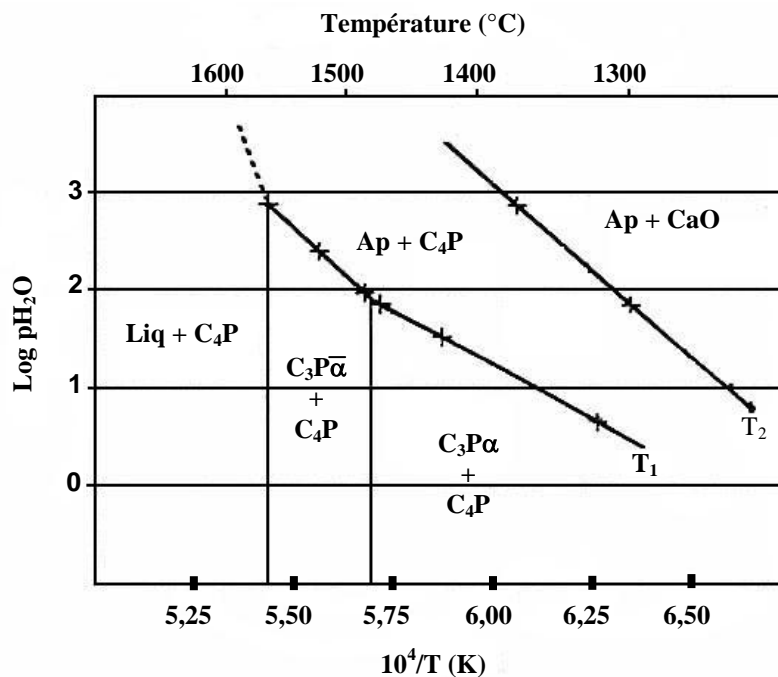
- si  $u = 2-x$ , le rapport molaire CaO / "Apatite" est égal à 2 : le système "Apatite" / CaO chauffé au-delà de  $T_1$  doit évoluer vers du  $C_4P$  pur.

- si  $u > 2-x$ , le rapport molaire CaO / "Apatite" est strictement supérieur à 2 : le système "Apatite" / CaO chauffé au-delà de  $T_1$  évolue vers un système CaO /  $C_4P$ .

Dans le cas des hydroxyapatites carbonatées de type B où  $u < 2-x$ , le système  $C_4P$  / "Apatite" formé à  $T_1$  évolue vers un nouveau système  $C_4P$  / phosphate tricalcique  $\bar{\alpha}$  (noté  $C_3P\bar{\alpha}$ ) lorsqu'il est chauffé au-delà de  $T_2$  (Fig. I.10). L'équilibre eq. I.20, qui correspond à la décomposition de la phase apatitique, traduit cette évolution [RIB 73].



Les travaux de Riboud montrent que les températures  $T_1$  et  $T_2$ , relatives aux équilibres eq. I.19 et eq. I.20, dépendent de la valeur de la pression partielle de vapeur d'eau  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  régnant dans l'atmosphère de traitement (Fig. I.11) [RIB 73].



**Figure I.11 :** Evolution des températures de transition  $T_1$  et  $T_2$  en fonction de la pression partielle d' $\text{H}_2\text{O}$  dans le système de coordonnées  $\log p_{\text{H}_2\text{O}} = f(1/T)$  [RIB 73]. Les notations sont identiques à celles de la figure I.10.

*Remarque :*

Le diagramme de phase CaO -  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{H}_2\text{O}$  établi pour  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500$  mmHg (Fig. I.10) permet également de suivre l'évolution des systèmes "Apatite" /  $\beta$ -TCP qui se forment à l'issue de la décarbonatation des hydroxyapatites carbonatées de type B contenant des ions hydrogénophosphate et dont le rapport molaire Ca/P est inférieur à 10/6.

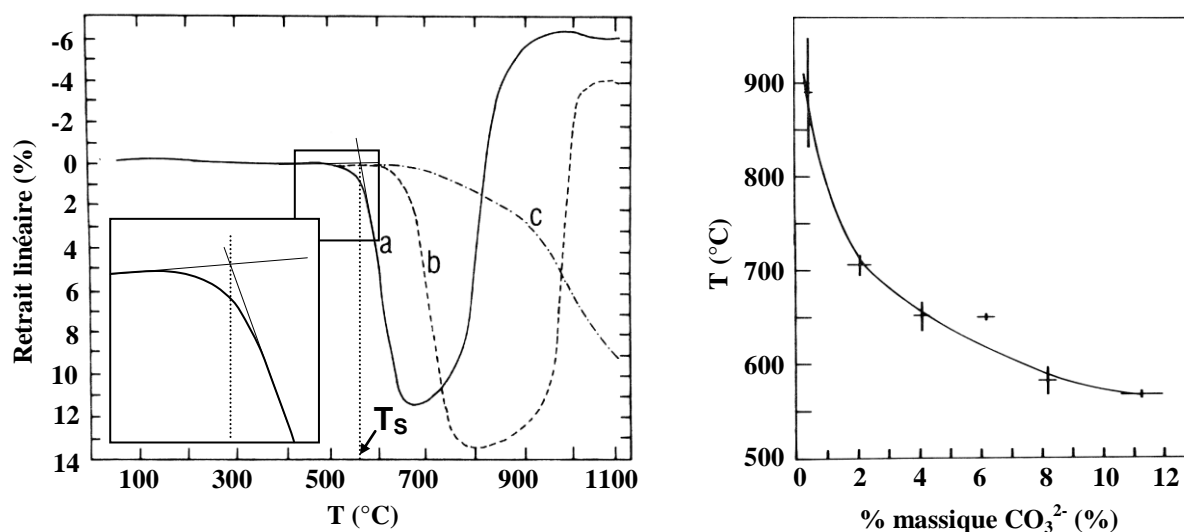
### I.2.3. Frittage des apatites carbonatées

L'étude du frittage des apatites carbonatées revêt une importance fondamentale dans l'optique d'une utilisation future de ce matériau en tant que substitut osseux. Si le frittage est nécessaire à l'obtention de la céramique proprement dite, il n'est pas sans conséquences sur les propriétés physico-chimiques et sur la composition du matériau obtenu. Dans le cas des apatites carbonatées, la problématique majeure associée au frittage est de pouvoir densifier le matériau avant sa décarbonatation afin d'éviter l'apparition de phases secondaires indésirables telles que CaO ou CaCO<sub>3</sub>. Malheureusement, à ce jour, peu de travaux se consacrant à l'étude du frittage des apatites carbonatées ont été publiés. De plus, ils se rapportent principalement à des apatites carbonatées sodées.

Cette partie expose les résultats concernant l'évolution des caractéristiques du matériau en fonction de différents paramètres de frittage tels que la température, l'atmosphère ou encore le taux de compaction des pièces à cru. Les problèmes liés à la dénaturation des produits avec la température sont également évoqués.

#### I.2.3.1. Evolution des caractéristiques physiques du matériau selon les paramètres de frittage

L'étude dilatométrique, qui consiste à mesurer le retrait (ou l'expansion) linéaire d'un échantillon en fonction de sa température, permet de juger de l'importance du taux de carbonatation initial sur le comportement physique de l'apatite à haute température et plus particulièrement sur sa frittabilité. La figure I.12 présente un faisceau de courbes de retrait issues de l'analyse de trois échantillons d'hydroxyapatites carbonatées de type B sodées ayant des taux de carbonatation initiaux différents. Les trois échantillons suivent un même comportement. Le retrait débute à une température variable suivant les compositions. Cette température notée  $T_s$  (Fig. I.12 courbe (a)), déterminée graphiquement, permet de comparer les échantillons. Elle est définie par l'intersection de la tangente à la courbe dilatométrique dans le domaine correspondant à la dilatation de l'échantillon avec la tangente de cette même courbe dans le domaine correspondant au retrait de la pièce (zoom de la figure I.12). La figure I.13 donne l'évolution de  $T_s$  en fonction du taux de carbonatation initial de l'apatite. Les figures I.12 et I.13 témoignent d'une baisse de la "température de frittage"  $T_s$  du matériau lorsque son taux de carbonatation initial augmente.



**Figure I.12 :** (à gauche) Courbes de retrait d'échantillons de Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps ayant différents taux de carbonatation traités à 5°C/min sous argon. % massique CO<sub>3</sub> : (a) 11,8 % ; (b) 8,7 % ; (c) 0,4 %.

**Figure I.13 :** Evolution de la température de frittage  $T_s$  (sous argon) suivant le taux de carbonatation initial de l'apatite. (d'après [DOI 93]).

La figure I.12 montre également qu'après la phase de retrait, les échantillons (a) et (b) se caractérisent par une expansion géométrique importante. Barralet explique ce comportement non systématique par la simultanéité de deux phénomènes : la densification du matériau et sa décomposition thermique. En effet, au delà d'un certain taux de densification du matériau, l'évacuation du CO<sub>2</sub> issu de la décarbonatation devient trop lente (voire nulle) entraînant l'accumulation du gaz au sein de l'échantillon, ce qui provoque, à terme, l'expansion de ce dernier [BAR 95 A].

La température qui correspond au taux de densification maximal du matériau évolue comme la température de début de frittage  $T_s$  : elle s'abaisse lorsque le taux de carbonatation initial de l'échantillon considéré augmente [ELL 88-A][BAR 00-B].

L'atmosphère utilisée au cours du traitement thermique constitue également un paramètre de frittage important. Afin de retarder la décarbonatation, les cycles de frittage sont généralement réalisés sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sèche (100% CO<sub>2</sub>) ou humide (97% CO<sub>2</sub> / 3% H<sub>2</sub>O) [ELL 88-A][BAR 95 B][BAR 00-A][BAR 00-B][GIB 01]. A température et temps de frittage identiques, Barralet et al. ont constaté que le recours à l'atmosphère de CO<sub>2</sub> humide augmente de manière significative le taux de densification de l'apatite traitée [BAR 00-A][BAR 00-B]. Expérimentalement, selon l'auteur, seul un frittage réalisé sous atmosphère de

CO<sub>2</sub> humide permet l'obtention d'un échantillon dense à 1000°C (le calcul du taux de densification utilisé par l'auteur se réfère à la densité théorique de l'HA).

Barralet [BAR 95 A][BAR 95 B] s'est intéressé au grossissement des grains au cours du frittage des apatites carbonatées sous atmosphère sèche (100% CO<sub>2</sub>) et humide (97% CO<sub>2</sub> / 3% H<sub>2</sub>O). Ses résultats, basés sur l'étude de Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps ayant différents taux de carbonatation, lui ont permis d'avancer plusieurs hypothèses qui restent encore aujourd'hui à vérifier.

- les mécanismes de diffusion de matière à la base du grossissement des grains au cours du frittage seraient fonction du taux de carbonatation initial de l'apatite considérée ( $E_{\text{activation}}$  d'une Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps à 3,2% de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 290 ± 30 kJ.mol<sup>-1</sup> et  $E_{\text{activation}}$  d'une Na-B-CO<sub>3</sub>-Aps à 11,5% de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 50 ± 2 kJ.mol<sup>-1</sup>).

- la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage tendrait à freiner le grossissement des grains sans modifier la nature des mécanismes de diffusion de matière qui en sont responsables.

### I.2.3.2. Décarbonatation des apatites carbonatées au cours du frittage

Comme cela a été déjà précisé, la principale difficulté liée au frittage des apatites carbonatées de type B (ou A/B) réside dans l'obtention d'une pièce dense qui conserve la structure apatitique monophasée. Le maintien de cette phase implique que la décomposition de l'apatite carbonatée caractérisée par l'apparition de phase(s) secondaire(s) et le départ des ions carbonates des sites B n'ait pas lieu. Ainsi, une apatite carbonatée monophasée densifiée doit présenter autant d'ions carbonate en site B avant qu'après traitement thermique. Très peu de résultats expérimentaux sont disponibles et ne rendent que très partiellement compte de cette problématique. Un constat commun aux études publiées est la perte de carbonate au cours du frittage. Gibson et al. purent expliquer le déficit en ions carbonate (20% en masse du total) qu'ils constatèrent entre un échantillon fritté (monophasé et densifié à 96% à 900°C sous atmosphère de CO<sub>2</sub> humide) et la poudre initiale d'apatite carbonatée mixte A/B par le départ des seuls ions carbonate initialement en sites A [GIB 01]. La présence d'ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> au sein des sites B peut également être à la source d'un déficit en ions carbonate entre le fritté et la poudre initiale sans apparition de phase secondaire selon la réaction eq. I.11 [SUW 93].

Afin de faciliter le frittage des apatites carbonatées de type B (ou A/B), les différents travaux qui ont pu être menés se sont attachés à repousser la décomposition de l'apatite vers les plus hautes températures. Une première solution, relevant de la thermodynamique, fut l'adoption d'une atmosphère de CO<sub>2</sub> sèche ou humide au cours des frittage [ELL 88-A][BAR 95 A]. La seconde, selon Doi et al., serait d'agir sur la cinétique de décarbonatation de l'apatite par l'augmentation du taux de compaction du cru et par l'élévation de la vitesse de montée en température lors du traitement thermique [DOI 95].

### I.3. Conclusion

Les hydroxyapatites carbonatées de types B synthétiques (sodées ou non) ont une composition chimique voisine de celle de la phase minérale de l'os. Les avantages à tirer de leur utilisation en tant que substituts osseux n'ont pourtant, à l'heure d'aujourd'hui, pas encore pu être recensés clairement ni vérifiés en raison des difficultés liées d'une part, à la maîtrise et au contrôle de leur composition chimique et, d'autre part, à leur densification. Pour ces mêmes raisons, le rôle joué par les ions carbonate dans le comportement biologique de tels matériaux reste encore à définir.

Les travaux menés jusqu'à présent sur les apatites carbonatées de type B (fluorées, sodées ou hydroxylées) ont permis d'établir de nombreuses méthodes de synthèse. Les procédés par coprécipitation en voie liquide se distinguent par leur aptitude à délivrer des poudres présentant une cristallinité et un taux de carbonatation proches de ceux de l'apatite naturelle. Les études s'intéressant à la stabilité thermique des apatites carbonatées de types B ont mis en évidence que la décarbonatation de ces composés engendre une restructuration massive de la phase apatitique et la formation de phases secondaires, impropres à toutes applications biologiques, et dont le nombre, la nature et la quantité sont étroitement liés à la composition initiale de l'apatite considérée. Enfin, la principale difficulté liée au frittage de ces composés tient au fait que leur décarbonatation et leur décomposition commencent à des températures proches de celles permettant leur densification. Si des essais de frittage réalisés sous atmosphère de CO<sub>2</sub> humide (97% CO<sub>2</sub> / 3% H<sub>2</sub>O) ont permis d'élaborer des céramiques denses d'apatites carbonatées de type B, le rôle de l'atmosphère de traitement, tant sur la décarbonatation des apatites que sur les processus gouvernant leur densification, reste à définir. La compréhension de ces phénomènes est un préalable indispensable à l'obtention de pièces denses à microstructure et composition chimique contrôlées.



## I.4. Bibliographie

- [BAI 99] A. A. BAIG, J. L. FOX, et al. (1999). "Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size, and microstrain parameters." *Calcified Tissue International* **64**: 437 - 449.
- [BAR 95 A] J. E. BARRALET *Processing and sintering of carbonate hydroxyapatite* Queen Mary and Westfield College, London, 1995.
- [BAR 00-A] J. E. BARRALET, M. AKAO, et al. (2000). "Dissolution of dense carbonate apatite subcutaneously implanted in Wistar rats." *Journal of Biomedical Materials Research* **49** (2): 176 - 182.
- [BAR 95 B] J. E. BARRALET, S. M. BEST, et al. (1995). "Grain growth behavior of carbonate hydroxyapatite." *Reports of Institute for Medical and Dental Engineering* **29**: 39 - 43.
- [BAR 00-B] J. E. BARRALET, S. M. BEST, et al. (2000). "Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite." *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* **11**: 719 - 724.
- [BAR 02] J. E. BARRALET, J. C. KNOWLES, et al. (2002). "Thermal decomposition of synthesised carbonate hydroxyapatite." *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* **13**: 529 - 533.
- [BEN 93] M. BENNANI, A. LEBUGLE, et al. (1993). "Contribution à l'étude des apatites carbonatées déficientes en ions calcium - II - Décomposition thermique des coprécipités de phosphate de calcium - carbonates de calcium - de structure apatitique." *Annales de Chimie* **18**: 245 - 256.
- [BER 03] D. BERNACHE-ASSOLLANT, A. ABABOU, et al. (2003). "Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  I. Calcination and particule growth." *Journal of the European Ceramic Society* **23**: 229 - 241.
- [BON 72-A] G. BONEL (1972). "Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites - 1 - Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées du type A." *Annales de Chimie* **7**: 65 - 88.
- [BON 72-B] G. BONEL (1972). "Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites - 2 - Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées de type B." *Annales de Chimie* **7**: 127 - 139.
- [BON 72-C] G. BONEL (1972). "Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites - 3 - Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques d'apatites carbonatée dans deux types de sites. Evolution des spectres IR en fonction de la composition des apatites." *Annales de Chimie* **7**: 140 - 144.
- [BUR 99] A. V. BURGESS, B. J. STORY, et al. (1999). "Highly crytalline MP-1 Hydroxylapatite coating Part I : In vitro characterisation and comparison to other plasma-sprayed hydrolapatite coatings." *Clinical Oral Implants Research* **10**: 245 - 256.
- [CAR 77] D. R. CARTER and W. C. HAYES (1977). "The compressive behavior of bone as a two-phase porous structure." *Journal of Bone Joint Surgery* **59** (A): 954 - 962.
- [CRA 58] R. G. CRAIG and F. A. PEYTON (1958). "Elastic and mechanical properties of human dentin." *Journal of Dental Research* **37**: 710 - 718.
- [CRA 61] R. G. CRAIG, F. A. PEYTON, et al. (1961). "Compressive properties of enamel, dental cements, and gold." *Journal of Dental Research* **40**: 936 - 945.
- [DES 03] A. DESTAINVILLE, E. CHAMPION, et al. (2003). "Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate." *Materials Chemistry and Physics* **80**: 269 - 277.

- [DOI 95] Y. DOI, T. KODA, et al. (1995). "Pyrolysis-gas chromatography of carbonate apatites used for sintering." *Journal of Biomedical Materials Research* **29** (11): 1451 - 1457.
- [DOI 93] Y. DOI, T. KODA, et al. (1993). "Influence of carbonates on sintering of apatites." *Journal of Dental Research* **72** (9): 1279 - 1284.
- [DOI 82] Y. DOI, Y. MORIWAKI, et al. (1982). "ESR and IR studies of carbonate - containing hydroxyapatites." *Calcified Tissue International* **34**: 2.
- [DOI 98] Y. DOI, T. SHIBUTANI, et al. (1998). "Sintered carbonated apatites as bioresorbable bone substitutes." *Journal of Biomedical Materials Research* **39** (4): 603 - 610.
- [DOW 79] S. E. P. DOWKER and J. C. ELLIOTT (1979). "Infrared absorption bands from  $\text{NCO}^-$  and  $\text{NCN}^{2-}$  in heated carbonate-containing apatites prepared in the presence of  $\text{NH}^{4+}$  ions." *Calcified Tissue International* **29**: 177 - 178.
- [DRI 80] F. C. M. DRIESSENS (1980). "The mineral in bone, dentin and tooth enamel." *Bulletin des sociétés chimiques Belges* **89**: 663 - 689.
- [DUC 93] P. DUCHEYNE, S. RADIN, et al. (1993). "The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior. I. Dissolution." *Journal of Biomedical Materials Research* **27**: 25 - 34.
- [ELL 88-B] L. G. ELLIES, J. M. CARTER, et al. (1988). "Quantitative analysis of early in vivo tissue response to synthetic apatite implants." *Journal of Biomedical Materials Research* **22** (2): 137 - 148.
- [ELL 88-A] L. G. ELLIES, D. G. A. NELSON, et al. (1988). "Cristallographic structure and surface morphology of sintered carbonated apatites." *Journal of Biomedical Materials Research* **22**: 541 - 543.
- [ELL 94] J. C. ELLIOTT (1994). "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates". Series Amsterdam, Elsevier. Editor.
- [ELL 80] J. C. ELLIOTT, G. BONEL, et al. (1980). "Space group and lattice constants of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)$ ." *Journal of applied Crystallography* **13**: 618 - 621.
- [ELL 85] J. C. ELLIOTT, D. W. HOLCOMB, et al. (1985). "Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel." *Calcified Tissue International* **37**: 372 - 375.
- [EVA 73] F. G. EVANS (1973). "Mechanical properties of bone". Series Illinois. Editor.
- [FEK 94] H. E. FEKI, I. KHATTECH, et al. (1994). "Décomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées." *Thermochimica Acta* **237**: 99 - 110.
- [GIB 01] I. R. GIBSON and W. BONFIELD (2001). "Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite." *Journal of Biomedical Materials Research* **59** (4): 697 - 708.
- [HAS 03] M. HASEGAWA, Y. DOI, et al. (2003). "Cell-mediated bioresorption of sintered carbonate apatite in rabbits." *Journal of Bone Joint Surgery* **85** (B): 142 - 147.
- [HOL 80] D. W. HOLCOMB and R. A. YOUNG (1980). "Thermal decomposition of human tooth enamel." *Calcified Tissue International* **31**: 189 - 201.
- [ISH 91] K. ISHIKAWA, Y. ISHIKAWA, et al. (1991). "Preparation of carbonate-bearing HAP and their sintering properties." *Chemistry Express* **6** (7): 463 - 466.
- [KAY 64] M. I. KAY, R. A. YOUNG, et al. (1964). "Crystal structure of hydroxyapatite." *Nature* **24**.
- [KHA 86] I. KHATTECH *Sur la décomposition thermique d'apatites carbonatées de type B synthétiques* Université de Tunis, 1986.
- [KHA 87] I. KHATTECH and M. JEMAL (1987). "Decomposition thermique de fluoroapatites carbonatées de type B "inverses". " *Thermochimica Acta* **118**: 267 - 275.

- [LAB 73] J. C. LABARTHE, G. BONEL, et al. (1973). "Sur la structure et les propriétés des apatites carbonatées de type B phospho-calciques." *Annales de Chimie* **8**: 289 - 301.
- [LAN 00] E. LANDI, A. TAMPIERI, et al. (2000). "Densification behavior and mechanism of synthetic hydroxyapatites." *Journal of the European Ceramic Society* **20**: 2377 - 2387.
- [LEG 67] R. Z. LEGEROS *Crystallography studies of the carbonate substitution in the apatite structure* Université de New-York, 1967.
- [LEG 78] R. Z. LEGEROS, G. BONEL, et al. (1978). "Types of "H<sub>2</sub>O" in human enamel and in precipitated apatites." *Calcified Tissue International* **26**: 111 - 118.
- [LEG 84-B] R. LEGROS *Apport de la physico-chimie à l'étude de la phase minérale des tissus calcifiés (2)* Institut National Polytechnique de Toulouse, 1984.
- [LEG 86] R. LEGROS, N. BALMAIN, et al. (1986). "Structure and composition of the mineral phase of periosteal bone." *Journal of Chemical Research* **S**: 8 - 9.
- [MER 00] J. MERRY *Preparation and characterisation of carbonate hydroxyapatite* Queen Mary and Westfield college, London, 2000.
- [NAD 96] S. NADIR, A. BELAINASS, et al. (1996). "Synthèse par neutralisation d'une hydroxyapatite pure à partir de l'acide orthophosphorique technique et de la calcite." *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **112**: 33 - 40.
- [NEL 81] D. G. A. NELSON (1981). "The influence of carbonate on the Atomic structure and reactivity of hydroxyapatite." *Journal of Dental Research* **60** (C): 1621 - 1629.
- [NEL 82] D. G. A. NELSON and J. D. B. FEATHERSTONE (1982). "Preparation, Analysis, and Characterisation of Carbonated apatites." *Calcified Tissue International* **34**: 69 - 81.
- [RAY 99] S. RAYNAUD *Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite - phosphate tricalcique* Université de Limoges, 1999.
- [RAY 02-A] S. RAYNAUD, E. CHAMPION, et al. (2002). "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering." *Biomaterials* **23** (4): 1065 - 1072.
- [RAY 02-B] S. RAYNAUD, E. CHAMPION, et al. (2002). "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders." *Biomaterials*.
- [RAY 02-C] S. RAYNAUD, E. CHAMPION, et al. (2002). "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics." *Biomaterials* **23** (4): 1081 - 1089.
- [RIB 73] 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." *Ann. Chim. Fr.* **8**: 381-390.
- [ROG 02] K. D. ROGERS and P. DANIELS (2002). "An X-Ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure." *Biomaterials* **23** (12): 2577 - 2585.
- [SUE 99] Y. SUETSUGU and J. TANAKA (1999). "Crystal growth of carbonate apatite using a CaCO<sub>3</sub> flux." *Journal of materials science : Materials in medicine* **10**: 561 - 566.
- [SUW 93] Y. SUWA and Y. DOI (1993). "Sintering of carbonated hydroxyapatite". *Bioceramics* 6, Philadelphia, Butterworth-Heinemann.
- [TAD 02] D. TADIC, F. PETERS, et al. (2002). "Continuous synthesis of amorphous apatites." *Biomaterials* **23** (12): 2553 - 2559.
- [TEO 89] L. TEOT, J. VIDAL, et al., Eds. (1989). "*Le tissu osseux*". Biologie de l'appareil locomoteur. Montpellier, Vigot.

- [TON 95] K. TONSUAADU, M. PELD, et al. (1995). "A thermoanalytical study of synthetic carbonate containing apatites." *Thermochimica Acta* **256**: 55 - 65.
- [TRO 72] J. C. TROMBE *Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées, carbonatées ou fluorées alcalino-terreuses* Université de Toulouse, 1972.
- [VIG 73] C. VIGNOLES *Contribution à l'étude de l'influence des ions alcalins sur la carbonatation dans les sites de type B des apatites phospho-calciques*. Université de Toulouse, 1973.
- [VIG 84] M. VIGNOLES *Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B* Institut National Polytechnique de Toulouse, 1984.
- [VIG 87] M. VIGNOLES, G. BONEL, et al. (1987). "Occurrence of nitrogenous species in precipitated B-Type carbonated apatites." *Calcified Tissue International* **40** (2): 64 - 70.
- [YAM 70] H. YAMADA (1970). "*Strength of biological materials*". Series New York. Editor.

# Chapitre II

## Chapitre II

**Synthèse et caractérisation des poudres**

## Chapitre II - Synthèse et caractérisation des poudres

Ce chapitre propose, dans une première partie, la description du procédé de synthèse utilisé pour la préparation de poudres d'hydroxyapatites carbonatées de type B (exemptes d'ions alcalins et fluorure) de composition variable. Les résultats issus de la caractérisation des poudres synthétisées sont regroupés dans une seconde partie. Le chapitre est conclu par l'analyse et la discussion des résultats obtenus.

### II.1. Synthèse des poudres

La synthèse de poudres constitue la première étape majeure dans le procédé d'élaboration d'une biocéramique. La méthode de préparation des poudres doit être reproductible et, dans la mesure du possible, simple à mettre en oeuvre. Si la synthèse de l'HA par précipitation en voie aqueuse est aujourd'hui maîtrisée et couramment utilisée (que ce soit en système continu ou séquentiel), en revanche, celle de l'apatite carbonatée de type B (ou A/B) reste problématique car peu reproductible. Le taux d'ions carbonates insérés dans la structure constitue le paramètre le plus difficile à maîtriser. Cette partie expose, d'une part, les raisons qui ont conduit au choix de la méthode de synthèse "inverse" en voie liquide pour la préparation des apatites carbonatées de type B et, d'autre part, la description du montage ainsi que les paramètres de synthèse retenus.

#### II.1.1. Choix de la méthode de synthèse

Plusieurs procédés de synthèse d'apatites carbonatées de type B (ou A/B) existent (I.1.2). Les poudres issues de chacun d'entre eux ne présentent pas les mêmes caractéristiques structurales, morphologiques et physico-chimiques (ex. : les poudres préparées par voie hydrothermale sont très bien cristallisées mais sont peu carbonatées alors que celles obtenues par précipitation en voie aqueuse présentent généralement les caractéristiques opposées). Le choix du procédé de synthèse des poudres doit par conséquent être établi vis à vis de l'application visée.

Un des objectifs de l'étude est la mise en place d'un procédé permettant la production d'un grand nombre d'échantillons denses d'apatites carbonatées de diverses compositions maîtrisées destinés à la réalisation de tests biologiques.

L'étude ainsi définie, permet d'exclure l'utilisation de méthodes de synthèse hautes températures et hautes pressions. D'une part, les moyens mis en oeuvre dans ce type de procédés sont généralement coûteux et lourds d'utilisation. D'autre part, ces méthodes n'autorisent l'obtention que de faibles quantités de poudres aux caractéristiques morphologiques, structurales et physico-chimiques non adaptées. En effet, ces produits présentent des taux de carbonatation généralement peu élevés et difficilement contrôlables. De surcroît, ces poudres se caractérisent par des tailles des grains trop élevées pour pouvoir espérer les densifier par frittage car peu réactives. A l'inverse, les méthodes par précipitation en voie aqueuse menées à basses températures sous pression atmosphérique autorisent la réalisation de grandes quantités de poudres fines et présentant des taux de carbonatation importants.

Comme exposé précédemment, pour aider à la compréhension des phénomènes intervenant à hautes températures, il est préférable que les apatites phosphocalciques préparées dans ce travail soient substituées seulement par les ions carbonates. Par conséquent, cette condition exclut, en théorie, l'usage de sels de sodium ou d'ammonium dans les synthèses. La méthode proposée par Gibson et al. apparaîtrait donc comme la mieux adaptée (I.2.1.2.2.) [GIB 01]. Cependant, si cette méthode est efficace et reproductible pour la préparation d'apatites à taux de carbonatation constants, elle contraint au rajout d'une étape supplémentaire (dosages et dilutions de la solution mère d'eau "carbonatée") dans le procédé, si plusieurs compositions sont désirées. Face à cela, il est vrai que les modes de préparation classiques "direct" et "inverse", même s'ils font intervenir un ion étranger (sodium ou ammonium), présentent l'avantage de permettre une modification précise et aisée de la concentration en carbonate introduite dans le réacteur (les ions carbonate sont initialement sous forme de sels) sans perturber celles des ions calcium et phosphate. En effet, ces dernières doivent autant que possible, rester constantes entre les synthèses afin que les poudres préparées aient des caractéristiques reproductibles.

Ainsi, afin de concilier simplicité du procédé et pureté des poudres, le choix de la méthode de synthèse s'est orienté vers la précipitation en voie aqueuse de type "inverse"; les ions carbonate et phosphate étant introduits par l'intermédiaire de sels d'ammonium.

L'insertion d'ions ammonium au sein de la structure est donc prévisible. Cependant, l'usage de la méthode "inverse" (plutôt que de la méthode "directe") conduit à un amoindrissement du phénomène (I.2.1.2.2.) [VIG 87]. En effet, lors de l'ajout des ions phosphate et carbonate dans la solution de calcium (méthode "inverse"), les ions ammonium introduits dans le réacteur sont confrontés à un excès de calcium, ce qui ne privilégie pas leur insertion au sein de l'apatite. A contrario, la méthode "directe" conduit à un excès permanent d'ions ammonium vis à vis des ions calcium. L'influence des ions ammonium sur la nature chimique et le comportement à haute température des apatites carbonatées sera prise en compte.

## II.1.2. Préparation des poudres d'apatites carbonatées

Un des objectifs majeurs réside dans la préparation de poudres d'apatites carbonatées de type B comportant des taux d'ions carbonate variables et maîtrisés par un procédé simple et reproductible. Après une description du montage et du procédé utilisé, cette partie expose les valeurs retenues pour les différents paramètres de synthèse.

### II.1.2.1. Montage

La méthode par précipitation en voie aqueuse de type "inverse" consiste à ajouter une solution de phosphate et carbonate à une solution de calcium à pH, débit et température contrôlés. Le schéma du montage est présenté figure II.1.

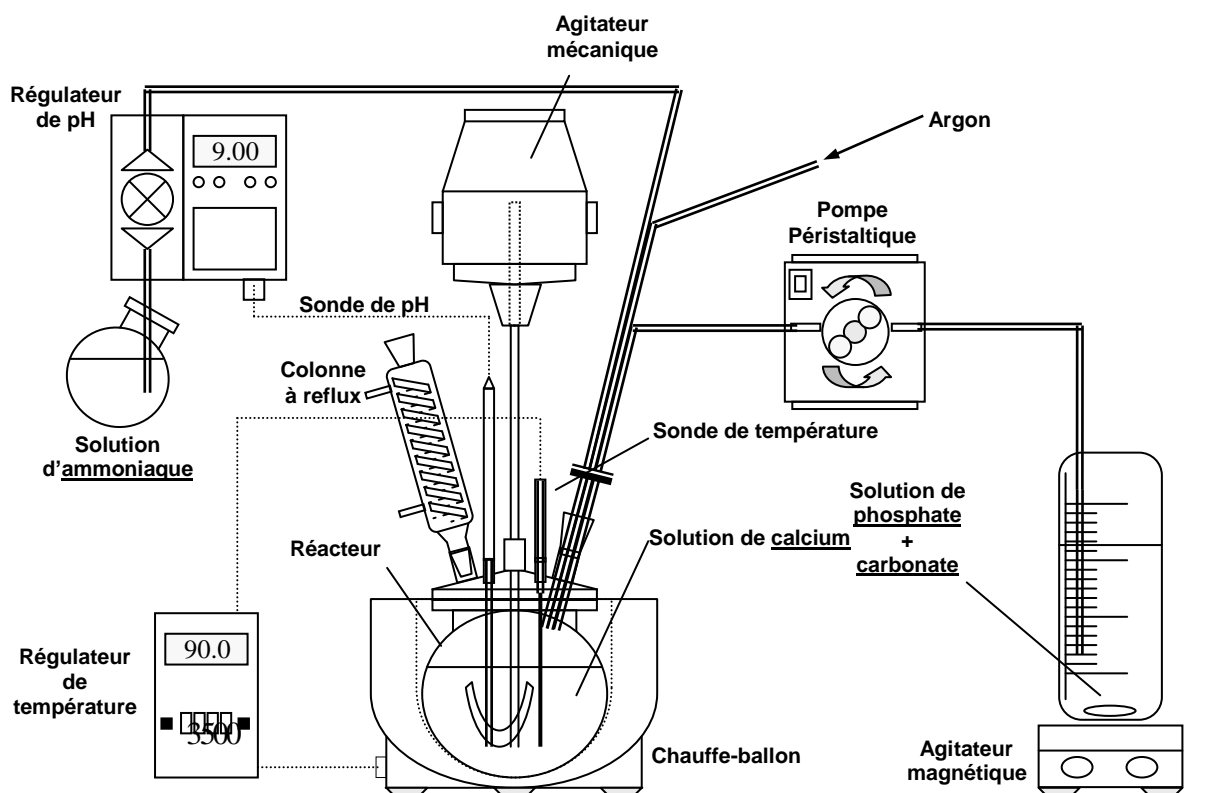
Une solution de nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^1$  est introduite au sein du réacteur puis chauffée et maintenue à la température choisie à l'aide d'un chauffe ballon relié à une sonde de température (Horst, Allemagne). Afin d'éviter toute carbonatation des apatites par le gaz carbonique atmosphérique, un flux d'argon balaye le réacteur. Ce dernier est également mis à reflux afin de limiter les pertes de liquide par évaporation. Le pH du milieu réactionnel est ajusté puis maintenu à sa valeur de consigne par une pompe doseuse régulatrice (BL 7916 Hanna Instruments) connectée à une électrode de pH. L'ajustement du pH se fait par ajout d'une solution d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}^*$ . Dès lors, la solution d'hydrogénophosphate diammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4^*$  et d'hydrogénéocarbonate d'ammonium  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3^*$  est ajoutée à débit régulé à celle de calcium à l'aide d'une pompe péristaltique (Minipuls 3 Gibson). Les solutions sont maintenues sous agitation mécanique constante (Heidolph, Allemagne) durant toute la durée de synthèse. L'ajout terminé, le précipité formé

---

(\* : les fiches signalétiques des réactifs sont regroupées dans l'annexe I)



est laissé en maturation. La température, l'agitation et le flux d'argon sont maintenus durant cette période, en revanche, le pH n'est plus ajusté. A l'issue de la maturation, le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée (200 ml pour 30 g de précipité) puis séché dans une étuve à l'air pendant 24 heures à 80°C.



**Figure II.1 :** Schéma du montage de synthèse par précipitation en voie aqueuse de type "inverse".

### II.1.2.2. Paramètres de synthèse

La nature, la cristallinité et le taux de carbonatation des poudres préparées par voie liquide sont définis par les valeurs assignées aux paramètres de synthèse (température et pH du milieu réactionnel, quantités et concentrations des réactifs, débit des ajouts et temps de maturation du précipité). Les paramètres gardés constants quelle que soit la composition synthétisée sont regroupés dans le tableau II.1. Les paramètres spécifiques à chaque synthèse sont rassemblés dans le tableau II.2. En complément des synthèses de composés contenant des ions carbonates, une poudre d'HA est également préparée qui servira de référence pour toute l'étude.

Solution de calcium	0,4 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans 750 mL d'eau distillée
Solution de phosphate	0,24 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans 250 mL d'eau distillée
Débit d'ajout de la solution $\text{PO}_4^{3-} + \text{CO}_3^{2-}$	$10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Temps de maturation	30 min
Débit d'Argon	$25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$

**Tableau II.1 :** Paramètres communs à toutes les synthèses.

Notation	$(\text{C/P})_{\text{réactifs}}$	$n_{\text{carbonate}} \text{ réactif}$	T(°C)	pH
HA	0	0	95	$8,0 \pm 0,1$
C0125	1/8	0,03	90	$9,0 \pm 0,1$
C025	1/4	0,06	90	$9,0 \pm 0,1$
C05	1/2	0,12	90	$9,0 \pm 0,1$
C1	1	0,24	90	$9,0 \pm 0,1$
C2	2	0,48	90	$9,0 \pm 0,1$

**Tableau II.2 :** Notations et paramètres de synthèse utilisés pour la préparation des diverses compositions d'apatites.  $(\text{C/P})_{\text{réactifs}}$  correspond au rapport molaire  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  en réactifs;  $n_{\text{carbonate}} \text{ réactif}$  désigne le nombre de mole d'ions carbonate introduits dans le réacteur; T et pH correspondent aux valeurs de température et de pH au cours de la précipitation.

Les concentrations en calcium et en phosphate, le temps de maturation, le débit d'argon et le pH de synthèse de l'HA (95°C, pH = 8) sont tirés d'un travail précédent réalisé au laboratoire [RAY 02-B]. Le rapport molaire Ca/P en réactifs reste inchangé quelle que soit la composition à synthétiser. Sa valeur est fixée à 10/6 (Tab. II.1). Selon les travaux de C. Vignoles et M. Vignoles résumés précédemment (I.2.1.2.2), il est possible de faire varier le taux de carbonatation des précipités en modifiant la valeur du rapport molaire  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  en réactifs (noté  $(\text{C/P})_{\text{réactif}}$  dans le reste de l'étude) [VIG 73][VIG 84][VIG 88]. Pour cette raison, les synthèses sont réalisées à partir de valeurs de  $(\text{C/P})_{\text{réactif}}$  différentes qui varient de 0 (pour la synthèse de l'HA) à 2 (Tab. II.2). Les différentes compositions préparées sont nommées à l'aide d'une notation basée sur la valeur du  $(\text{C/P})_{\text{réactif}}$  utilisée pour leur synthèse (Tab. II.2). Il est important de préciser que les notations établies dans ce chapitre seront conservées dans toute l'étude. La valeur du pH de synthèse lorsque la valeur du  $(\text{C/P})_{\text{réactif}}$  est différente de 0, est fixée à  $9,0 \pm 0,1$  afin de limiter l'insertion d'ions hydrogénophosphate dans les précipités car ces derniers sont prépondérants lorsque le pH est inférieur à 8,0 [RAY 99][RAY 02-B]. La valeur du débit d'ajout de la solution de phosphate et carbonate (Tab. II.1) et la température de précipitation (sauf HA) sont établies en fonction de travaux précédents (I.2.1.2.2) [VIG 73][VIG 84][VIG 88]. Selon C. Vignoles, le débit d'ajout de la solution de phosphate et carbonate doit être suffisamment faible afin de limiter la formation de calcite au sein des

précipités [VIG 73]. Le procédé conduit dans ces conditions à la synthèse d'environ 30 g de produit. Afin de vérifier la reproductibilité du procédé, plusieurs synthèses ont été réalisées avec des paramètres identiques.

## II.2. Caractérisation des poudres

Après séchage, les poudres sont désagglomérées par broyage à sec dans un mortier en agathe afin de pouvoir les caractériser. Les différentes techniques utilisées renseignent sur les caractéristiques structurales, chimiques, morphologiques et physico-chimiques de chacune des compositions préparées.

### II.2.1. Analyses structurales

#### II.2.1.1. Technique de caractérisation

L'analyse des phases en présence au sein des poudres (ou des pastilles après frittage) est faite par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation  $\text{CuK}_\alpha$  sur un diffractomètre  $\theta/2\theta$  Siemens D5000. Les domaines et pas angulaires, ainsi que les temps de pose sont établis en fonction des informations recherchées tout au long de cette étude. Il seront précisés dans chaque cas. Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data - Powder Diffraction Files). Les numéros des fiches utilisées sont donnés dans le tableau II.3

Nature du composé	N° fiches PDF
HAP $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9-432
TCP- $\beta$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	9-169
CaO	37-1497
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4-733
$\text{CaCO}_3$	5-586
TCPM $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	70-1379

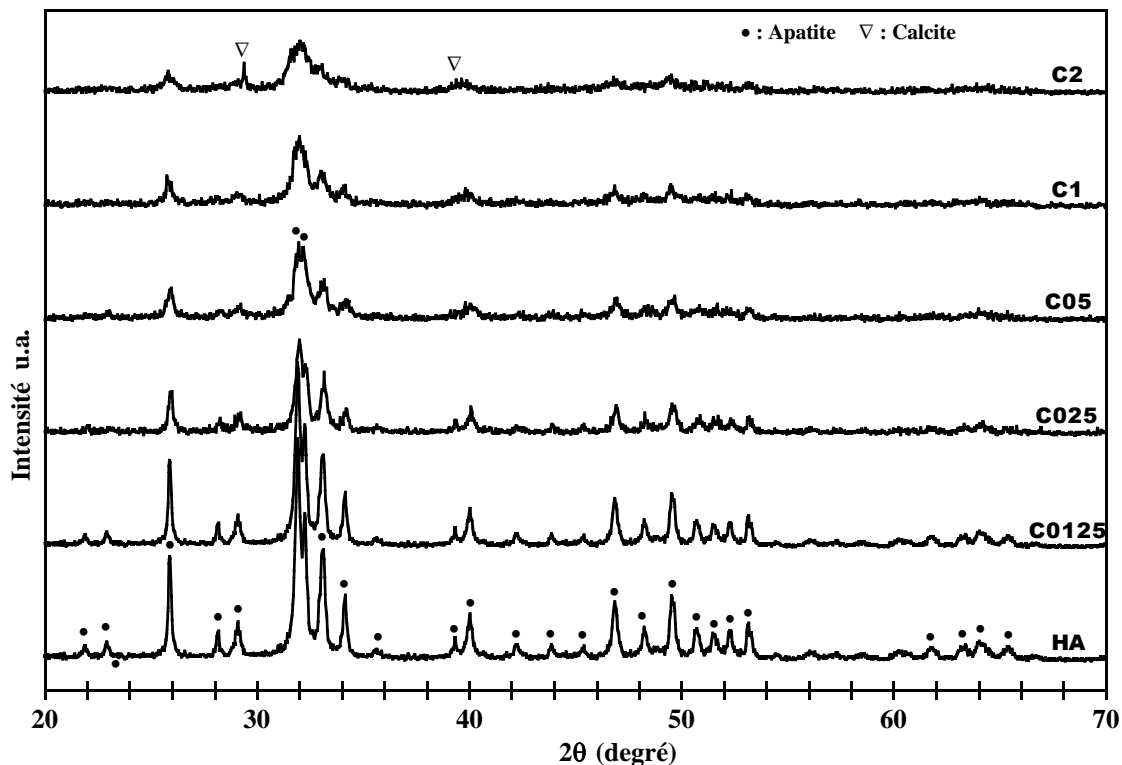
**Tableau II.3 :** *Fiches PDF de référence pour l'indexation des diffractogrammes de phosphates de calcium.*

Lorsque les échantillons analysés sont constitués d'une phase apatitique mêlée à de la chaux sous forme  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la détection de cette dernière par DRX est impossible si elle est en faible quantité. Le phénomène s'explique par la superposition de la raie caractéristique principale de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  correspondant au plan (200) à  $2\theta = 34,08^\circ$  avec une raie de l'apatite (plan (202) à  $2\theta = 34,05^\circ$  pour l'HA). L'absence de chaux est alors vérifiée avec précision par

immersion de l'échantillon dans une solution de phénolphtaléine. Si il y a présence de chaux, du fait de sa basicité, la solution vire au rose immédiatement [RAY 99].

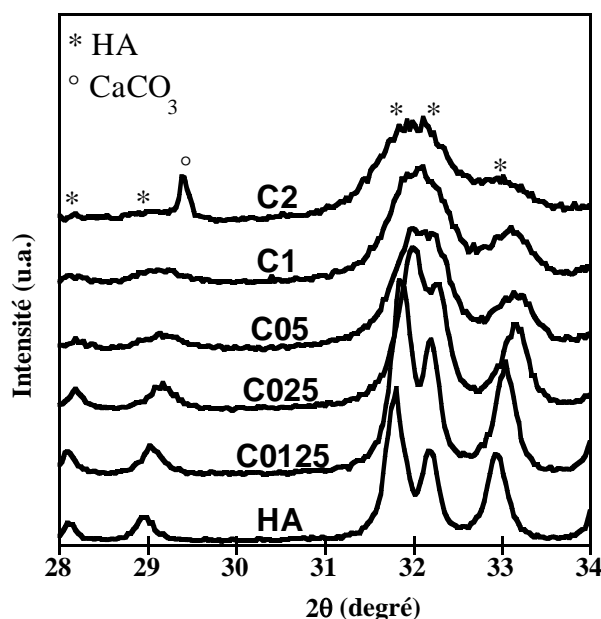
### II.2.1.2. Résultats

La figure II.2 présente les diffractogrammes de chacune des six compositions synthétisées (Tab. II.2) sur le domaine angulaire  $20^\circ - 70^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps de pose de 3 s.



**Figure II.2 :** *Diffractogrammes des poudres brutes de synthèse.*

La totalité des pics a pu être indexée. Les poudres ont toutes une structure apatitique (isomorphe de l'HA). Elles sont monophasées dans le domaine de composition variant de l'HA à C1. En revanche, la poudre synthétisée avec un  $(C/P)_{\text{réactif}}$  égal à 2 (C2) présente en plus de la phase apatitique, une seconde phase de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  sous forme de calcite détectée par son pic principal de diffraction à  $2\theta = 29,4^\circ$ . Cette dernière phase ne présentant pas d'intérêt biologique, la caractérisation de la composition C2 restera très limitée dans le reste de l'étude. La figure II.3 présente les diffractogrammes obtenus sur un domaine angulaire restreint ( $28^\circ - 34^\circ$ ) avec un pas de  $0,03^\circ$  et un temps de pose de 8 s.



**Figure II.3 :** *Diffractogrammes des poudres brutes de diverses compositions.*

La figure II.3 met en évidence un élargissement des raies en allant de l'HA vers C2. Ce phénomène, souvent expliqué par une simple baisse de cristallinité des poudres, peut également être causé par une diminution de la taille des particules lorsque ces dernières sont inférieures à 100 nm. Ce point sera discuté ultérieurement (II.3.3.2). Par ailleurs, la figure II.3 témoigne d'un déplacement des raies de la phase apatitique d'une composition à l'autre. Le décalage se fait vers les grands angles et augmente de C0125 à C2. Ce résultat est synonyme d'une contraction de la maille apatitique (de C0125 à C2). M. Vignoles a montré que l'augmentation du taux de carbonatation dans les sites B de l'apatite entraînait une diminution de la valeur du paramètre de maille  $a$ , sans modifier celle du paramètre  $c$  [VIG 84]. Le décalage de pics observé pourrait alors être imputé à une augmentation du taux de carbonatation en sites B des poudres de C0125 à C2. Cette hypothèse doit cependant être justifiée par d'autres techniques de caractérisation telles l'analyse chimique et la spectrométrie infrarouge.

## II.2.2. Analyses chimiques

### II.2.2.1. Technique de caractérisation

Les pourcentages massiques de carbone contenu dans les échantillons d'apatites à tous les stades de l'étude sont déterminés par analyse élémentaire (Elemental Analyser Model

1106, Carlo Erba Strumentazione, Italie). Le principe de l'appareil consiste en une analyse chromatographique des gaz issus de la décomposition thermique sous O<sub>2</sub> d'un échantillon pulvérulent de masse comprise entre 2 et 4 mg encapsulé dans un film d'étain. Des analyses sans poudre (ou blancs) sont réalisées afin de pouvoir corriger l'erreur sur les valeurs de pourcentage massiques mesurés induite par la fusion de l'étain seul. La justesse et l'erreur associées à la valeur du pourcentage massique retourné par l'appareil sont directement liées à celle de la pesée. Pour cette raison, cette dernière est réalisée à l'aide d'une microbalance étalonnée à ± 1 µg (Supermicro, Sartorius, Allemagne).

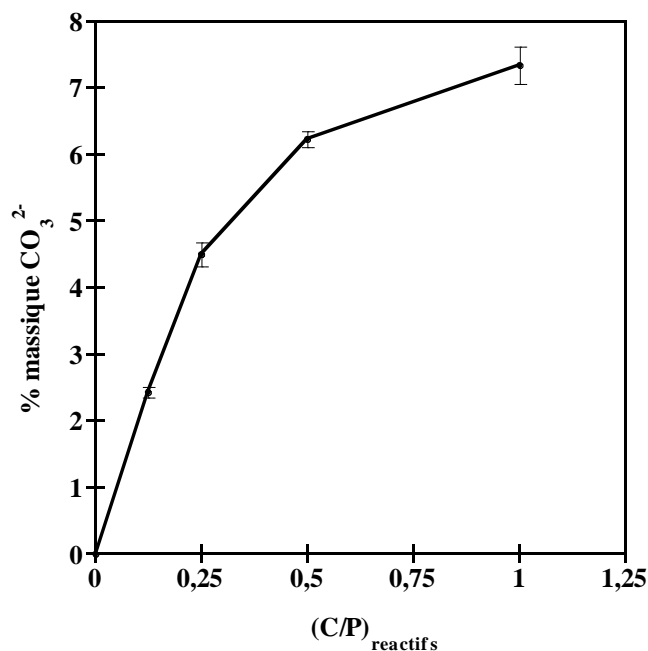
### II.2.2.2. Résultats

Le pourcentage massique d'ions carbonate contenus dans les poudres est déduit par calcul du pourcentage massique de carbone retourné par l'appareil. Celui-ci mesure **la teneur massique totale en carbone** et ne permet en aucun cas d'identifier sous quelle forme l'élément est présent dans la poudre (gaz carbonique adsorbé en surface, ions carbonate substitués, ...). Avant de procéder au calcul, il faut donc s'assurer que le carbone mesuré dans les échantillons ne doit son existence qu'à la seule présence des ions carbonate substitués dans l'apatite. Afin de réduire les sources "parasites" de carbone, tel que le gaz carbonique adsorbé, les échantillons sont calcinés 2 heures à 400°C sous air avant d'être analysés. Cette température a été retenue car inférieure à la température de début de décarbonatation des poudres (voir partie II.3.1). Le pourcentage massique de carbone obtenu dans ces conditions permet alors de déterminer la teneur massique des poudres en ions carbonate selon la formule ci dessous (eq. II.1) dans laquelle  $M_{\text{CO}_3^{2-}}$  et  $M_{\text{C}}$  représentent respectivement les masses molaires de l'ion carbonate et du carbone :

$$\% \text{massique}_{\text{CO}_3^{2-}} = (\% \text{massique}_{\text{C}})_{\text{mesuré}} \times \frac{M_{\text{CO}_3^{2-}}}{M_{\text{C}}} \quad (\text{eq. II.1})$$

La figure II.4 donne l'évolution du poucentage massique d'ions carbonate contenu dans les poudres en fonction du rapport molaire en réactifs ((C/P)<sub>réactifs</sub>) utilisé lors de la synthèse. Chaque point présenté résulte de cinq analyses effectuées sur de la poudre provenant d'une même synthèse. Les barres d'erreurs correspondent à un intervalle de confiance de 95% (soit deux écarts types). L'allure de la courbe traduit l'accroissement du taux de carbonate contenu dans les poudres lorsque (C/P)<sub>réactifs</sub> augmente. Cependant, aucune proportionnalité n'existe

entre les deux grandeurs. Le maximum de carbonatation relevé est de 7,3 % en masse et correspond à la composition C1. La composition C2 présente un taux global de carbonatation de 7,6%. Cette composition n'est pas représentée sur la figure II.4 car elle contient, en plus de la phase apatitique, une seconde phase de  $\text{CaCO}_3$  qui contribue au taux global de carbonate mesuré. A l'inverse, l'HA ne contient aucune trace de carbonate. Ce résultat démontre l'efficacité du balayage d'argon durant la synthèse pour prévenir une carbonatation éventuelle des poudres par le  $\text{CO}_2$  dissout de l'air ambiant.



**Figure II.4 :** Evolution du pourcentage massique d'ions carbonate dans les poudres en fonction de  $(C/P)_{\text{réactifs}}$ .  
Les poudres analysées ont préalablement été calcinées 2 h à  $400^\circ\text{C}$  sous air.

## II.2.3. Analyses spectrométriques

### II.2.3.1. Techniques de caractérisation

Les liaisons interatomiques sont, à l'état fondamental, au niveau d'énergie vibrationnelle  $\nu_0$ . Irradiées dans les domaines infrarouge ( $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ ) et / ou proche infrarouge ( $400\text{ cm}^{-1}$  à  $10\text{ cm}^{-1}$ ), les liaisons sont susceptibles de changer de mode normal vibratoire, c'est à dire, d'atteindre un niveau d'énergie vibrationnelle supérieur  $\nu_1, \nu_2, \nu_3...$  Les différents modes vibratoires normaux se traduisent physiquement par une élévation, une flexion ou une vibration de la molécule (ou groupement atomique) par résonance. Les niveaux d'énergie vibrationnelle sont fixés par les forces interatomiques, la masse des atomes liés et les contraintes imposées par les atomes voisins. Ainsi, l'énergie (ou la fréquence) émise

ou absorbée par une molécule lorsqu'elle change de mode normal vibratoire est caractéristique de sa nature chimique et de sa position au sein du réseau. Les spectrométries Infrarouge et Raman sont des techniques d'analyses qui permettent de recueillir les nombres d'ondes (ou énergies) induisant l'apparition de modes normaux vibratoires des molécules d'un échantillon gazeux, liquide ou solide. Les deux techniques se différencient par la nature des excitations qu'elles soumettent à l'échantillon. Elles sont complémentaires car certains modes normaux vibratoires sont inactifs en infrarouge alors qu'ils apparaissent en Raman et inversement. L'association des deux techniques permet de déterminer la structure vibrationnelle moléculaire complète d'un échantillon.

Dans l'étude des apatites carbonatées, l'intérêt de ces techniques tient au fait qu'elles permettent de différencier (voire de doser) les ions carbonate des sites B de ceux des sites A. Ces deux types d'ions étant soumis à des contraintes structurales différentes, leurs modes normaux vibratoires apparaissent à des fréquences distinctes.

#### *II.2.3.1.1. Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF)*

La spectrométrie infrarouge consiste à irradier l'échantillon dans le domaine 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  et à détecter les fréquences absorbées par ce dernier. Seuls les modes normaux vibratoires induisant un déplacement du barycentre des charges du groupement atomique sont actifs en spectrométrie infrarouge.

Les apatites carbonatées analysées par spectrométrie infrarouge se caractérisent normalement par des bandes d'absorption relatives aux groupements  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$ . Le tableau II.4 présente les fréquences des bandes d'absorption caractéristiques de ces groupements au sein d'apatites carbonatées synthétiques de différentes natures (A, B et A/B). La liste des données présentées dans ce tableau n'est pas exhaustive mais se base sur des travaux qui font aujourd'hui office de référence. Le tableau II.5 présente les bandes d'absorption caractéristiques de plusieurs autres groupements atomiques susceptibles d'être présents dans les poudres d'apatites carbonatées synthétiques (résidus de synthèse,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , gaz carbonique adsorbé...).



Groupements atomiques	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Références biblio.
$\text{CO}_3^{2-}$ en site A		880	1545, 1450	757 <sup>u</sup> , 670 <sup>u</sup>	[ELL 94]; <sup>u</sup> : [FEK 91]
$\text{CO}_3^{2-}$ en site A		878	1540, 1500, 1465		[VIG 84]
$\text{CO}_3^{2-}$ en site B		873	1465, 1412	710 <sup>u</sup> , 692 <sup>u</sup>	[ELL 94]; <sup>u</sup> : [FEK 91]
$\text{CO}_3^{2-}$ en site B ( $\text{CO}_3$ , □)		871	1470, 1420		[VIG 84]
$\text{CO}_3^{2-}$ en site B ( $\text{CO}_3$ , OH)		871	1460, 1420		[VIG 84]
$\text{CO}_3^{2-}$ labile		866			[REY 89]
$\text{CO}_3^{2-}$ dans AB- $\text{CO}_3$ -Aps			1452, 1470, 1500, 1545, 1568		[REY 89]
$\text{PO}_4^{3-}$ dans A- $\text{CO}_3$ -Aps	950		1045, 1025	602, 572	[LEG 69]
$\text{PO}_4^{3-}$ dans B- $\text{CO}_3$ -Aps	957		1090, 1040	602, 562	[BAR 95 A]
OH		3560 : élongation symétrique; 630 : libration			[HEU 77]

**Tableau II. 4 :** Bandes d'absorption caractéristiques des groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  de différents types d'apatites carbonatées synthétiques. Les valeurs des nombres d'ondes sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .

Bandes d'absorption IR	Désignation
3700 - 3000	H-O-H, $\text{H}_2\text{O}$ adsorbée
3640 - 3650	O-H de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
2340	$\text{CO}_2$ moléculaire
2200	Groupements $\text{NCO}^-$
2010	Groupements $\text{NCN}^{2-}$
1630	$\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2$ adsorbés
1380 - 1400	N-O des groupements $\text{NO}_3$
1180 - 1200	Déformation des OH des groupements $\text{HPO}_4$
875 - 870	Elongation P-OH des groupements $\text{HPO}_4$
712	$\text{CO}_3$ de $\text{CaCO}_3$
520 - 530	Déformation des groupements $\text{HPO}_4$ ( $\nu_4$ )

**Tableau II.5 :** Bandes d'absorption caractéristiques de groupements susceptibles d'être présents dans les apatites carbonatées synthétiques d'après [VIG 84]. Les valeurs des nombres d'ondes sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum One (USA), monté en transmission. La résolution de l'appareil est de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et le domaine spectral étudié s'étend de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures sont réalisées au travers de pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées à raison de 1,5 mg de poudre dans 300 mg de KBr. Le mélange des constituants pulvérulents est réalisé dans un mortier en agathe sans broyage. Les pastilles sont pressées à 160 KPa. Afin de pouvoir comparer les différents spectres, il est nécessaire de procéder à leur normalisation. Pour ce faire, après correction de sa ligne de base chaque spectre est multiplié par un coefficient ramenant l'absorbance de la bande  $\nu_4\text{PO}_4$  (à  $603 \text{ cm}^{-1}$ ) à 1. Cette procédure est conventionnellement utilisée [REY 89][HIN 96][SON 97]. Le traitement informatique des spectres est réalisé à l'aide du logiciel Spectrum (Perkin Elmer, USA).

### II.2.3.1.2. Spectrométrie de diffusion Raman

La spectrométrie Raman est basée sur la diffusion inélastique d'une onde monochromatique (source laser) au sein d'un échantillon. Un photon sur 100 000 000 sera diffusé inélastiquement avec une perte (ou un gain) en énergie correspondant à une transition vibrationnelle caractéristique de la molécule (diffusion Raman). Parallèlement à ce phénomène, un photon sur 10 000 sera diffusé élastiquement et sortira de l'échantillon avec la même longueur d'onde que l'excitatrice (diffusion Rayleigh). Après son interaction avec l'échantillon, l'onde détectée n'est plus monochromatique. De faibles rayonnements sont détectés (diffusion Raman) de part et d'autre de la longueur d'onde correspondant à l'excitatrice. Les écarts en énergie constatés entre les deux types de rayonnement correspondent aux transitions énergétiques de la molécule. Par un changement d'origine de l'axe des abscisses du spectre primaire ( $\Delta\nu = -\nu_{\text{excitatrice}}$ ), le spectre obtenu est caractéristique de la molécule et peut être superposé à un spectre infrarouge. La spectrométrie Raman est une analyse non destructive et permet d'analyser localement l'échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre du  $\mu\text{m}$  (montage de microscopie).

	A-CO <sub>3</sub> -Aps	B-CO <sub>3</sub> -Aps	HA	O-Aps
<b><math>\nu_2\text{PO}_4</math></b>	432	432	433	420
	444	445	448	435 442
<b><math>\nu_4\text{PO}_4</math></b>	579	579	580	556
	589	590	591	566
	608	609	607	584
			614	594 610
<b><math>\nu_4\text{CO}_3</math></b>	675			
	765			
<b><math>\nu_1\text{PO}_4</math></b>	947			951
	957	961	964	962
<b><math>\nu_3\text{PO}_4</math></b>	1018			1012
	1031	1030	1029	1030
		1047	1034	1039
			1041	1054
			1048	
			1057	
	1059	1070	1064	1079
<b><math>\nu_1\text{CO}_3</math> (type B)</b>		1070	1077	
<b><math>\nu_1\text{CO}_3</math> (type A)</b>	1107			
<b>OH</b>		3573	3573	3572

**Tableau II.6 :** Assignations des bandes (en  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques des groupements  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$  et OH d'apatites synthétiques analysées par microspectrométrie Raman [PEN 98][PEN 99-A][PEN 99-B]

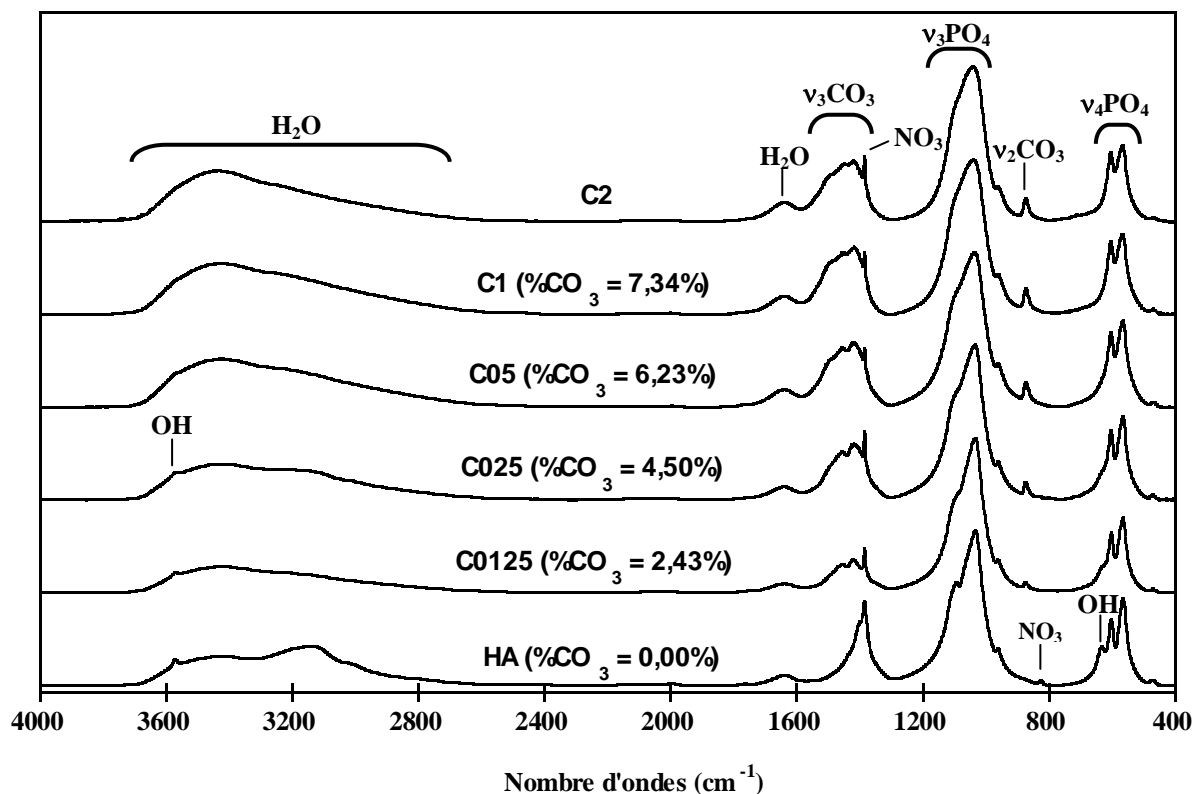
Le tableau II.6 présente les bandes de diffusion Raman caractéristiques des groupements  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$  dans les apatites synthétiques. .

Les spectres Raman présentés dans ce travail ont été réalisés par G. Leroy au Laboratoire de Biomatériaux Microspectrométrie Raman de la Faculté d'Odontologie de Lille. Le spectromètre utilisé est de type OMAR 89 (Dilor, Lille, France) équipé d'un objectif microscope (jusqu'à  $\times 100$ ). L'excitatrice est générée par un laser Hélium Néon (632 nm) d'une puissance de 8 mW. Les spectres sont acquis sur le domaine 200 - 3700  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.2.3.2. Résultats

#### ✓ *Spectrométrie infrarouge*

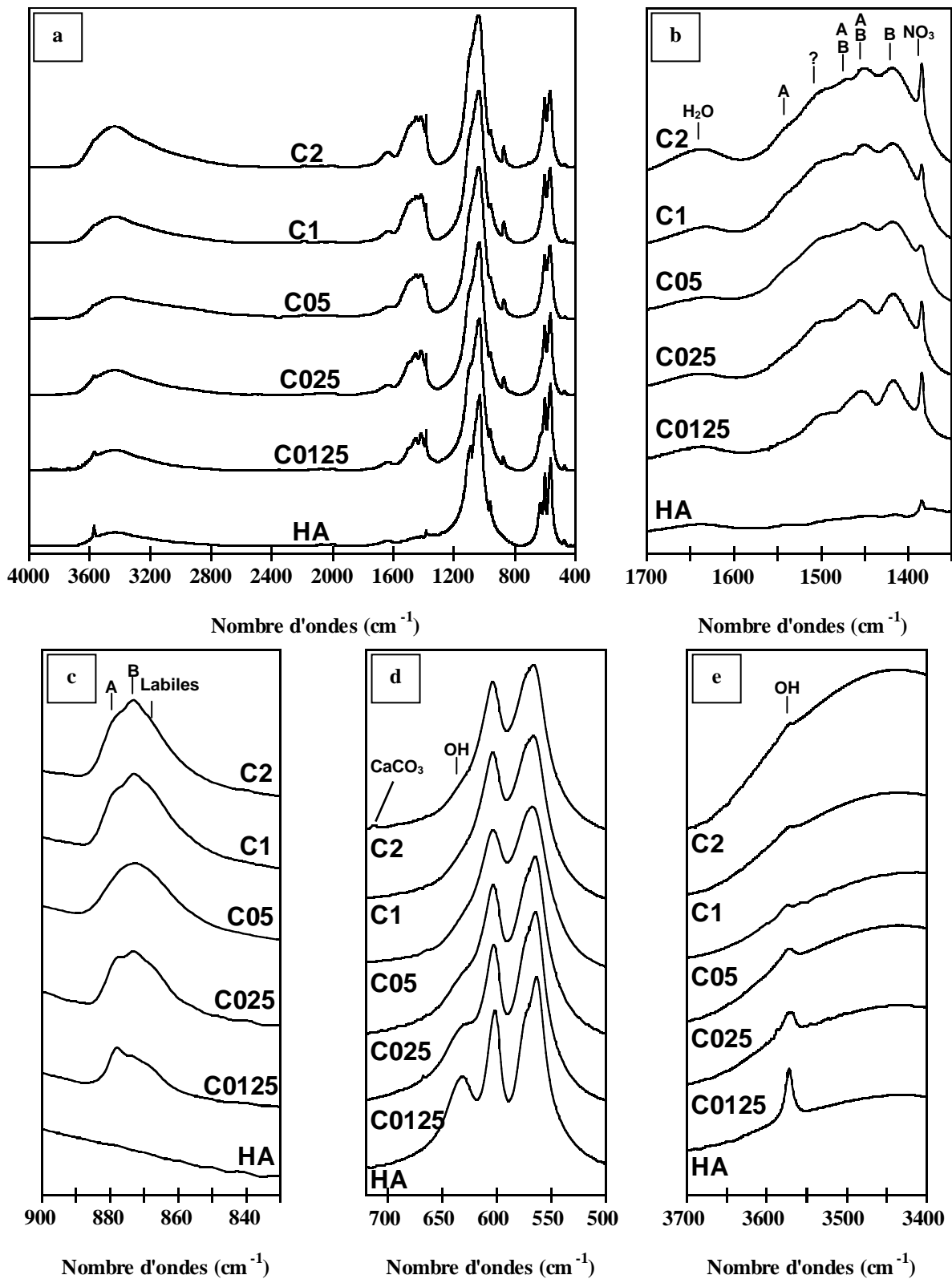
La figure II.5 présente les spectres obtenus sur les différentes compositions dans le domaine 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.5 :** Spectres infrarouge des poudres brutes de différentes compositions (le % massique en  $\text{CO}_3$  des poudres est indiqué entre parenthèses).

La bande d'absorption large et intense dans le domaine  $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$  témoigne de la présence d'eau adsorbée en surface de chacune des poudres brutes analysées. Les bandes dans les domaines  $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$  et  $700 - 450 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes  $\nu_3\text{PO}_4$  et  $\nu_4\text{PO}_4$  des groupements phosphate de l'apatite. La bande à  $960 \text{ cm}^{-1}$  est assignée à  $\nu_1\text{PO}_4$ . Les groupements OH se caractérisent par deux bandes à  $3570 \text{ cm}^{-1}$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes  $\nu_3\text{CO}_3$  et  $\nu_2\text{CO}_3$  des groupements carbonate apatitiques apparaissent respectivement dans les domaines  $1500 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  et  $900 - 850 \text{ cm}^{-1}$ . Le premier de ces deux domaines spectraux met également en évidence la superposition des bandes  $\nu_3\text{CO}_3$  avec celle des groupements  $\text{NO}_3$  provenant des résidus de synthèse. Ces derniers apparaissent clairement par la large bande centrée sur  $1384 \text{ cm}^{-1}$ , la bande à  $825 \text{ cm}^{-1}$  et l'épaule à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de l'HA qui ne contient aucun ion carbonate d'après les analyses élémentaires précédentes (Fig. II.4). L'intensité des bandes observées correspondant à la somme des contributions de chaque groupement, l'importante quantité de  $\text{NO}_3$  présents dans les poudres brutes a pour conséquence de compliquer l'interprétation du massif  $\nu_3\text{CO}_3$ . Afin de remédier à ce problème, les poudres sont calcinées 2 heures à  $400^\circ\text{C}$  sous air avant d'être analysées. Il est nécessaire de préciser que le traitement thermique des poudres brutes à  $400^\circ\text{C}$  n'entraîne aucune modification des apatites (voir partie II.3.1).

Les spectres ainsi obtenus sont présentés figure II.6. En comparaison avec la figure III.5, la figure II.6.a met en évidence une nette diminution de la quantité d'eau adsorbée en surface des poudres à l'issue du traitement thermique. Les figures II.6.b, II.6.c, II.6.d et II.6.e sont établies à partir de la figure II.6.a et mettent en avant les domaines dans lesquels les spectres se différencient significativement les uns des autres. Les spectres témoignent encore de la présence dans les poudres d'une faible quantité de groupements  $\text{NO}_3$  résiduels caractérisés par la bande à  $1384 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. III.6.b). Les bandes à  $1416 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1456 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1468 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. II.6.b) et à  $873 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. II.6.c centrée sur le domaine  $\nu_2\text{CO}_3$ ) reflètent clairement une carbonatation des apatites en site B (Tab. II.4) ce qui pouvait être attendu en raison du type de procédé de synthèse utilisé pour la préparation des poudres. La comparaison des intensités des bandes d'un spectre à l'autre, rendue possible grâce à la normalisation des spectres, montre que le taux d'ions carbonate insérés dans la structure apatitique augmente de C0125 à C2 (Fig. II.6.a, II.6.b et II.6.c) ce qui confirme les résultats de l'analyse élémentaire.



**Figure II.6 :** Spectres infrarouge des différentes compositions de poudres calcinées 2h à 400°C sous air.  
 (a) : domaine 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>; (b) : domaine 1700 - 1350 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>), (c) : domaine 900 - 830 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),  
 (d) : domaine 720 - 500 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> + OH), (e) : domaine 3700 - 3400 cm<sup>-1</sup> (OH).

L'épaulement à  $1540\text{ cm}^{-1}$  associé aux bandes à  $1456\text{ cm}^{-1}$ ,  $1468\text{ cm}^{-1}$  (Fig. II.6.b) et  $873\text{ cm}^{-1}$  (Fig. II.6.c), témoigne d'une faible carbonatation de type A (Tab. II.4). Bien que le type de procédé de synthèse utilisé dans cette étude mène généralement à l'obtention d'apatites carbonatées de type B pures (I.2.1.2.2), la présence d'ions carbonate en sites A n'est pas étonnante. En effet, dans une étude précédente, M. Vignoles, avec un procédé de synthèse proche de celui utilisé dans ce travail, montra que les apatites faiblement carbonatées étaient susceptibles de contenir des ions carbonate en site A en très faibles quantités [VIG 84]. La comparaison des spectres dans le domaine  $\nu_2\text{CO}_3$  (Fig. II.6.c) montre que l'intensité de l'épaulement attribuable aux ions carbonate des sites A à  $879\text{ cm}^{-1}$ , tend à diminuer de C0125 à C1, c'est à dire lorsque le taux de carbonatation total de l'apatite augmente. Un phénomène similaire est observable vis à vis des ions hydroxyde apatitiques associés aux bandes à  $3570\text{ cm}^{-1}$  (Fig. II.6.e) et  $630\text{ cm}^{-1}$  (Fig. II.6.d). La baisse simultanée des quantités d'ions carbonate et hydroxyde dans les sites A lorsque le taux de carbonatation total augmente, traduit une diminution du nombre de sites A disponibles. Les formules chimiques utilisées pour décrire les apatites carbonatées de type B (I.1.3.2.2) rendent compte de ce phénomène, la substitution d'ions carbonate en sites B imposant la création de lacunes en sites A.

Au sein du milieu réactionnel, régnent donc une compétition entre les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  pour occuper les sites A de l'apatite. Les proportions des deux ions au sein des sites A sont alors vraisemblablement fixées par les valeurs assignées aux paramètres de synthèse [VIG 84].

Un épaulement est visible à  $1500\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres tirés de l'analyse des compositions carbonatées. Cette vibration peut, selon les références bibliographiques considérées, être attribuable aux ions carbonate en sites A ou en sites B (Tab. II.4).

Le domaine  $\nu_2\text{CO}_3$  (Fig. II.6.c) fait apparaître, sur certaines compositions, un épaulement à  $868\text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier est généralement attribué à la présence d'un troisième type d'ions carbonate dits labiles (Tab. II.4). Ces derniers n'entament pas de liaisons fortes avec les autres ions de la structure [REY 89][HIN 96]. Adsorbés en surface des précipités, ces ions doivent donc être considérés comme résidus de synthèse.

Le spectre de l'HA ne fait apparaître aucune bande d'absorption dans le domaine  $\nu_2\text{CO}_3$  (Fig. II.6.c). Ce résultat montre que l'HA, d'une part, ne contient pas d'ions carbonate ce qui confirme les résultats de son analyse chimique élémentaire, et d'autre part, est exempt

d'ions hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Ce dernier résultat est confirmé par l'absence de phosphate tricalcique dans la poudre d'HA calcinée à  $1000^\circ\text{C}$  [RAY 02-A]. Dans le cas des apatites carbonatées, les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  en sites B sont difficiles à mettre en évidence par spectrométrie infrarouge du fait de la superposition de la bande qui les caractérise (à  $875\text{ cm}^{-1}$ ) avec celle(s) des  $\text{v}_2\text{CO}_3$  (Tab. II.4 et II.5). Cette technique ne permet donc pas de conclure sur l'absence certaine d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  au sein des apatites carbonatées préparées dans cette étude. Il est toutefois raisonnable d'émettre l'hypothèse qu'étant absents dans l'HA, ils le soient également dans les apatites carbonatées synthétisées à un pH plus élevé que l'HA (Tab. II.2).

La présence d'une bande à  $713\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration des groupements  $\text{CO}_3$  du carbonate de calcium sur le spectre correspondant à la composition C2 (fig. II.6.d), confirme la présence de calcite au sein de cette poudre.

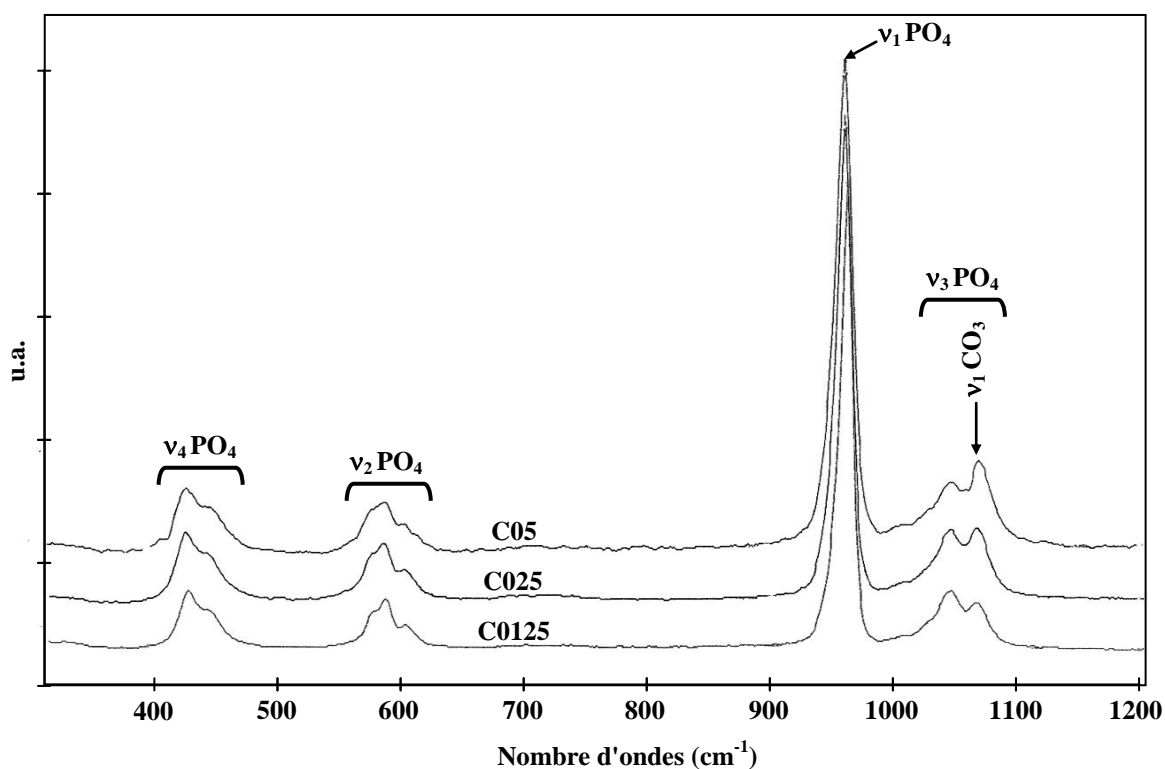
✓ Spectrométrie de diffusion Raman :

Les échantillons analysés en spectrométrie de diffusion Raman sont préalablement calcinés 2 heures à  $400^\circ\text{C}$  sous air de manière à pouvoir corréler les résultats obtenus avec ceux issus de la spectrométrie infrarouge. La figure II.7 présente les spectres réalisés sur différentes compositions (C0125, C025 et C05). Les massifs qui apparaissent entre  $1090$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , entre  $500$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  et entre  $630$  et  $550\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes  $\text{v}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{v}_4\text{PO}_4$  et  $\text{v}_2\text{PO}_4$  des groupements phosphate apatitiques.

Le pic intense et résolu à  $960\text{ cm}^{-1}$  est celui du mode  $\text{v}_1\text{PO}_4$ . L'intensité de ce pic est très peu sensible à la polarisation ; il constitue donc la référence utilisée pour la normalisation des spectres. Le mode  $\text{v}_1\text{CO}_3$  des groupements carbonates apparaît dans les domaines  $1110 - 1060\text{ cm}^{-1}$ . La bande associée au mode  $\text{v}_1\text{CO}_3$  des groupements carbonate en sites B (à  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) se superpose à celle d'une bande formant le massif  $\text{v}_3\text{PO}_4$ . Les ions carbonate en sites A, se caractérisent quant à eux, par une bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{v}_1\text{CO}_3$ ).

La bande à  $1070\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3$  en site B) apparaît clairement sur les trois spectres présentés, en revanche, celle à  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3$  en sites A) n'est pas visible. La proportion des ions carbonate dans les sites A de l'apatite paraît alors très faible. Du fait de leurs fréquences distinctes, ces deux bandes associées aux  $\text{v}_1\text{CO}_3$  des ions carbonate des deux sites permettent d'évaluer leur proportion relative au sein de l'apatite. L'estimation est basée sur la détermination de rapports d'intensités de pics dont les valeurs permettent, par le biais d'une

droite étalon, d'évaluer le pourcentage massique de l'espèce considérée [PEN 99-A]. Le rapport d'intensités de pics caractéristiques des ions carbonate en sites B est égal à  $I_{\nu_1\text{CO}_3\text{B}} / I_{\nu_1\text{PO}_4}$  (avec  $\nu_1\text{CO}_3$  à  $1070\text{ cm}^{-1}$ ). Pour estimer la proportion d'ions carbonate en site A le rapport utilisé est  $I_{\nu_1\text{CO}_3\text{A}} / I_{\nu_1\text{PO}_4}$  (avec  $\nu_1\text{CO}_3$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$ ). La droite étalon utilisée au Laboratoire de Biomatériaux Microspectrométrie Raman de la Faculté d'Odontologie de Lille fut établie à l'aide de diverses poudres synthétiques (A-CO<sub>3</sub>-Aps et B-CO<sub>3</sub>-Aps) ayant des taux de carbonatation connus. Par cette méthode, le pourcentage massique d'ions carbonate en site A a pu être estimé inférieur à 5 % de la carbonatation totale de l'apatite. Les résultats de l'estimation faite sur la quantité d'ions carbonate en site B dans les différentes compositions d'apatites sont présentés dans le tableau II.7. En guise de comparaison, le tableau reprend également les taux massiques de carbonate dans les poudres déterminés par analyse élémentaire (Fig. II.4).



**Figure II.7 :** Spectres de diffusion Raman réalisés sur différentes poudres préalablement calcinées 2 heures à  $400^{\circ}\text{C}$  sous air.

L'échantillon C1 n'a pu être analysé en raison de sa fluorescence. Le spectre obtenu dans ces conditions témoigne alors d'un mauvais rapport signal sur bruit qui le rend inexploitable d'un point de vue quantitatif. Les résultats obtenus avec les compositions



exemptes de fluorescence (C0125, C025 et C05) sont identiques, aux incertitudes près, à ceux établis par l'analyse élémentaire. Il est important de noter que cette dernière détermine un taux de carbonatation total ce qui la distingue de la méthode Raman, qui elle, permet de différencier et doser les deux "types" d'ions carbonate. L'égalité des résultats obtenus par les deux méthodes de quantification pousse à confirmer que les ions carbonate en sites A ne sont présents qu'en très faibles quantités dans les différentes compositions synthétisées.

Composition	Estimation Raman (% masse CO <sub>3</sub> en sites B)	Analyse élémentaire (% masse CO <sub>3</sub> total)
C0125	2,4	2,43 ± 0,08
C025	4,5	4,50 ± 0,18
C05	6,2	6,23 ± 0,12
C1	Fluorescence	7,34 ± 0,28

**Tableau II.7 :** Estimation par spectrométrie de diffusion Raman du pourcentage massique d'ions carbonate en sites B dans différentes poudres préalablement calcinées 2 heures à 400°C sous air.

Les groupements HPO<sub>4</sub> apatitiques, lorsqu'ils sont présents, apparaissent en spectrométrie Raman à 875 cm<sup>-1</sup> et autour de 1006 cm<sup>-1</sup> dans les apatites phosphocalciques [PEN 99-A]. Dans le cas présent, chacun des spectres présentés figure II.7 fait apparaître un faible épaulement autour de 1010 cm<sup>-1</sup> dont l'intensité augmente avec le taux de carbonatation des poudres (de C0125 à C05). En revanche, aucun des trois spectres ne présente la bande à 873 cm<sup>-1</sup>. Il est, comme en spectrométrie infrarouge, difficile de se prononcer avec certitude sur la présence d'ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> au sein des apatites carbonatées

## II.2.4. Morphologie et caractéristiques physiques des poudres

### II.2.4.1. Techniques de caractérisation

La surface spécifique des poudres est mesurée par la méthode B.E.T. 8 points à l'aide d'un appareillage Micromeritics ASAP 2010, USA. Les échantillons, d'environ 0,5 g, sont préalablement calcinés 2 heures à 400°C sous air dans le but d'éliminer l'humidité résiduelle ainsi qu'une partie des résidus de synthèse adsorbés en surface des poudres qui peuvent fausser les résultats obtenus. La caractérisation est alors effectuée après dégazage de l'échantillon pulvérulent sous vide à 250°C pendant au moins 4 heures. Les valeurs de surface sont obtenues à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption d'un gaz à la température de l'azote liquide (77K). Le gaz utilisé pour les expérimentations est l'azote.

La densité des poudres est déterminée par pycnométrie à hélium (Analyser Micromeritics AccuPyc 1330, USA). Chaque valeur est établie à partir de 10 mesures successives. Les échantillons analysés sont préalablement calcinés 2 heures à 400°C sous air pour les mêmes raisons que celles énoncées dans le paragraphe précédent. Cependant, les poudres ne sont pas maintenues en étuve entre la calcination et l'analyse.

La morphologie et la texture des poudres sont mises en évidence par microscopie électronique à balayage MEB (Philips XL 30, Pays Bas). Les poudres sont déposées sur une pastille adhésive en carbone puis métallisées à l'or pour pouvoir être observées.

#### II.2.4.2. Résultats

Le tableau II.8 présente les densités et les surfaces spécifiques mesurées sur les différentes compositions. Le tableau reprend également les taux massiques de carbonate dans les poudres déterminés par analyse élémentaire (Fig. II.4).

Composition	% massique CO <sub>3</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Densité	φ <sub>moyen</sub> grain (nm)
HA	0,00 ± 0,00	34,2 ± 0,2	2,91 ± 0,02	60
C0125	2,43 ± 0,08	36,3 ± 0,2	2,83 ± 0,02	58
C025	4,50 ± 0,18	35,9 ± 0,2	2,82 ± 0,02	59
C05	6,23 ± 0,12	36,0 ± 0,2	2,80 ± 0,02	60
C1	7,34 ± 0,28	36,9 ± 0,2	2,76 ± 0,02	59
C2	-	50,6 ± 0,2	2,83 ± 0,02	42

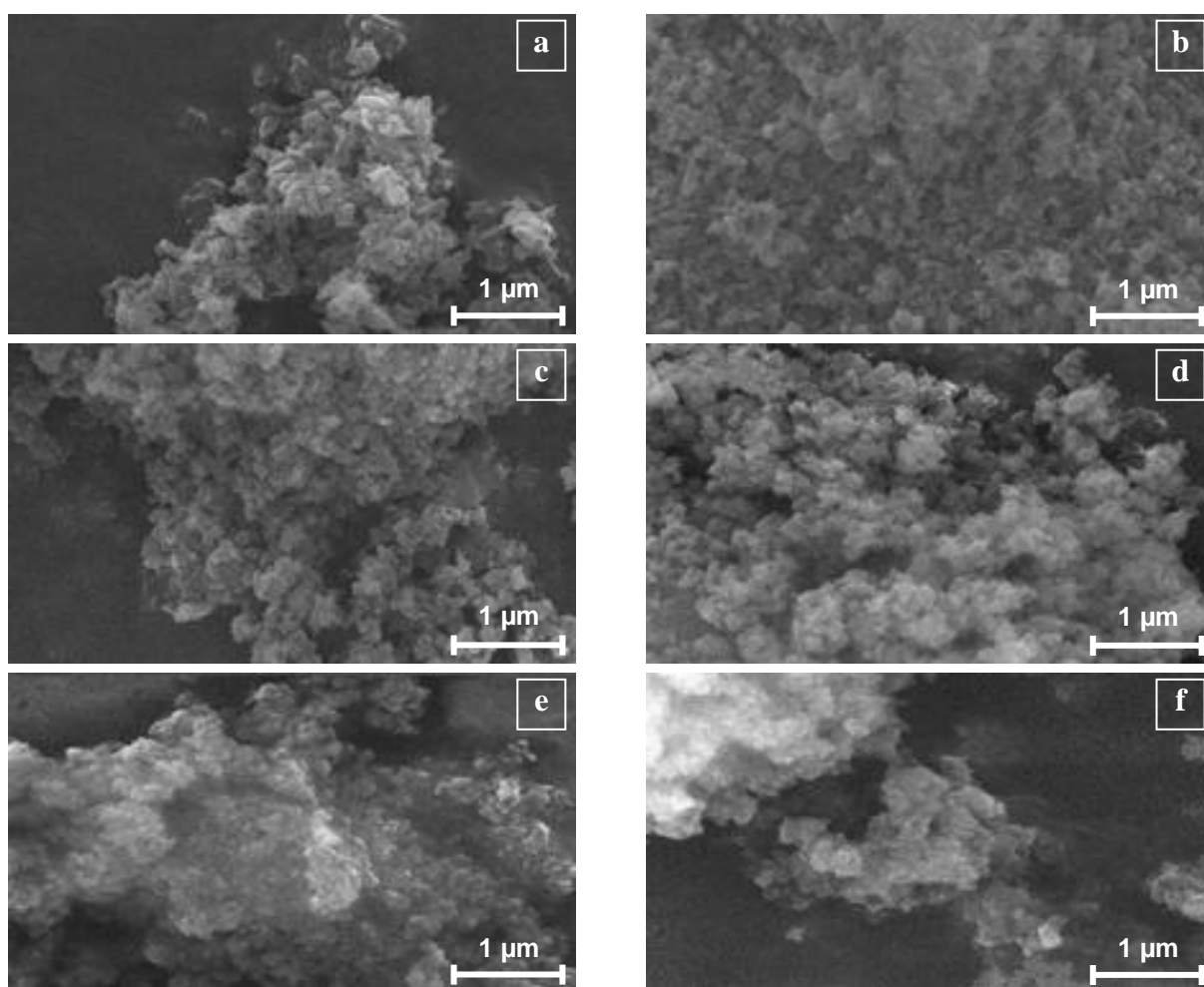
**Tableau II.8 :** Surfaces spécifiques, densités et estimation du diamètre moyen des particules de plusieurs compositions. Les poudres ont préalablement été calcinées 2 heures à 400°C sous air.

Les valeurs de surfaces spécifiques mesurées sur les poudres apatitiques monophasées (compositions allant de l'HA à C1) sont quasiment constantes (environ 36 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). La poudre C2 témoigne d'une nette augmentation de surface spécifique, vraisemblablement due à la présence de calcite dans cette poudre. Les valeurs de densité diminuent faiblement mais significativement de l'HA à C1, c'est à dire lorsque le taux de carbonatation de l'apatite augmente. La composition C2 biphasée, ne suit pas cette tendance.

Les résultats des mesures de surface spécifique et de densité permettent de fournir une estimation du diamètre équivalent des particules (supposées sphériques) qui composent les poudres. Le calcul se fait selon la formule (eq. II.2) [RAY 99]:

$$\phi_{\text{moyen}} = \frac{6}{d_{\text{pycno}} \times S_{\text{BET}}} \quad (\text{eq. II.2})$$

dans laquelle  $\phi_{\text{moyen}}$  représente le diamètre équivalent des particules exprimé en  $\mu\text{m}$ .  $d_{\text{pycno}}$  et  $S_{\text{BET}}$  représentent respectivement la densité et la surface spécifique des poudres ( $S_{\text{BET}}$  est exprimé en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). L'estimation de la taille moyenne des particules de chaque composition est donnée tableau II.8. La comparaison de ces valeurs ne fait apparaître aucun changement significatif de la taille des particules entre les différentes compositions ( $\phi_{\text{moyen}} \cong 60 \text{ nm}$ ). Seule la composition C2 déroge à nouveau cette règle.



**Figure II.8 :** Micrographies MEB des poudres calcinées 2 heure à 400°C sous air de différentes compositions.

(a) : HA ; (b) : C0125 ; (c) : C025 ; (d) : C05 ; (e) : C1 ; (f) : C2.

Compte tenu de la présence d'eau et d'éventuels résidu de synthèse dans les poudres brutes, il n'est pas possible d'examiner ces poudres en microscopie électronique à balayage. De façon identique aux échantillons destinés aux mesures de surface spécifique et de densité,

les poudres sont calcinées 2 heures à 400°C sous air avant d'être observées en microscopie. Les micrographies présentées figure II.8 (a, b, c, d, e, f) ont été réalisées sur les six compositions étudiées (de HA à C2).

Les micrographies montrent que les poudres sont fortement agglomérées. La taille des agglomérats évolue entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ . Les grains des compositions carbonatées sont équiaxes (Fig. II.4.b à f) alors que les particules d'HA témoignent plutôt d'une croissance aciculaire (Fig. II.4.a). La taille des grains est comprise entre 50 nm et 100 nm quelle que soit la composition considérée. Ces observations sont en accord avec les tailles moyennes calculées précédemment (Tab. II.8).

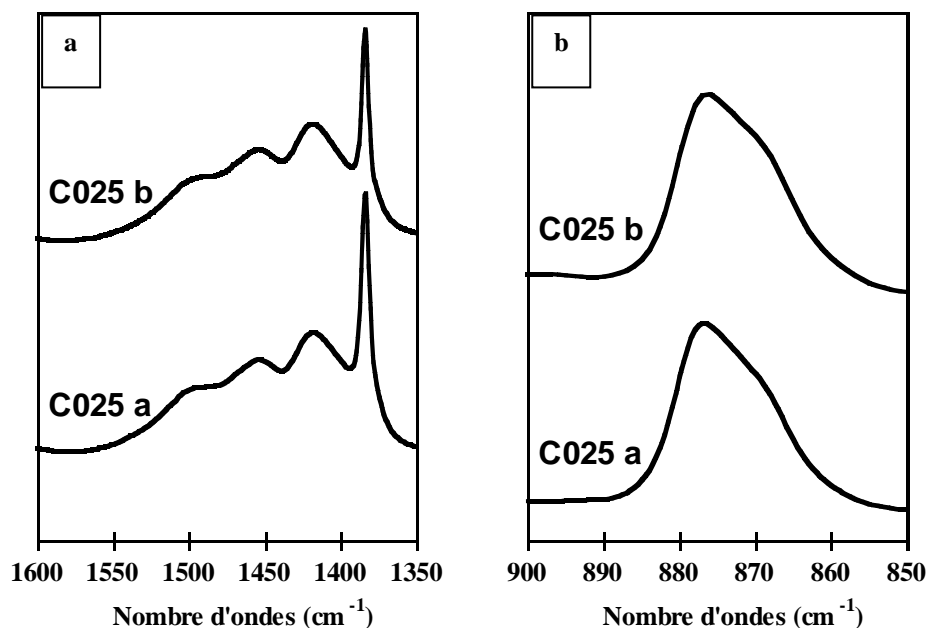
### II.2.5. Reproductibilité du procédé de synthèse

L'analyse élémentaire, associée à la spectrométrie infrarouge a été utilisée pour tester la reproductibilité du procédé de synthèse. Plusieurs compositions (C0125, C025 et C1), préparées dans des conditions opératoires identiques à celles des poudres ayant servi à établir la figure II.4, ont été analysées. Le tableau II.9 regroupe les résultats des analyses élémentaires réalisées sur les différentes synthèses. La première ligne de données du tableau correspond aux poudres analysées précédemment.

Réf. synthèse	C0125	C025	C1
a	2,43 $\pm$ 0,08	4,50 $\pm$ 0,18	7,34 $\pm$ 0,28
b	2,55 $\pm$ 0,15	4,21 $\pm$ 0,28	7,60 $\pm$ 0,27
c		4,51 $\pm$ 0,06	

**Tableau II.9 :** Pourcentage massique d'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  mesurés par analyse élémentaire sur différentes synthèses de plusieurs compositions. Les poudres sont calcinées 2 heures à 400°C sous air avant d'être analysées.

L'analyse élémentaire montre que pour un type de composition donné, les écarts de pourcentages massiques en ions carbonate entre deux synthèses n'excèdent jamais plus de 0,3% en masse (Tab. II.9). Au delà de leur similarité vis à vis de leur carbonatation totale, deux poudres synthétisées dans les mêmes conditions fournissent des spectres infrarouge identiques (Fig. II.9). La répartition des ions au sein de la structure apparaît donc également reproductible d'une synthèse à l'autre pour une composition donnée. Le procédé utilisé dans cette étude permet donc un contrôle de la carbonatation des poudres par l'intermédiaire du rapport  $(\text{C/P})_{\text{réactifs}}$  et plus précisément par la concentration en carbonate de la solution, seul paramètre variable de la synthèse.



**Figure II.9 :** Spectres infrarouges des poudres C025a et C025b (en référence au tableau II.9) calcinées 2 heures à 400°C sous air. (a) : domaine  $\nu_3\text{CO}_3$ ; (b) : domaine  $\nu_2\text{CO}_3$ .

### II.3. Discussion

Les résultats obtenus dans la partie expérimentale ont soulevé plusieurs phénomènes et problématiques qui doivent maintenant faire l'objet de discussion. La majorité des résultats présentés dans la partie précédente sont issus de la caractérisation de poudres calcinées 2 heures à 400°C. L'éventuelle influence de ce traitement thermique sur la composition chimique des poudres fait l'objet d'une première discussion. Le cas des ions ammonium susceptibles de s'insérer au sein de la structure apatitique, est traité dans un second temps. La partie est conclue par l'établissement de formules théoriques et expérimentales décrivant les composés préparés dans cette étude.

#### II.3.1. Conséquences du traitement thermique des poudres à 400°C

Afin de réduire les erreurs liées à la présence de quantités non négligeables d'eau adsorbée et de résidus de synthèse (en particulier les ions nitrate), les poudres brutes ont souvent dû être calcinées 2 heures à 400°C sous air avant d'être analysées. L'influence de ce traitement thermique sur la composition chimique des poudres doit être précisé.

Plusieurs échantillons de poudres brutes ont été analysés afin de vérifier si la calcination à 400°C entraîne des variations non négligeables du pourcentage massique en ions carbonate mesuré. Le tableau II.10 regroupe les valeurs mesurées (% massique d'ions carbonate) sur les poudres brutes et sur les poudres calcinées. Les valeurs obtenues à partir des poudres brutes paraissent, en première approche, légèrement inférieures à celles issues des mesures réalisées sur les poudres calcinées. La calcination des poudres à 400°C sous air a été utilisée afin d'éliminer les résidus de synthèse nitrés. Le pourcentage massique d'ions carbonate mesuré sur les poudres brutes se rapporte donc à la masse de l'apatite plus celle des résidus. Il est par conséquent normal que les pourcentages massiques en ions carbonate mesurés sur les poudres brutes soient très légèrement inférieurs à ceux issus des poudres calcinées qui contiennent très peu de résidus. Les pertes de masse engendrées par le départ des espèces résiduelles lors de la calcination ont été déterminées par la pesée des échantillons avant et après traitement thermique. Ces valeurs sont reportées dans le tableau II.10. En outre, les analyses réalisées par couplage thermogravimétrie / spectrométrie de masse présentées dans le chapitre suivant III.1.2 montrent qu'aucun départ de CO<sub>2</sub> n'est détectable dans ce domaine de température (20 - 400°C). Il est alors possible de corriger les valeurs des poudres brutes en fonction des valeurs de pertes de masse selon la relation eq. II.3, afin de pouvoir établir une comparaison avec les pourcentages massiques mesurés à partir des poudres calcinées.

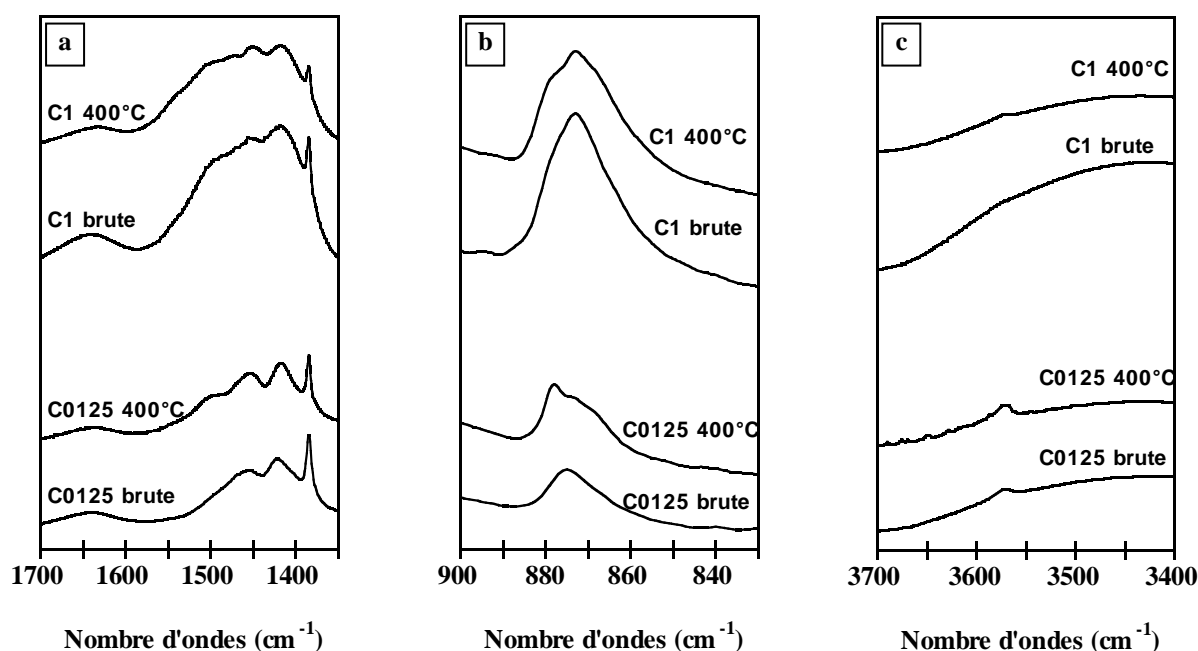
$$\%_{\text{massiqueCO}_3 \text{ corrigé}} = \frac{(\%_{\text{massiqueCO}_3 \text{ poudrebrute}}) \times 100}{100 - \Delta m} \quad (\text{eq. II.3})$$

Dans la formule ci-dessus,  $\Delta m$  est exprimée en % et correspond à la perte de masse. Les valeurs corrigées des pourcentages massiques en ions carbonate sont reportées dans le tableau II.10. Aucune différence significative ne peut être mise en évidence entre les valeurs moyennes des pourcentages massiques corrigés et celles relatives aux poudres calcinées. Cependant, bien que le nombre d'analyses réalisées avec les deux types de poudres soit identique, les poudres brutes engendrent des incertitudes sur les valeurs de pourcentage massique en carbonate plus grandes que celles obtenues avec les poudres calcinées à 400°C. L'origine des incertitudes établies à partir des mesures faites sur les poudres brutes peut être imputée à l'humidité résiduelle qu'elles sont susceptibles d'adsorber.

	C0125	C025	C05	C1
% poudres brutes (sans correction)	2,32 ± 0,24	4,22 ± 0,26	5,90 ± 0,42	6,92 ± 0,37
<b>% poudres calcinées</b>	<b>2,43 ± 0,08</b>	<b>4,50 ± 0,18</b>	<b>6,23 ± 0,12</b>	<b>7,34 ± 0,28</b>
Perte de masse (%) entre 20 et 400°C	4,93 %	5,91 %	5,84 %	6,66 %
<b>% poudres brutes (avec correction)</b>	<b>2,44 ± 0,25</b>	<b>4,49 ± 0,28</b>	<b>6,27 ± 0,45</b>	<b>7,41 ± 0,40</b>

**Tableau II.10 :** Pourcentage massique en carbonate mesurés sur les poudres brutes et calcinées 2 heures à 400°C sous air pour différentes compositions.

Si les résultats de l'analyse élémentaire montrent qu'aucune variation significative du taux de carbonatation total existe avant et après calcination des échantillons, en revanche, les analyses réalisées par spectrométries infrarouge et Raman permettent de constater des différences entre les poudres brutes et les poudres calcinées à 400°C. Les figures II.10.a,b et c présentent une juxtaposition de spectres infrarouge réalisés, pour deux compositions (C0125 et C1), sur les poudres brutes et calcinées.



**Figure II.10 :** Spectres infrarouge réalisés sur des poudres brutes et calcinées 2 heures à 400°C sous air à partir des compositions C0125 et C1. (a) : domaine 1700 - 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{CO}_3$ ); (b) : domaine 900 - 830  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2\text{CO}_3$ ); (c) : domaine 3700 - 3400  $\text{cm}^{-1}$  (OH).

Les domaines spectraux sont centrés sur le mode  $\nu_3\text{CO}_3$  (Fig. II.10.a), le mode  $\nu_2\text{CO}_3$  (Fig. II.10.b) et la vibration des groupements OH apatitiques à 3570  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. II.8.c). L'examen des spectres met en évidence l'apparition de nouvelles bandes et épaulements à 1500  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. II.8.a) et 879  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. II.8.b) après calcination des poudres. Si l'assignation de la bande à 879  $\text{cm}^{-1}$  aux ions carbonates de type A ne fait aucun doute, celle de

l'épaulement à  $1500\text{ cm}^{-1}$  reste plus ambiguë. En effet, dans une précédente étude, M. Vignoles établit que cet épaulement, lorsqu'il est associé aux bandes à  $1540\text{ cm}^{-1}$ ,  $1465\text{ cm}^{-1}$  et  $878\text{ cm}^{-1}$  était caractéristique de la présence d'ions carbonate en sites A [VIG 84]. A contrario, Nelson et al. attribuèrent cet épaulement aux ions carbonate en site B [NEL 82]. La comparaison des spectres des poudres brutes et calcinées réalisés sur la composition C0125 montre une apparition "simultanée" des épaulements à  $879\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Cette constatation force à penser que ces deux bandes sont associées à un même type d'ion : les ions carbonates des sites A.

A travers l'apparition de ces bandes, la véritable problématique est de savoir si le traitement thermique réalisé (2 heures à  $400^{\circ}\text{C}$  sous air) peut entraîner une restructuration de l'apatite se manifestant par l'apparition d'ions carbonate dans les sites A et donc, un changement de sa composition chimique. Les formules et modèles de composition établis à partir des analyses faites sur les poudres calcinées ne seraient alors pas représentatifs de l'apatite synthétisée. Plusieurs éléments forcent à penser que le traitement thermique n'entraîne aucune modification de composition.

Les analyses chimiques montrent que le taux de carbonate au sein de l'apatite reste inchangé entre la poudre brute et la poudre calcinée. Il paraît donc improbable que des réactions faisant intervenir une décomposition des ions carbonate ait eu lieu. Des réactions de transfert d'ions d'un site à l'autre, bien qu'évoquées dans la littérature, semblent être impossibles à des températures aussi basses, ces "transferts" impliquant une restructuration complète du composé par diffusion des espèces à l'état solide. Une hypothèse pouvant expliquer l'apparition des bandes à  $879\text{ cm}^{-1}$  et à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et ne faisant intervenir aucune réaction ou restructuration peut être émise. Les spectres présentés sur la figure III.10.c témoignent d'une augmentation de l'intensité de la bande OH et une amélioration de sa résolution avec le traitement thermique. Ce phénomène, rencontré dans des hydroxyapatite synthétisées par voie liquide [ELL 94], correspond à une augmentation de la cristallinité de la poudre avec la température. Les apatites carbonatées ne dérogent vraisemblablement pas à cette règle. L'apparition des bandes à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $879\text{ cm}^{-1}$  ne résulterait donc pas d'une restructuration générale de l'apatite, mais plutôt d'une augmentation de la cristallinité de la poudre avec le traitement thermique.



### II.3.2. Cas des ions ammonium et hydrogénophosphate

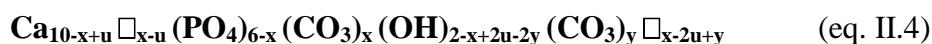
Selon la littérature, les réactifs de synthèse à base d'ions ammonium choisis pour cette étude engendrent une substitution partielle des ions calcium par les ions ammonium. Le dosage de l'azote par analyse élémentaire, dans le cas présent, ne permet pas de déterminer avec précision la teneur en ions ammonium introduits dans la structure du fait de la présence de résidus nitrés. Cependant, les spectres infrarouge réalisés sur les poudres calcinées entre 500°C et 700°C (voir partie III.2.1.3) font clairement apparaître les bandes cyanate et cyanamide résultant de la décomposition des ions ammonium. Les réactions proposées par M. Vignoles exposées précédemment (eq. I.11, eq. I.12 et eq. I.13) décrivent cette décomposition [VIG 84][VIG 87] qui donnera lieu à une discussion dans le chapitre suivant (III.2.1.3). Bien que présents dans les poudres préparées dans ce travail, les ions ammonium introduits dans la structure sont à l'état de traces. Ils seront donc négligés dans l'établissement des formules chimiques des poudres préparées dans cette étude.

L'absence totale vérifiée d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  dans l'HA conduit à considérer qu'ils sont également absents des apatites carbonatées. Bien que les analyses précédentes n'aient pas permis de lever totalement l'ambiguïté sur leur absence totale dans ces poudres, leur présence ne pourrait être qu'à l'état de traces. Ils seront également négligés dans les formulations proposées des poudres.

### II.3.3. Formules chimiques des composés

#### II.3.3.1. Modèle théorique

Le modèle qui décrit les composés préparés dans ce travail est celui d'une apatite phosphocalcique carbonatée mixte A/B. Les composés étant exempts d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ , et les traces d'ions ammonium qu'ils contiennent négligées, le modèle suivant peut-être proposé (eq. II.4) :



avec  $(0 < x < 2)$ ,  $(0 < 2u < x)$  et  $(0 < y < 2-x+2u)$

Ce modèle traduit une carbonatation mixte de l'apatite dans des proportions fixées par les paramètres  $x$  et  $y$  indépendants l'un de l'autre. Les conditions de synthèse fixent la valeur

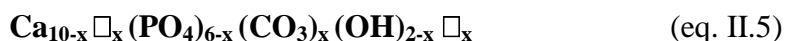
du paramètre  $u$  qui correspond à un comblement partiel des lacunes sur les sites calcium et hydroxyde par le couple ionique  $[\text{Ca}^{2+} / (\text{OH})_2]$ .

Compte tenu des résultats précédents, et notamment de la très faible proportion d'ions carbonate en sites A, cette formule peut faire l'objet d'une simplification.

### II.3.3.2. Formules expérimentales

Les résultats issus des analyses chimiques et de la spectrométrie Raman ont permis d'établir avec précision les pourcentages massiques d'ions carbonate dans les sites B. Les formules chimiques de chacune des compositions peuvent être établies à partir de ces pourcentages. La quantité en ions carbonates dans les sites A ayant été estimée inférieure à 5% en masse de la carbonatation totale, ces ions sont très minoritaires au sein de la structure et peuvent être négligés.

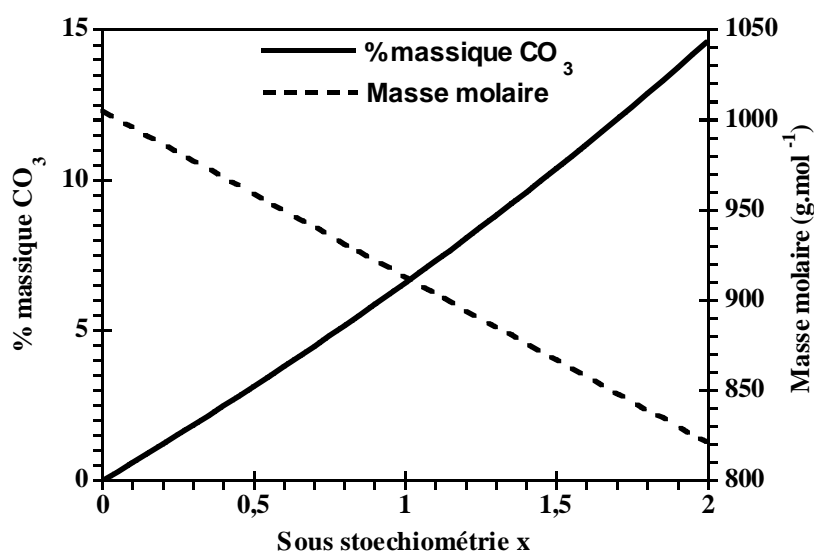
La valeur du paramètre  $u$  peut être considérée comme proche de zéro quelle que soit la composition considérée. En effet, au regard des spectres infrarouge (Fig. II.6), les intensités des bandes correspondant aux groupements OH (à  $3570 \text{ cm}^{-1}$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{CO}_3$  (à  $879 \text{ cm}^{-1}$ ) occupant les sites A, diminuent avec l'augmentation du taux de carbonatation et deviennent très faibles pour la composition la plus carbonatée (C1). Ce phénomène implique que le nombre de sites A disponibles dans cette composition soit relativement faible. Or, un comblement, même partiel, des lacunes associées aux ions calcium et hydroxyde par le couple ionique  $[\text{Ca}^{2+} / (\text{OH})_2]$  aurait dû s'illustrer par la présence des bandes de vibration OH relativement intenses. Supposer la valeur du paramètre  $u$  proche de zéro, dans le cas de cette composition, paraît alors vraisemblable. La valeur de ce paramètre étant dictée par les conditions de synthèse [VIG 84], il est très probable que sa valeur reste constante d'une composition à l'autre, soit, proche de zéro. Négliger les ions carbonate en sites A et admettre la valeur du paramètre  $u$  égale à zéro conduit à la simplification du modèle eq. II.4 (eq. II.5) :



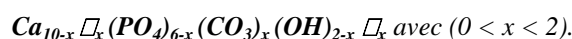
avec  $(0 < x < 2)$

Les deux courbes représentées sur la figure II.11 donnent l'évolution du pourcentage massique en ions carbonate en sites B et la variation de la masse molaire du composé décrit

par le modèle eq. II.5 en fonction de la valeur du paramètre  $x$ . Lorsque  $x$  est égal à 0, le composé a la formule chimique et la masse molaire de l'HA.



**Figure II.11 :** Evolution du % massique en ions carbonate en sites B et variation de la masse molaire des composés en fonction de la sous stoechiométrie  $x$ . Ces courbes sont établies à partir du modèle :

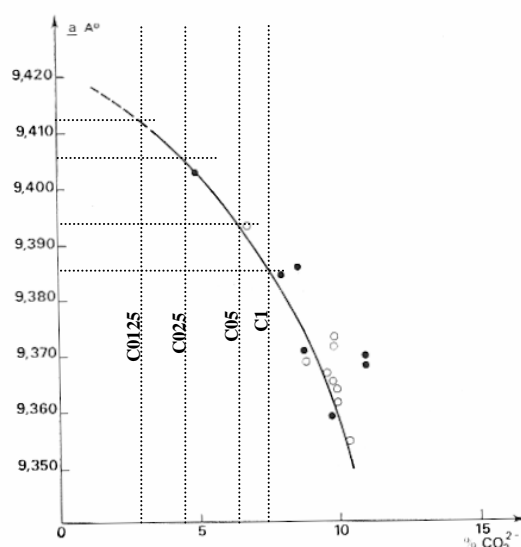


Connaissant les pourcentages massiques en ions carbonate en sites B des composés monophasés préparés dans cette étude, la formule chimique et la masse molaire de ces derniers (Tab. II.11) peuvent être déterminées à l'aide des courbes de la figure II.11.

Composition	% massique $\text{CO}_3^{2-}$	Formule chimique	M ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
HA	0,00 %	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$	1005
C0125	2,43 %	$\text{Ca}_{9,60} \square_{0,40} (\text{PO}_4)_{5,60} (\text{CO}_3)_{0,40} (\text{OH})_{1,60} \square_{0,40}$	968
C025	4,50 %	$\text{Ca}_{9,30} \square_{0,70} (\text{PO}_4)_{5,30} (\text{CO}_3)_{0,70} (\text{OH})_{1,30} \square_{0,70}$	941
C05	6,23 %	$\text{Ca}_{9,05} \square_{0,95} (\text{PO}_4)_{5,05} (\text{CO}_3)_{0,95} (\text{OH})_{1,05} \square_{0,95}$	918
C1	7,34 %	$\text{Ca}_{8,90} \square_{1,10} (\text{PO}_4)_{4,90} (\text{CO}_3)_{1,10} (\text{OH})_{0,90} \square_{1,10}$	904

**Tableau II.11 :** Formules chimiques et masses molaires des compositions préparées.

La figure II.12 est tirée des travaux menés par J.C. Labarthe sur les hydroxyapatites carbonatées de type B synthétisées par voie liquide selon la méthode "inverse" similaire à celle utilisée dans cette étude. La courbe représentée donne l'évolution du paramètre de maille de ce type de composés en fonction de leur taux de carbonatation.



**Figure II.12 :** Evolution du paramètre de maille  $a$  de l'hydroxyapatite carbonatée de type B "inverse" en fonction du taux de carbonatation [LAB 73].

Sachant que le paramètre de maille  $c$  des hydroxyapatites carbonatées de type B reste constant et égal à celui de l'HA quel que soit le taux de carbonatation [BON 72-B][LAB 73][VIG 84], il est possible de calculer la densité des composés préparés dans cette étude à partir de la masse molaire de ces derniers et de la courbe donnée figure II.12. Le tableau II.12 regroupe les valeurs de densité calculées et les valeurs de densité vraies déterminées par pycnométrie à hélium pour chacune des compositions monophasées.

Composition	% massique CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$a$ (Å)	$d_{\text{théorique}}$	$d_{\text{pycnométrie}}$
HA	0,00 %	9,418	3,16	2,91
C0125	2,43 %	9,412	3,04	2,83
C025	4,50 %	9,406	2,96	2,82
C05	6,23 %	9,393	2,90	2,80
C1	7,34 %	9,386	2,86	2,76

**Tableau II.12 :** Paramètre de maille  $a$  (déterminé à l'aide de la figure II.12), densité calculée et densité vraie mesurée de plusieurs compositions calcinées 2h à 400°C.

La densité des hydroxyapatites carbonatées de type B diminue lorsque le taux de carbonatation augmente. Les valeurs de densités mesurées à l'aide de la pycnométrie suivent une évolution similaire. Cependant, ces dernières sont inférieures à la valeur calculée quelle que soit la composition considérée. L'écart existant entre les deux valeurs peut être imputé à la présence d'espèces telles que des résidus de synthèse et de l'humidité résiduelle non éliminés à

l'issue du traitement thermique de 2 heures à 400°C. Comme cela sera mis en évidence dans le chapitre suivant, les nitrates contenus initialement dans les poudres ne disparaissent totalement des composés qu'au delà de 700°C. L'humidité résiduelle doit son origine au stockage des poudres à l'air libre à l'issue de leur calcination et jusqu'à leur analyse. Une cristallinité imparfaite des poudres est également à prendre en compte dans cet écart.

En effet, l'analyse des poudres brutes par diffraction des rayons X a mis en évidence l'élargissement des raies de diffraction avec l'accroissement du rapport  $(C/P)_{\text{réactifs}}$  (Fig. II.3). En règle générale, l'élargissement d'un pic de diffraction des rayons X peut être causé soit par une diminution de la taille des grains lorsque ceux-ci ont un diamètre inférieur à 100 nm, soit par une baisse de la cristallinité au sein des particules. Dans le cas présent, les estimations du diamètre moyen équivalent des particules (Tab. II.8) et l'observation des micrographies réalisées sur chacune des compositions (Fig. II.8) permettent d'affirmer que les apatites monophasées (de HA à C1) ont des tailles de grains identiques de l'ordre de 60 nm. L'élargissement des pics est donc à mettre en relation avec une baisse de cristallinité des poudres.

## II.4. Conclusion

Les hydroxyapatites carbonatées phosphocalciques, exemptes d'ions alcalins et hydrogénophosphates, peuvent être préparées par précipitation en voie aqueuse à pression atmosphérique. Les produits synthétisés sont monophasés, de structure apatitique, tant que le rapport molaire en ions carbonate sur phosphate des réactifs  $(C/P)_{\text{réactifs}}$  est inférieur ou égal à 1. Au delà de cette valeur, les précipités contiennent une seconde phase ( $\text{CaCO}_3$ ) en plus de la phase apatitique. Quelle que soit leur composition, mis à part l'HA pure, les poudres ont des morphologies similaires et des tailles de grains identiques. Le taux de carbonatation de l'apatite est contrôlé de manière reproductible par la valeur du rapport  $(C/P)_{\text{réactifs}}$  choisie lors de la synthèse. Les ions carbonate introduits dans la structure se substituent préférentiellement aux ions phosphate (sites B). Cependant, une très faible quantité d'ions carbonate s'insère dans les sites A de l'apatite en se substituant aux ions hydroxyde.

Une formule chimique satisfaisante de ces composés est  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$  avec x variant de 0 à 1,1, soit un taux de carbonatation maximum de 7,34 % massique. Cette dernière valeur est supérieure à celle rencontrée dans les tissus osseux qui est de l'ordre de 6 % massique au maximum.

## II.5. Bibliographie

- [BAR 95 A] J. E. BARRALET *Processing and sintering of carbonate hydroxyapatite* Queen Mary and Westfield College, London, 1995.
- [BON 72-B] G. BONEL (1972). "Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites - 2 - Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées de type B." *Annales de Chimie* **7**: 127 - 139.
- [ELL 94] J. C. ELLIOTT (1994). "*Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*". Series Amsterdam, Elsevier. Editor.
- [FEK 91] H. E. FEKI, C. REY, et al. (1991). "Carbonates ions in apatites : Infrared investigations in the  $\nu_4$  CO<sub>3</sub> domain." *Calcified Tissue International* **49** (4): 269 - 274.
- [GIB 01] I. R. GIBSON and W. BONFIELD (2001). "Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite." *Journal of Biomedical Materials Research* **59** (4): 697 - 708.
- [HEU 77] HEUGHEBAERT J.C. *Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques* Institut National Polytechnique de Toulouse, 1977.
- [HIN 96] A. HINA *Etude de la réactivité, en milieu aqueux, d'apatites phosphocalciques d'intérêt biologique* Institut National Polytechnique Toulouse, Toulouse, 1996.
- [LAB 73] J. C. LABARTHE, G. BONEL, et al. (1973). "Sur la structure et les propriétés des apatites carbonatées de type B phospho-calciques." *Annales de Chimie* **8**: 289 - 301.
- [LEG 69] R. Z. LEGEROS, O. R. TRAUTZ, et al. (1969). "Two types of substitution in the apatite structure." *Experientia* **24**: 5 - 7.
- [NEL 82] D. G. A. NELSON and J. D. B. FEATHERSTONE (1982). "Preparation, Analysis, and Characterisation of Carbonated apatites." *Calcified Tissue International* **34**: 69 - 81.
- [PEN 98] G. PENEL, G. LEROY, et al. (1998). "Raman spectral study of the PO<sub>4</sub> and the CO<sub>3</sub> vibrational modes in synthetic and biological apatites." *Calcified Tissue International* **63**: 475 - 481.
- [PEN 99-A] G. PENEL, G. LEROY, et al. (1999). "Qualitative and quantitative investigation on calcium phosphate of biological interest by raman microspectrometry." *Recent Researches and Development on Applied Spectroscopy* **2**: 137 - 146.
- [PEN 99-B] G. PENEL, N. LEROY, et al. (1999). "Raman microspectrometry studies of brushite cement: in vivo evolution in a sheep model." *Bone* **25** (2): 81 - 84.
- [RAY 99] S. RAYNAUD *Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite - phosphate tricalcique* Université de Limoges, 1999.
- [RAY 02-A] S. RAYNAUD, E. CHAMPION, et al. (2002). "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering." *Biomaterials* **23** (4): 1065 - 1072.
- [RAY 02-B] S. RAYNAUD, E. CHAMPION, et al. (2002). "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders." *Biomaterials*.
- [REY 89] C. REY, B. COLLINS, et al. (1989). "The carbonate environment in bone mineral: A resolution enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study." *Calcified Tissue International* **45**: 157 - 164.
- [SON 97] A. B. SONJU CLASEN and I. E. RUYTER (1997). "Quantitative determination of Type A and Type B carbonate in human deciduous and permanent enamel by means of

- Fourier transform infrared spectrometry." *Advanced Dental Research* **11** (4): 523 - 527.
- [VIG 73] C. VIGNOLES *Contribution à l'étude de l'influence des ions alcalins sur la carbonatation dans les sites de type B des apatites phospho-calciques*. Université de Toulouse, 1973.
- [VIG 84] M. VIGNOLES *Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B* Institut National Polytechnique de Toulouse, 1984.
- [VIG 88] M. VIGNOLES, G. BONEL, et al. (1988). "Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions." *Calcified Tissue International* **43**: 33 - 40.
- [VIG 87] M. VIGNOLES, G. BONEL, et al. (1987). "Occurrence of nitrogenous species in precipitated B-Type carbonated apatites." *Calcified Tissue International* **40** (2): 64 - 70.

# Chapitre III

## Chapitre III

**Stabilité thermique des poudres :  
étude expérimentale**



## Chapitre III - Stabilité thermique des poudres : étude expérimentale

Les apatites carbonatées de type B chauffées sous air se décomposent à des températures peu élevées (entre 500°C et 750°C suivant leur taux de carbonatation) [LAB 73][VIG 84][KHA 86][FEK 94]. Or, par l'usage d'atmosphères et de cycles thermiques adaptés, il est possible de repousser les réactions de décomposition des apatites carbonatées de type B, vers des températures plus élevées. Cependant, de nombreuses questions subsistent quant au rôle de l'atmosphère sur la thermodynamique et la cinétique des schémas réactionnels mis en jeu lors de la décomposition thermique des apatites carbonatées de type B et A/B. Ce chapitre s'inscrit dans ce contexte et propose de nouveaux éléments de réponse.

### III.1. Etude expérimentale

Les résultats exposés dans cette partie sont tirés de l'analyse thermique des différentes compositions d'apatites carbonatées décrites au chapitre précédent (Tab. II.11). Afin de mettre en évidence le rôle de l'atmosphère sur les réactions de décomposition qui interviennent lors du traitement thermique des poudres, plusieurs gaz et mélanges gazeux à pression atmosphérique sont utilisés (les puretés des gaz et la réalisation des mélanges gazeux utilisés sont respectivement précisées en annexes I et II). Les informations tirées des diverses techniques d'analyse sont de deux types. Il faut en effet distinguer les résultats qui retournent une information sur le comportement des poudres en température comme la thermogravimétrie, l'analyse thermostructurale par diffraction des rayons X et le couplage thermogravimétrie / spectrométrie de masse, de ceux issus des analyses effectuées après traitement thermique et refroidissement : spectrométrie infrarouge et Raman, diffraction des rayons X, analyses chimiques.

#### III.1.1. Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sous deux atmosphères distinctes : Argon et gaz carbonique à pression atmosphérique.

### III.1.1.1. Techniques de caractérisation

Les thermogravimétries (TG) sous atmosphère inerte sont effectuées grâce à un appareillage TA Instruments (modèle SDT 2960). Les analyses sont réalisées sous un balayage d'argon à 3 L.h<sup>-1</sup>. Environ 70 mg de poudre brute de synthèse sont introduits dans le creuset d'analyse en alumine. Les vitesses de chauffe sont fixées à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1500°C, température à laquelle un palier de 10 min est respecté. L'acquisition des données est interrompue au terme du palier. Les thermogravimétries sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sont réalisées à l'aide d'une thermobalance SETARAM (modèle Labsys TM). Les analyses sont réalisées sous un balayage de gaz carbonique sec à 3 L.h<sup>-1</sup>. La masse des échantillons est d'environ 300 mg. Le creuset d'analyse est en alumine. Les montées en température se font à 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1400°C. Un palier de 10 min est alors respecté. L'acquisition des données se poursuit jusqu'au terme du refroidissement complet de l'échantillon qui se fait à 10°C.min<sup>-1</sup> toujours sous atmosphère de gaz carbonique. Les courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) sont obtenues par traitement informatique des données (Kaleidagraph™ V 3.8).

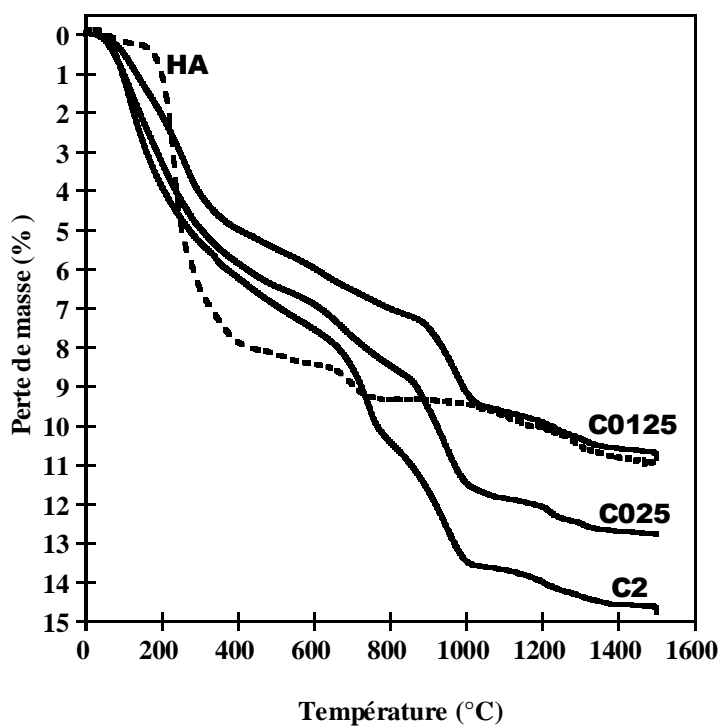
### III.1.1.2. Résultats

#### ✓ Analyses sous gaz inerte

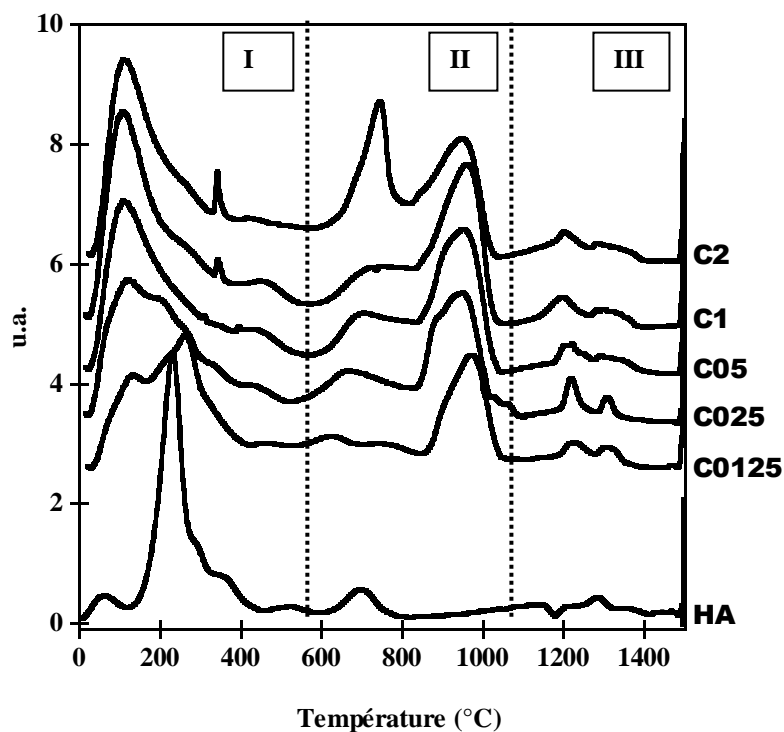
Les poudres d'apatites carbonatées, quelle que soit leur composition initiale (C0125, C025, C05 ou C1), se caractérisent par une perte de masse continue tout au long de la montée en température (Fig. III.1). La courbe d'analyse thermogravimétrique de l'HA (en pointillés) présente un profil différent de ceux propres aux compositions carbonatées. Elle se caractérise notamment par un domaine de température compris entre 730°C et 900°C au cours duquel aucune perte de masse n'est constatée. A 1500°C, les pertes de masses totales mesurées s'étalent entre 10% et 15% suivant les compositions (Tab. III.1).

Les pertes de masse totales relatives aux compositions carbonatées augmentent avec le taux de carbonatation. En revanche, l'HA semble déroger à cette règle car la valeur de perte de masse totale qui lui correspond est supérieure à celle de la composition C0125.

Les courbes DTG (Fig. III.2), d'une manière générale, se présentent comme une succession de pics et / ou d'épaulements qui peuvent être associés à un départ gazeux. Dans les descriptions qui vont suivre, un pic (ou un épaulement) sera défini par la température qui correspond à son intensité maximale.



**Figure III.1 :** Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) des compositions C0125, C025 et C2 réalisées sous argon à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figure III.2 :** Dérivées des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) des compositions HA, C0125, C025, C05, C1 et C2 réalisées sous argon à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les courbes DTG permettent de distinguer plusieurs domaines de température notés I, II et III, se différenciant les uns des autres par des cinétiques de pertes de masse distinctes. Les pertes de masse associées à chacun des trois domaines de température sont reportées dans le tableau III.1.

Le domaine de température (I) s'étend de l'ambiante jusqu'à 600°C. Plusieurs départs gazeux successifs et / ou simultanés peuvent être mis en évidence dans ce domaine de température. Dans le cas des apatites carbonatées, un départ gazeux important apparaît à 100°C. Deux épaulements sont ensuite visibles à 200°C et 260°C sur les compositions C0125 et C025. Les compositions C05 et C1 ne font seulement apparaître que le départ à 260°C. Les courbes relatives aux compositions C05 et C1 mettent en évidence un pic très bien résolu à 350°C. Seul un faible épaulement apparaît à cette température pour les compositions C0125 et C025. Vient enfin, autour de 450°C, un épaulement d'intensité et de température variables selon la composition carbonatée considérée.

Composition	Taux de carbonatation initial	Domaine (I) (0 - 600°C)	Domaine (II) (600 - 1050°C)	Domaine (III) (1050 - 1500°C)	Perte totale (0 - 1500°C)
HA	0,00 %	9,34 %	1,01 %	1,29 %	11,64 %
C0125	2,43 %	5,60 %	3,94 %	1,31 %	10,85 %
C025	4,50 %	6,53 %	5,33 %	0,90 %	12,76 %
C05	6,23 %	6,85 %	5,54 %	1,23 %	13,62 %
C1	7,34 %	7,74 %	5,76 %	1,16 %	14,66 %
C2 <sup>(1)</sup>	7,60 %	7,37 %	6,24 %	1,19 %	14,80 %

<sup>(1)</sup> : Cette composition contient initialement une seconde phase de calcite.

**Tableau III.1 :** Pertes de masse des différentes compositions traitées sous atmosphère inerte.

Dans le domaine (I), la courbe DTG de l'HA présente un profil très différent de ceux propres aux compositions carbonatées. Cette courbe met en évidence un premier départ à 70°C puis un second, plus intense, centré sur 240°C. Ensuite, comme dans le cas des apatites carbonatées, deux épaulements sont visibles à 260°C et 350°C. Enfin, un pic est présent à 500°C qui ne trouve pas de correspondance sur les courbes relatives aux compositions carbonatées.

Les pertes de masses relevées à 600°C varient de 5,60 % à 9,34 % selon les compositions (Tab. III.1). Aucun lien ne semble cependant exister entre ces valeurs et le taux de carbonatation initial des poudres.

Le domaine (II) s'étend de 600°C à 1050°C. Les courbes DTG des compositions carbonatées se caractérisent par deux départs gazeux dans ce domaine de température. La composition C0125 fait apparaître un pic supplémentaire enregistré autour de 780°C impossible à mettre en évidence sur les autres compositions. Le premier pic commun à toutes les compositions carbonatées se déplace de 650°C à 750°C lorsque le taux de carbonatation de la poudre augmente. Puis, un second pic intense est observé à 950°C. Ce départ est inexistant dans le cas de l'HA pour laquelle un seul départ est enregistré dont le maximum se situe à environ 700°C. Les pertes de masse mesurées entre les deux températures limitant le domaine (II) (Fig. III.2) augmentent avec le taux de carbonatation initial des poudres comme en témoignent les valeurs reportées dans le tableau III.1. Cependant, aucune proportionnalité directe ne semble lier ces deux grandeurs.

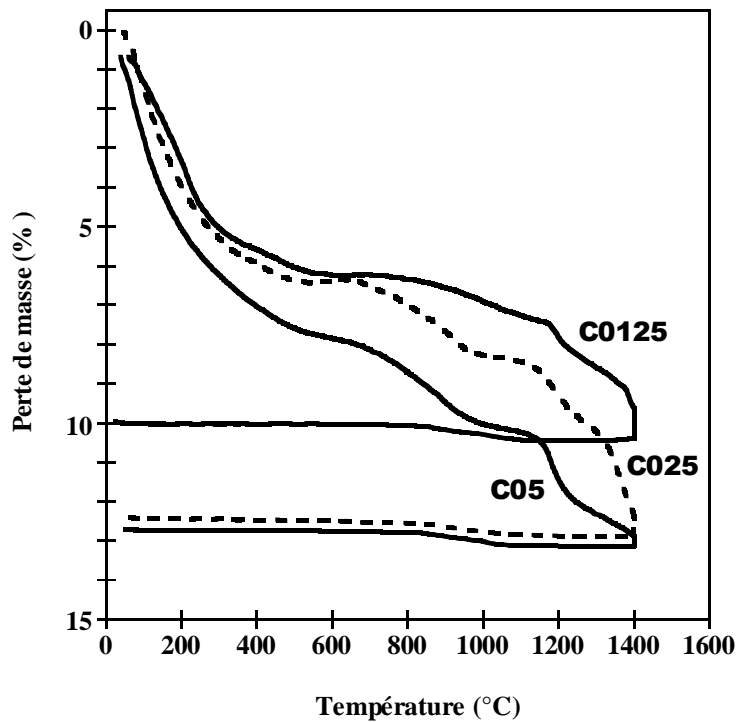
La courbe DTG de la composition C2 met en évidence un pic intense à 750°C qui correspond à la décomposition thermique de la calcite initialement présente dans cette poudre. La décomposition de cette phase engendre la formation de chaux CaO et de gaz carbonique selon l'équilibre  $\text{CaCO}_3 \Leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

Le domaine (III) s'étale de 1050°C à 1500°C. Dans ce domaine de température, l'HA adopte une nouvelle fois un comportement différent de celui propre aux compositions carbonatées. Alors que ces dernières font l'objet de deux pertes de masse visibles à 1250°C et 1330°C, l'HA n'en présente qu'une seule à 1300°C. Les pertes de masse associées à ces départs sont reportées dans le tableau III.1. Les valeurs sont comprises entre 0,90 % et 1,31 %. Aucun lien de proportionnalité ne semble cependant exister entre ces valeurs et le taux de carbonatation initial des poudres.

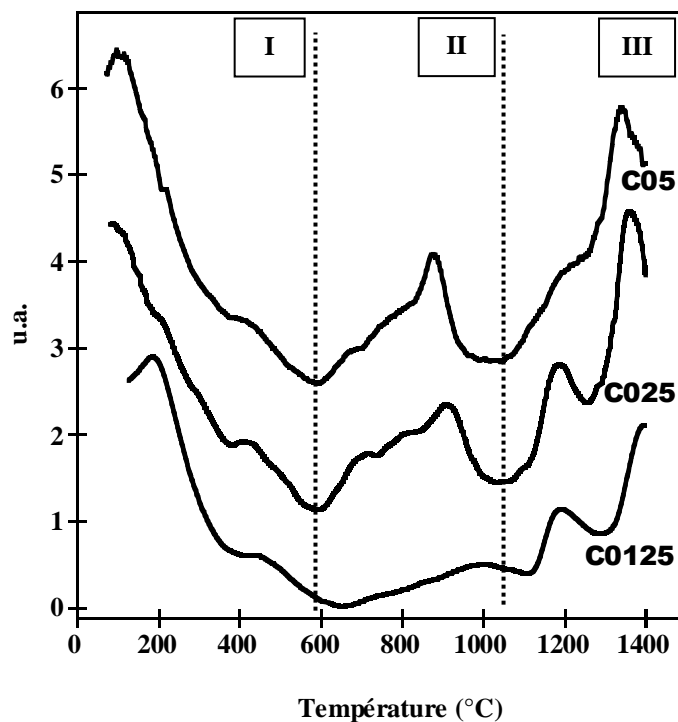
#### ✓ Analyses sous CO<sub>2</sub>

Les figure III.3 et III.4 présentent respectivement les courbes TG et DTG relatives aux compositions C0125, C025 et C05 analysées sous atmosphère de gaz carbonique. Les allures des courbes TG obtenues diffèrent quelque peu de celles acquises sous atmosphère inerte, notamment par la présence de deux plateaux autour de 600°C et 1100°C. Ainsi, trois pertes de masse successives se dessinent. Les courbes DTG (Fig. III.4) illustrent bien ce phénomène et permettent de distinguer à nouveau trois domaines de température. Ces domaines sont notés (I), (II) et (III) et les pertes de masse qui leur correspondent sont reportées sur le tableau III.2. Les températures délimitant les domaines (I), (II) et (III) sont identiques à celles

précédemment déterminées sous atmosphère inerte (Tab. III.1). Cependant, les valeurs de pertes de masse associées à chaque domaine sont différentes selon l'atmosphère utilisée.



**Figure III.3:** Courbes thermogravimétriques des compositions C0125, C025 et C05 réalisées sous  $CO_2$  à  $5^\circ C.min^{-1}$ .



**Figure III.4:** Dérivées des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) réalisées sous  $CO_2$  à  $5^\circ C.min^{-1}$ .

Le domaine (I) s'étend de l'ambiante jusqu'aux environs de 600°C (Fig. III.4). A cette température, les pertes de masse relatives aux compositions C0125, C025 et C05 varient de 6,23 % à 8,07 % (Tab. III.2). Ces valeurs sont légèrement différentes, sauf pour la composition C025, à celles obtenues sous atmosphère inerte. Les écarts de valeurs constatés dans ce domaine de température peuvent s'expliquer par un effet cinétique lié à l'utilisation de vitesses de chauffe différentes dans les deux types d'analyses (atmosphère inerte : 10°C.min<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub> : 5°C. min<sup>-1</sup>). Les profils des courbes DTG dans le domaine (I) présentent certaines similitudes à ceux obtenus sous argon (Fig. III.2). Les pics et épaulements à 100°C, 200°C et 450°C précédemment mis en évidence sous atmosphère inerte apparaissent aussi sur les courbes relatives à l'atmosphère de CO<sub>2</sub>. Cependant, les épaulements à 260°C et 350°C, visibles dans le cas des poudres traitées sous argon, sont indiscernables sous atmosphère de gaz carbonique. L'influence de l'atmosphère sur la nature et la quantité des gaz émis en dessous de 600°C reste difficile à préciser après analyse des seuls résultats de thermogravimétrie.

Composition	% massique CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Domaine (I) 0 - 600°C	Domaine (II) 600 - 1050°C	Domaine (III) 1050 - 1400°C	Perte totale 0 - 1400°C	Refroidissement ( <sup>2</sup> )
C0125	2,43 %	6,23 %	1,09 %	3,13 %	10,45 %	0,51 %
C025	4,50 %	6,43 %	1,98 %	4,55 %	12,96 %	0,48 %
C05	6,23 %	8,07 %	2,24 %	2,86 %	13,17 %	0,40 %

(<sup>2</sup>) : les valeurs reportées dans la colonne refroidissement correspondent à un gain de masse.

**Tableau III.2 :** Pertes de masse des compositions C0125, C025 et C05 traitées sous atmosphère de gaz carbonique. Les domaines (I), (II) et (III) sont définis à l'aide des courbes DTG (Fig. III.4).

Le domaine (II) s'étend de 600°C et 1050°C (Fig. III.4). Les pertes de masse mesurées dans ce domaine (Tab. III.2) sont inférieures d'au moins 3% en absolu, à celles mesurées dans ce même domaine de température sous atmosphère inerte. Par ailleurs, bien que croissantes avec le taux de carbonatation initial des poudres, elles ne sont ni égales, ni proportionnelles à ce dernier. Au regard des courbes DTG, trois dégagements gazeux se distinguent dans ce domaine de température. Deux pics apparaissent, plus ou moins marqués, à 700°C et 820°C, quelle que soit la composition considérée. Ces deux dégagements ne sont pas observables sur les courbes correspondant aux analyses réalisées sous argon. Au-delà de 820°C, un troisième pic plus intense et mieux défini que les deux précédents apparaît sur les courbes DTG obtenues sous CO<sub>2</sub>. La température correspondant à son maximum tend à diminuer lorsque le taux de carbonatation initial de la poudre augmente (1000°C pour C0125, 910°C pour C025 et 880°C pour C05). A contrario, l'intensité de ce pic augmente avec le taux de carbonatation.

Au terme de ce dégagement gazeux, les pertes de masse se stabilisent sur un court domaine de température.

La température à laquelle débute la troisième perte de masse (domaine (III)) diminue lorsque le taux de carbonatation augmente. L'allure des courbes dans ce domaine de température peut être définie par la superposition d'un pic à 1200°C (commun à toutes les compositions) avec un pic large et intense dont le maximum est à une température qui diminue lorsque le taux de carbonatation initial augmente, soit aux environs de 1380°C pour la composition C0125, 1360°C pour C025 et 1340°C pour C05. Les valeurs des pertes de masse mesurées dans ce domaine sont reportées dans le tableau III.2. Elles sont supérieures d'environ 3 % en absolu à celles obtenues sous atmosphère inerte.

Les pertes de masse totales mesurées au terme du palier à 1400°C sont très proches de celles obtenues à 1500°C sous atmosphère inerte. Les écarts existant entre les deux valeurs sont inférieurs à 0,5 % en absolu quelle que soit la composition considérée (Tab. III.1 et Tab. III.2).

Enfin, au cours du refroidissement des échantillons, un léger gain de masse de l'ordre de 0,5% est enregistré pour toutes les compositions.

### III.1.2. Analyses thermiques différentielles et nature des gaz émis

Afin de déterminer les effets thermiques et la nature des gaz émis lors du traitement thermique des poudres sous atmosphère inerte, ces dernières ont été analysées par couplage Thermogravimétrie / Analyse Thermique Différentielle / Spectrométrie de masse (TG / ATD / SM).

#### III.1.2.1. Techniques de caractérisation

Les travaux présentés dans cette partie ont été réalisés par R. Gibert et A.-M. Danna au centre SPIN du département de Physico-chimie de Matériaux Multicomposants (PC2M) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de S<sup>t</sup>-Etienne. L'appareillage utilisé consiste en le couplage d'une TG / ATD haute température (SETARAM) avec un spectromètre de masse à quadrupole (BALZERS QMS 200 - PRISMA™). L'hélium est utilisé comme atmosphère du four et gaz vecteur afin d'acheminer vers le spectromètre de masse les gaz émis par les poudres pendant leur traitement thermique. Seuls les phénomènes se produisant durant la

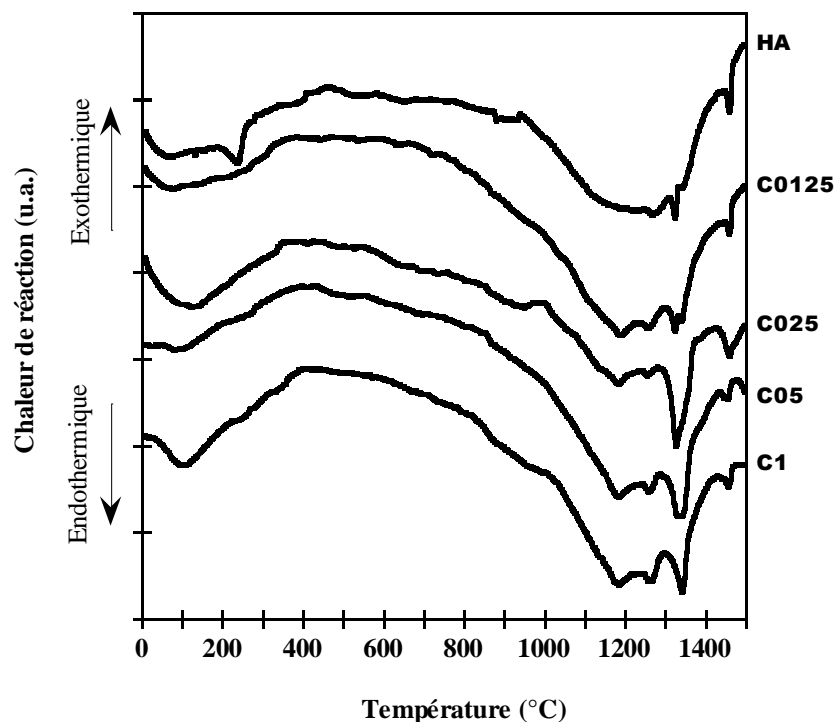


montée en température sont enregistrés. La chauffe est effectuée à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1500^{\circ}\text{C}$ . La masse initiale des échantillons pulvérulents est d'environ 20 mg. Le creuset d'analyse est en alumine. Les thermogravimétries réalisées à l'aide du couplage TG / ATD / SM sont effectuées dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour les analyses exposées dans la partie précédente (Fig. III.1 et III.2, montée à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T_{\text{max}} = 1500^{\circ}\text{C}$ , atmosphère inerte). Les courbes TG issues des deux appareillages ont été comparées et ont permis de vérifier la reproductibilité des analyses.

### III.1.2.2. Résultats

#### ✓ Analyses thermiques différentielles

Les courbes d'analyses thermiques différentielles relatives aux compositions carbonatées et à l'HA sont présentées sur la figure III.5.



**Figure III.5 :** ATD des différentes compositions traitées sous hélium à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

L'allure des courbes diffère peu d'une composition à l'autre. Un premier pic endothermique s'étend de la température ambiante jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$  avec un maximum autour de  $100^{\circ}\text{C}$ . En plus de ce pic, la courbe ATD correspondant à l'HA fait apparaître un second pic endothermique à  $240^{\circ}\text{C}$ . Ce dernier paraît être associé au départ gazeux intense visible à cette même température sur la courbe DTG de l'HA (Fig. III.2).

Au-delà de 400°C, un large pic endothermique intense centré autour de 1200°C, se dessine. Sur ce dernier, plusieurs pics et épaulements endothermiques sont visibles. Entre 800°C et 1000°C, un épaulement peu marqué apparaît sur chacune des compositions. Un pic commun à toutes les compositions carbonatées est ensuite visible à 1180°C. Ce dernier n'existe pas dans le cas de l'HA. Les pics à 1270°C et 1460°C apparaissent dans tous les cas. Leurs intensités semblent peu dépendantes de la composition considérée. Enfin, un doublet se dessine à 1310°C et 1320°C visible dans le cas de composition C0125. L'ensemble des pics ATD intervenant entre 1150°C et 1500°C sont à associer aux deux départs gazeux précédemment mis en évidence dans ce domaine de température sur les courbes DTG obtenues sous argon (Fig. III.2).

✓ Analyse des gaz émis par spectrométrie de masse

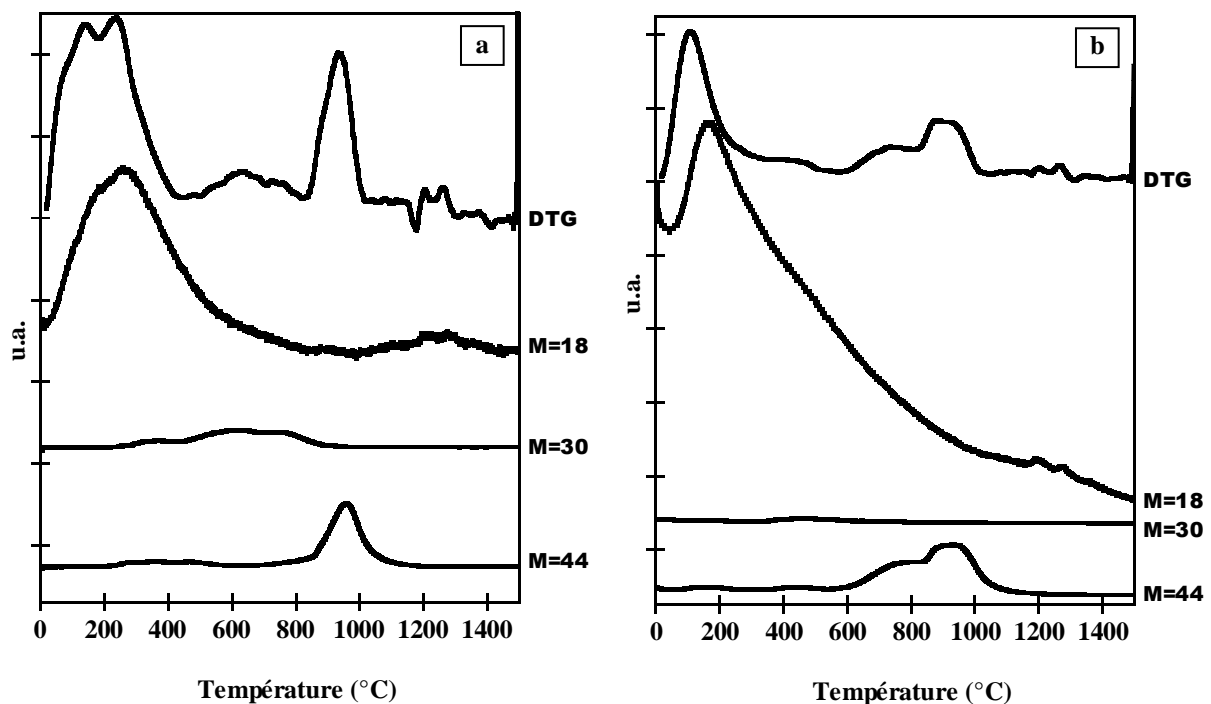
L'analyse par spectrométrie de masse couplée à la thermogravimétrie permet de suivre les quantités de gaz émis en fonction de la température. Par principe, la spectrométrie de masse permet de faire la distinction entre deux produits si ces derniers répondent à des masses moléculaires différentes. Cependant, plusieurs espèces, de nature chimique différente peuvent avoir la même masse moléculaire, auquel cas, il est impossible de les distinguer directement. Leur différenciation se fait alors soit par un suivi des masses isotopiques (ex :  $^{16}\text{O}$  à  $M = 16$  et  $^{18}\text{O}$  à  $M = 18$ ) dont la réponse doit être proportionnelle à celle de l'espèce principale, soit par un suivi des masses des sous-espèces (ou fragments) créés lors du bombardement électronique (ex : CO à  $M = 28$  fragment de  $\text{CO}_2$  à  $M = 44$ ). Ainsi, pour évaluer le dégagement de  $\text{CO}_2$  au cours de la montée en température, en plus de la masse 44, les masses 28, 29, 45 et 46 ont été suivies. Le tableau III.3 regroupe les masses suivies lors des analyses et la nature des espèces susceptibles d'y être associées.

Masse	Espèce chimique	Masse	Espèce chimique
14	N	30	NO
16	O	32	O <sub>2</sub>
17	NH <sub>3</sub>	44	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> O
18	H <sub>2</sub> O / $^{18}\text{O}$	45	$^{13}\text{CO}_2$ / $^{17}\text{NNO}$
28	CO / N <sub>2</sub>	46	CO $^{18}\text{O}$ / NO <sub>2</sub>

**Tableau III.3 :** *Espèces chimiques susceptibles de correspondre aux masses moléculaires suivies lors des analyses.*

Les figures III.6.a et III.6.b présentent l'évolution des quantités d'espèces répondant aux masses 44, 30 et 18 en fonction de la température pour les compositions C0125 et C1. Il

est important de noter qu'aucun facteur d'échelle n'a été appliqué aux courbes d'émissions; les quantités de gaz émis peuvent ainsi être directement comparées d'une courbe à l'autre. Les courbes DTG correspondant aux compositions C0125 et C1 sont également présentées afin de pouvoir associer la nature des gaz libérés aux pertes de masse constatées en thermogravimétrie.

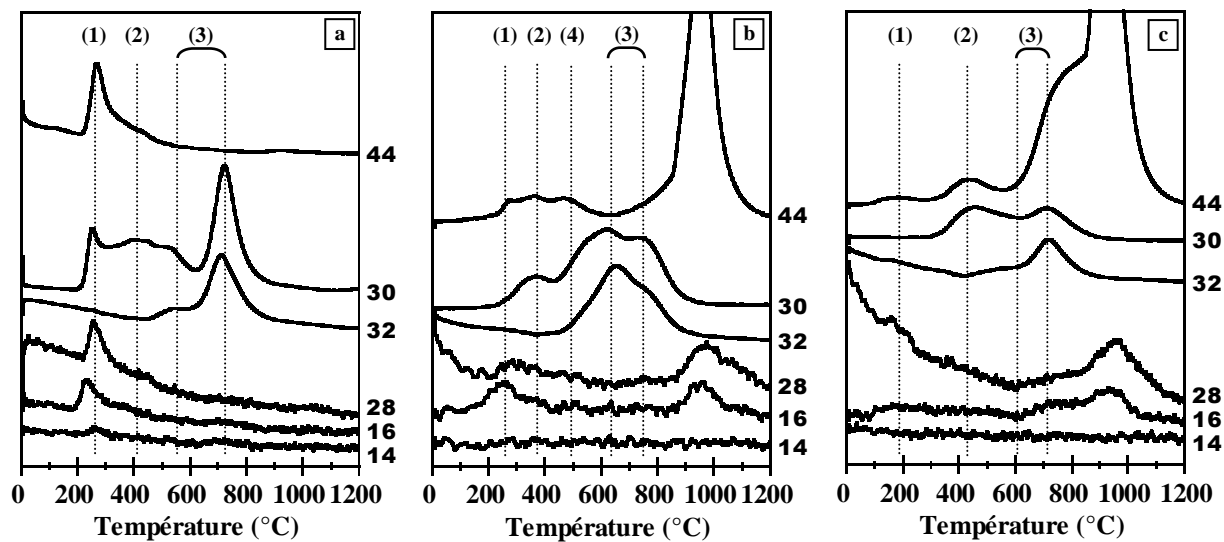


**Figure III.6 :** DTG et Evolution des masses 44, 30 et 18 en fonction de la température pour les compositions C0125 (a) et C1 (b).

L'addition des signaux relatifs aux masses 44, 30 et 18 permet la "reconstitution" de la courbe DTG. Par conséquent, les pertes de masses observées entre l'ambiante et 1500°C sous atmosphère inerte sont essentiellement dues aux départs d'espèces gazeuses répondant aux masses 44, 30 et 18. La masse 18 correspond sans ambiguïté à l'eau (Tab. III.3). Cette dernière se dégage des apatites entre 20°C et 600°C. Le pic qui apparaît entre ces deux températures sur la courbe d'émission de la masse 18, de par son profil comparable à celui de la courbe DTG, montre que l'eau constitue l'essentiel de la première perte de masse caractéristique de ces composés. L'eau apparaît également à deux autres reprises à haute température vers 1200°C et 1280°C.

D'après la nature des éléments entrant en jeu dans les poudres et les éventuels résidus de synthèse, la masse 30 ne peut correspondre qu'au monoxyde d'azote NO, en revanche, la

masse 44 peut être associées à  $\text{CO}_2$  ou à  $\text{N}_2\text{O}$ . Le suivi de cette dernière masse met en évidence plusieurs départs entre  $200^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Pour la suite de l'étude, il est nécessaire de pouvoir distinguer les départs associés à  $\text{CO}_2$  de ceux attribuables à  $\text{N}_2\text{O}$ . Les courbes d'émission relatives aux masses 14, 16, 28 et 32 permettent de distinguer  $\text{CO}_2$  de  $\text{N}_2\text{O}$ . La figure III.7 présente les émissions correspondant aux masses 14, 16, 28, 30, 32 et 44 tirées de l'analyse des compositions HA, C0125 et C05 (respectivement III.7.a, III.7.b et III.7.c).



**Figure III.7 :** Emission des masses 14, 16, 28, 30, 32 et 44 au cours du traitement thermique de plusieurs compositions sous atmosphère inerte. (a) : HA; (b) : C0125; (c) : C05.

L'HA, d'après les analyses élémentaires réalisées, ne contient pas de carbone. Dans le cas de cette composition, les départs gazeux qui apparaissent aux masses 44 et 28 correspondent respectivement et sans aucune ambiguïté aux gaz  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$ . Les courbes d'émission gazeuses issues de l'HA (Fig. III.7.a) donnent lieu aux constatations suivantes : un premier départ de  $\text{N}_2\text{O}$  apparaît autour de  $250^\circ\text{C}$  (1), (l'azote monoatomique  $M = 14$  donne également lieu à un départ à cette température), puis un second, beaucoup moins bien défini, autour de  $400^\circ\text{C}$  (2). Le profil caractéristique de la courbe d'émission relative à  $\text{N}_2\text{O}$  est identique à celui de  $\text{N}_2$  ( $M = 28$ ) et de l'oxygène monoatomique ( $M = 16$ ). Au delà de  $600^\circ\text{C}$ , aucun départ de  $\text{N}_2\text{O}$  ne peut être mis en évidence. Le dégagement de  $\text{NO}$  ( $M = 30$ ), toujours dans le cas de l'HA, s'étale de  $200^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$  et donne lieu à quatre départs successifs à  $250^\circ\text{C}$  (1),  $400^\circ\text{C}$  (2),  $550^\circ\text{C}$  et  $720^\circ\text{C}$  (3). Aucune des autres masses analysées ne donne lieu à un profil de courbe similaire. En revanche, les départs (1) et (2) sont communs à ceux mis en évidence avec  $\text{N}_2\text{O}$  ( $M = 44$ ), et les deux départs regroupés sous l'indice (3), sont communs avec ceux relatifs à l'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$  ( $M = 32$ ). Les compositions carbonatées et l'HA

ayant été synthétisées selon un même procédé, il est probable que le processus de décomposition des espèces nitrées soit similaire.

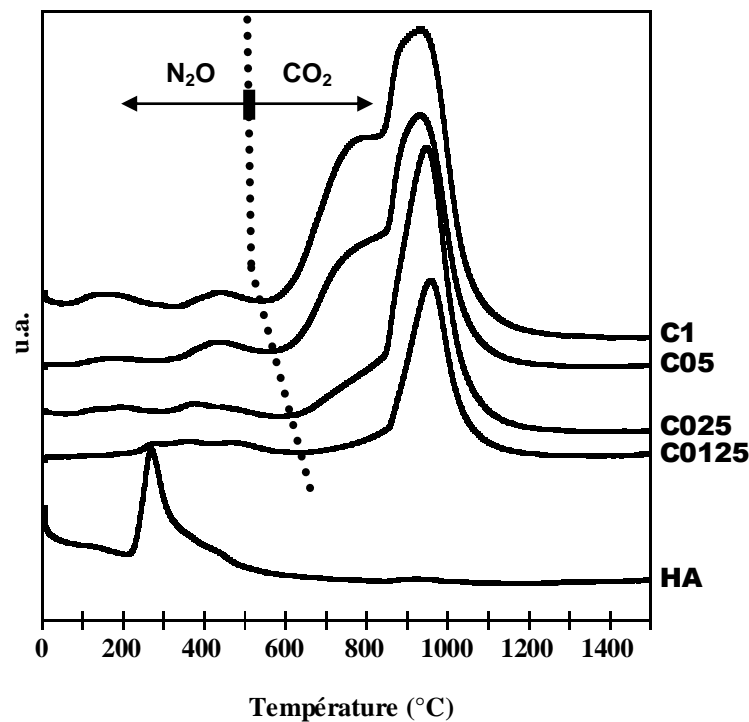
La température à laquelle intervient le départ (1) dans le cas de l'HA (soit environ 250°C), donne également lieu à un départ gazeux aux masses 44, 28 et 16 dans le cas des compositions carbonatées (Fig.III.7.b et Fig.III.7.c). Seuls les faibles départs de NO ( $M = 30$ ) et de N ( $M = 14$ ) mis en évidence à cette température dans le cas de l'HA ne se retrouvent pas dans le cas des compositions carbonatées. Cependant, les quantités de gaz émis à cette température dans le cas des compositions carbonatées sont beaucoup moins grandes que dans le cas de l'HA; il est alors fort probable que ces départs existent réellement, mais qu'ils ne puissent être mis en évidence en raison des faibles quantités de gaz mises en jeu. Le départ (1) apparaissant autour de 250°C dans le cas des compositions carbonatées peut alors, être attribuable à  $N_2O$ .

Le départ (2) mis en évidence autour de 400°C dans le cas de l'HA trouve également correspondance sur les courbes d'émissions relatives aux compositions carbonatées. Effectivement, de manière identique à l'HA, un départ gazeux peut être mis en évidence dans ce domaine de température dans le cas des compositions carbonatées aux masses 44, 30, 28 et 16. Le départ (2) apparaissant autour de 400°C dans le cas des compositions carbonatées peut alors, être attribuable à  $N_2O$ .

Autour de 500°C, la composition C0125 (Fig. III.7.b) donne lieu à un départ gazeux noté (4) aux masses 44, 28 et 16. La courbes relative à NO laisse également apparaître un épaulement dans ce domaine de température. Le départ (4) ne peut être mis en évidence dans le cas de l'HA ou de la composition C05. Cependant, l'apparition de NO à cette température tend à indiquer que le gaz émis à la masse 44 résulte de la décomposition d'un résidu nitré, donc de  $N_2O$ .

Les départs regroupés sous l'indice (3) mis en évidence, dans le cas de l'HA, autour de 650°C aux masses 30 et 32, se retrouvent autour de cette même température sur les courbes d'émissions des masses 30 et 32 relatives aux compositions carbonatées. Par analogie au comportement de l'HA autour de cette température, les départs regroupés sous l'indice (3) dans le cas des apatites carbonatées ne s'accompagnent d'aucun départ de  $N_2O$  ni de  $N_2$ . Dans ces conditions, les départs qui apparaissent entre 600°C et 1100°C dans le cas des compositions carbonatées aux masses 44 et 28, ne peuvent respectivement être associés qu'à

CO<sub>2</sub> et CO. Les départs de NO et de O<sub>2</sub> se poursuivent jusqu'à 900°C quelle que soit la composition considérée. Au delà de cette température, les poudres ne contiennent plus de résidus nitrés adsorbés, ce résultat est confirmé par les analyses de spectrométrie infrarouge présentées en III.1.4.2.1. Les réactions à l'origine des départs gazeux nitrés (1), (2) et (3) donneront lieu à une discussion en fin de ce chapitre.



**Figure III.8 :** Emission de la masse 44 au cours du traitement thermique de plusieurs compositions.

Le suivi de la masse 44 suscite un intérêt particulier car elle correspond, notamment, à celle du gaz carbonique issu de la décarbonatation des apatites. La figure III.8 présente les courbes d'émission relatives à la masse 44 de plusieurs compositions. D'après les conclusions tirées plus haut, les différents départs qui apparaissent avant 550°C sont à associer exclusivement à N<sub>2</sub>O. Ce gaz issu de la décomposition thermique des résidus de synthèse n'intervient pas dans le processus de décarbonatation des apatites carbonatées. Au delà de 550°C, les apatites carbonatées donnent lieu à un départ de CO<sub>2</sub> dont le profil correspond à celui formé par le massif de pics apparaissant sur les courbes DTG dans le même domaine de température (Fig. III.6 et III.2). Ce dernier se fait en deux étapes. La première correspond à l'épaule qui débute entre 550°C et 650°C selon les compositions. La quantité de gaz émis au cours de cette étape augmente avec le taux de carbonatation initial de la poudre de C0125 à C1. La température à laquelle s'amorce le dégagement tend, au contraire, à diminuer quand la carbonatation initiale augmente (phénomène mis en évidence par le trait pointillé sur la figure

III.8. L'épaulement prend fin aux environs de 850°C. A partir de cette température, un pic correspondant au départ le plus important dans le cas de  $M = 44$  apparaît. Le sommet du pic se situe à 950°C. Cette valeur reste inchangée quelle que soit la composition carbonatée considérée. Cependant, l'aire du pic, qui est proportionnelle à la quantité de gaz émis, croît significativement lorsque le taux de carbonatation initial augmente. Au-delà de 1100°C et jusqu'à 1500°C, aucun autre départ n'est détecté à cette masse.

### III.1.3. Analyses thermosturales

Ce type d'analyse, qui utilise la diffraction des rayons X en température, permet d'identifier la structure cristalline d'un composé à une température donnée sous différentes atmosphères.

#### III.1.3.1. Technique de caractérisation

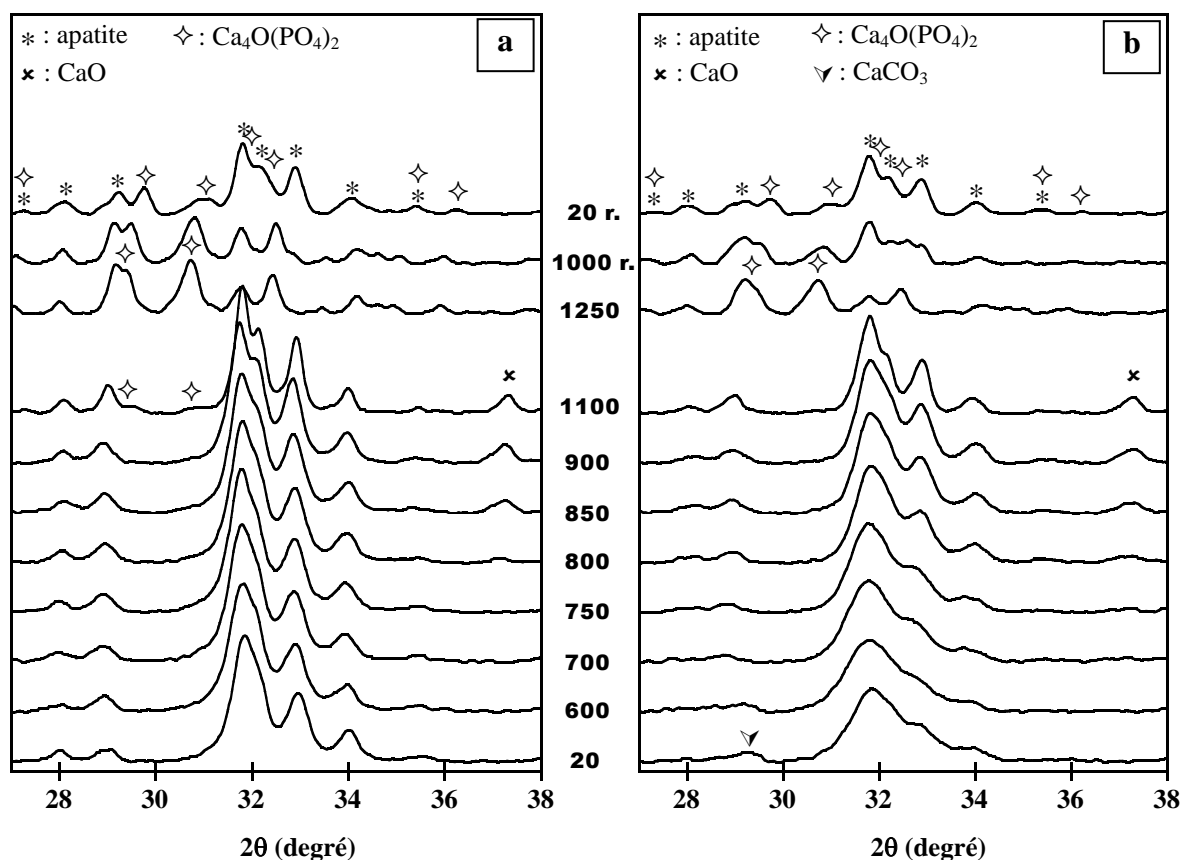
L'enregistrement des diffractogrammes se fait à l'aide d'un diffractomètre D5000 (Siemens) équipé d'un four haute température (Anton Paar HTK10 avec support de chauffage en platine) et d'un détecteur à position Elphyse (ouverture de 14°). Les diffractogrammes sont enregistrés après un temps de stabilisation de 10 minutes aux différentes températures choisies. La vitesse de chauffe est fixée à 5°C.min<sup>-1</sup>. Le pas angulaire est de 0,04° associé à un temps de pose de 24 secondes. L'analyse est réalisée entre 20° et 70° (en 2 $\theta$ ). Les cycles thermiques s'étendent de l'ambiante jusqu'à 1250°C dans le cas des analyses réalisées sous azote, et de l'ambiante jusqu'à 1000°C (température maximale d'utilisation) lorsque l'atmosphère utilisée est le CO<sub>2</sub>. Des diffractogrammes sont également enregistrés au cours et au terme du refroidissement, afin de mettre en évidence l'éventuelle renversabilité des transformations.

#### III.1.3.2. Résultats

##### ✓ Analyses sous gaz inerte

Les figures III.9.a et III.9.b présentent respectivement les analyses thermosturales des compositions C025 et C2 sous atmosphère d'azote. Les deux compositions diffèrent par leur structure initiale : C025 est de structure apatitique monphasée alors que C2 présente une seconde phase de calcite dont le pic le plus intense se situe à 29,4° (en 2 $\theta$ ) en plus de la phase apatitique. Le diffractogramme de la composition C025 reste inchangé jusqu'à 750°C. Dès

800°C, une seconde phase de chaux CaO apparaît à 37,4°. Le mélange biphasé ainsi établi reste stable jusqu'à 1000°C (non représenté).



**Figure III.9 :** Analyses thermosturales des compositions C025 (a) et C2 (b) sous azote.

Les températures (°C) sont précisées entre les deux figures (r. : refroidissement)

Le diffractogramme réalisé à 1100°C révèle l'apparition d'une troisième phase de phosphate tétracalcique par ses principaux pics à 29,8° et 31,0°. Au-delà de cette température, la phase de CaO disparaît et laisse place à un mélange binaire apatite / phosphate tétracalcique stable jusqu'au terme du refroidissement. Les diffractogrammes relatifs à la composition C2 révèlent une évolution structurale légèrement différente de celle de son homologue monophasée. Le mélange biphasé apatite / calcite initial est stable jusqu'à 600°C. Au-delà de cette température, la calcite disparaît et laisse place à la chaux. Le système biphasé ainsi obtenu persiste jusqu'à 1100°C. Contrairement à C025 le phosphate tétracalcique n'est pas détecté à cette température. A 1250°C, les deux compositions présentent le même type de diffractogramme et leurs comportements sont similaires jusqu'au terme du refroidissement. D'un point de vue qualitatif, les deux phases d'apatite et de phosphate tétracalcique coexistent de 1250°C jusqu'à l'ambiante. Cependant, compte tenu des intensités respectives des pics des



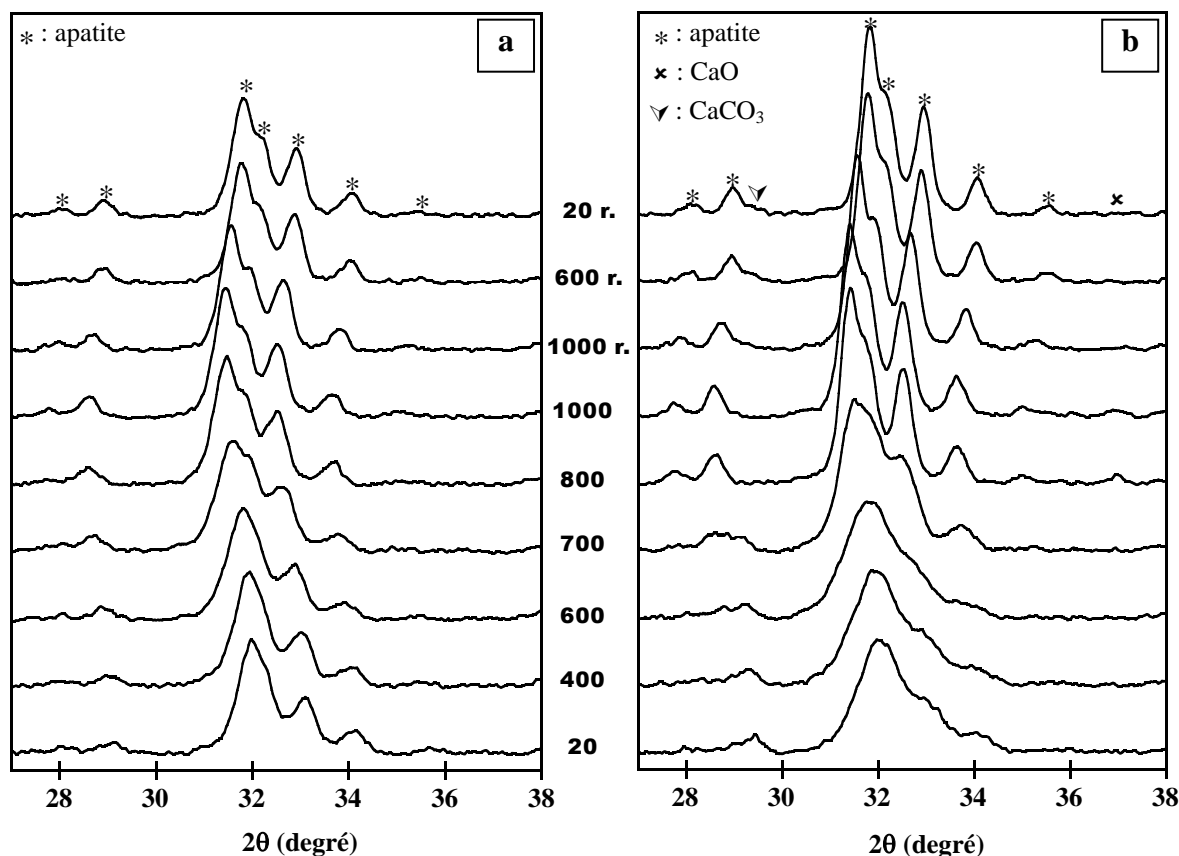
deux phases, leur proportion évolue au cours du refroidissement. A 1250°C, la phase de phosphate tétracalcique est prépondérante et seuls les pics les plus intenses de la phase apatitique sont visibles. A l'ambiante, c'est la phase apatitique qui est majoritaire au sein du mélange.

Remarque :

Etablir une relation directe, à une température donnée, entre les phénomènes mis en évidence par analyse thermostructurale et ceux mis en avant par les thermogravimétries, ATD et spectrométries de masse, reste délicat. En effet, les deux types d'analyses se distinguent par des vitesses de montée en température différentes (5°C.min<sup>-1</sup> en analyse thermostructurale et 10°C.min<sup>-1</sup> en thermogravimétrie sous gaz inerte); de plus, l'enregistrement des diffractogrammes nécessite le maintien à la température désirée pendant toute la durée de l'acquisition (soit 30 minutes par diffractogramme). L'interprétation des résultats doit donc prendre en compte la cinétique des réactions intervenant lors du traitement thermique.

✓ Analyses sous CO<sub>2</sub>

Les analyses thermostructurales sous atmosphère de CO<sub>2</sub> des compositions C025 et C2 sont respectivement présentées sur les figure III.10.a et III.10.b. Le traitement thermique de la composition C025, initialement de structure apatitique monophasée, n'entraîne aucune modification structurale jusqu'à 1000°C. Aucune seconde phase n'est détectée après un palier de 1 heure à cette température : la phase apatitique est toujours conservée seule après refroidissement. Le comportement de la composition C2 diffère légèrement. La calcite, initialement présente en tant que seconde phase dans cette poudre, disparaît entre 700°C et 800°C et laisse place à de la chaux. Le système apatite / chaux reste stable jusqu'à 1000°C. Lors du refroidissement, l'atmosphère de CO<sub>2</sub> conduit à la recarbonatation de la chaux en calcite entre 1000°C et 600°C. Le système, une fois refroidi à l'ambiante, se trouve alors structuralement identique à la composition initiale. Le traitement thermique des poudres jusqu'à 1000°C sous atmosphère de CO<sub>2</sub> n'entraîne donc pas la décomposition de la phase apatitique ni de modification structurale après refroidissement.



**Figure III.10 :** Analyses thermostructurales des compositions C025 (a) et C2 (b) sous  $CO_2$ .

Les températures ( $^{\circ}C$ ) sont précisées entre les deux figures (r. : refroidissement).

### III.1.4. Analyses spectrométriques

Contrairement aux résultats précédents d'analyses en température, les informations fournies par les analyses spectrométrique IRTF et Raman renseignent sur l'état et la composition des poudres après traitement thermique et refroidissement. Les transformations structurales et / ou physico-chimiques renversables susceptibles d'intervenir à haute température, ne peuvent donc pas être directement mises en évidence par le biais de ces deux techniques.

#### III.1.4.1. Techniques de caractérisation

Les spectromètres IRTF et de diffusion Raman sont identiques à ceux présentés dans le chapitre précédent (II.2.3). Les analyses sont réalisées sur des échantillons pulvérulents refroidis à température ambiante. Les cycles de calcination des poudres sont définis de la manière suivante : les échantillons de poudre sont chauffés à  $10^{\circ}C.min^{-1}$  sous atmosphère

contrôlée jusqu'à la température choisie puis refroidis sans palier, toujours sous atmosphère contrôlée, à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à l'ambiante. Une description détaillée du four utilisé pour la préparation des échantillons, identique à celui utilisé pour le frittage, est proposée dans le chapitre V (V.2.3.1). Les températures de calcinations s'étalent de  $400^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $1100^{\circ}\text{C}$  par pas de  $100^{\circ}\text{C}$ . Trois atmosphères différentes sont testées : atmosphère inerte (balayage d'argon à  $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ), atmosphère de  $\text{CO}_2$  sèche (balayage de  $\text{CO}_2$  à  $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ) et atmosphère mixte 50%  $\text{CO}_2$  / 47% Ar / 3%  $\text{H}_2\text{O}$  (la pureté des gaz et la réalisation des différentes atmosphères sont données respectivement en annexe I et II).

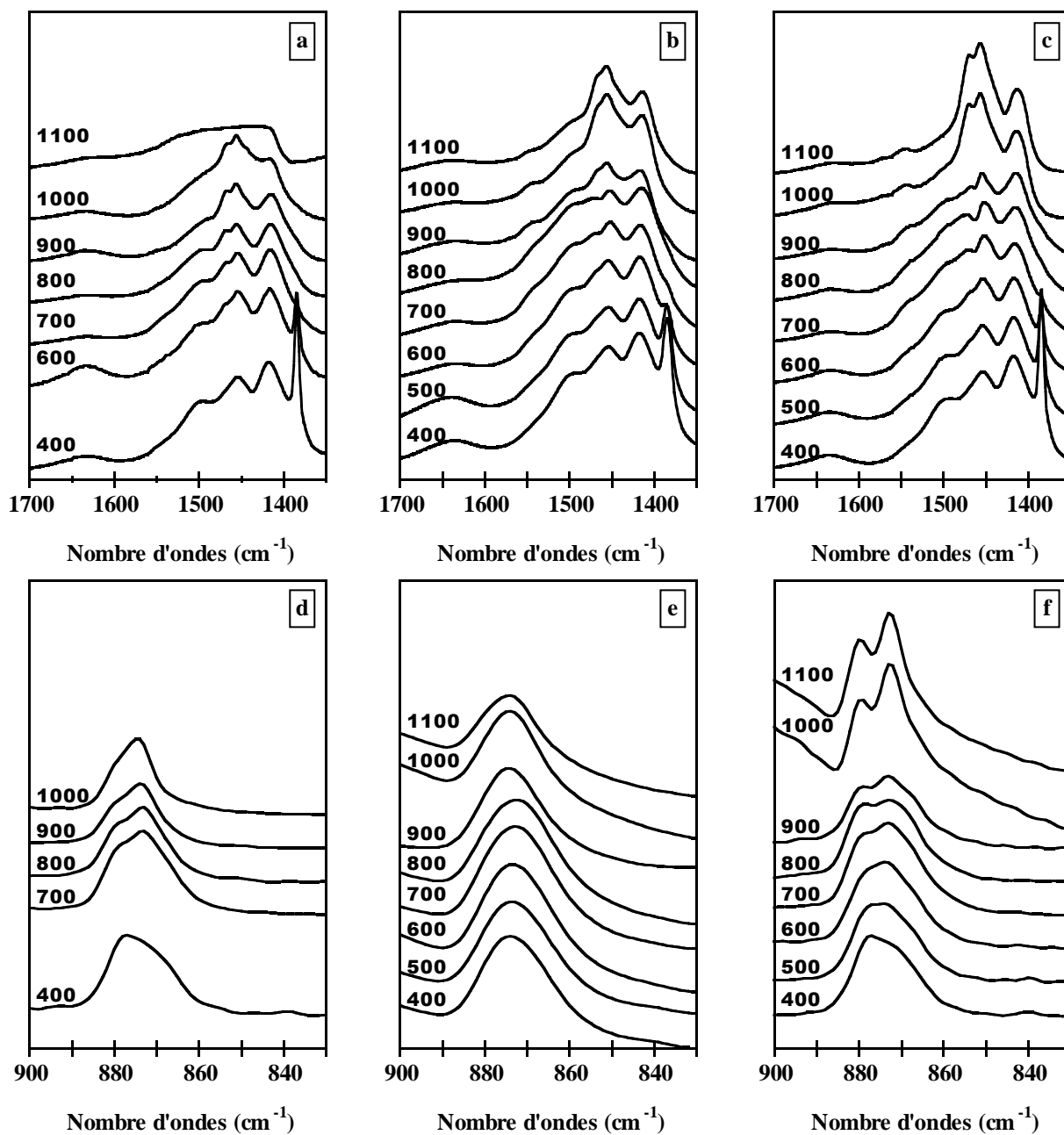
En parallèle aux calcinations effectuées sous atmosphère contrôlée, des traitements thermiques sous air sont également réalisés dans un four Super Kantal. La vitesse de montée en température est alors fixée à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les échantillons de poudres sont placés dans des nacelles en alumine.

#### III.1.4.2. Résultats

##### III.1.4.2.1. Spectrométrie infrarouge

Les figures III.11 et III.12 sont établies à partir des spectres infrarouges réalisés sur la composition C025 calcinée à différentes températures sous les trois atmosphères contrôlées décrites ci-dessus. Elles présentent les domaines de vibrations associés aux ions carbonate et aux groupements OH apatitiques. Les spectres, présentés en absorbance, sont normalisés sur la bande  $\nu_4\text{PO}_4$  à  $603\text{ cm}^{-1}$ . Les échelles utilisées pour les différentes figures sont, sur le domaine spectral considéré, identiques d'une atmosphère à l'autre.

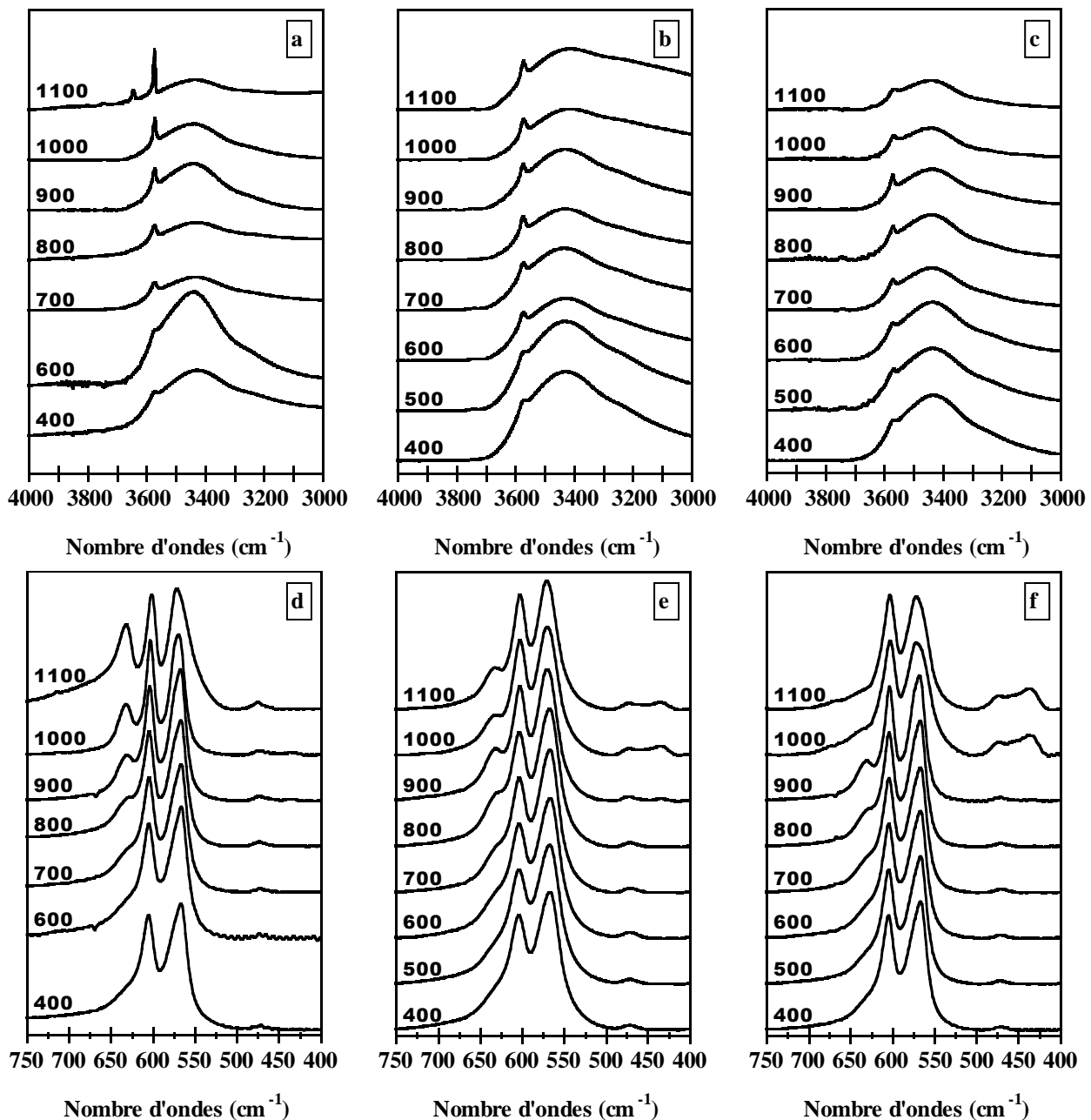
L'évolution des spectres entre l'ambiante et  $400^{\circ}\text{C}$  a été décrite au chapitre précédent (II.3.1). Les conclusions peuvent être résumées comme suit. Les poudres brutes présentent les deux types de carbonatation (type B prépondérante et type A) mais leur spectre infrarouge ne met en évidence que les bandes associées aux ions carbonate des sites B. Ce n'est qu'après une augmentation de la cristallinité induite par la calcination à  $400^{\circ}\text{C}$ , que les bandes relatives aux ions carbonate des sites A apparaissent sur les spectres. Les bandes OH, bien que discernables sur les spectres des poudres brutes, voient également leur intensité croître dans cet intervalle de température. La calcination des poudres à  $400^{\circ}\text{C}$  engendre, par ailleurs, la disparition partielle des groupements nitrate. Enfin, la nature de l'atmosphère utilisée pour la calcination des poudres entre l'ambiante et  $400^{\circ}\text{C}$  n'a aucune influence sur les spectres.



**Figure III.11 :** Spectres infrarouges réalisés à partir de la composition C025 calcinée à différentes températures (reportées en  $^{\circ}\text{C}$ ) sur chaque spectre) sous différentes atmosphères. Atmosphère inerte : a et d; Atmosphère mixte (50%  $\text{CO}_2$  / 47% Ar / 3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) : b et e; Atmosphère  $\text{CO}_2$  : c et f. Les figures a, b et c sont centrées sur le domaine  $\nu_3\text{CO}_3$  et les figures d, e et f, sur le domaine  $\nu_2\text{CO}_3$ .

Entre  $400^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$ , quelle que soit l'atmosphère, les spectres évoluent de manière similaire. Plusieurs phénomènes sont remarquables dans cet intervalle de température. La bande associée aux groupements nitrate à  $1384\text{ cm}^{-1}$ , continue à décroître avec la température.

A 700°C, les groupements nitrate ne sont plus détectables. Leur élimination s'accompagne de la disparition d'une bande à 840  $\text{cm}^{-1}$ , généralement attribuée aux liaisons N-H.



**Figure III.12 :** Spectres infrarouges réalisés à partir de la composition C025 calcinée à différentes températures (reportées en  $^{\circ}\text{C}$ ) sur chaque spectre) sous différentes atmosphères. Atmosphère inerte : a et d; Atmosphère mixte (50%  $\text{CO}_2$ /47% Ar/3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) : b et e; Atmosphère  $\text{CO}_2$  : c et f. Les domaines spectraux représentés sont centrés sur les vibrations des groupements OH apatitiques à 3570  $\text{cm}^{-1}$  (a, b, c) et 634  $\text{cm}^{-1}$  (d, e, f).

Un épaulement à 1470  $\text{cm}^{-1}$  apparaît entre 500°C et 700°C. Cette bande est généralement attribuée aux ions carbonate substitués seuls en sites B (notés ( $\text{CO}_3$ , □)). La

substitution des ions phosphate par le couple ( $\text{CO}_3$ , OH) se caractérise par une bande à  $1460 \text{ cm}^{-1}$  mais cette dernière n'apparaît pas clairement sur les spectres. Parallèlement, l'intensité de la bande associée aux ions carbonate de type A à  $879 \text{ cm}^{-1}$  diminue significativement entre  $400^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  et l'intensité des bandes qui correspondent aux ions OH apatitiques (Fig. III.12) augmente. Ceci mène à envisager une possible décarbonatation et réhydroxylation des sites A. Ce point fera l'objet d'une partie de la discussion présentée en fin de ce chapitre.

Un faible épaulement à  $866 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. III.11) tend à disparaître avec la température mais persiste encore à  $700^\circ\text{C}$ . Cette bande est généralement associée aux ions carbonate labiles [REY 89][HIN 96].

Les spectres réalisés sur les poudres traitées à  $700^\circ\text{C}$  sont caractéristiques d'une carbonatation mixte A/B de l'apatite. Les bandes associées à la carbonatation des sites A sont visibles à  $1540 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{CO}_3$ ) et  $879 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2\text{CO}_3$ ). Les bandes relatives à la carbonatation des sites B se situent à  $1454 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1416 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{CO}_3$ ) et  $873 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2\text{CO}_3$ ). A en juger par les rapports d'intensités des bandes, la carbonatation dans les sites B est largement prépondérante. Il reste cependant difficile par le simple usage de la spectrométrie infrarouge d'estimer la proportion d'ions carbonate de type A par rapport à celle des ions de type B. En revanche, il est vraisemblable qu'à  $700^\circ\text{C}$ , la quantité d'ions carbonate en sites A soit toujours inférieure à 5 % de la carbonatation totale, estimation réalisée précédemment à partir des spectres Raman obtenus sur les poudres calcinée à  $400^\circ\text{C}$  (II.2.3.2). En effet, entre  $400^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , aucune évolution significative de l'intensité des bandes propres aux ions carbonate du type B ne peut être mise en évidence, alors qu'un amoindrissement de la bande à  $879 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du type A, est constaté.

Au-delà de  $700^\circ\text{C}$ , les trois séries de spectres affichent des évolutions différentes. Les spectres des poudres traitées sous atmosphère inerte témoignent du départ progressif des ions carbonate des deux sites (A et B) entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  (Fig. III.11.a et d). En effet, les intensités des massifs  $\nu_3\text{CO}_3$  et  $\nu_2\text{CO}_3$  diminuent dans cet intervalle de température. Cependant, au sein d'un même massif, certaines bandes s'amenuisent à plus basse température que d'autres. L'épaulement à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  et la bande à  $1416 \text{ cm}^{-1}$  voient leurs intensités décroître à plus faible température que celles des bandes à  $1454 \text{ cm}^{-1}$  et  $1470 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux dernières disparaissent entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ . L'examen des spectres dans le domaine  $\nu_2\text{CO}_3$  montre que jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , les ions carbonate des sites B restent majoritaires par rapport à ceux des sites A ( $I_{873} / I_{879} = I_B / I_A \gg 1$ ). A  $1100^\circ\text{C}$ , le massif  $\nu_3\text{CO}_3$  reste encore

visible. A cette température les deux types de substitutions coexistent encore comme en témoignent les épaulements à  $1416\text{ cm}^{-1}$  (type B) et à  $1540\text{ cm}^{-1}$  (type A). Les bandes relatives aux groupements OH apatitiques ne cessent de croître entre  $400^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, les bandes caractéristiques de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de  $\text{CaCO}_3$  apparaissent respectivement à  $3640\text{ cm}^{-1}$  et à  $713\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre réalisé sur la poudre après calcination à  $1100^\circ\text{C}$ .

Les spectres des poudres calcinées entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  sous atmosphère mixte, témoignent du départ des ions carbonate en site B dès  $900^\circ\text{C}$ . En effet, la bande à  $873\text{ cm}^{-1}$  et le massif  $\nu_3\text{CO}_3$  voient leur intensité chuter significativement entre  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  (Fig. III.11.e). Par ailleurs, l'intensité de la bande à  $1540\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des ions carbonate en sites A, augmente significativement entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . La carbonatation des sites A est vérifiée par l'amointrissement de la bande à  $634\text{ cm}^{-1}$  des groupements OH apatitiques entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Parallèlement à cette déshydroxylation, une nouvelle bande apparaît à  $435\text{ cm}^{-1}$  dès  $900^\circ\text{C}$  qui augmente d'intensité jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  puis semble se maintenir au delà de cette température (Fig. III.12.e). Cette bande caractéristique de l'oxyhydroxyapatite est liée à la présence d'ions oxygène en sites A [TRO 72]. Entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ , les sites A se décarbonatent en accord avec la baisse d'intensité de la bande  $\text{CO}_3$  à  $1540\text{ cm}^{-1}$ . Dans cet intervalle de température les bandes des groupements OH ne montrent plus aucune évolution significative. A  $1100^\circ\text{C}$ , les deux types de carbonatation subsistent (bandes à  $1416\text{ cm}^{-1}$ ,  $1454\text{ cm}^{-1}$  (type B) et  $1540\text{ cm}^{-1}$  (type A)) (Fig. III.11.b), les épaulements à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1470\text{ cm}^{-1}$  sont conservés et aucune phase secondaire ne peut être décelée.

Les spectres des poudres traitées sous  $\text{CO}_2$  entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  ne mettent en évidence aucune évolution significative de l'intensité des bandes associées aux ions carbonate en sites B (figures III.11.c et III.11.e). En revanche, les bandes relatives aux ions carbonate des sites A, à  $1540\text{ cm}^{-1}$  et  $879\text{ cm}^{-1}$ , ne cessent de croître entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ . La comparaison des spectres établis sur les poudres calcinées à  $1000^\circ\text{C}$  sous atmosphère mixte et sous  $\text{CO}_2$  montre que la carbonatation des sites A est beaucoup plus importante dans le cas d'apatites traitées sous  $\text{CO}_2$ . La carbonatation des sites A entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  s'accompagne d'une diminution de l'intensité des bandes des groupements OH apatitique à  $634\text{ cm}^{-1}$  et à  $3570\text{ cm}^{-1}$  et de l'apparition de la bande à  $435\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'oxyapatite. Cette dernière persiste à  $1100^\circ\text{C}$  (figures III.12.c et III.12.e). A cette température, aucune phase secondaire n'est détectée et les deux types de carbonatation coexistent au sein de l'apatite.

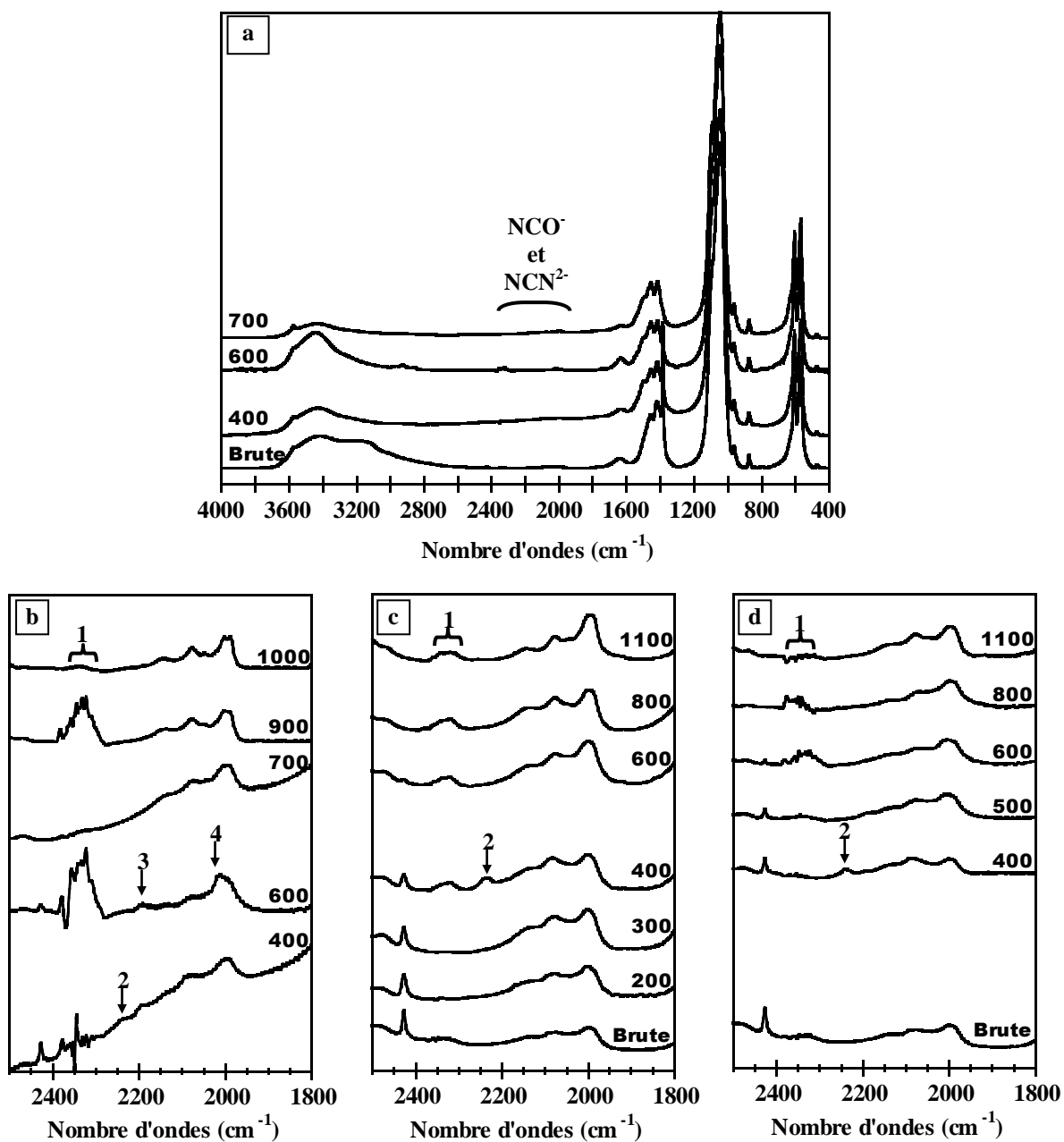
Après avoir caractérisé l'évolution des groupements carbonate et hydroxyde avec la température, il est intéressant d'examiner les spectres dans le domaine  $1900 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ . Le gaz carbonique libre et les groupements cyanate ( $\text{NCO}^-$ ) et cyanamide ( $\text{NCN}^{2-}$ ), lorsqu'ils sont présents dans les composés, donnent naissance à des bandes d'absorption dans ce domaine spectral. En raison du mode de synthèse utilisé, l'existence de ces espèces est attendue (I.2.2.2). Le gaz carbonique moléculaire et les ions  $\text{NCO}^-$  et  $\text{NCN}^{2-}$  apparaissent respectivement, d'après les études déjà menées sur ce sujet, à  $2340$ ,  $2200$  et  $2012 \text{ cm}^{-1}$  [DOW 79][VIG 87].

La figure III.13.a présente les spectres de la composition C025 traitée à différentes températures sous gaz inerte. Les faibles intensités des bandes associées aux ions  $\text{NCO}^-$  et  $\text{NCN}^{2-}$  issus de la décompositions des ions ammonium, vérifient bien que ces derniers font état de traces au sein de la structure.

Les figures III.13.b, c et d permettent de suivre l'évolution des spectres dans le domaine  $1900 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'atmosphère de traitement et de la température. Quelle que soit l'atmosphère, les spectres font apparaître une bande à  $2425 \text{ cm}^{-1}$  qui s'amenuise avec la température. Le spectre infrarouge du nitrate de calcium révèle également la présence de cette bande attribuable aux liaisons N-O [RAY 99]. Cette bande disparaît entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  avec la bande à  $1384 \text{ cm}^{-1}$  associée aux groupements  $\text{NO}_3$ . Quelle que soit la température, l'atmosphère et la composition, un massif de bandes et d'épaulements apparaît à  $2140$ ,  $2080$  et  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de ce massif augmente lorsque la température de calcination s'élève. Ces bandes ne sont pas issues du KBr et leur nature reste indéterminée.

La figure III.13.b, relative à l'atmosphère inerte, met en évidence la bande cyanate à  $2190 \text{ cm}^{-1}$  (Flèche 3) sur les spectres réalisés sur les poudres calcinées à  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . La bande cyanamide à  $2010 \text{ cm}^{-1}$  n'est visible que sur le spectre de la poudre calcinée à  $600^\circ\text{C}$  (Flèche 4). Les bandes cyanate et cyanamide sont peu intenses dans le cas de la composition C025 mais grandissent avec le taux de carbonatation initial des poudres. Ce phénomène est mis en évidence par la figure III.14.a sur laquelle sont présentés les spectres des compositions C0125, C05 et C1 calcinées à  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte selon les mêmes cycles thermiques que ceux utilisés pour la composition C025.



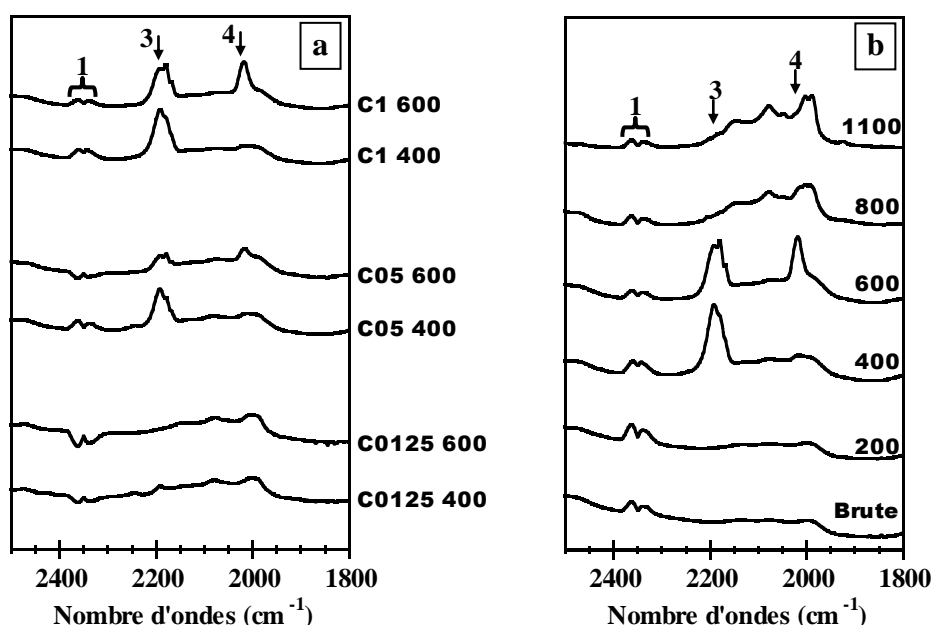


**Figure III.13 :** Bandes cyanate et cyanamide de la composition C025 calcinée à différentes températures sous différentes atmosphères.

(a) et (b) : Atmosphère inerte; (b) : Atmosphère mixte (50% CO<sub>2</sub> / 47% Ar / 3% H<sub>2</sub>O); (c) : Atmosphère CO<sub>2</sub>.

Afin de suivre l'évolution des bandes cyanate et cyanamide avec la température, la figure III.14.b présente les spectres obtenus à partir de la composition C1 calcinée à diverses températures sous atmosphère inerte. La bande cyanate à 2190 cm<sup>-1</sup> (flèches 3), initialement absente du spectre réalisé sur la poudre brute, apparaît entre 200°C et 400°C. Les groupements cyanamide caractérisés par la bande à 2010 cm<sup>-1</sup> (flèches 4) surviennent entre 400°C et 600°C, alors qu'une légère diminution de l'intensité de la bande cyanate est

constatée. Au delà de 600°C, les deux bandes disparaissent. Ces constatations sont valables quelle que soit la composition considérée. Les spectres obtenus sur les poudres calcinées sous atmosphère mixte (Fig. III.13.c) et sous CO<sub>2</sub> (Fig. III.13.d) ne présentent ni les bandes cyanate, ni les bandes cyanamide, quelle que soit la température. La bande à 2340 cm<sup>-1</sup> (flèches 1) associée au gaz carbonique moléculaire fluctue de façon aléatoire selon la température de calcination, l'atmosphère et la composition. Elle résulte du stockage des poudres à l'air libre après calcination. Le gaz carbonique atmosphérique peut alors être adsorbé et donner naissance à cette bande lors de l'analyse. Cette remarque est applicable aux trois atmosphères utilisées.

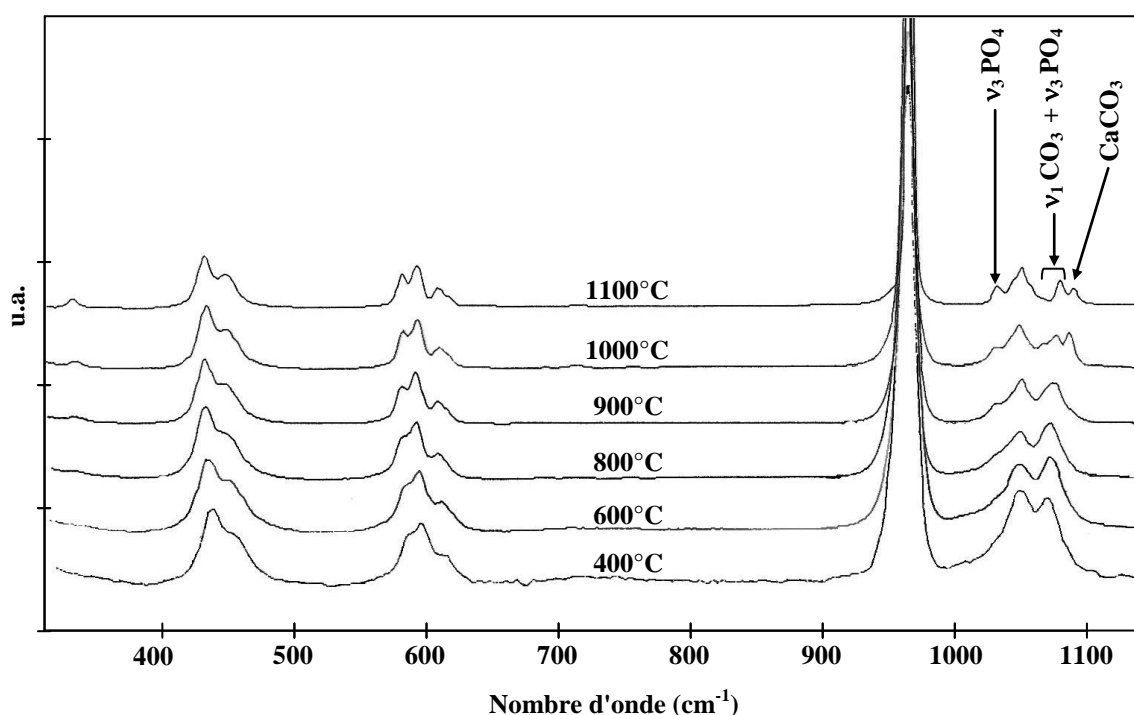


**Figure III.14 :** (a) Bandes cyanate et cyanamide des compositions C0125, C05 et C1 calcinées à 400°C et 600°C sous atmosphère inerte; (b) : Bandes cyanate et cyanamide de la composition C1 calcinée à différentes températures sous atmosphère inerte.

#### III.1.4.2.2. Spectrométrie de diffusion Raman

En complément de l'analyse des poudres calcinées par spectrométrie infrarouge, la composition C025 traitée sous atmosphère inerte à différentes températures a également été analysée par spectrométrie de diffusion Raman. La figure III.15 présente les spectres obtenus. Les poudres calcinées sous atmosphère mixte et sous CO<sub>2</sub> n'ont pas été analysées par cette technique. Les bandes associées aux  $\nu_1\text{CO}_3$  des ions carbonates en site A et en site B apparaissent respectivement à 1107 cm<sup>-1</sup> et 1070 cm<sup>-1</sup> en spectrométrie Raman. Les spectres

obtenus à partir des poudres calcinées entre 400°C et 900°C révèlent distinctement la bande à 1070  $\text{cm}^{-1}$  associée aux ions carbonate des sites B. La bande à 1107  $\text{cm}^{-1}$  (sites A) est très peu intense, à la limite de détection, quelle que soit la température de calcination considérée. Par la même méthode de quantification que celle utilisée et présentée dans le chapitre précédent (II.2.3.2), la quantité d'ions carbonate présents dans les sites A a pu être estimée comme étant inférieure à 5 % du taux de carbonatation total. Ce résultat confirme l'hypothèse, émise lors de l'analyse des spectres infrarouge, indiquant que la carbonatation en sites A est extrêmement minoritaire.



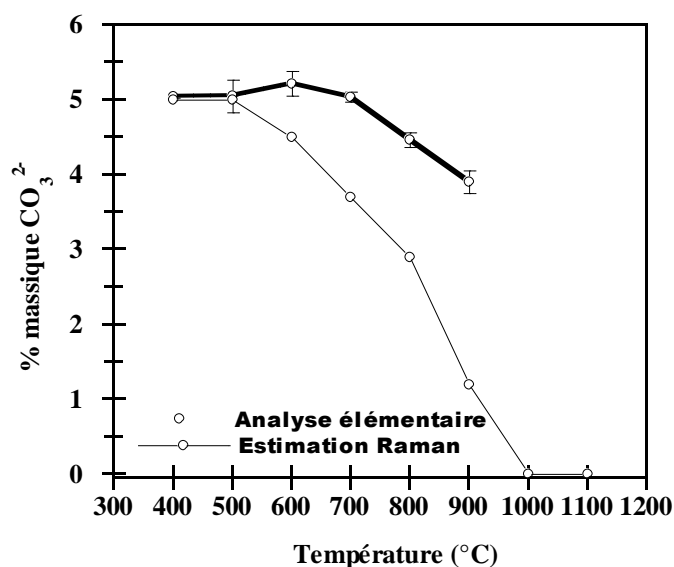
**Figure III.15 :** Spectres Raman réalisés sur la composition C025 calcinée sous atmosphère inerte à différentes températures (reportées en (°C) sur chaque spectre).

Afin de suivre la décarbonatation des sites B avec la température, une estimation de la quantité des ions carbonate présents dans ces sites a été réalisée sur chacun des spectres. Les pourcentages massiques de **carbone** en site B, calculés à partir des estimations faites sur les quantité d'ions carbonate en sites B, sont présentés sur la figure III.16 associés aux résultats des analyses chimiques élémentaires réalisées sur les mêmes échantillons. Ces estimations montrent que la décarbonatation des sites B se déroule principalement entre 600°C et 1000°C. Parallèlement à la disparition progressive des ions carbonate des sites B avec la température, la bande à 3570  $\text{cm}^{-1}$  associée aux groupements OH apatitiques ne cesse de croître entre

700°C et 1100°C. Les spectres réalisés sur les poudres traitées à 1000°C et 1100°C affichent les bandes caractéristiques de la calcite à  $713\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) et à  $1090\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ). Un épaulement apparaît à  $950\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre correspondant à la calcination à 1100°C. Cette vibration témoigne de l'existence d'oxyhydroxyapatite au sein du système.

### III.1.5. Analyse chimique élémentaire

L'appareillage utilisé est identique à celui exposé précédemment (II.2.2.1). Seules les poudres calcinées sous atmosphère inerte ont été analysées. Les échantillons utilisés sont identiques à ceux qui ont permis d'établir les spectres infrarouge (Fig. III.11.a, d) et Raman (Fig. III.15).



**Figure III.16 :** Pourcentages massiques en carbonate dans la composition C025 calcinée à différentes températures sous atmosphère inerte. L'analyse élémentaire donne le taux de carbonate total. L'estimation Raman se rapporte seulement aux ions carbonate en sites B.

La figure III.16 présente le taux de carbonate total, déterminé par analyse élémentaire, contenu dans les poudres calcinées sous atmosphère inerte à différentes températures. La courbe "Estimation Raman" ne se rapporte, quant à elle, qu'au taux de carbonate contenu dans les sites B.

Le très faible écart qui existe entre les deux courbes (0,1% en absolu dû aux ions carbonate labiles et en sites A) entre l'ambiante et 500°C montre que la quasi-totalité des ions carbonate sont insérés dans les sites B. La décarbonatation des sites B débute entre 500°C et

600°C par la baisse du % massique d'ions carbonate en sites B mis en évidence par la courbe issue de l'estimation Raman. L'écart qui existe alors entre les deux courbes (le % CO<sub>3</sub> total est supérieur au % CO<sub>3</sub> des sites B) est à associer aux ions carbonate entrant dans la formule chimique de la seconde phase de CaCO<sub>3</sub> issue de la décomposition de l'apatite carbonatée, décomposition associée à la décarbonatation des sites B.

## III.2. Discussion

Cette discussion s'attache à confronter les résultats issus des diverses techniques d'analyses présentés dans la première partie de ce chapitre afin d'interpréter les phénomènes observés. Les points clefs issus de cette étude expérimentale seront utilisés dans le chapitre suivant pour la modélisation de la décomposition thermique des apatites carbonatées de type B.

Les résultats obtenus dans cette étude expérimentale amènent à distinguer quatre types des phénomènes. Le premier regroupe les réactions liées à l'élimination des résidus de synthèse et des espèces adsorbées. Le second englobe les échanges ioniques susceptibles d'intervenir sur les sites A de la phase apatitique. Le troisième rassemble les réactions entraînant la décomposition de l'apatite carbonatée de type B. Le quatrième regroupe les réactions à hautes températures intervenant à l'issue de la décarbonatation.

### III.2.1. Elimination des résidus de synthèse

Les réactions et phénomènes entrant dans cette partie de la discussion se rapportent aux départs d'eau par évaporation et à la volatilisation des résidus de synthèse au cours du chauffage des composés bruts de synthèse.

#### III.2.1.1. Elimination de H<sub>2</sub>O

Il est généralement admis que les apatites carbonatées préparées par voie liquide perdent de l'eau entre 20°C et 400°C, et ce, qu'elles soient synthétisées à partir de sels de sodium, de fluor ou d'ammonium. [LAB 73][VIG 73][VIG 84][FEK 94]. Les analyses thermogravimétriques et de spectrométrie de masse réalisées sous atmosphère inerte sur les poudres brutes de diverses compositions montrent que le départ d'eau constitue l'essentiel de la perte de masse mesurée entre l'ambiante et 400°C (Fig. III.6). La limite supérieure du domaine de température au cours duquel l'eau s'évapore se trouve confirmée par les résultats

d'analyse thermique différentielle (Fig. III.5). Les courbes ATD présentent un large pic endothermique clairement défini entre 20°C et 400°C (maximum d'endothermicité à 100°C). Les molécules d'eau qui s'évaporent dans ce domaine de température ont diverses localisations. Ainsi, il faut distinguer l'eau adsorbée, dont l'évaporation est maximale autour de 100°C, de l'eau de constitution insérée au sein de la structure et qui doit diffuser dans le matériau afin d'être évacuée. Les travaux réalisés par Vignoles montrent que les molécules d'eau de constitution se localisent dans les lacunes créées par la substitution des ions phosphate par les ions carbonate. Ainsi, plus la composition est carbonatée, plus la quantité d'eau intracristalline doit être importante [LEG 78][VIG 84]. Dans le cas présent, les pertes de masse mesurées entre l'ambiante et 600°C augmentent effectivement avec le taux de carbonatation, et ce, que les poudres soit chauffées sous CO<sub>2</sub> ou sous Argon (tableaux III.1 et III.2). L'évacuation de l'eau de constitution n'entraîne pas la formation de phases secondaires.

### III.2.1.2. Evacuation des résidus de synthèse nitrés

D'après l'analyse par spectrométrie de masse des gaz émis au cours du traitement thermique des poudres, les résidus nitrés s'évacuent en trois temps entre 200°C et 900°C. Entre 200°C et 400°C (flèche (1) sur Fig. III.7), les poudres donnent lieu à des départs d'eau et de N<sub>2</sub>O. L'analyse par spectrométrie infrarouge des poudres calcinées sous les différentes atmosphères (inerte, mixte et CO<sub>2</sub>) a révélé la présence de liaisons N-H relatives aux ions ammonium dans les composés jusqu'à environ 500°C. La présence de groupements nitrate dans les composés jusqu'à 800°C, associée aux deux résultats précédents, tend à attribuer l'ensemble de ces phénomènes à la décomposition de sel de nitrate d'ammonium résiduel selon la réaction eq. III.1 et / ou la réaction eq. III.2.



Cette réaction exothermique débute théoriquement dès 170°C. Parallèlement à cette réaction, le nitrate d'ammonium est également susceptible de se dissocier selon la réaction suivante :



Cette deuxième réaction est endothermique. Il est délicat de déterminer laquelle de ces deux réactions est prépondérante sur l'autre. Cependant, la courbe ATD de l'HA fait apparaître un pic endothermique à 250°C (Fig. III.5). Dans le cas précis de cette composition, il peut être

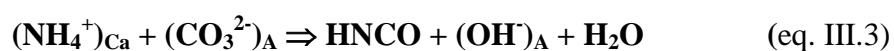
alors supposé que c'est la dissociation du nitrate d'ammonium qui est prépondérante. Les réactions décrites ci-dessus ne font intervenir que des résidus de synthèse. Le cas des ions ammonium, connus pour se substituer aux ions calcium lors de la synthèse d'apatites carbonatées de type B par voie liquide est traité dans le paragraphe suivant.

### III.2.1.3. Cas des ions ammonium substitués dans les sites calcium

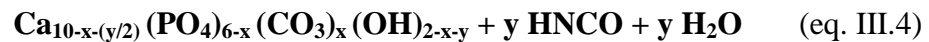
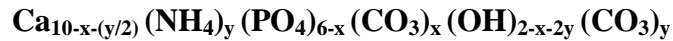
Ces ions n'ont jamais pu être directement mis en évidence par les méthodes spectrométriques. Ce sont les produits issus de leur décomposition qui sont généralement observés : les ions cyanate et cyanamide en spectrométrie infrarouge sur des poudres calcinées sous air entre 400°C et 500°C [DOW 79][VIG 87]. Vignoles pût estimer la quantité d'ions ammonium substitués comme étant inférieure à 0,1 % en masse dans le cas de poudres synthétisées par voie inverse c'est à dire, comme c'est le cas dans cette étude, par addition de la solution de phosphate et carbonate dans la solution de calcium. Par ailleurs, l'auteur proposa un schéma réactionnel (eq. I.11, I.12 et I.13) rendant compte de la décomposition des ions ammonium et de la formation des ions cyanate et cyanamide. Ce schéma réactionnel pose toutefois le problème d'une restructuration nécessaire de l'apatite pour maintenir la stoechiométrie des sites B (I.2.2.2).

D'après les résultats issus de la présente étude, un second mécanisme de décomposition des ions ammonium peut être proposé. Celui-ci présente l'avantage de ne pas faire intervenir les ions carbonate en site B, mais ceux inscrits dans les sites A. Par ailleurs, il permet d'expliquer la disparition dès 700°C, même sous atmosphère inerte, des bandes cyanate et cyanamide.

Les spectres infrarouge des poudres traitées sous argon entre 200°C et 700°C témoignent, d'une part d'une hydroxylation de l'apatite avec la température, et d'autre part, d'une baisse de l'intensité de la bande à 879 cm<sup>-1</sup> associée aux ions carbonate en site A entre 400°C et 700°C (Fig. III.11 et III.12). Par ailleurs, la bande cyanate apparaît entre 200°C et 400°C puis disparaît entre 600°C et 700°C et la bande cyanamide est visible sur les spectres des poudres calcinées à partir de 600°C. L'augmentation de l'intensité de ces deux bandes avec le taux de carbonatation initial de l'apatite est également observée. La simultanéité des phénomènes rattachés aux sites A avec l'apparition et la disparition des bandes cyanate et cyanamide permet de proposer la réaction suivante (eq. III.3) :

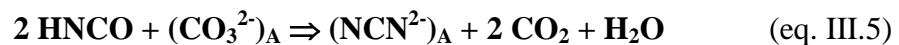


La réaction III.3 traduit la consommation des ions ammonium et des ions carbonate en sites A avec formation d'acide cyanoïque HNCO, d'eau H<sub>2</sub>O et d'ions hydroxyde en sites A. La réaction III.4 rend compte de l'évolution de la composition chimique de l'apatite initiale avec le départ des ions ammonium. Le composé initial est une hydroxyapatite carbonatée mixte de type A/B comme cela a pu être montré lors du chapitre précédent.



$$\text{avec } 0 \leq x \leq 2 \text{ et } 0 \leq y \leq 1-x/2$$

La réaction III.4 montre clairement que l'élimination des ions ammonium ne modifie pas la valeur du rapport molaire Ca/P. Dans le cas présent, les ions carbonate en sites A sont en excès par rapport au ions ammonium. La spectrométrie infrarouge témoigne de leur présence au-delà de 800°C. Suite à la réaction, HNCO et H<sub>2</sub>O peuvent alors être évacués (disparition de la bande cyanate à 700°C) ou rester piégés dans une lacune structurale au même titre qu'une molécule d'eau. Dans ce dernier cas, la création des ions NCN<sup>2-</sup> peut être expliquée par la réaction suivante (eq. III.5) :



dans laquelle HNCO et les ions carbonate en sites A sont consommés et l'ion cyanamide créé avec départ d'eau et de CO<sub>2</sub>. Cette réaction prévoit que l'ion cyanamide créé se place dans le site A laissé vacant par l'ion carbonate consommé.

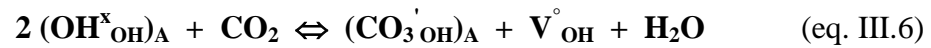
### III.2.2. Echanges ioniques sur les sites A

Dans cette partie interviennent les échanges ioniques de déshydroxylation (ou d'hydroxylation) et / ou de carbonatation (ou de décarbonatation) susceptibles d'intervenir dans les sites A de la structure apatitique. Ces échanges, même s'ils entraînent généralement une modification des paramètres de maille, sont à différencier d'une réaction de décomposition proprement dite.



Les spectres infrarouge réalisés sur les poudres traitées sous atmosphère mixte (50% CO<sub>2</sub> / 47% Ar / 3% H<sub>2</sub>O) et sous CO<sub>2</sub> pur témoignent de la déshydroxylation de la phase apatitique entre 900°C et 1000°C (Fig. III.12). Parallèlement, les sites A se carbonatent et la bande caractéristique de l'oxyapatite apparaît. Le taux de carbonatation et l'intensité de la bande associée à l'oxyapatite sont plus élevés dans le cas des poudres traitées sous CO<sub>2</sub>. Par ailleurs, les analyses thermosturales réalisées sous CO<sub>2</sub> ne révèlent la création d'aucune phase secondaire entre 900°C et 1000°C.

Ainsi, le traitement thermique autour de 900°C sous atmosphère de CO<sub>2</sub> d'une apatite carbonatée empêche sa décomposition thermique et tend à carbonater les sites A. Le changement de composition est effectué sans changement, ni création de nouvelle phase. La phase apatitique doit par conséquent être considérée comme une solution solide dont la composition peut évoluer de l'hydroxyapatite carbonatée de type B à l'apatite carbonatée mixte A/B. Dans le cas des poudres traitées sous CO<sub>2</sub> à 1000°C (Figures III.11 et III.12), la présence simultanée d'ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> dans les sites A de l'apatite carbonatée de type B confirme l'existence d'un équilibre thermodynamique entre ces deux espèces et l'atmosphère. Ce dernier a déjà été mis en évidence par Driessens et al. dans le cas de l'HA [DRI 83 A]. Cet équilibre correspond à l'eq. I.9 dont la transcription en éléments de structure s'écrit eq. III.6 :



avec une constante  $\mathbf{K}_3^{\circ}$  (eq. III.7) :

$$\mathbf{K}_3^{\circ} = \frac{\mathbf{X}_{\text{CO}_3'_{\text{OH}}} \times \mathbf{X}_{\text{V}^{\circ}_{\text{OH}}} \times \mathbf{P}_{\text{H}_2\text{O}}}{\mathbf{P}_{\text{CO}_2} \times (\mathbf{X}_{\text{OH}^x_{\text{OH}}})^2} \quad (\text{eq. III.7})$$

où  $\mathbf{K}_3^{\circ}$  désigne la constante d'équilibre,  $\mathbf{X}_{\text{CO}_3'_{\text{OH}}}$  la fraction molaire d'ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans les sites OH<sup>-</sup>,  $\mathbf{X}_{\text{V}^{\circ}_{\text{OH}}}$  la fraction molaire de lacunes d'ions OH<sup>-</sup>,  $\mathbf{X}_{\text{OH}^x_{\text{OH}}}$  la fraction molaire d'ions OH<sup>-</sup> dans leurs sites,  $\mathbf{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  la pression partielle de vapeur d'eau et  $\mathbf{P}_{\text{CO}_2}$  la pression partielle de gaz carbonique. L'expression de  $\mathbf{K}_3^{\circ}$  peut être écrite comme suit (eq. III.8) :

$$\frac{\mathbf{X}_{\text{CO}_3'_{\text{OH}}} \times \mathbf{X}_{\text{V}^{\circ}_{\text{OH}}}}{(\mathbf{X}_{\text{OH}^x_{\text{OH}}})^2} = \mathbf{K}_3^{\circ} \times \frac{\mathbf{P}_{\text{CO}_2}}{\mathbf{P}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{eq. III.8})$$

Des travaux, menés par Driessens et al., aboutirent à une estimation de la valeur numérique de la constante  $K_3^\circ$  (eq. III.9) à 870°C [DRI 83 A][BAR 95 A]:

$$K_3^\circ = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ à } 870^\circ\text{C} \quad (\text{eq. III.9})$$

L'expression eq. III.8 rend compte qu'à température constante, les fractions molaires des ions carbonate, des ions hydroxyde et des lacunes en sites A sont fixées par le rapport des pressions partielles  $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ . L'atmosphère mixte (50% CO<sub>2</sub> / 47% Ar / 3% H<sub>2</sub>O) conduit à une valeur du rapport  $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$  inférieure à celle correspondant à l'atmosphère de CO<sub>2</sub> pur (où  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  tend vers 0). Dans ces conditions, il est normal de constater que sous atmosphère mixte, le taux d'ion carbonate en sites A (soit  $X_{\text{CO}_3, \text{OH}}$ ) soit inférieur à celui obtenu sous atmosphère de CO<sub>2</sub> pur. Contrairement aux compositions calcinées sous atmosphère mixte et sous CO<sub>2</sub>, les poudres traitées sous atmosphère inerte, tendent à s'hydroxyler passé 900°C alors qu'en accord avec les travaux sur la déshydroxylation de l'HA [RIB 73], elle devraient mener à la formation d'oxyhydroxyapatite. Ce phénomène n'est cependant pas anormal et sera traité ultérieurement lors de la discussion menée sur la décomposition de l'apatite carbonatée de type B.

### III.2.3. Décarbonatation des sites B : décomposition de l'apatite carbonatée

L'analyse des résultats ainsi que les interprétations données dans cette partie se basent sur les formulations simplifiées établies en fin du chapitre II (Tab. II.11). Les quantités d'ions ammonium et carbonate respectivement dans les sites calcium et hydroxyde de l'hydroxyapatite carbonatée de type B initiale sont négligées. Les conséquences de ces simplifications seront discutées en fin de cette partie. Les composés initiaux sur lesquels le raisonnement sera élaboré répondent donc à la formule chimique simplifiée (eq. III.10) :



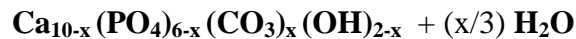
$$\text{avec } 0 \leq x \leq 2$$

Cette formule prévoit que, quelle que soit la valeur de x, le rapport molaire Ca/P est toujours supérieur à 10/6. Dans ces conditions, après décarbonatation des sites B, la phase

apatitique doit se restructurer afin de contenir un total de six ions phosphate par maille. L'excédent de calcium issu de la restructuration engendre alors une nouvelle phase.

### III.2.3.1. Equilibre de décarbonatation des sites B

La décomposition de l'hydroxyapatite carbonatée de type B sous air peut s'écrire comme suit (eq. III.11) :

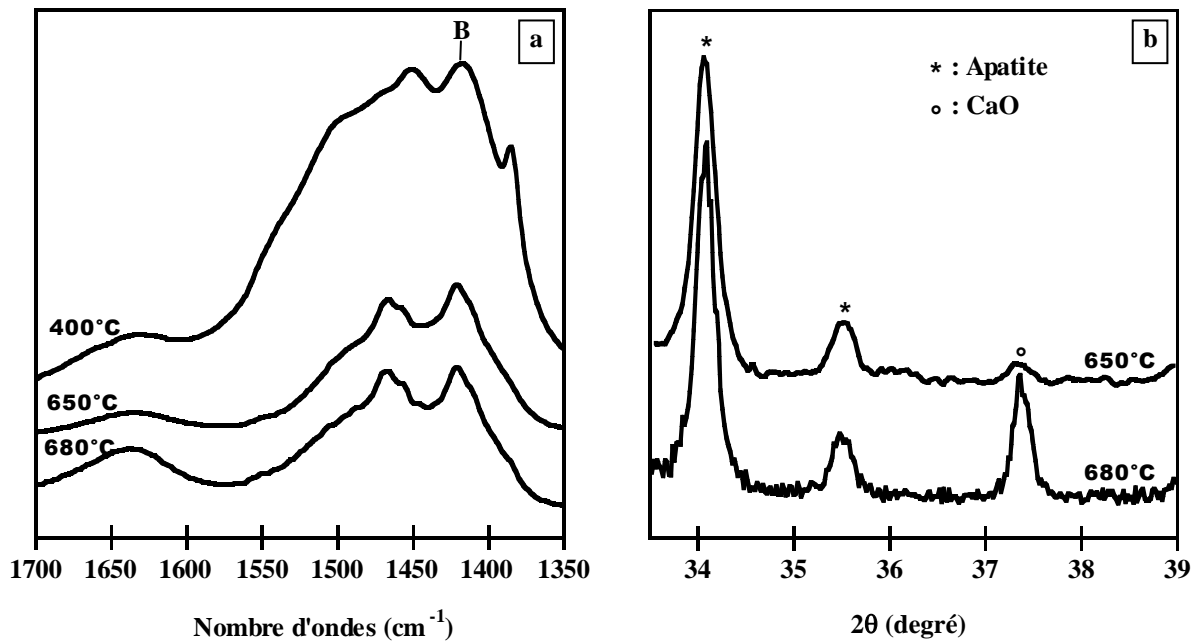


sens 1 ↓↑ sens 2



La réaction III.11 tend à former de l'HA et une seconde phase de CaO avec dégagement de CO<sub>2</sub>. Cette réaction donne lieu à un équilibre. Ce dernier est mis en évidence par la figure III.17 sur laquelle sont présentés les spectres infrarouge et les diffractogrammes de la composition C05 calcinée 15 heures sous air à 650°C et 680°C. Le temps de palier retenu pour les calcinations réalisées à ces deux températures est suffisamment long pour supposer l'état d'équilibre atteint entre les diverses phases en présence. Afin de juger de la décarbonatation des sites B entre la poudre initiale et les poudres calcinées, le spectre infrarouge de la composition C05 traitée 2 heures à 400°C sous air est également présenté. Les trois spectres étant normalisés, les intensités des bandes carbonate peuvent alors être comparées d'un spectre à l'autre.

La baisse d'intensité de la bande à 1416 cm<sup>-1</sup> entre 400°C et 680°C (Fig. III.17.a) témoigne de la décarbonatation partielle des sites B. Par ailleurs, les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les poudres traitées à 650°C et 680°C révèlent, en plus de la phase apatitique, la présence de CaO dans les échantillons (Fig. III.17.b). L'association de ces résultats montre qu'à 650°C et à 680°C, de l'hydroxyapatite carbonatée de type B coexiste avec une phase secondaire de CaO. L'existence d'un équilibre thermodynamique est ainsi justifiée. Le déplacement de l'équilibre avec la température se trouve confirmé par le fait que la quantité de chaux formée à 680°C est supérieure à celle formée à 650°C (la poudre calcinée à 400°C ne présente aucune phase secondaire).



**Figure III.17 :** (a) : spectres infrarouge de la composition C05 calcinée sous air à 400°C (2 heures), 650°C et 680°C (15 heures). Le domaine spectral présenté est centré sur le mode  $\nu_3\text{CO}_3$ . (b) : diffractogrammes obtenus à partir de la composition C05 calcinée 15 heures sous air à 650°C et 680°C.

Remarque :

Le refroidissement des poudres sous air conduit à l'hydroxylation de la chaux CaO en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  selon l'équilibre suivant (eq. III.12) :



Dans le cas présent, la phase  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en faible proportion ne peut être mise en évidence par DRX car ses principaux pics sont confondus avec ceux de la phase apatitique. Ainsi, afin d'éviter l'hydroxylation de CaO lors du refroidissement, les poudres sont maintenues à 400°C jusqu'à leur analyse par DRX [RAY 99].

### III.2.3.2. Déplacement de l'équilibre : variation de composition de la solution solide apatitique

La réaction III.8 correspond à un équilibre entre les phases solide d'hydroxyapatite carbonatée de type B, d'hydroxyapatite stoechiométrique et de chaux. La coexistence des deux phases apatitiques devrait pouvoir être mise en évidence par le dédoublement des pics de diffraction des rayons X du fait des variations des paramètres de maille induites par la présence des ions carbonate dans les sites B. Or, ni les diffractogrammes de poudres calcinées

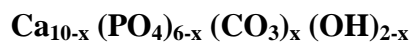
(Fig. III.17), ni ceux établis par analyse thermostrostructurale (Fig. III.9) ne rendent compte d'un tel dédoublement. Cette constatation incite à émettre l'hypothèse suivante : l'hydroxyapatite carbonatée de type B avant décomposition et l'HA stoechiométrique formée correspondent aux compositions chimiques d'une même solution solide apatitique. Ainsi, plus la température à laquelle s'établit l'équilibre eq. III.11 augmente, plus la solution solide apatitique tend à se décarbonater jusqu'à atteindre la composition chimique de l'HA stoechiométrique. Cette hypothèse servira de base aux raisonnements tenus dans le chapitre suivant sur la modélisation de la décomposition thermique des apatites carbonatées de type B.

### III.2.3.3. Influence de l'atmosphère

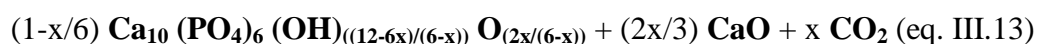
La décomposition de l'hydroxyapatite carbonatée de type B donne lieu à un équilibre hétérogène solide / gaz. Le rôle joué par les pressions de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub> dans le processus de décomposition de ces apatites doit être défini.

#### ✓ Traitements thermiques sous atmosphère inerte

En l'absence de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub>, l'équilibre de décomposition thermique de l'hydroxyapatite carbonatée de type B peut s'écrire de la manière suivante (eq. III.13) :



sens 1 ↓↑ sens 2

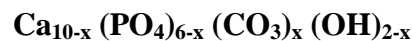


L'absence de vapeur d'eau interdit la formation d'HA stoechiométrique au terme de la réaction. L'apatite initiale tend alors à évoluer vers de l'oxy-hydroxyapatite. Ainsi, la concentration en ions hydroxyde en sites A par maille d'apatite augmente entre le composé initial et l'oxy-hydroxyapatite finale :  $(12-6x)/(6-x)$  est toujours supérieur à  $(2-x)$ . Ce phénomène est illustré sur les spectres infrarouge des poudres calcinées sous atmosphère inerte, par l'accroissement de l'intensité des bandes OH entre 900°C et 1100°C (Fig. III.12.a, d).

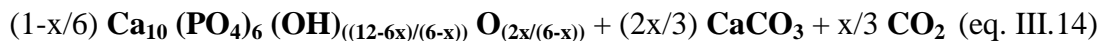
La pression de vapeur d'eau n'aurait par conséquent aucune influence directe sur l'équilibre de décarbonatation des sites B. Seuls les échanges ioniques sur les sites A de l'apatite, sont susceptibles d'être modifiés par l'action de la pression de vapeur d'eau. Ainsi, si

une pression de vapeur d'eau existe, la décomposition de l'hydroxyapatite carbonatée de type B tend vers la formation d'HA (eq. III.11), dans le cas contraire, de l'oxy-hydroxyapatite est alors produite (eq. III.13).

La décarbonatation des sites B, et plus particulièrement le dégagement de CO<sub>2</sub> qui lui est associé, est clairement mis en évidence sur les courbes d'émissions (M = 44) obtenues par spectrométrie de masse (Fig. III.8). L'allure particulière du dégagement de CO<sub>2</sub> indique un départ en deux temps. La décarbonatation débute par un premier pic ou épaulement. La température à laquelle débute ce pic croît de 550°C à 650°C lorsque le taux de carbonatation initial de la poudre baisse (de C1 à C0125). La quantité de CO<sub>2</sub> émise augmente avec le taux de carbonatation. Le dégagement de CO<sub>2</sub> se termine, quelle que soit la composition, autour de 1050°C. La décomposition, telle qu'elle est écrite ci-dessus (eq. III.13), ne rend pas compte d'un tel phénomène en deux temps. Par ailleurs, les spectres infrarouge et Raman témoignent de la présence de CaCO<sub>3</sub> dans les poudres calcinées à 1000°C et 1100°C. Face à ces constatations, une seconde réaction de décomposition peut alors être proposée (eq. III.14) :



sens 1 ↓↑ sens 2



La réaction eq. III.14 rend compte de l'existence de deux départs de CO<sub>2</sub> d'origines distinctes. Le premier d'entre eux est directement issu de la décomposition de l'apatite. D'après la stoechiométrie de la réaction, il représente un tiers de la quantité de CO<sub>2</sub> émise et peut être associé au premier épaulement visible sur les courbes d'émissions (Fig. III.8). Le second naît de la décomposition thermique de CaCO<sub>3</sub> selon l'équilibre eq. III.15. Il constitue le départ le plus important, soit 2/3 de la quantité de CO<sub>2</sub> émise, et peut être associé au pic principal centré sur 950°C (Fig. III.8).



Le second départ de CO<sub>2</sub> se traduit par un pic dont le maximum est à 950°C température qui reste constante quelle que soit la composition analysée. Ceci semble indiquer que ce dégagement gazeux est issu de la décomposition d'un même composé. D'un point de vue thermodynamique, la décomposition thermique de CaCO<sub>3</sub> sous atmosphère inerte se situe

aux environs de 700°C. Sa présence au dessus de 1000°C est donc improbable. La présence de CaCO<sub>3</sub> est observée dans le cas des poudres traitées à 1000°C et 1100°C sous atmosphère inerte. Ce résultat est en accord avec les travaux de Merry sur le frittage des apatites carbonatées de type B sodées mettant également en évidence la présence d'une phase intermédiaire de CaCO<sub>3</sub> autour de 900°C lors de la décomposition de l'apatite [MER 00]. La décarbonatation des sites B de l'apatite carbonatée implique, en vertu du principe d'électronéutralité, que les ions carbonate et calcium excédentaires soient "évacués" de la phase apatitique conjointement et vraisemblablement sous forme CaCO<sub>3</sub>. La cinétique de décomposition de cette phase par diffusion associée à une vitesse élevée de montée en température lors des traitements thermiques réalisés sur les poudres analysées, peuvent expliquer le décalage en température observé.

✓ Traitements thermiques sous CO<sub>2</sub>

Selon l'équilibre III.14, le recours à un balayage de CO<sub>2</sub> lors du traitement thermique de l'hydroxyapatite carbonatée de type B tend à déplacer l'équilibre dans le sens 2. Il en résulte la stabilisation à plus haute température de la phase initiale d'hydroxyapatite carbonatée de type B par rapport à un traitement thermique réalisé sous air ou sous atmosphère inerte. Le phénomène est vérifiable par les analyses thermosturales (Fig. III.9 et Fig. III.10). La chaux est observée dès 800°C lors des analyses réalisées sous argon alors qu'elle est absente des diffractogrammes acquis jusqu'à 1000°C sous CO<sub>2</sub>. Le déplacement de l'équilibre est également mis en évidence par thermogravimétrie. Les pertes de masse liées à la décarbonatation des poudres sous CO<sub>2</sub> apparaissent à plus haute température que sous atmosphère inerte (Fig. III.1 et Fig. III.3).

✓ Traitements thermiques sous atmosphère mixte

L'atmosphère mixte se compose de CO<sub>2</sub> (environ 50 kPa) et de vapeur d'eau (environ 3 kPa). La pression partielle de CO<sub>2</sub> se révèle suffisante pour retarder la décarbonatation jusqu'à une température comprise entre 900°C et 1000°C d'après les analyses en spectrométrie infrarouge (Fig. III.11 et Fig. III.12). Ces dernières montrent, par ailleurs, que l'existence d'une pression de vapeur d'eau dans ce type d'atmosphère tend à limiter la carbonatation des sites A.

### III.2.3.4. Décomposition du système apatite / CaO sous atmosphère inerte à haute température

Au delà de 1100°C sous atmosphère inerte, les sites A de la solution solide apatitique, dans le cas des compositions initialement carbonatées ou de l'HA, se déshydroxyent selon l'équilibre III.16 [RIB 73][RAY 99].

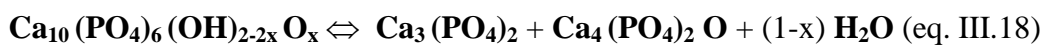


L'oxy-hydroxyapatite réagit alors avec la chaux issue de la décomposition de l'hydroxyapatite carbonatée de type B initiale décrite précédemment (eq. III.17) [RIB 73].



Cette réaction endothermique engendre un départ d'eau. Ce dernier apparaît à 1200°C sur les courbes d'émission (M = 18) tirées de l'analyse des compositions carbonatées par spectrométrie de masse (Fig. III.6). Un pic endothermique est également constaté à 1180°C sur les courbes ATD (Fig. III.5).

A l'issue de la réaction, la phase apatitique étant en large excès (0,73 mole de CaO pour 1,00 mole d'apatite pour la composition C1), le système se compose d'un mélange oxy-hydroxyapatite / phosphate tétracalcique (TCPM). La formation du TCPM est mise en évidence par les analyses thermostructurales réalisées sous atmosphère inerte (Fig. III.9). Pour l'HA pure, aucun départ d'eau **ponctuel**, ni **pic** ATD ne peuvent être décelés à cette température. Au delà de 1200°C, la déshydroxylation de l'oxy-hydroxyapatite se poursuit jusqu'à ce que la structure apatitique se décompose selon la réaction suivante (eq. III.18) [RIB 73]:



Cette réaction est endothermique d'après le pic ATD à 1270°C, et engendre un départ d'eau visible sur les courbes d'émission (M = 18) à 1280°C. Le phénomène est observable quelle que soit la composition initiale, y compris pour l'HA. L'effondrement de la structure apatitique entraîne la formation de phosphate tricalcique et de TCPM.

Les courbes ATD mettent en évidence, quelle que soit la composition, un doublet de pics endothermiques à 1310°C et 1320°C (Fig. III.5). Aucun départ d'eau n'est constaté dans ce domaine de température. Une interprétation des phénomènes associés à ces deux pics peut alors être proposée. De précédents travaux concluent à l'existence d'une phase de TCP



métastable intermédiaire entre le  $\beta$ -TCP et le  $\alpha$ -TCP [NAK 90]. La transformation allotropique  $\beta$ -TCP  $\Leftrightarrow$   $\alpha$ -TCP est endothermique et généralement constatée autour de 1180°C [ELL 94]. Cependant, cette transformation se fait avec une augmentation de volume de l'ordre de 7 %. Il peut alors être supposé que le piégeage mécanique du  $\beta$ -TCP au sein de la matrice de TCPM engendre un retard à la transformation allotropique. Les interprétations qui suivent se basent sur cette hypothèse. Cette dernière n'a cependant pas fait l'objet de vérification expérimentale dans le cadre de cette étude. Sur la base de cette hypothèse, le pic à 1310°C pourrait être attribué à la transformation  $\beta$ -TCP  $\Leftrightarrow$  TCP métastable et le pic à 1320°C à la transformation TCP métastable  $\Leftrightarrow$   $\alpha$ -TCP.

Au delà de 1320°C, le système se compose de  $\alpha$ -TCP et de TCPM. Une dernière transformation allotropique du TCP peut alors être mise en évidence à 1460°C sur les courbes ATD de l'ensemble des compositions analysées. Elle correspond à la transformation  $\alpha$ -TCP  $\Leftrightarrow$   $\bar{\alpha}$ -TCP mise en évidence par Riboud [RIB 73].

### III.3. Conclusion

Il ressort de cette étude expérimentale que la décarbonatation des sites B implique la décomposition de l'hydroxyapatite carbonatée initiale. La réaction de décomposition constitue un équilibre hétérogène solide / gaz entre une solution solide apatitique, de la chaux ou de la calcite suivant la température, et du dioxyde de carbone. La pression partielle de CO<sub>2</sub> influence directement la température de décarbonatation des sites B et donc de décomposition de l'apatite. Ainsi, plus la pression partielle de CO<sub>2</sub> est grande, plus la température de décarbonatation des sites B est élevée. De plus, la température à laquelle débute la décomposition est d'autant plus élevée que le taux de carbonatation initial est faible. Par ailleurs, il semble que la vapeur d'eau n'ait aucune influence directe sur la décarbonatation des sites B.

Au dessus de 900°C, la phase apatitique est le siège d'échanges d'espèces ioniques sur ses sites A. Ces phénomènes sont indépendants de l'équilibre de décarbonatation des sites B. Ils mettent en jeu des équilibres de (dé)carbonatation et (dés)hydroxylation sur les sites A uniquement. Les fractions molaires en ions O<sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> et en lacunes dans ces sites sont fixées par ces équilibres et sont fonction de la température et des pressions partielles de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub>.

A haute température, après décarbonatation de l'hydroxyapatite carbonatée de type B, les phases solides en présence sont au nombre de deux : oxyhydroxyapatite et CaO. Sous atmosphère inerte, les deux phases réagissent autour de 1180°C pour former du phosphate tétracalcique en libérant de l'eau. L'apatite restante se décompose à 1270°C pour former à nouveau du phosphate tétracalcique, du phosphate tricalcique avec un dernier départ d'eau.

### III.4. Bibliographie

- [BAR 95 A] J. E. BARRALET *Processing and sintering of carbonate hydroxyapatite* Queen Mary and Westfield College, London, 1995.
- [DOW 79] S. E. P. DOWKER and J. C. ELLIOTT (1979). "Infrared absorption bands from  $\text{NCO}^-$  and  $\text{NCN}^{2-}$  in heated carbonate-containing apatites prepared in the presence of  $\text{NH}^{4+}$  ions." *Calcified Tissue International* **29**: 177 - 178.
- [DRI 83 A] F. C. M. DRIESSENS, R. M. H. VEERBECK, et al. (1983). "Mechanism of substitution in carbonated apatites." *Z. Anorg. Allg. Chemie* **504**: 195 - 200.
- [ELL 94] J. C. ELLIOTT (1994). "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates". Series Amsterdam, Elsevier. Editor.
- [FEK 94] H. E. FEKI, I. KHATTECH, et al. (1994). "Décomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées." *Thermochimica Acta* **237**: 99 - 110.
- [HIN 96] A. HINA *Etude de la réactivité, en milieu aqueux, d'apatites phosphocalciques d'intérêt biologique* Institut National Polytechnique Toulouse, Toulouse, 1996.
- [KHA 86] I. KHATTECH *Sur la décomposition thermique d'apatites carbonatées de type B synthétiques* Université de Tunis, 1986.
- [LAB 73] J. C. LABARTHE, G. BONEL, et al. (1973). "Sur la structure et les propriétés des apatites carbonatées de type B phospho-calciques." *Annales de Chimie* **8**: 289 - 301.
- [LEG 78] R. Z. LEGEROS, G. BONEL, et al. (1978). "Types of "H<sub>2</sub>O" in human enamel and in precipitated apatites." *Calcified Tissue International* **26**: 111 - 118.
- [MER 00] J. MERRY *Preparation and characterisation of carbonate hydroxyapatite* Queen Mary and Westfield college, London, 2000.
- [NAK 90] S. NAKAMURA and R. OTSUKA (1990). "Thermal expansion of hydroxyapatite- $\beta$ -Tricalcium phosphate ceramics." *Thermochimica Acta* **165**: 57 - 72.
- [RAY 99] S. RAYNAUD *Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite - phosphate tricalcique* Université de Limoges, 1999.
- [REY 89] C. REY, B. COLLINS, et al. (1989). "The carbonate environment in bone mineral: A resolution enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study." *Calcified Tissue International* **45**: 157 - 164.
- [RIB 73] 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." *Ann. Chim. Fr.* **8**: 381-390.
- [TRO 72] J. C. TROMBE *Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées, carbonatées ou fluorées alcalino-terreuses* Université de Toulouse, 1972.
- [VIG 73] C. VIGNOLES *Contribution à l'étude de l'influence des ions alcalins sur la carbonatation dans les sites de type B des apatites phospho-calciques.* Université de Toulouse, 1973.

- [VIG 84] M. VIGNOLES *Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B* Institut National Polytechnique de Toulouse, 1984.
- [VIG 87] M. VIGNOLES, G. BONEL, et al. (1987). "Occurrence of nitrogenous species in precipitated B-Type carbonated apatites." *Calcified Tissue International* **40** (2): 64 - 70.

# Chapitre IV

## Chapitre IV

**Stabilité thermique  
des  
apatites carbonatées : modélisation**

## Chapitre IV - Stabilité thermique des apatites carbonatées : modélisation

Le traitement thermique d'une hydroxyapatite ou d'une hydroxyapatite carbonatée de type B est susceptible d'en modifier sa composition chimique initiale. Il paraît alors intéressant de pouvoir prédire vers quelle composition chimique une telle apatite peut évoluer. Deux modèles sont établis dans ce chapitre. Le premier s'applique à l'hydroxyapatite stoechiométrique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et aux échanges ioniques pouvant être attendus sur les sites A de ce composé. Le second modélise la stabilité thermique des apatites carbonatées de type B  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$  traitées sous diverses atmosphères.

### IV.1. Modélisation des échanges ioniques sur les sites A de l'hydroxyapatite

Cette partie est consacrée à la modélisation des échanges ioniques susceptibles d'intervenir lors du traitement thermique de l'HA sous atmosphère contrôlée ( $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ). Le modèle est d'abord décrit, puis testé à l'aide de résultats expérimentaux.

#### IV.1.1. Approche thermodynamique et établissement du modèle

##### IV.1.1.1. Nomenclature

Les différentes notations qui seront utilisées tout au long de ce chapitre sont regroupées dans le tableau IV.1 accompagnées de leurs descriptions. Par ailleurs, il est utile de définir plusieurs variables à partir desquelles les modèles seront construits :

- la **fraction molaire** de l'espèce N dans le site M, notée  $\mathbf{X}_{\text{N}_M}$ , correspond au rapport molaire de N en site M, sur la totalité des espèces occupant le site M. Par exemple, si le site M est occupé par les espèces N, M et P, alors  $\mathbf{X}_{\text{N}_M} = n_N / (n_N + n_M + n_P)$ . Il est impératif de préciser le site dans lequel se place l'ion considéré puisqu'un même ion peut occuper plusieurs types de sites. Par exemple, les ions carbonate peuvent occuper simultanément les sites A et les sites B.

- le **volume molaire** correspond au volume d'une mole de composé. Il est noté  $V_M$ .
- la **concentration** de l'espèce N dans le site M, notée  $[N_M]$ , correspond au rapport du nombre de moles de N sur le volume molaire  $V_M$ .
- le **principe d'électroneutralité** stipule que la somme des concentrations, pondérées par la multiplicité de la charge de chaque ion, des espèces chargées négativement est égale à celle des espèces chargées positivement.
- le **bilan matière** sur un site implique que la somme des fractions molaires des espèces occupant ce site soit égale à 1.

Notations	Descriptions
$M_M^x$	Espèce M dans son site : charge du site = 0
$N_M^\circ$	Espèce N dans un site M : charge du site = (+1)
$L_M'$	Espèce L dans un site M : charge du site = (-1)
$X_{N_M^\circ}$	Fraction molaire de l'espèce N en site M
$[N_M^\circ]$	Concentration de l'espèce N en site M
$V_M$	Volume molaire
$V_{HA}^x$	Lacune d'HA électriquement neutre = porosité
$Ca_{Ca}^x$	Ion calcium dans son site apatitique
$V_{Ca}''$	Lacune de calcium chargée (-2)
$PO_{4PO_4}^x$	Ion phosphate dans son site apatitique
$CO_{3PO_4}^\circ$	Ion carbonate en site phosphate chargé (+1)
$OH_{OH}^x$	Ion hydroxyde dans son site
$O_{OH}'$	Ion oxygène en site hydroxyde chargé (-1)
$V_{OH}^\circ$	Lacune d'hydroxyde chargée (+1)
$CO_{3OH}'$	Ion carbonate en site hydroxyde chargé (-1)

**Tableau IV.1 :** Table des notations utilisées dans le chapitre IV.

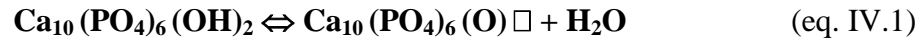
#### IV.1.1.2. Etablissement du modèle

Les échanges ioniques susceptibles de s'opérer sur les sites A des structures apatitiques sont généralement régis par des équilibres hétérogènes solide / gaz. Ces derniers constituent la

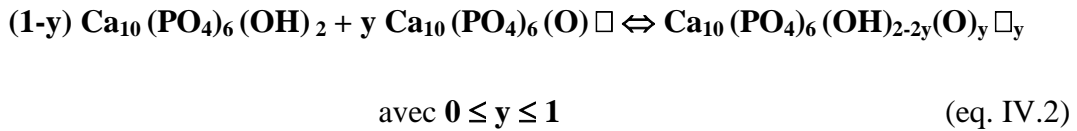
base de la modélisation. Dans le cas présent, seuls les équilibres de déshydroxylation / hydroxylation et de carbonatation / décarbonatation sont considérés.

✓ Equilibre de déshydroxylation / hydroxylation des sites A

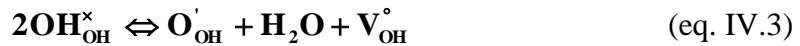
Un équilibre est susceptible de s'établir lors du chauffage de l'HA sous atmosphère inerte ou en présence d'une pression partielle de vapeur d'eau. La réaction ci-dessous traduit cet équilibre (eq. IV.1) :



L'HA et l'oxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O})$  constituent les compositions chimiques extrêmes d'une solution solide d'oxy-hydroxyapatite qui peut être décrite comme suit (eq. IV.2) :



La notation  $\square$  désigne une lacune d'ion hydroxyde. La réaction (eq. IV.1) donne lieu à un équilibre bivariant qui, traduit en éléments de structure, s'écrit de la façon suivante (eq. IV.3) [BER 03] :



La constante  $\mathbf{K}_2^{\circ}$  relative à cet équilibre (eq. IV.3) s'écrit comme suit (eq. IV.4) :

$$\mathbf{K}_2^{\circ} = \frac{(\mathbf{X}_{\text{O}_{\text{OH}}^{\cdot}})(\mathbf{X}_{\text{V}_{\text{OH}}^{\circ}})\mathbf{P}_{\text{H}_2\text{O}}}{(\mathbf{X}_{\text{OH}_{\text{OH}}^{\times}})^2} \quad (\text{eq. IV.4})$$

où  $\mathbf{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  représente la pression de vapeur d'eau exprimée en bar.  $\mathbf{X}_{\text{V}_{\text{OH}}^{\circ}}$ ,  $\mathbf{X}_{\text{O}_{\text{OH}}^{\cdot}}$  et  $\mathbf{X}_{\text{OH}_{\text{OH}}^{\times}}$  représentent respectivement les fractions molaires des lacunes d'ions hydroxyde, des ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  en site A. Les travaux de Seuter menés sur la déshydroxylation de l'HA sous différentes pressions partielles d'eau, ont abouti à l'expression de  $\mathbf{K}_2^{\circ}$  en fonction de la température (eq. IV.4)[SEU 72].

$$\mathbf{K}_2^{\circ} = 1,58.10^6 \times e^{\frac{-\Delta_r H_2^{\circ}}{RT}} \quad \text{avec } \Delta_r H_2^{\circ} = 250,8 \text{kJ.mol}^{-1} \quad (\text{eq. IV.5})$$

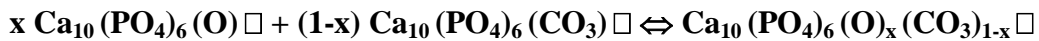
Dans cette expression (eq. IV.5),  $R$  représente la constante des gaz parfaits,  $T$  (K) la température à laquelle l'équilibre est réalisé et  $\Delta_r H_2^\circ$  l'enthalpie standard de la réaction.

✓ Équilibre de carbonatation / décarbonatation des sites A

La carbonatation des sites A de l'oxyapatite donne lieu à un équilibre qui s'écrit comme suit (eq. IV.6) :



Dans ce système, l'oxyapatite et l'apatite carbonatée de type A  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)$  constituent les compositions chimiques extrêmes de la solution solide d'oxyapatite carbonatée de type A. Cette dernière peut être décrite de la manière suivante (eq. IV.7) :



$$\text{avec } 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{eq. IV.7})$$

L'équilibre IV.6 est bivariant. Traduit en éléments de structure, il s'écrit selon la réaction ci-dessous (eq. IV.8). L'écriture de la constante  $K_1^\circ$  qui lui correspond est donnée par l'équation IV.9.



$$K_1^\circ = \frac{(X_{\text{CO}_3'_{\text{OH}}})}{(X_{\text{O}'_{\text{OH}}})P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{eq. IV.9})$$

dans laquelle  $P_{\text{CO}_2}$  (bar) représente la pression de gaz carbonique, et où  $X_{\text{CO}_3'_{\text{OH}}}$  et  $X_{\text{O}'_{\text{OH}}}$  correspondent respectivement aux fractions molaires des ions carbonate et oxyde en sites A. Aucun travail mené sur la détermination de la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  n'est recensé à ce jour.

Remarque :

La déshydroxylation de l'HA sous atmosphère exempte de gaz carbonique ne fait intervenir que l'équilibre (eq. IV.1) relatif à la constante  $K_2^\circ$ . Cet équilibre étant bivariant, la composition de l'oxyhydroxyapatite est définie si la température et la pression de vapeur d'eau sont fixées. Cette remarque s'applique également dans le cas de l'équilibre bivariant (eq. IV.6)



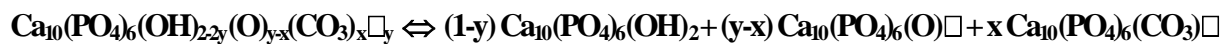
relatif à la constante  $K_1^\circ$  où la composition de l'oxyapatite carbonatée de type A est fixée si la température et la pression de gaz carbonique sont fixées.

✓ Equilibre mixte de déshydroxylation / hydroxylation et de carbonatation / décarbonatation des sites A

Dans le cas plus général où de l'HA est traitée thermiquement sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , un équilibre s'établit alors entre une solution solide d'oxyhydroxyapatite carbonatée de type A et les pressions partielles de vapeur d'eau et de gaz carbonique. La réaction IV.10 correspond à cet équilibre (eq. IV.10).

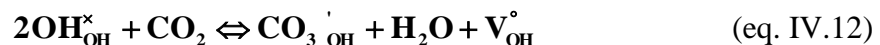


La solution solide d'oxy-hydroxyapatite carbonatée de type A peut être décrite comme suit (eq. IV. 11) :



$$\text{avec } 0 \leq x, y \leq 1 \quad (\text{eq. IV.11})$$

La réaction IV.10 donne lieu à un équilibre trivariant qui doit rendre compte de l'éventuelle présence d'ions oxyde en sites A. Pour cela, l'équilibre IV.10 traduit en éléments de structure, doit être écrit par le biais des deux réactions suivantes (eq. IV.12 et eq. IV.8) :



La constante  $K_3^\circ$  relative à l'équilibre eq. IV.12 s'écrit de la manière suivante (eq. IV.13) :

$$K_3^\circ = \frac{(\text{X}_{\text{CO}_3'_{\text{OH}}})(\text{X}_{\text{V}_{\text{OH}}^\circ})\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{P}_{\text{CO}_2}(\text{X}_{\text{OH}_{\text{OH}}^x})^2} \quad (\text{eq. IV.13})$$

où  $\text{X}_{\text{V}_{\text{OH}}^\circ}$ ,  $\text{X}_{\text{CO}_3'_{\text{OH}}}$  et  $\text{X}_{\text{OH}_{\text{OH}}^x}$  désignent les fractions molaires des lacunes d'hydroxyde, des ions carbonate et hydroxyde en sites A.  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  sont les pressions partielles de vapeur

d'eau et de gaz carbonique exprimées en bar. Driessens et al. estimèrent la valeur numérique de la constante  $K_3^\circ$  égale à  $1,4 \cdot 10^{-4}$  à  $870^\circ\text{C}$  [DRI 83 A].

Lorsque les conditions expérimentales sont fixées (i.e. température et pressions partielles de vapeur d'eau et de gaz carbonique), la composition chimique de la solution solide d'oxy-hydroxyapatite carbonatée de type A peut être déterminée à partir des valeurs des constantes d'équilibre  $K_1^\circ$ ,  $K_2^\circ$  et  $K_3^\circ$ . Par ailleurs, l'équilibre relatif à la constante  $K_3^\circ$  (eq. IV.10) n'est autre que la somme de l'équilibre de déshydroxylation de l'HA (eq. IV.1) avec celui de carbonatation des sites A de l'oxyapatite (eq. IV.6). De ce fait,  $K_3^\circ$  est égale à  $K_1^\circ \times K_2^\circ$ .

L'équilibre "global" correspondant à eq. IV.10 étant trivariant, la composition chimique de la solution solide apatitique à l'équilibre est fonction de trois variables indépendantes, soit la température,  $P_{\text{CO}_2}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Il est donc possible, à une température et une pression partielle de gaz carbonique données, de définir la composition de la solution solide en fonction de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Définir la composition chimique de la solution solide apatitique dans le cadre d'un traitement thermique sous atmosphère partielle de gaz carbonique et de vapeur d'eau revient à déterminer les fractions molaires relatives à chacun des ions et lacunes susceptibles de coexister au sein des sites A. Ces fractions molaires sont au nombre de quatre :  $X_{\text{O}_{\text{OH}}}$ ,  $X_{\text{CO}_3_{\text{OH}}}$ ,  $X_{\text{OH}_{\text{OH}}}$  et  $X_{\text{V}_{\text{OH}}}$ . Outre les expressions des constantes d'équilibre  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$  dans lesquelles les quatre fractions molaires apparaissent, il est impératif d'établir deux autres relations afin de pouvoir résoudre ce système mathématique. L'expression de la constante  $K_3^\circ$  ne peut être prise en compte car elle découle des deux autres constantes; elle n'est donc pas indépendante. Il convient alors de poser le bilan matière sur les sites A et le principe d'électroneutralité.

#### ✓ Bilan matière sur les sites A

Le bilan matière sur les sites A implique que la somme des fractions molaires des espèces coexistant sur ces sites soit égale à l'unité (eq. III. 14).

$$X_{O_{OH}'} + X_{CO_3'_{OH}} + X_{OH_{OH}^*} + X_{V_{OH}^\circ} = 1 \quad (\text{eq. IV.14})$$

✓ Electroneutralité

Le principe d'électroneutralité impose que la somme des concentrations des espèces de charges positives soit égale à la somme des concentrations des espèces de charges négatives. Dans le cas de l'oxy-hydroxyapatite carbonatée de type A, seules les espèces dans les sites A sont susceptibles de porter une charge. Ainsi, il vient (eq. IV. 15) :

$$[CO_3'_{OH}] + [O_{OH}'] = [V_{OH}^\circ] \quad (\text{eq. IV.15})$$

Or,

$$[CO_3'_{OH}] = n_{CO_3'_{OH}} / V_M \quad \text{et} \quad X_{CO_3'_{OH}} = n_{CO_3'_{OH}} / n_{\text{siteA}}$$

Et, pour une mole l'oxy-hydroxyapatite carbonatée de type A comporte deux moles de sites A soit :

$$n_{\text{siteA}} = n_{OH_{OH}^*} + n_{V_{OH}^\circ} + n_{O_{OH}'} + n_{CO_3'_{OH}} = 2$$

D'où,

$$n_{CO_3'_{OH}} = [CO_3'_{OH}] \times V_{\text{molaire}} = X_{CO_3'_{OH}} \times 2$$

En supposant le volume molaire  $V_M$  constant quelle que soit la composition de la solution solide,  $[CO_3'_{OH}]$  et  $X_{CO_3'_{OH}}$  sont par conséquent proportionnelles entre elles. Le coefficient de proportionnalité qui lie les autres fractions molaires à leurs concentrations respectives est identique ( $[i] = (2/V_M) \times X_i$ ). En utilisant cette relation, l'équation IV.15 devient alors (eq. IV.16) :

$$X_{O_{OH}'} + X_{CO_3'_{OH}} = X_{V_{OH}^\circ} \quad (\text{eq. IV.16})$$

La résolution du système à 4 équations (eq. IV.4, eq. IV.9, eq. IV.14, eq. IV.16) et 4 inconnues ( $X_{O_{OH}'} , X_{CO_3'_{OH}} , X_{OH_{OH}^*}$  et  $X_{V_{OH}^\circ}$ ) permet d'exprimer les fractions molaires, donc la composition de la solution solide, en fonction de  $P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2O}$  et des constantes d'équilibre  $K_1^\circ$

et  $K_2^\circ$ . Les expressions littérales de ces quatre fractions molaires sont données ci dessous (eq. IV.17, IV.18, IV.19 et IV.20) :

$$X_{\text{OH}_{\text{OH}}^\circ} = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} + 2(K_2^\circ)^{1/2}(1 + K_1^\circ P_{\text{CO}_2})^{1/2}} \quad (\text{eq. IV. 17})$$

$$X_{\text{V}_{\text{OH}}^\circ} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} + 2(K_2^\circ)^{1/2}(1 + K_1^\circ P_{\text{CO}_2})^{1/2}} \right) \quad (\text{eq. IV. 18})$$

$$X_{\text{O}_{\text{OH}}^\circ} = \frac{(K_2^\circ)^{1/2}(1 + K_1^\circ P_{\text{CO}_2})^{1/2}}{(1 + K_1^\circ P_{\text{CO}_2}) \left( (P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} + 2(K_2^\circ)^{1/2}(1 + K_1^\circ P_{\text{CO}_2})^{1/2} \right)} \quad (\text{eq. IV. 19})$$

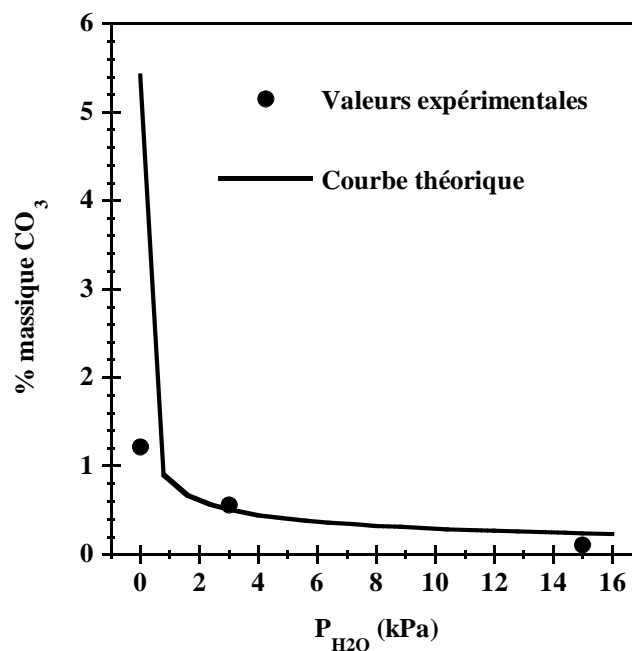
$$X_{\text{CO}_3\text{OH}^\circ} = \frac{(K_1^\circ P_{\text{CO}_2})(K_2^\circ)^{1/2}(1 + K_1^\circ P_{\text{CO}_2})^{1/2}}{(1 + K_1^\circ P_{\text{CO}_2}) \left( (P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} + 2(K_2^\circ)^{1/2}(1 + K_1^\circ P_{\text{CO}_2})^{1/2} \right)} \quad (\text{eq. IV. 20})$$

L'expression de  $X_{\text{OH}_{\text{OH}}^\circ}$  (eq. IV.17) vérifie bien que si  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  est grand devant  $P_{\text{CO}_2}$ , les ions hydroxyde sont prépondérants dans leurs sites, soit  $X_{\text{OH}_{\text{OH}}^\circ}$  tend vers 1. Au contraire, si  $P_{\text{CO}_2}$  est grand devant  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , la fraction molaire d'ions hydroxyde tend vers zéro. Par ailleurs, l'expression relative aux ions carbonate (eq. IV.20), montre que ces derniers sont stabilisés dans les sites A (soit  $X_{\text{CO}_3\text{OH}^\circ}$  tend vers 1/2 et  $X_{\text{V}_{\text{OH}}^\circ}$  tend vers 1/2) si  $P_{\text{CO}_2}$  est grand devant  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

#### IV.1.2. Validation du modèle

La validation du modèle s'appuie sur la comparaison de résultats théoriques et expérimentaux. La détermination d'un résultat numérique par le modèle, implique la connaissance des valeurs des constantes d'équilibres  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$  en fonction de la température. Si c'est effectivement le cas pour la constante  $K_2^\circ$  (eq. IV.5), en revanche  $K_1^\circ$  reste indéterminée. Cependant, connaissant la valeur de  $K_3^\circ$  à 870°C ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ ),  $K_1^\circ$  peut être déduite à cette température par la relation  $K_3^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ$ . Ainsi, il vient  $K_1^\circ = 25,4$  et  $K_2^\circ = 5,5 \cdot 10^{-6}$  pour  $T = 870^\circ\text{C}$ . Dès lors, la composition de l'oxy-hydroxyapatite carbonatée de type A à l'équilibre à 870°C peut être déterminée en fonction de  $P_{\text{CO}_2}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Les résultats expérimentaux utilisés pour tester la validité du modèle sont obtenus comme suit : trois échantillons d'HA sont traités sous trois atmosphères différentes à 900°C pendant 120 minutes. La calcination des poudres est effectuée dans un four vertical à parois d'alumine identique à celui utilisé pour la réalisation des frittages. Une description détaillée de ce four est proposée dans le chapitre suivant (V.2.3.1). Les vitesses de montée et de descente en température sont fixées à 100°C.min<sup>-1</sup>. Les trois atmosphères utilisées (débit des gaz : 6 L.h<sup>-1</sup> à pression atmosphérique) se différencient par leurs teneurs en vapeur d'eau (Atm<sub>1</sub> : 0 % H<sub>2</sub>O / 50 % CO<sub>2</sub> / 50 % Ar; Atm<sub>2</sub> : 3 % H<sub>2</sub>O / 50 % CO<sub>2</sub> / 47 % Ar et Atm<sub>3</sub> : 15 % H<sub>2</sub>O / 50 % CO<sub>2</sub> / 35 % Ar). Après refroidissement sous atmosphère identique à celle utilisée pour le traitement thermique, les taux massiques de carbonatation de chaque échantillon sont déterminés par analyse chimique élémentaire CHN (II.2.2.1). Le taux de carbonatation mesuré est obligatoirement rattaché aux ions carbonate en sites A puisque le composé initial est de l'HA. Les résultats issus de ces analyses sont représentés sur la figure IV.1 qui donne le pourcentage massique d'ions carbonate en sites A en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.



**Figure IV.1 :** Courbe théorique et valeurs expérimentales du % massique d'ions carbonate en sites A en fonction de la pression partielle d'eau ( $P_{CO_2} = 50$  kPa).

Les conditions expérimentales utilisées pour le traitement thermique des trois échantillons d'HA sont entrées dans le modèle :  $P_{H_2O}$  = variable,  $P_{CO_2} = 0,5$  (soit environ 50

kPa),  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$  à 870°C. Le calcul permet alors d'exprimer les valeurs des quatre fractions molaires (eq. IV.17 à eq. IV.20) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. Le pourcentage massique calculé de carbonate en site A à l'équilibre est alors déduit des fractions molaires. La courbe calculée qui donne le pourcentage massique en ions carbonate en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (pour  $T = 870^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 0,5$ ) est représentée sur la figure IV.1 associée aux résultats expérimentaux.

Remarque :

Les valeurs de  $K_1^\circ$  et de  $K_2^\circ$  utilisées dans le modèle sont établies pour une température de 870°C. Or, les résultats expérimentaux sont issus de poudres calcinées à 900°C. Une légère déviation du modèle vis à vis des résultats expérimentaux peut donc être imputée à cet écart de 30°C.

Les valeurs calculées et expérimentales du taux de carbonatation en sites A sont proches lorsque  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  est supérieur à 1 kPa (Fig. IV.1). En revanche, un écart important existe (> 4% en absolu) entre les deux valeurs à  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$  kPa. Bonel pût précédemment mettre en évidence le rôle majeur de la cinétique réactionnelle dans ce type d'échanges ioniques. L'auteur montra que 5 jours de traitement thermique à 900°C sous gaz carbonique sec étaient nécessaires afin d'obtenir une apatite carbonatée de type A contenant 0,9 ion carbonate par maille (soit 5,3 % en masse) [BON 72-A]. Une déviation entre le modèle thermodynamique et la valeur expérimentale devait donc être attendue, les échantillons n'étant traités que pendant 120 minutes.

Par ailleurs, la courbe calculée illustre clairement l'effet inhibiteur que peut avoir une pression partielle de vapeur d'eau, si faible soit elle ( $< 0,5$  kPa), sur le taux de carbonatation des sites A (5,4 % si  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$  kPa et 0,8 % si  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  kPa). La carbonatation des sites A lors du traitement thermique d'apatites carbonatées de type B ou d'HA sous atmosphère partielle de gaz carbonique peut par conséquent être limitée par l'utilisation d'une faible pression partielle de vapeur d'eau. Cette conclusion sera mise à profit lors du frittage des apatites carbonatées de type B. A contrario, la synthèse de l'apatite carbonatée de type A proche de la stœchiométrie nécessite l'utilisation de gaz carbonique rigoureusement sec.

## IV.2. Modélisation de la décomposition thermique des hydroxyapatites carbonatées de type B

Cette partie est consacrée à l'élaboration d'un modèle décrivant la décomposition thermique de l'hydroxyapatite carbonatée de type B sous différentes pressions partielles de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub>. Le modèle doit permettre de prédire l'état du système à l'équilibre en fonction de plusieurs paramètres tels que la composition chimique initiale de l'apatite, la nature de l'atmosphère et la température du traitement thermique.

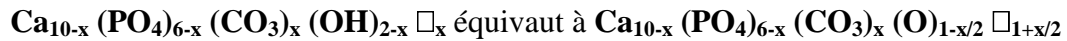
Le traitement thermique d'une hydroxyapatite carbonatée de type B sous atmosphère contrôlée peut entraîner la décarbonatation de ses sites B et / ou des échanges ioniques sur ses sites A. Afin de mener à bien la modélisation de ces phénomènes, l'hypothèse suivante est émise : l'équilibre de décarbonatation des sites B et les échanges ioniques sur les sites A peuvent être traités séparément. Seule la compensation de charge électrique due aux ions carbonate en sites B impose le taux de remplissage des sites A. Dès lors, la modélisation peut être effectuée en deux étapes successives. La première d'entre elle consiste à déterminer, selon l'atmosphère et la température, le taux de carbonatation des sites B de l'apatite à l'équilibre. La charge électrique que doivent respecter les sites A est alors connue et la deuxième étape de la modélisation a pour but, d'après les conditions expérimentales retenues, d'établir la nature et la quantité des ions dans les sites A, selon un modèle proche de celui exposé précédemment dans le cas de l'HA (IV.1.1.2).

### IV.2.1. Modèle de décomposition thermique de l'oxyapatite carbonatée de type B

Les échanges ioniques susceptibles d'intervenir sur les sites A de la solution solide apatitique sont écartés dans cette partie. Cette première étape de la modélisation de la décomposition thermique des hydroxyapatites carbonatées de type B s'attache au seul phénomène de décarbonatation des sites B. Pour cela, le raisonnement est établi sur la base d'une oxyapatite carbonatée de type B qui sera dite "équivalente" et dont la composition chimique est déduite de celle de l'apatite carbonatée de type B considérée.

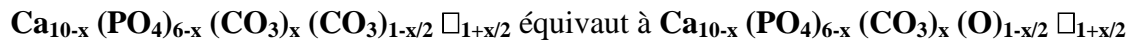
IV.2.1.1. Approche thermodynamique

L'oxyapatite carbonatée de type B "équivalente" possède le même taux de carbonatation en sites B que l'apatite carbonatée qui lui correspond. Ainsi, si les sites A de cette dernière sont hydroxylés, l'oxyapatite carbonatée de type B "équivalente" est déduite comme suit :



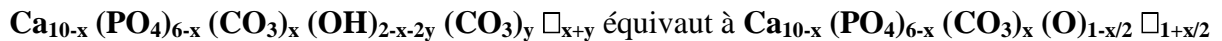
$$\text{avec } 0 < x < 2$$

Si les sites A de l'apatite carbonatée de type B initiale sont carbonatés, l'oxyapatite carbonatée de type B "équivalente" s'écrit :



$$\text{avec } 0 < x < 2$$

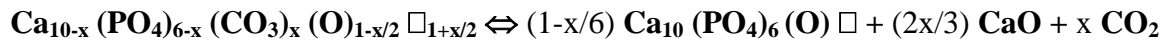
Enfin, si les sites A de l'apatite carbonatée de type B initiale sont à la fois hydroxylés et carbonatés, l'oxyapatite carbonatée de type B "équivalente" s'écrit alors :



$$\text{avec } 0 < x < 2 \text{ et } 0 < y < 1 - (x/2)$$

Selon les conclusions et hypothèses rendues en fin du chapitre précédent, la décomposition thermique de l'oxyapatite carbonatée de type B en l'absence de vapeur d'eau conduit à un équilibre thermodynamique entre une solution solide apatitique, une phase secondaire (CaO et / ou CaCO<sub>3</sub>) et une pression de CO<sub>2</sub> (III.2.3). L'hypothèse de la solution solide apatitique permet de rendre compte du passage de l'apatite carbonatée de type B à l'apatite décarbonatée sans changement de phase comme en témoignent les analyses thermostructurales exposées précédemment (III.1.3). En l'absence d'ion hydroxyde et de vapeur d'eau, la composition chimique de la solution solide apatitique correspond à celle d'une oxyapatite carbonatée de type A / B dont le taux de carbonatation des deux sites est dicté par les conditions opératoires. Ces dernières fixent également la nature de la phase secondaire à l'équilibre (CaO ou CaCO<sub>3</sub>). Ainsi, la décomposition thermique de l'oxyapatite carbonatée de type B peut être décrite par l'équilibre suivant (eq. IV.21) :





$$\text{avec } 0 < x < 2 \quad (\text{eq. IV.21})$$

Des travaux réalisés par Bonel corroborent la renversabilité de l'équilibre IV.21. En effet, l'auteur pût préparer de la fluoroapatite carbonatée de type B par traitement thermique d'une fluoroapatite stoechiométrique à 900°C sous CO<sub>2</sub> en présence de CaO [BON 72-B].

L'équilibre de carbonatation des sites A (eq. IV.6) qui interviendrait simultanément, est volontairement négligé pour le moment, il sera pris en compte dans la deuxième partie du modèle.

L'équilibre IV.21 décrit la décarbonatation des sites B de l'oxyapatite carbonatée de type B avec dégagement de CO<sub>2</sub> et création d'une phase secondaire de CaO. L'oxyapatite figurant dans le second membre de la réaction correspond à la composition chimique extrême de la solution solide apatitique une fois que cette dernière est totalement décarbonatée. Le système ainsi établi donne lieu à un équilibre bivariant. La composition chimique de la solution solide est alors définie (mise à part celle des sites A) si, par exemple, la pression partielle de gaz carbonique et la température sont fixées.

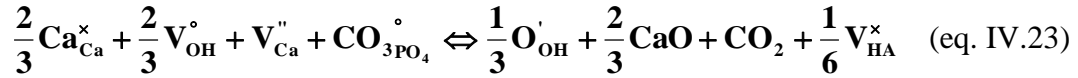
✓ Écriture de la solution solide apatitique

La solution solide d'oxyapatite carbonatée de type B voit son taux de carbonatation en sites B varier de la composition chimique initiale jusqu'à une composition fixée par la température et la pression partielle de gaz carbonique à l'équilibre. Ainsi, selon les conditions expérimentales, la solution solide apatitique peut entièrement se décarbonater et évoluer vers la composition chimique de l'oxyapatite pure, ou bien rester partiellement (ou totalement) carbonatée et adopter ainsi la composition chimique d'une oxyapatite carbonatée de type B. L'écriture théorique de la solution solide apatitique rend compte de ces phénomènes (eq. IV.22) :



$$\text{avec } 0 < x < 2 \quad (\text{eq. IV.22})$$

Interprété en éléments de structure, l'équilibre de carbonatation / décarbonatation des sites B (eq. IV.21) s'écrit (eq. IV.23) :



Les diverses notations qui interviennent dans cette écriture (eq. IV.23) sont explicitées dans le tableau IV.1. La restructuration du réseau apatitique liée au départ des ions carbonate en sites B engendre la formation de porosité traduite par la lacune d'HA notée  $\text{V}_{\text{HA}}^{\times}$ . La constante associée à cet équilibre est notée  $\mathbf{K}^{\circ}$ ; son expression est la suivante (eq. IV.24) :

$$\mathbf{K}^{\circ} = \frac{(\text{X}_{\text{O}_{\text{OH}}^{\prime}})^{\frac{1}{3}} \times \text{P}_{\text{CO}_2}}{(\text{X}_{\text{V}_{\text{OH}}^{\circ}})^{\frac{2}{3}} \times (\text{X}_{\text{CO}_{3\text{PO}_4}^{\circ}}) \times (\text{X}_{\text{Ca}_{\text{Ca}}^{\times}})^{\frac{2}{3}} \times (\text{X}_{\text{V}_{\text{Ca}}^{\prime\prime}})} \quad (\text{eq. IV.24})$$

L'expression de  $\mathbf{K}^{\circ}$  fait apparaître les fractions molaires des diverses espèces constitutives de la solution solide apatitique ainsi que la pression partielle de  $\text{CO}_2$  exprimée en bar.  $\text{CaO}$  et  $\text{V}_{\text{HA}}^{\times}$  sont assimilables à des corps purs; leurs activités sont par conséquent prises égales à l'unité et ne se retrouvent pas dans cette expression.

L'électroneutralité, l'écriture de la solution solide et les bilans matière sur chacun des sites de la solution solide apatitique impliquent le respect de différentes équations décrites ci-dessous.

✓ Solution solide

La solution solide d'oxyapatite carbonatée de type B  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x\text{O}_{1-x/2}\square_{1+x/2}$  impose, quelle que soit la teneur en ions carbonate en sites B, une relation entre les sites calcium et phosphate (eq. IV.25). Ainsi, en accord avec la formule de la solution solide d'oxyapatite carbonatée de type B, il vient :

$$\text{X}_{\text{V}_{\text{Ca}}^{\prime\prime}} = \frac{\mathbf{n}_{\text{V}_{\text{Ca}}^{\prime\prime}}}{\mathbf{n}_{\text{V}_{\text{Ca}}^{\prime\prime}} + \mathbf{n}_{\text{Ca}_{\text{Ca}}^{\times}}} = \frac{\mathbf{x}}{10} \quad \text{et} \quad \text{X}_{\text{CO}_{3\text{PO}_4}^{\circ}} = \frac{\mathbf{n}_{\text{CO}_{3\text{PO}_4}^{\circ}}}{\mathbf{n}_{\text{CO}_{3\text{PO}_4}^{\circ}} + \mathbf{n}_{\text{PO}_{3\text{PO}_4}^{\times}}} = \frac{\mathbf{x}}{6}$$

D'où :

$$\text{X}_{\text{CO}_{3\text{PO}_4}^{\circ}} = \frac{5}{3}\text{X}_{\text{V}_{\text{Ca}}^{\prime\prime}} \quad (\text{eq. IV.25})$$

La concentration lacunaire dans les sites A en l'absence de vapeur d'eau et d'ions hydroxyde est également imposée par l'écriture de la solution solide "équivalente". Mais, les teneurs en ions  $O^{2-}$  et  $CO_3^{2-}$  en sites A sont indépendantes de cette écriture; elles sont fixées par l'équilibre d'échanges ioniques sur les sites A (eq. IV.6) qui sera considéré ultérieurement.

✓ Electroneutralité

La carbonatation des sites B impose une compensation des charges sur l'ensemble des sites apatitiques. Il vient alors (eq. IV.26) :

$$[O'_{OH}] + 2[V''_{Ca}] = [V^{\circ}_{OH}] + [CO^{\circ}_{3PO_4}] \quad (\text{eq. IV.26})$$

Selon le même raisonnement que celui tenu lors de la modélisation des échanges ioniques sur les sites A de l'HA, la proportionnalité entre concentration et fraction molaire permet d'écrire (eq. IV.27) :

$$X_{O'_{OH}} + 10X_{V''_{Ca}} = X_{V^{\circ}_{OH}} + 3X_{CO^{\circ}_{3PO_4}} \quad (\text{eq. IV.27})$$

✓ Bilans matière sur les différents sites apatitiques

Les fractions molaires relatives aux sites calcium, phosphate et hydroxyde évoluent jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. Ainsi, il vient (eq. IV.28, eq. IV.29 et eq. IV.30) :

$$X_{O'_{OH}} + X_{V^{\circ}_{OH}} = 1 \quad (\text{eq. IV.28})$$

$$X_{Ca^x_{Ca}} + X_{V''_{Ca}} = 1 \quad (\text{eq. IV.29})$$

$$X_{PO^x_{4PO_4}} + X_{CO^{\circ}_{3PO_4}} = 1 \quad (\text{eq. IV.30})$$

L'équation IV.28 décrit le bilan matière sur les sites hydroxyde (ou sites A). Les ions hydroxyde et carbonate dans ces sites n'entrent pas dans le bilan matière à ce stade afin de rester en accord avec les hypothèses avancées au début de cette partie. Les équations IV.29 et IV.30 se rapportent respectivement aux sites calcium et phosphate.

Il s'agit maintenant d'établir le modèle de décomposition thermique de l'oxyapatite carbonatée de type B. Ce dernier doit permettre de définir, notamment, le taux de carbonatation des sites B de la solution solide apatitique à l'équilibre à une température et une

pression partielle de gaz carbonique données. L'ensemble des fractions molaires, soit  $X_{O_{OH}}^{\circ}$ ,  $X_{V_{OH}}^{\circ}$ ,  $X_{V_{Ca}}^{\circ}$ ,  $X_{CO_3PO_4}^{\circ}$ ,  $X_{PO_4PO_4}^{\circ}$  et  $X_{Ca_{Ca}}^{\circ}$ , constitue 6 inconnues reliées entre elles par 6 relations données par l'expression de la constante d'équilibre  $K^{\circ}$  (eq. IV.24), l'écriture de la solution solide apatitique (eq. IV.25), l'électroneutralité (eq. IV.27) et les bilans matière sur chaque site (eq. IV.28, eq. IV.29 et eq. IV.30).

Le calcul littéral mène à l'expression suivante qui donne l'évolution de  $X_{V_{Ca}}^{\circ}$  en fonction de  $K^{\circ}$  et de  $P_{CO_2}$  (eq. IV.31) :

$$\frac{(1 - 5(X_{V_{Ca}}^{\circ}))}{(5(X_{V_{Ca}}^{\circ}) + 1)^2 (X_{V_{Ca}}^{\circ})^6 (1 - X_{V_{Ca}}^{\circ})^2} \times \frac{54}{125} = \left( \frac{K^{\circ}}{P_{CO_2}} \right)^3 \quad (\text{eq. IV.31})$$

$K^{\circ}$  ne dépend que de la température et  $X_{V_{Ca}}^{\circ}$  est proportionnelle à la valeur de la sous stoechiométrie  $x$ , qui apparaît dans l'écriture de la solution solide (eq. IV.22), par la relation (eq. IV.32) :

$$X_{V_{Ca}}^{\circ} = \frac{x}{10} \quad (\text{eq. IV.32})$$

Ainsi, à l'aide des équations IV.31 et V.32 il vient (eq. V.33) :

$$\frac{(1 - \frac{x}{2})}{(1 + \frac{x}{2})^2 (\frac{x}{10})^6 (1 - \frac{x}{10})^2} \times \frac{54}{125} = \left( \frac{K^{\circ}}{P_{CO_2}} \right)^3 \quad (\text{eq. IV.33})$$

Reste, dès lors, à déterminer la valeur de la constante d'équilibre  $K^{\circ} = f(T)$  afin de pouvoir suivre l'évolution de la sous-stoechiométrie  $x$ , qui définit la composition de l'oxyapatite "équivalente", en fonction de la température et de la pression partielle de  $CO_2$ .

#### IV.2.1.2. Estimation expérimentale de la constante d'équilibre $K^{\circ}$

Si la réaction de décomposition de l'oxyapatite carbonatée de type B (eq. IV.21) est à l'équilibre à la température  $T_{eq}$ , alors :

$$\Delta_r G^\circ = -RT_{eq} \times \text{Ln}(K^\circ)$$

Soit :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_{eq}}\right) \times \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$$

Ou encore :

$$\text{Ln}(K^\circ) = \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_{eq}}\right) + \left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) = A\left(\frac{1}{T_{eq}}\right) + B \quad (\text{eq. IV.34})$$

$$\text{avec } A = \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\right) \text{ et } B = \left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$$

où  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  représentent respectivement l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction de décomposition de l'oxyapatite carbonatée de type B (eq. IV.21) à la température d'équilibre  $T_{eq}$ . R est la constante des gaz parfaits.

Les analyses thermogravimétriques réalisées sous  $\text{CO}_2$  sur les diverses compositions font apparaître entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  la perte de masse associée à la décarbonatation des sites B. La température à laquelle débute cette décarbonatation peut être déterminée aisément à l'aide des courbes dérivées DTG (Fig. III.4). Les différentes températures sont reportées dans le tableau IV.2. Or, la température à laquelle s'initie la décarbonatation des sites B peut être associée à la température pour laquelle la solution solide apatitique est en équilibre avec la pression de gaz carbonique (fixée à 1 bar) et une quantité infinitésimale de phase secondaire. Comme aucune décarbonatation des sites B n'est observée avant cette température d'équilibre, la sous stoechiométrie  $x$  de la solution solide apatitique est par conséquent identique à celle du composé initial dont la valeur a été déterminée précédemment pour chaque composition (Tab. II.11). Dès lors, connaissant  $x$  et  $P_{\text{CO}_2}$ , la valeur numérique de  $K^\circ$  peut être estimée à l'aide de l'équation IV.34. Les valeurs de  $K^\circ$  calculées sont reportées dans le tableau IV.2. En appliquant l'opération aux différentes compositions d'apatites carbonatées, il est possible de tracer la courbe  $\text{Ln}(K^\circ) = f(1/T)$  présentée sur la figure IV.2.

Composition	x	T <sub>eq</sub> (°C)	P <sub>CO2</sub> (bar)	K°
C0125	0,40	1111	1	399
C025	0,70	1040	1	114
C05	0,95	1016	1	55

**Tableau IV.2 :** Températures d'équilibre de décomposition thermique des solutions solides apatitiques initiales déterminées par analyse thermogravimétrique sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sec. La sous stoechiométrie x à l'équilibre est égale à la valeur initiale déterminée avant décomposition. K° est obtenue à partir de eq. IV.34.

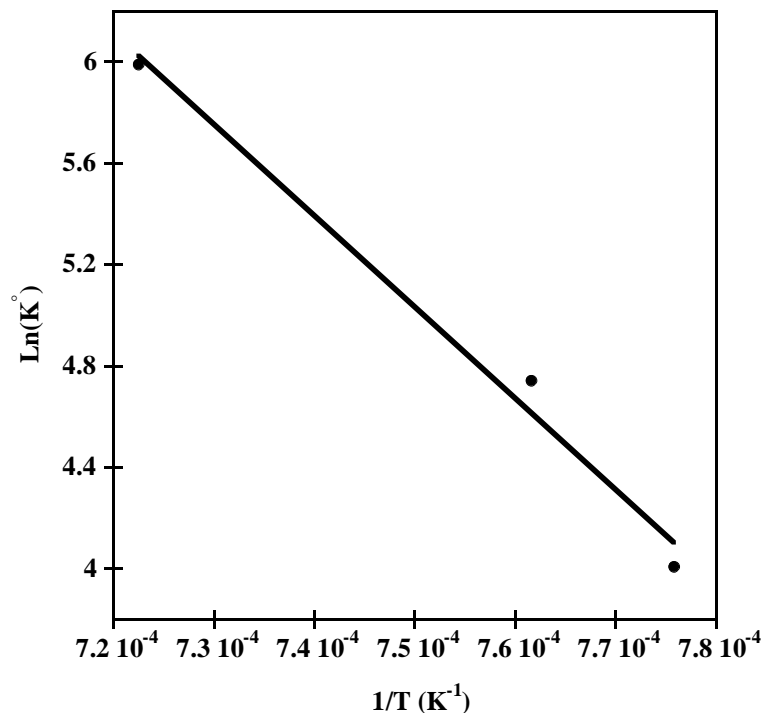
La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $\text{Ln}(K^\circ) = f(1/T)$  sont déterminées et permettent de déduire, d'après l'équation IV.33, les valeurs moyennes de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  supposées indépendantes de la température dans le domaine de variation de T<sub>eq</sub> (eq. IV.35) :

$$\Delta_r H^\circ = 300,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^\circ = 267 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (\text{eq. IV.35})$$

Dès lors, il vient l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ = f(T)$  (eq. IV.36) :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{300,2 \cdot 10^3}{RT_{eq}}\right) \times \exp\left(\frac{267}{R}\right) \quad (\text{eq. IV.36})$$

dans laquelle T<sub>eq</sub> correspond à la température d'équilibre exprimée en Kelvin et R la constante des gaz parfait.



**Figure IV.2 :** Régression linéaire ( $r=0,99327$ ) de  $\text{Ln}(K^\circ) = f(1/T_{eq})$  établie à partir des données du tableau IV.2.

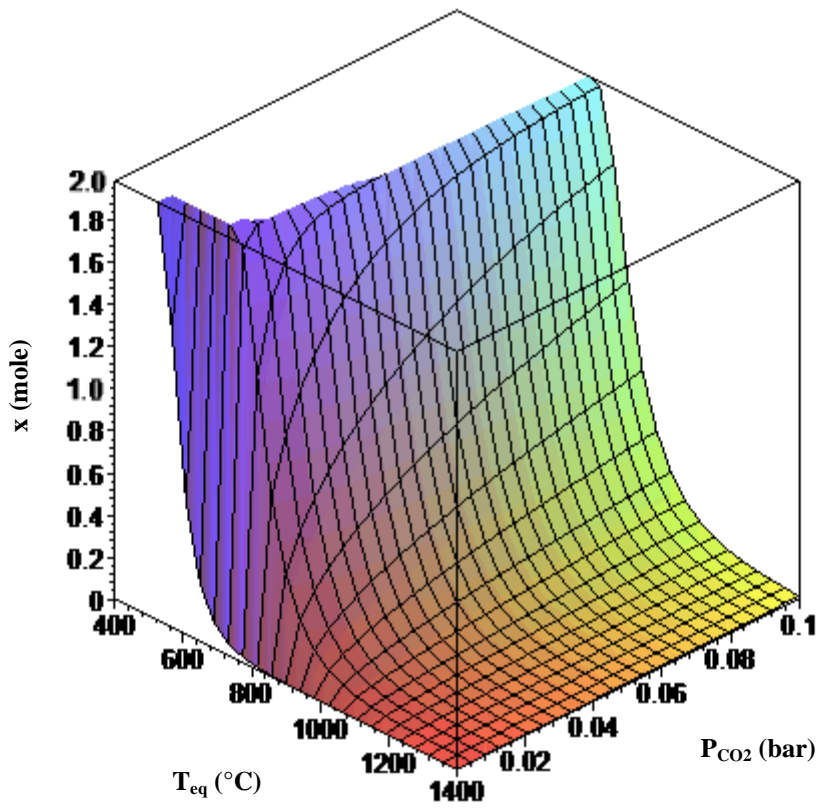
Remarques :

- La méthode expérimentale utilisée pour la détermination de  $K^\circ = f(T)$  (eq. IV.36) est établie sur l'hypothèse suivante : les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont constantes quelle que soit la composition chimique de la solide apatitique et la température à laquelle l'équilibre est obtenu.
- La détermination des températures d'équilibre est réalisée à partir des courbes DTG obtenues lors de la montée en température sous  $CO_2$ . Cette méthode basée sur le seuil de détection d'une perte de masse durant la chauffe néglige la cinétique réactionnelle. Il est alors légitime de penser que les températures mesurées expérimentalement sont légèrement supérieures aux valeurs réelles.

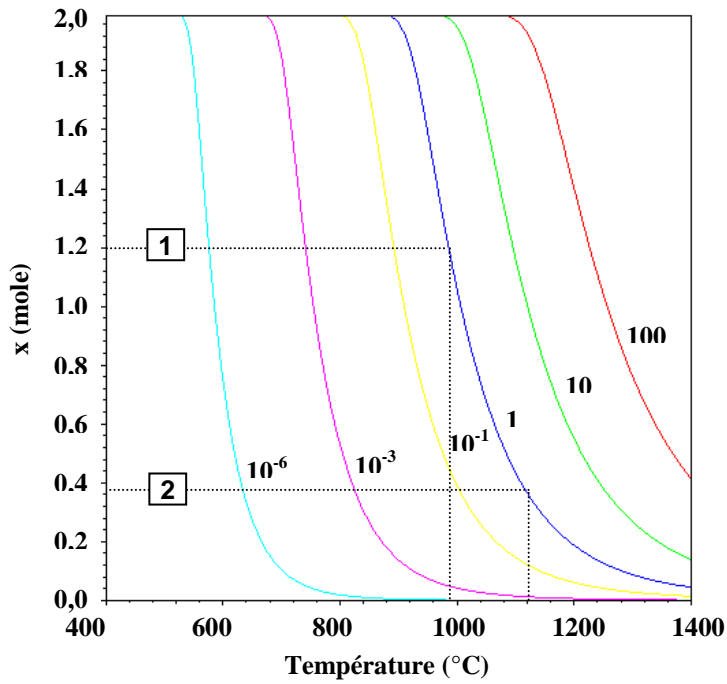
IV.2.1.3. Modèle de décomposition thermique de l'oxyapatite carbonatée de type B

En introduisant l'expression de  $K^\circ$  (eq. IV.37) dans l'équation IV.32 il est maintenant possible d'établir la surface (figure IV.3) qui donne la teneur en ions carbonate en sites B dans la solution solide apatitique à l'équilibre en fonction de la température et de la pression partielle de  $CO_2$ . Cette représentation en 3 dimensions est réalisée à l'aide du logiciel MAPLE (Waterloo Maple Inc.). Afin d'apprécier plus aisément les différentes informations pouvant être tirées de ce modèle, des projections selon les trois axes sont réalisées. Ainsi, la figure IV.4 donne  $x = f(T)$  à diverses  $P_{CO_2}$ , la figure IV.5 présente  $x = f(P_{CO_2})$  à diverses températures et la figure IV.6 expose  $P_{CO_2} = f(T)$  pour diverses sous stoechiométries.

Les figures IV.3, IV.4 et IV.5 permettent de prévoir quelle teneur en ions carbonate en sites B la solution solide apatitique est susceptible de présenter à l'équilibre, en fonction de la température et de la pression de  $CO_2$ . La sous stoechiométrie  $x$  de la solution solide apatitique peut ainsi évoluer de 0 à 2 comme le prévoit son écriture donnée par l'équation IV.23.

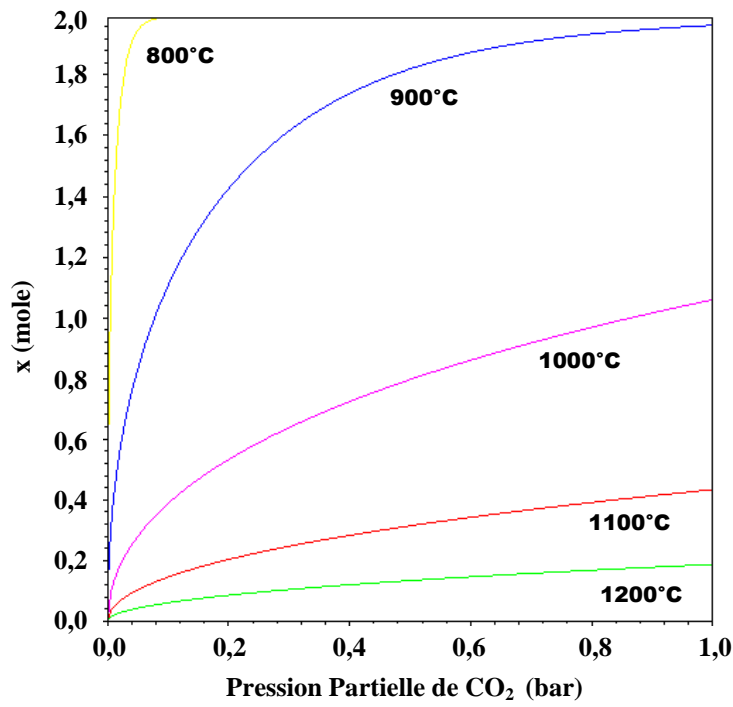


**Figure IV.3 :** Surface d'équilibre de l'oxyapatite carbonatée de type B en fonction de sa sous stoechiométrie  $x$ , de la température et de la pression de  $\text{CO}_2$ .

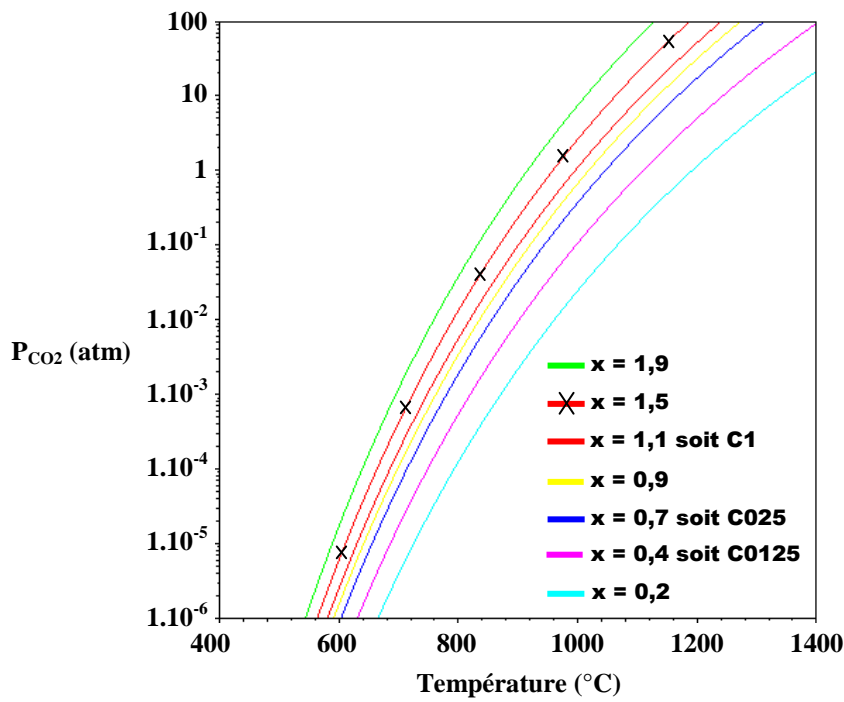


**Figure IV.4 :** Courbes d'équilibres isobares  $x = f(T)$ . Les pressions sont en bar.





**Figure IV.5:** Courbes d'équilibres isothermes  $x = f(P_{\text{CO}_2})$ .



**Figure IV.6 :** Courbes d'équilibre isologues  $P_{\text{CO}_2} = f(T)$ .  $x$  est en mole.

Les courbes d'équilibre montrent qu'une apatite, traitée dans des conditions expérimentales qui l'autorisent, est susceptible de se carbonater en sites B à haute température. Le phénomène sous-entend la présence impérative de chaux (ou de calcite) dans le système initial afin que l'équilibre IV.21 puisse évoluer vers une carbonatation de la solution solide apatitique. Dans le cas présent de la décomposition thermique des apatites carbonatées, le système initial ne comporte pas de phase secondaire de type CaO ou CaCO<sub>3</sub>. Dès lors, la carbonatation des sites B n'est pas envisageable dans ce cas. Les courbes d'équilibre permettent alors de définir les domaines expérimentaux (température et pression partielle de CO<sub>2</sub>) dans lesquels l'oxyapatite carbonatée est susceptible de préserver son taux de carbonatation initial en site B. Ainsi, la figure IV.4, qui donne l'évolution de la quantité de carbonate x en fonction de la température sous diverses pressions partielles de CO<sub>2</sub>, prévoit qu'une oxyapatite carbonatée de type B initialement définie par une sous stoechiométrie de x = 1,2 reste stable jusqu'à 1000°C lorsqu'elle est traitée sous une pression de CO<sub>2</sub> de 1 bar (cas n°1 fig. IV.4). En revanche, cette même apatite traitée à 1100°C sous la même pression de CO<sub>2</sub> se décarbonate jusqu'à atteindre une valeur de x = 0,4 (cas n°2 fig. IV.4). Dans ce dernier cas, la décarbonatation des sites B s'accompagne de la formation d'une seconde phase dont la nature est définie par les conditions expérimentales appliquées à l'équilibre ci dessous (eq. III.15) :



Par ailleurs, le faisceau de courbes isobares (Fig. IV.4) permet de juger de l'effet de la température sur la décarbonatation des oxyapatites carbonatées de type B. Les courbes montrent que la température de décomposition croît lorsque son taux de carbonatation initial diminue. Le phénomène se vérifie expérimentalement dans différents travaux menés sur ce sujet [KHA 86][KHA 87][FEK 94] ainsi que dans la présente étude (III.1.2.2).

Le faisceau de courbes isothermes présenté sur la figure IV.5 met en avant l'effet de la pression partielle de CO<sub>2</sub> sur la décarbonatation des oxyapatites carbonatées de type B. Il ressort logiquement que le taux de carbonatation pouvant être attendu à l'équilibre diminue lorsque la pression partielle de CO<sub>2</sub> baisse. Ainsi, une oxyapatite carbonatée de type B se décompose à plus faible température sous atmosphère inerte que sous atmosphère de CO<sub>2</sub>. Le phénomène se vérifie expérimentalement par les résultats du chapitre précédent (III.1.3.2).

La figure IV.6 définit le domaine de stabilité d'une oxyapatite carbonatée de type B de sous stoechiométrie fixée, selon la température et la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Le domaine dans lequel l'oxyapatite carbonatée de type B est stabilisée est situé à gauche des courbes d'équilibre. Plus l'apatite traitée possède un taux de carbonatation élevé, plus l'étendue de son domaine de stabilité est restreint.

L'examen des différentes courbes données dans cette partie permet de définir le taux de carbonatation des sites B pouvant être espéré dans des conditions expérimentales données. Dès lors, il devient possible de prédire la nature et la quantité des ions susceptibles d'occuper les sites A de cette apatite. Ceci fait l'objet de la deuxième partie du modèle.

#### IV.2.1.4. Modélisation des échanges ioniques sur les sites A de la solution solide apatitique

Si la vapeur d'eau n'a aucune influence sur la décarbonatation des sites B, en revanche, sa présence est à prendre en compte, au même titre que le gaz carbonique, lors de la modélisation des échanges ioniques susceptibles d'intervenir sur les sites A. Il faut, dès lors, considérer les équilibres de déshydroxylation / hydroxylation (eq. IV.1) et de carbonatation / décarbonatation (eq. IV.6) des sites A de l'apatite. Les expressions des constantes associées à ces deux équilibres sont reprises ci-dessous (respectivement eq. IV.4 et eq. IV.9) :

$$K_2^\circ = \frac{(X_{O_{OH}}')(X_{V_{OH}}')P_{H_2O}}{(X_{OH_{OH}^x})^2} \quad (\text{eq. IV.4})$$

$$K_1^\circ = \frac{(X_{CO_3_{OH}}')}{(X_{O_{OH}}')P_{CO_2}} \quad (\text{eq. IV.9})$$

Les notations utilisées dans ces expressions sont explicitées dans le tableau IV.1.

De manière identique au raisonnement tenu lors de la modélisation des échanges ioniques sur les sites A de l'HA, il faut maintenant poser l'équation relative au bilan matière sur les sites A de l'apatite carbonatée (eq. IV.14), soit :

$$X_{O_{OH}}' + X_{CO_3_{OH}}' + X_{OH_{OH}^x} + X_{V_{OH}}' = 1 \quad (\text{eq. IV.14})$$

Le taux de carbonatation des sites B défini par la première partie du modèle fixe la charge électrique que doivent respecter les sites A. Dès lors, la charge électrique totale des sites A n'est pas nulle (contrairement au cas de l'HA) et l'électroneutralité s'applique à la totalité des sites constitutifs de l'apatite. Il vient alors (eq. IV.37) :

$$X_{O_{OH}^{\cdot}} + X_{CO_{3OH}^{\cdot}} + 10X_{V_{Ca}^{''}} = X_{V_{OH}^{\circ}} + 3X_{CO_{3PO_4}^{\circ}} \quad (\text{eq. IV.37})$$

Or dans cette expression,  $X_{V_{Ca}^{''}}$  et  $X_{CO_{3PO_4}^{\circ}}$ , qui correspondent respectivement aux fractions molaires de lacunes de calcium et d'ions carbonate en sites B, sont fixées par la valeur de la sous stoechiométrie  $x$ . D'après l'équation IV.25 :

$$X_{V_{Ca}^{''}} = \frac{x}{10} \text{ et } X_{CO_{3PO_4}^{\circ}} = \frac{x}{6} \quad (\text{eq. IV.25})$$

L'équation d'électroneutralité devient alors (eq. IV.38) :

$$X_{O_{OH}^{\cdot}} + X_{CO_{3OH}^{\cdot}} + \frac{x}{2} = X_{V_{OH}^{\circ}} \quad (\text{eq. IV.38})$$

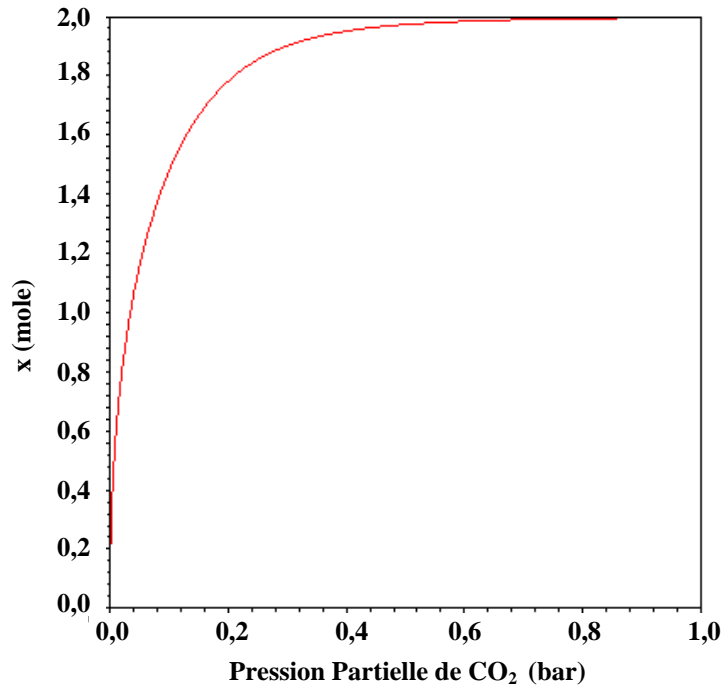
Dès lors, connaissant  $x$  à l'issue de la première partie de la modélisation, il est possible de déterminer la composition des sites A de la solution solide apatitique à température et pressions partielles de  $CO_2$  et d' $H_2O$  fixées.

La valeur de la constante  $K_i^{\circ}$  n'étant définie qu'à  $870^{\circ}C$ , la modélisation des échanges ioniques qui interviennent sur les sites A de la solution solide apatitique ne peut, dans l'immédiat, être appliquée qu'à cette température. Il serait intéressant de déterminer la variation de cette constante avec la température de façon à pouvoir étendre cette deuxième partie du modèle à un intervalle de température.

#### IV.2.2. Modèle de décomposition de l'hydroxyapatite carbonatée de type B traitée à $870^{\circ}C$

Cette partie s'attache à détailler les résultats du modèle dans un cas particulier. Ce dernier correspond au traitement thermique d'une hydroxyapatite carbonatée de type B traitée à  $870^{\circ}C$  sous diverses atmosphères mettant en jeu différentes pressions partielles de vapeur d'eau et de  $CO_2$ .

La décarbonatation des sites B à 870°C est traitée dans un premier temps, puis débouche, dans un second temps, sur les échanges ioniques susceptibles d'intervenir sur les sites A à cette même température.



**Figure IV.7 :** Isotherme (à 870°C) d'équilibre de décarbonatation des sites B de la solution solide apatitique

$$x = f(P_{CO_2}).$$

Dans cette première partie de la modélisation, la composition initiale des sites A de l'apatite importe peu. En effet, le raisonnement s'établit sur la base de l'oxyapatite carbonatée de type B "équivalente" décrite précédemment (IV.2.1.1). Ainsi, à 870°C, la courbe d'équilibre qui donne la variation de  $x$  en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub> peut être établie à partir de l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de la température (eq. IV.35), et des équations IV.31 et IV.32. Cette courbe est représentée sur la figure IV.7. Le domaine de stabilité de l'oxyapatite carbonatée de type B monophasée est situé sous la courbe d'équilibre. Cette dernière vérifie bien la diminution de la teneur en ions carbonate dans les sites B de la solution solide apatitique à l'équilibre lorsque la pression partielle de CO<sub>2</sub> baisse. Il est alors possible de déterminer la pression partielle de CO<sub>2</sub> (notée  $P_{CO_2 \text{ eq}}$ ) en dessous de laquelle une hydroxyapatite carbonatée de type B, dont le taux de carbonatation initial  $x$  est connu, entame sa décomposition. Sur ce principe, le tableau IV.3 regroupe les valeurs de pressions partielles de CO<sub>2</sub> en dessous desquelles les diverses hydroxyapatites

préparées dans cette étude (C0125, C025, C05 et C1) sont susceptibles de se décomposer lorsqu'elles sont chauffées à 870°C.

Composition	x	$P_{CO_2 \text{ eq}}$ (kPa)
C0125	0,40	0,4
C025	0,70	1,5
C05	0,95	3,1
C1	1,10	4,5

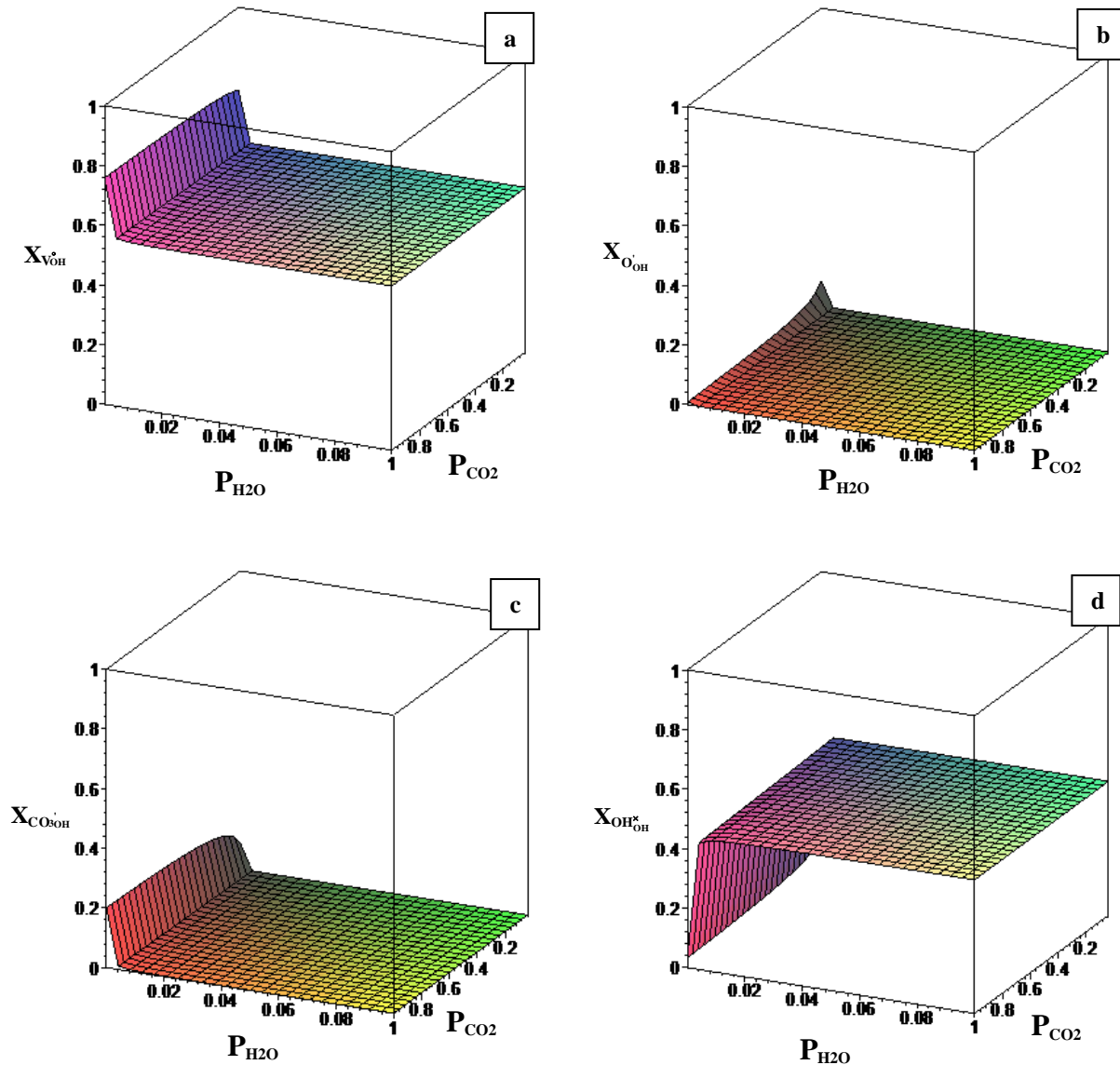
**Tableau IV.3 :** Pressions partielles de  $CO_2$  calculées en dessous desquelles débute la décarbonatation des sites B de plusieurs compositions traitées à 870°C.

Il s'agit maintenant d'étudier les échanges ioniques susceptibles d'intervenir sur les sites A de l'hydroxyapatite carbonatée chauffée à 870°C lorsque la pression partielle de  $CO_2$  est supérieure à la pression d'équilibre qui lui correspond (Tab. IV.3 et Fig. IV.7). Tant que la pression partielle de  $CO_2$  imposée reste supérieure à  $P_{CO_2 \text{ eq}}$ , la teneur en ions carbonate dans les sites B de l'apatite, la valeur de la sous stoechiométrie x et la charge électrique des sites A, restent constantes et égales à leurs valeurs initiales.

Le cas de la composition C1 peut être traité à titre d'exemple. La sous stoechiométrie de cette apatite est égale à  $x = 1,1$  mole et la  $P_{CO_2 \text{ eq}}$  qui lui correspond à 870°C est égale 4,5 kPa (Tab. IV.3). En introduisant la valeur de x dans l'équation d'électroneutralité IV.37, la résolution du système mathématique constitué par les équations IV.4, IV.9, IV.14 et IV.37 conduit aux surfaces d'équilibres représentées sur les graphes a, b, c et d de la figure IV.8. Ces derniers donnent, respectivement, les évolutions des fractions molaires  $X_{V_{OH}^{\bullet}}$ ,  $X_{O_{OH}^{\bullet}}$ ,  $X_{CO_3^{OH}}$  et  $X_{OH_{OH}^x}$  sur les sites A à l'équilibre en fonction de  $P_{H_2O}$  et de  $P_{CO_2}$ . Il faut noter que l'échelle correspondant aux  $P_{CO_2}$  ne débute qu'à partir de  $P_{CO_2 \text{ eq}}$  (soit 0,045 bar).

L'examen des différents graphes montre qu'à 870°C, les sites A de l'apatite carbonatée de type B tendent à s'hydroxyler et atteindre la concentration limite maximale imposée par l'électroneutralité, dès que l'atmosphère contient une quantité de vapeur d'eau de l'ordre de 0,01 bar (Fig. IV.8.d). A cette température, une faible pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère tend donc à inhiber la carbonatation des sites A, et ce, quelle que soit la pression partielle de  $CO_2$ . Les sites restant sont lacunaires (Fig. IV.8.a). A l'inverse, le recours à une atmosphère sèche ( $P_{H_2O} = 0$  bar), tend à faire évoluer le système vers la carbonatation des sites A (Fig. IV.8.c). Cette dernière est d'autant plus importante que la pression partielle de

$\text{CO}_2$  est grande. Les ions oxyde ne subsistent que lorsque les deux pressions partielles tendent vers 0.

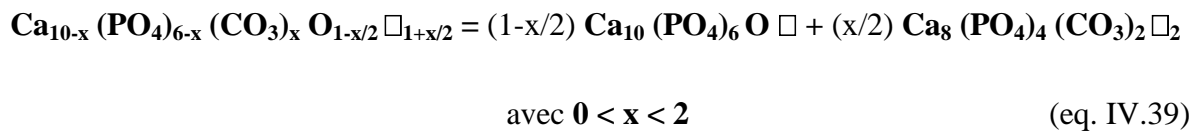


**Figure IV.8 :** Modélisation des échanges ioniques sur les sites A de l'hydroxyapatite carbonatée de type B (composition C1 soit  $x = 1,1$ ) traitée à  $870^\circ\text{C}$ . Les surfaces a, b, c et d illustrent respectivement l'évolution des fractions molaires  $X_{\text{VOH}}$ ,  $X_{\text{OOH}}$ ,  $X_{\text{CO}_3\text{OH}}$  et  $X_{\text{OH}^x\text{OH}}$  sur les sites A à l'équilibre en fonction de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  et de  $P_{\text{CO}_2}$  en bar.

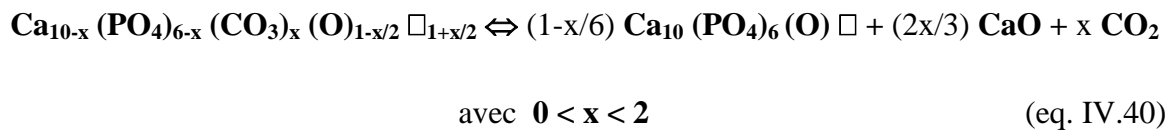
La modélisation appliquée à la composition C1 montre que la composition chimique initiale de cette hydroxyapatite carbonatée de type B peut être maintenue à  $870^\circ\text{C}$  à condition que l'atmosphère de traitement renferme plus de 4,5 kPa de  $\text{CO}_2$  et plus de 1 kPa d' $\text{H}_2\text{O}$ . Un raisonnement similaire peut être appliqué aux autres compositions.

### IV.3. Conclusion

La modélisation de la décomposition thermique des hydroxyapatites carbonatées de type B peut être dissociée en deux parties. La première rend compte de l'équilibre de décarbonatation des sites B en considérant que l'apatite carbonatée peut être décrite par la formule :  $\text{Ca}_{10-x} (\text{PO}_4)_{6-x} (\text{CO}_3)_x \text{O}_{1-x/2} \square_{1+x/2}$ . Cette oxyapatite carbonatée est une solution solide d'oxyapatite  $\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{O} \square$  et d'apatite carbonatée sur deux sites  $\text{Ca}_8 (\text{PO}_4)_4 (\text{CO}_3)_2 \square_2$ , pouvant s'écrire comme suit :

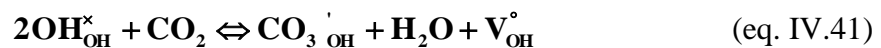


Il existe un équilibre thermodynamique hétérogène de décarbonatation entre la solution solide apatitique, une seconde phase solide CaO (ou CaCO<sub>3</sub>) et le dioxyde de carbone :



A pression de CO<sub>2</sub> constante, la température de décarbonatation des sites B augmente lorsque le taux de carbonatation diminue. A température constante, une baisse de la pression partielle de CO<sub>2</sub> favorise la décarbonatation. La vapeur d'eau ne joue aucun rôle dans la décarbonatation des sites B. Il est possible, à partir de la valeur de la constante d'équilibre, de délimiter un domaine température / pression partielle de CO<sub>2</sub> dans lequel l'apatite ne se décompose pas.

La deuxième partie du modèle décrit les échanges ioniques CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/OH<sup>-</sup> sur les sites A en utilisant la quasi-chimie des défauts ponctuels. Ce modèle ne s'applique que dans les limites de température et de pression partielle de CO<sub>2</sub> définies précédemment. Les concentrations des espèces en sites A à l'équilibre peuvent être calculées sur la base du nombre total de sites A disponibles dans l'apatite considérée. En raison des contraintes liées aux charges électriques qui découlent de la présence d'ions carbonate en sites B, le nombre de sites A disponibles dans une apatite carbonatées de type B est fixé par le taux de carbonatation en site B. Deux équilibres rendent compte des échanges sur les sites A :







Les valeurs de constantes d'équilibres utilisées pour les calculs appliqués au cas d'une apatite carbonatée chauffée à 870°C, montre qu'une faible pression partielle de vapeur d'eau (environ 1 kPa sous un bar) limite considérablement la carbonatation des sites A et tend à stabiliser les ions hydroxyde. Ce modèle thermodynamique ne permet toutefois pas de rendre compte de l'effet de la cinétique réactionnelle.

L'ensemble de ces résultats doit maintenant être considéré pour l'étude du frittage des hydroxyapatites carbonatées de type B. Ce modèle sera par ailleurs confronté a posteriori aux résultats expérimentaux obtenus sur la stabilité thermique des apatites carbonatées lors du frittage.

#### IV.4. Bibliographie

- [BER 03] D. BERNACHE-ASSOLLANT, A. ABABOU, et al. (2003). "Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  I. Calcination and particule growth." *Journal of the European Ceramic Society* **23**: 229 - 241.
- [BON 72-A] G. BONEL (1972). "Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites - 1 - Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées du type A." *Annales de Chimie* **7**: 65 - 88.
- [BON 72-B] G. BONEL (1972). "Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites - 2 - Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées de type B." *Annales de Chimie* **7**: 127 - 139.
- [DRI 83 A] F. C. M. DRIESSENS, R. M. H. VEERBECK, et al. (1983). "Mechanism of substitution in carbonated apatites." *Z. Anorg. Allg. Chemie* **504**: 195 - 200.
- [FEK 94] H. E. FEKI, I. KHATTECH, et al. (1994). "Décomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées." *Thermochimica Acta* **237**: 99 - 110.
- [KHA 86] I. KHATTECH *Sur la décomposition thermique d'apatites carbonatées de type B synthétiques* Université de Tunis, 1986.
- [KHA 87] I. KHATTECH and M. JEMAL (1987). "Decomposition thermique de fluoroapatites carbonatées de type B "inverses"." *Thermochimica Acta* **118**: 267 - 275.
- [SEU 72] A. M. J. H. SEUTER (1972). "Existence region of hydroxylapatite and the equilibrium with coexisting phases at elevated temperatures". *Reactivity of solids*. J. S. ANDERSON, M. W. ROBERT and F. S. STONE. London, Chapman and Hall: 806 - 812.

# Chapitre V

## Chapitre V

**Frittage**

## Chapitre V - Frittage

Le frittage constitue une étape majeure dans le procédé d'élaboration de pièces céramiques massives ou macroporeuses. Il consiste en un traitement thermique, appliqué à une préforme, qui doit aboutir à la densification du matériau. Si le frittage de l'HA est aujourd'hui maîtrisé, en revanche, peu d'études ont porté sur celui des apatites carbonatées de type B. La difficulté majeure liée au frittage de ces composés tient au fait qu'ils se décomposent à des températures très basses. Néanmoins, des études ont montré que l'obtention de céramiques denses d'apatites carbonatées de type B monophasées était envisageable sous atmosphère de gaz carbonique [SUW 93][BAR 00-B]. Par ailleurs, il est constaté que la présence de faibles quantités de vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement améliore le processus de densification du matériau [BAR 95 A][BAR 00-B].

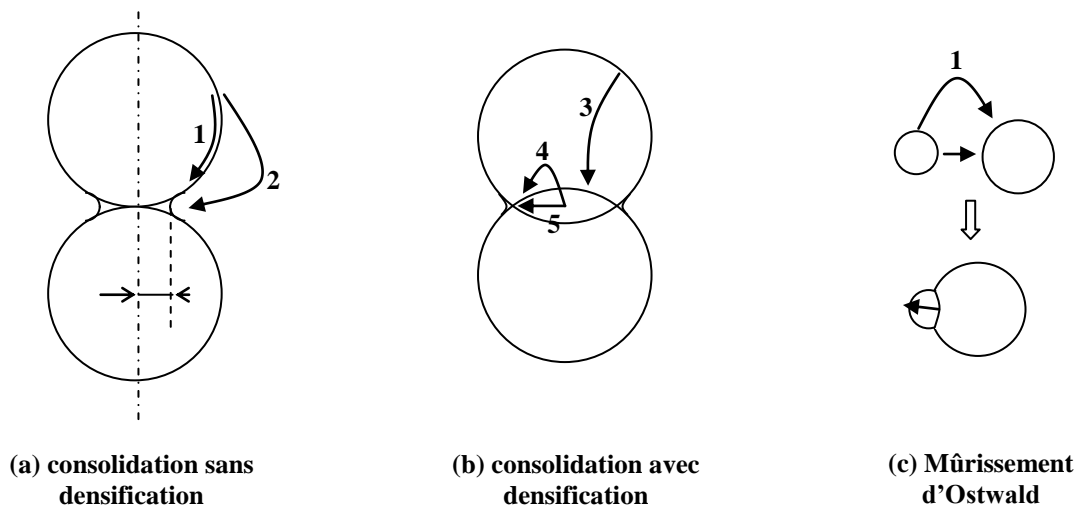
Cette partie s'attache à étudier le frittage de diverses compositions d'apatites carbonatées de type B se distinguant les unes des autres par leur taux de carbonatation. Différentes atmosphères de traitement thermique sont testées dans le but premier de définir les conditions d'obtention d'apatites carbonatées de type B monophasées denses et de composition contrôlée. Par ailleurs, ce travail propose de nouveaux éléments de réponse quant au rôle de la vapeur d'eau sur la densification de ce type d'apatites. Enfin, les résultats issus de la caractérisation des échantillons traités, amèneront à discuter de la validité et des limites du modèle de décomposition thermique des apatites carbonatées de type B, présenté dans le chapitre précédent.

### V.1. Généralités sur le frittage

D'une manière générale, le frittage des poudres céramiques est associé à une diminution de la surface spécifique. Il se manifeste par une augmentation de la cohésion du matériau et une croissance granulaire sous l'effet de la température, et, est éventuellement accompagné d'une densification. L'augmentation de la cohésion est due à une soudure entre les grains. Elle peut se produire sans qu'il y ait densification du matériau, ce phénomène est associé à la calcination. Il est donc nécessaire de différencier l'évolution morphologique des poudres au cours de la calcination et de la densification.

✓ Les différents mécanismes de réduction de surface :

Une diminution de surface peut provenir d'une soudure entre les grains sans densification (Fig. V.1.a), d'une soudure entre les grains avec densification (Fig. V.1.b) et / ou d'un grossissement des grains à distance (mûrissement d'Ostwald) qui ne conduit ni à la consolidation, ni à la densification du matériau (Fig. V.1.c).



**Figure V.1 :** Les différents mécanismes de diffusion de matière

La coalescence des particules correspond à la fusion de deux particules en une seule, après formation entre elles d'un pont de matière. Les mécanismes envisageables d'élaboration de ces ponts sont nombreux ; la modélisation des phénomènes considère le cas de deux grains sphériques de taille identique (Fig. V.1.a et V.1.b). Il existe entre les sphères et le pont formé, des gradients de contraintes, dus à des effets de courbure, qui gouvernent la diffusion de matière. L'évolution de la microstructure sera différente suivant que la matière provient de la surface des grains ou du centre du pont. Si la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide sans changer de dimension, on a coalescence sans densification (Fig. V.1.a). Les mécanismes conduisant à cette simple consolidation peuvent être l'évaporation-condensation (1) et/ou la diffusion superficielle (2). Si, par contre, la matière vient du centre du joint de grain, il y a consolidation et densification. Les mécanismes mis en jeu sont alors de la diffusion en volume (3 ou 4) et/ou de la diffusion aux joints de grains (5) (Fig. V.1.b). Pour des grains de taille différente, il peut également être envisagé un grossissement granulaire à distance par l'intermédiaire de la phase gazeuse (mécanisme de mûrissement d'Ostwald) qui entraîne la disparition des petits grains au profit des plus gros. En

conséquence, l'analyse simultanée de la surface spécifique et du retrait de l'échantillon peut permettre de discerner quel type de mécanisme est actif.

## V.2. Etude expérimentale

Cette partie s'attache, dans un premier temps, à la description des procédés utilisés pour l'élaboration des préformes destinées aux essais de frittage. L'étude dilatométrique des différentes compositions sous atmosphère inerte et sous CO<sub>2</sub> est présentée dans un second temps. Elle débouche sur le choix des paramètres expérimentaux de frittage. La réalisation des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée est ensuite proposée avec la caractérisation des échantillons traités.

### V.2.1. Elaboration des préformes

Les préformes sont de géométrie cylindrique et sont obtenues par pressage uniaxial de poudres pré-calcinées additionnées ou non d'un liant organique. A l'issue de cette étape, les échantillons sont pressés isostatiquement, puis calcinés de nouveau afin d'adapter leur surface spécifique et d'éliminer les résidus organiques.

#### V.2.1.1. Pré-calcination et pressage uniaxial des poudres

L'étude du frittage est menée à partir des compositions C0125, C025, C05 et HA. Les poudres brutes d'apatites carbonatées sont pré-calcinées sous air durant 2h à 400°C afin d'évacuer les résidus de synthèse et de prévenir, ainsi, un éventuel éclatement des pastilles lors des traitements thermiques ultérieurs. L'HA n'est pas soumise à cette pré-calcination car l'éclatement des pastilles de cette composition n'a pas été observé.

Les préformes sont obtenues par pressage uniaxial d'environ 0,4 g de poudres. Le moule utilisé délivre des pastilles de 10 mm de diamètre. Ces dernières doivent répondre, autant que possible, à des caractéristiques mécaniques permettant une manipulation aisée. Cependant, la surface spécifique élevée des poudres, comprise entre 30 et 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, induit le délaminage des pastilles si la pression qui leur est appliquée est trop importante. Un compromis doit donc être déterminé entre la pression maximale applicable et la résistance mécanique des pastilles. Compte tenu des faibles valeurs de pressions à appliquer qui seront inférieures à 40 MPa, le pressage est effectué à l'aide d'un appareillage initialement destiné à la réalisation de tests mécaniques (Modèle DY-26, ISA, Adamel Lhomargy). La pression

appliquée et les vitesses de montée et de descente en charge, peuvent ainsi être contrôlées de manière très précise. Dans le cas présent, la tolérance sur les valeurs nominales des pressions appliquées est de 0,1 MPa.

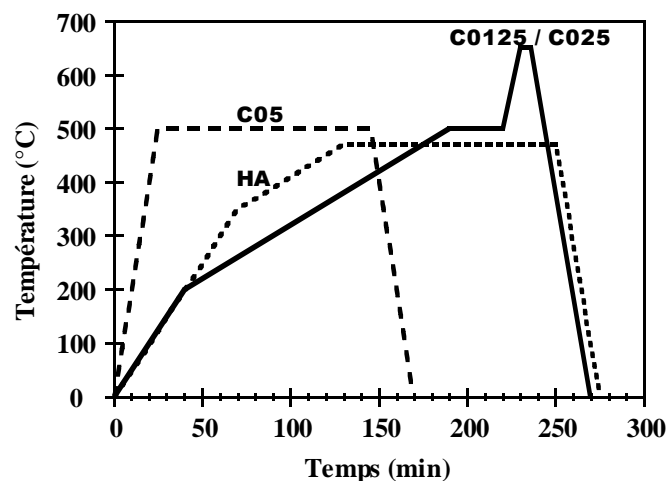
Afin d'augmenter la cohésion des pastilles qui est insuffisante pour certaines compositions, les poudres C0125 et C025 pré-calcinées sont additionnées d'un liant organique de polyéthylène-glycol (PEG) à hauteur de 3% en masse, avant d'être pressées. Le PEG se présente initialement sous forme de granules solides; il est donc nécessaire de le dissoudre dans de l'eau distillée chauffée à 80°C afin d'aboutir à une solution mère à 20% en masse. Cette dernière est alors ajoutée en quantité adéquate à la poudre. L'homogénéisation du mélange poudre / liant dans un bac à ultra-sons est facilitée par l'ajout de 100% en masse d'eau distillée (par rapport à la masse du mélange sec). L'eau est ensuite éliminée par évaporation. Enfin, le mélange sec poudre / liant est calibré à 250 µm à l'aide d'un tamis. Les poudres ainsi obtenues (compositions C0125 et C025) sont alors pressées à 38 MPa et les pastilles qui en résultent peuvent être manipulées. Sans liant, l'application d'une telle pression entraîne le délaminage. La composition C05, en revanche, ne peut être additionnée de liant car la température minimum de calcination sous air nécessaire à l'élimination de ce dernier, soit 550°C, est trop proche de celle à laquelle débute la décarbonatation des sites B de cette apatite. Il faut rappeler que la température de décarbonatation des sites B est d'autant plus basse que la composition est carbonatée (III.2.3). Le pressage de cette composition a par conséquent dû être adapté afin d'éviter le délaminage des pastilles. Ainsi, la poudre C05 est pressée à 32 MPa (au lieu de 38 MPa). Les pastilles obtenues ont alors une très faible tenue mécanique et leur manipulation exige de nombreuses précautions. La poudre d'HA, quant à elle, peut être pressée à 38 MPa sans qu'aucun ajout de liant ne soit nécessaire; les pastilles obtenues sont manipulables.

#### V.2.1.2. Pressage isostatique et calcination des préformes

A l'issue du pressage uniaxial, les densités géométriques des pastilles sont très faibles (entre 1,2 et 1,3 suivant les compositions) en comparaison aux valeurs de densités établies par pycnométrie sur les poudres calcinées 2 heures à 400°C (entre 2,8 et 2,9). Afin d'améliorer leurs taux de compaction avant l'étape de frittage, les pastilles sont pressées isostatiquement à froid à 200 MPa (Basset - Bretagne - Loire). Pour cela, les pastilles sont introduites dans une gaine de latex fermée hermétiquement, cette dernière est ensuite placée dans le compartiment de pressurisation (fluide : huile). Bien que le pressage isostatique à froid constitue une étape

supplémentaire dans le procédé d'élaboration des préformes, l'augmentation du taux de densification que cette technique engendre présente plusieurs intérêts. Le premier, d'ordre pratique, est de permettre une manipulation plus aisée des compacts. Le second est d'accélérer la cinétique de densification du matériau grâce à un taux de compaction initial plus élevé. Ce phénomène sera mis en évidence par l'étude dilatométrique des composés, exposée au paragraphe V.2.2.

Dans l'étude de frittage, l'effet du taux de carbonatation des poudres sur la croissance granulaire ne pourrait être mis en évidence que si les préformes des différentes compositions ont initialement une même surface spécifique. Par ailleurs, le carbone amené par l'ajout de PEG dans les compositions C0125 et C025 doit être totalement éliminé avant le frittage afin d'éviter toute confusion lors de l'interprétation des analyses chimiques (dosage du carbone) réalisées sur les pastilles frittées. Afin de répondre à ces deux impératifs, les préformes pressées isostatiquement font l'objet d'une seconde calcination sous air. Les cycles thermiques sont adaptés à chacune des compositions; ils sont décrits par la figure V.2. Le tableau V.1. regroupe les caractéristiques morphologiques, physiques et chimiques des préformes pressées isostatiquement et calcinées. Afin de pouvoir établir une comparaison, les caractéristiques des poudres initiales, calcinées 2 heures à 400°C sous air, sont également rappelées dans ce tableau.



**Figure V.2 :** Cycles thermiques utilisés pour la calcination sous air des préformes des différentes compositions (C0125, C025, C05 et HA) à l'issue du pressage isostatique.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que, quel que soit leur taux de carbonatation, les préformes calcinées sont toutes monophasées et de structure apatitique. Les

pourcentages massiques d'ions carbonate mesurés dans les préformes sont équivalents à ceux mesurés dans les poudres traitées 2 heures à 400°C sous air (Tab. V.1). Les traitements thermiques réalisés sur les préformes d'apatites carbonatées n'engendrent, par conséquent, aucune décomposition des produits initiaux. Les phénomènes rattachés à la disparition des ions ammonium substitués dans les sites calcium entre 200°C et 700°C (i.e. augmentation de la concentration en ions OH<sup>-</sup> apatitiques et baisse du taux d'ions carbonate en sites A selon les réactions présentées dans la partie III.2.1.3) sont constatés, mais seront négligés dans la suite de cette étude.

Composition	Poudre initiale			Préforme après calcination			
	% massique CO <sub>3</sub> (%)	d <sub>pycno</sub>	S <sub>BET</sub> (g.m <sup>-2</sup> )	% massique CO <sub>3</sub> (%)	d <sub>géo.</sub>	S <sub>BET</sub> (g.m <sup>-2</sup> )	ρ (%)
HA	0,00 ± 0,00	2,91 ± 0,02	34,2 ± 0,2	0,00 ± 0,00	1,70 ± 0,03	31,6 ± 0,2	58
C0125	2,43 ± 0,15	2,83 ± 0,02	36,3 ± 0,2	2,65 ± 0,29	1,63 ± 0,02	30,5 ± 0,2	58
C025	4,50 ± 0,18	2,82 ± 0,02	35,9 ± 0,2	4,1 ± 0,3	1,70 ± 0,02	33,0 ± 0,2	60
C05	6,23 ± 0,12	2,80 ± 0,02	36,0 ± 0,2	6,14 ± 0,09	1,54 ± 0,01	29,7 ± 0,2	55

**Tableau V.1 :** Caractéristiques des poudres initiales calcinées 2 h à 400°C sous air et des préformes à l'issue de leur procédé d'élaboration; d<sub>pycno</sub> est obtenue par pycnométrie à hélium, d<sub>géo.</sub> correspond à la densité géométrique des préformes après calcination, ρ désigne le taux de densification des préformes en référence à la densité mesurée par pycnométrie.

A l'issue de leur calcination, les préformes d'apatites carbonatées de type B et d'HA possèdent des surfaces spécifiques inférieures d'environ 5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à celles des poudres calcinées 2 heures à 400°C (Tab. V.1). Des travaux précédents ont pu établir que la réduction de surface de poudres d'HA débutait dès 500°C par coalescence granulaire sans densification [RAY 02-A]. Les cycles de calcination des préformes étant différents d'une composition à l'autre (Fig. V.2), aucune conclusion ne peut être rendue, à ce niveau de l'étude, quant à l'influence du taux de carbonatation sur la réduction de surface.

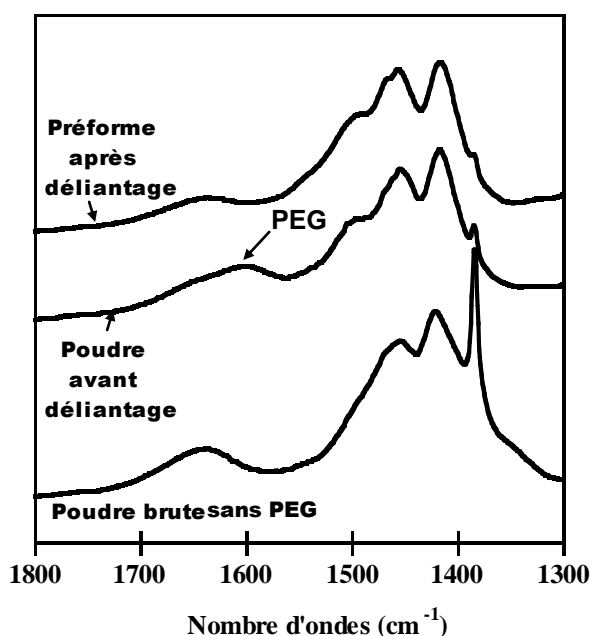
Finalement, les diverses étapes nécessaires à l'élaboration des préformes ne modifient pas le taux de carbonatation en site B des poudres. Les échantillons obtenus par ce procédé présentent des taux de densification compris entre 55% et 60% (par rapport à la densité vraie de la poudre déterminée par pycnométrie); ils peuvent ainsi être facilement manipulés. Enfin, quelle que soit leur composition chimique, les préformes présentent des surfaces spécifiques similaires de l'ordre de 30 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Afin de déterminer les domaines de températures et de pressions dans lesquels l'étude du frittage de ces apatites carbonatées de type B devra être



menée, une analyse dilatométrique des préformes des diverses compositions est initialement réalisée.

Remarque :

L'élimination du PEG à l'issue de la calcination des préformes de compositions C0125 et C025, est mise en évidence par spectrométrie infrarouge par la disparition de la bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  associée à ce composé organique (Fig. V.3). Le départ du PEG est difficile à mettre en évidence par thermogravimétrie car celui-ci n'est présent qu'en faible quantité et les pertes de masses engendrées par l'élimination des résidus de synthèses interviennent dans le même domaine de température.



**Figure V.3 :** Spectres infrarouge de la composition C0125 à diverses étapes de l'élaboration de la préforme : poudre brute, poudre calcinée 2h à  $400^{\circ}\text{C}$  sous air additionnée de liant ("Poudre avant déliantage") et préforme déliantée à  $650^{\circ}\text{C}$  sous air ("Préforme après déliantage") selon le cycle thermique présenté figure V.2.

### V.2.2. Etude dilatométrique du frittage

L'étude dilatométrique permet de rendre compte du retrait et / ou de l'expansion linéaire d'un matériau avec la température. Outre la dilatation intrinsèque du matériau lors du chauffage, l'apparition de phases secondaires et les transitions allotropiques (avec changement des valeurs de paramètres de maille) peuvent engendrer des variations dimensionnelles importantes de l'échantillon. La densification d'un matériau par frittage naturel se caractérise par un retrait important de l'échantillon sur un court intervalle de température.

Dans le cas présent, les objectifs de l'étude dilatométrique sont multiples. Dans un premier temps, l'influence du pressage isostatique à froid des préformes sur la cinétique de retrait des échantillons doit être mise en évidence. Dans un second temps, elle doit permettre de rendre compte de l'influence de la nature des ions en sites A des apatites traitées (carbonatées ou non) sur la frittabilité des échantillons. Enfin, l'étude dilatométrique des composés préparés dans ce travail doit être menée sous différentes atmosphères (inerte et gaz carbonique) afin d'aboutir à la détermination des paramètres expérimentaux (atmosphère et température) qui seront retenus pour l'étude de frittage.

#### V.2.2.1. Technique de caractérisation

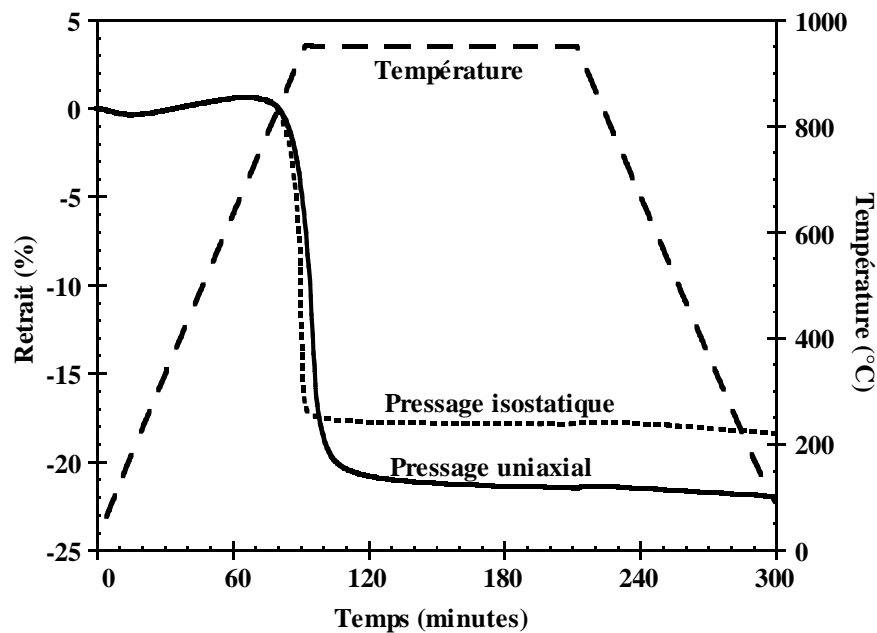
Le frittage naturel des apatites carbonatées de type B et de l'HA sous plusieurs atmosphères (Ar et CO<sub>2</sub>) est suivi sur un dilatomètre vertical informatisé (SETARAM TMA92), par la mesure de la variation de longueur  $\Delta L$  des échantillons en fonction du cycle thermique. Le four est maintenu sous balayage d'argon ou de CO<sub>2</sub> (débit des gaz = 10 L.h<sup>-1</sup>) durant la totalité du cycle thermique. Afin de considérer les dilatations thermiques propres de l'appareillage (porte échantillon et palpeur), des mesures dilatométriques sans échantillon (blanc) sont effectuées et prises en compte dans le traitement des données. La plupart des analyses présentées dans cette partie sont réalisées sur les préformes obtenues à l'issue du procédé d'élaboration décrit dans la partie précédente (Tab. V.1).

#### V.2.2.2. Résultats

##### ✓ Rôle du pressage isostatique à froid des préformes

L'influence du pressage isostatique sur la cinétique de retrait des échantillons avec la température est mise en évidence par l'analyse dilatométrique de deux pastilles de même composition (C1). La première d'entre elles est obtenue par la succession d'un pressage uniaxial (32 MPa) et d'un pressage isostatique à froid (200 MPa); la seconde résulte d'un simple pressage uniaxial (32 MPa). Les deux préformes obtenues sont ensuite calcinées 2 heures à 500°C sous air. Le cycle thermique retenu pour ces analyses consiste en une montée et une descente en température à 10°C.mn<sup>-1</sup> entre lesquelles un palier de 2 heures à 950°C est respecté. Le four est maintenu sous balayage de CO<sub>2</sub> durant la totalité du cycle. La figure V.4 présente la variation dimensionnelle linéaire des deux échantillons en fonction du temps et de la température. La superposition des deux courbes entre l'ambiante et 700°C témoigne de la

dilatation thermique intrinsèque des échantillons. La température à laquelle débute le frittage, autour de 700°C, n'est pas modifiée par la nature du procédé d'élaboration. En revanche, la figure met clairement en avant que le retrait relatif à l'échantillon pressé isostatiquement s'effectue sur des intervalles de temps et de température bien plus réduits que dans le cas de l'échantillon pressé uniaxialement.



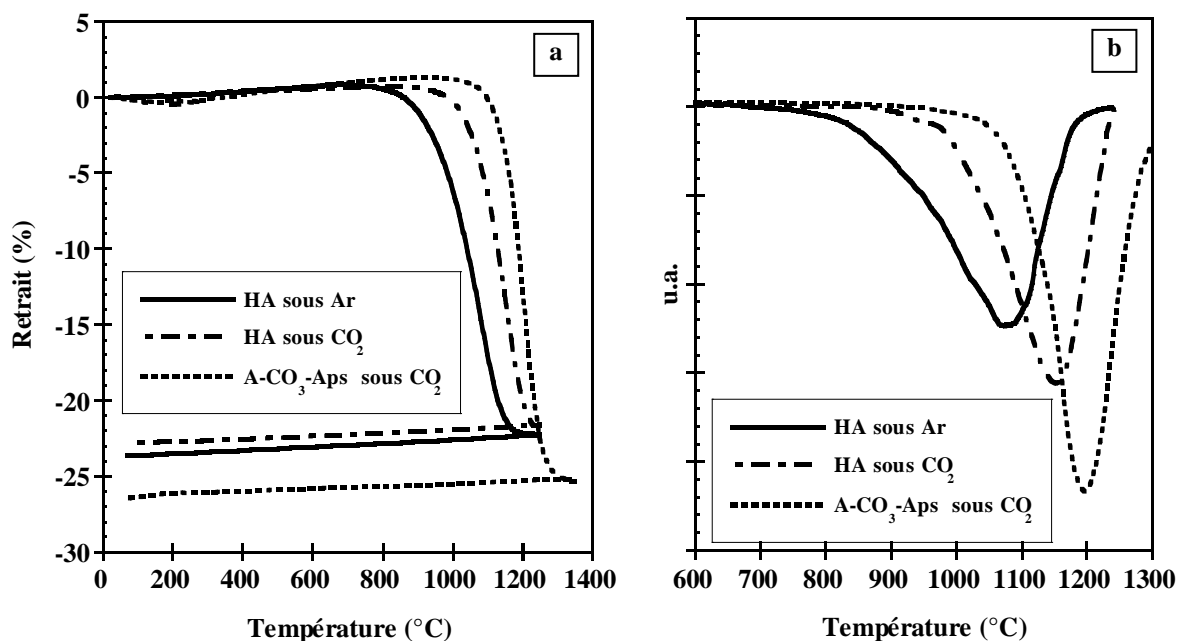
**Figure V.4 :** *Retrait linéaire sous CO<sub>2</sub> de deux échantillons de composition C1, l'un pressé isostatiquement et l'autre pressé uniaxialement, en fonction du temps et de la température.*

Les taux de densification mesurés sur les deux types d'échantillons à l'issue de l'analyse sont respectivement de 90% et 97% après pressage uniaxial et isostatique. Le pressage isostatique permet donc d'augmenter le taux de densification final des échantillons. Le retrait linéaire mesuré à l'issue du frittage de l'échantillon pressé uniaxialement est plus important que celui obtenu dans le cas de l'échantillon pressé isostatiquement. Ce phénomène n'est pas contradictoire avec les valeurs des taux de densification finaux des deux échantillons et s'explique par la faible valeur du taux de compaction initial de l'échantillon pressé uniaxialement, soit 41% contre 54% dans le cas de l'échantillon pressé isostatiquement.

Sans modifier la température à laquelle débute le frittage, le pressage isostatique à froid des préformes améliore très sensiblement la densification du matériau, tant vis à vis du taux de densification que de la cinétique, par rapport à un simple pressage uniaxial. La suite du travail révélera le rôle majeur de la cinétique de densification dans l'obtention de matériaux non décomposés, ce mode de préparation est donc à privilégier.

✓ Influence des ions carbonate en sites A sur la frittabilité des apatites

Une poudre d'hydroxyapatite partiellement carbonatée en sites A est préparée par calcination d'HA stoechiométrique à 900°C durant 24 heures sous balayage de CO<sub>2</sub> sec. La poudre ainsi traitée a une surface spécifique de 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et un pourcentage massique d'ions carbonate en sites A de 4,2 %. 400 mg de cette poudre sont pressés uniaxialement sous 38 MPa, puis isostatiquement sous 200 MPa (la masse et les pressions appliquées sont identiques à celles utilisées pour la préparation des préformes d'HA décrite précédemment (V.2.1)). Une analyse dilatométrique de la pastille obtenue est ensuite réalisée sous balayage de CO<sub>2</sub> sec. Les vitesses de montée et de descente en température sont identiques et égales à 10°C.mn<sup>-1</sup>. Un palier de 10 minutes est respecté à 1350°C. La courbe de retrait obtenue est présentée sur la figure V.5.a. Afin de mettre en évidence l'influence des ions carbonates en sites A sur la frittabilité, deux autres préformes d'HA, préparées selon le procédé d'élaboration décrit précédemment (V.2.1), font également l'objet d'analyses dilatométriques sous argon et sous CO<sub>2</sub> sec. Les principales caractéristiques de ces préformes d'HA avant analyse sont regroupées dans le tableau V.1. Les cycles thermiques choisis pour les deux analyses dilatométriques sont identiques : les vitesses de montée et de descente en température sont égales à 10°C.mn<sup>-1</sup>; un palier de 10 minutes à 1250°C est respecté. Les atmosphères d'argon et de CO<sub>2</sub> sont réalisées par balayage gazeux à pression atmosphérique. Les courbes de retrait obtenues sont présentées sur la figure V.5.a.



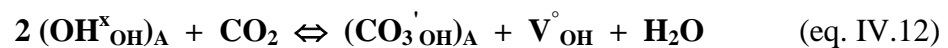
**Figure V.5 :** Courbes de retrait (a) et courbes dérivées (b) de l'HA, traitée sous argon et sous CO<sub>2</sub>, et d'une hydroxyapatite carbonatée de type A (sous CO<sub>2</sub>).

Les courbes de la figure V.5.a montrent que l'HA traitée sous argon commence à se rétracter dès 800°C. Lorsqu'elle est chauffée sous CO<sub>2</sub>, le retrait débute autour de 900°C. La courbe relative à l'hydroxyapatite carbonatée de type A traitée sous CO<sub>2</sub> montre que le frittage de cette composition ne débute qu'autour de 1000°C. L'examen des courbes dérivées de la figure V.5.b met en évidence plusieurs informations supplémentaires. La température pour laquelle la vitesse de retrait de l'HA traitée sous argon est maximale, soit 1070°C, est inférieure à celle de l'HA traitée sous CO<sub>2</sub> (1150°C), elle-même inférieure à celle de l'hydroxyapatite carbonatée de type A traitée sous CO<sub>2</sub> (1200°C). La comparaison de l'intensité des trois pics montre également que la vitesse de densification augmente de l'HA traitée sous argon à l'HA traitée sous CO<sub>2</sub> jusqu'à l'hydroxyapatite carbonatée de type A traitée sous CO<sub>2</sub>.

L'HA et l'hydroxyapatite carbonatée de type A ne peuvent pas se décomposer dans les conditions expérimentales de température et de pression choisies pour les trois analyses dilatométriques présentées dans cette partie. Les retraits mesurés dans les trois cas ne sont attribuables qu'au seul phénomène de frittage. Seule la déshydroxylation de sites A et / ou leur carbonatation sont susceptibles d'intervenir dès 800°C. Ainsi, à partir de cette température, l'HA traitée sous argon entame sa déshydroxylation alors que l'HA et l'hydroxyapatite carbonatée de type A traitées sous CO<sub>2</sub> tendent à se carbonater en site A. Les décallages en température qui existent entre les trois courbes de retrait, témoignent d'une réelle influence de l'atmosphère et / ou des ions carbonate en sites A, sur la frittabilité du matériau. Le fait que l'hydroxyapatite carbonatée de type A entame son retrait à plus haute température que l'HA sous CO<sub>2</sub> force à émettre deux hypothèses. D'une part, la "mauvaise frittabilité" est à imputer aux ions carbonate en sites A et non à l'atmosphère de gaz carbonique identique dans les deux cas. D'autre part, la température à laquelle débute la densification est d'autant plus élevée que la concentration en ions carbonate en sites A est grande. L'étude ne permet toutefois pas de déterminer dans quel mécanisme élémentaire de diffusion de matière, les ions carbonates des sites A sont impliqués.

L'influence des ions carbonate en sites A sur la frittabilité des apatites, pourrait être quelque peu modérée par la différence de surface spécifique qui existe entre les deux échantillons avant analyse ( $S_{\text{BET}}$  de l'hydroxyapatite carbonatée de type A = 10,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et  $S_{\text{BET}}$  de l'HA = 31,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Cependant, l'HA à 31,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> traitée sous CO<sub>2</sub> qui se carbonate en cours de traitement fritte moins bien que l'HA de même surface initiale traitée sous argon.

Les deux hypothèses émises dans cette partie consistent un nouvel élément d'interprétation quant au rôle bénéfique de la vapeur d'eau sur la frittabilité des apatites carbonatées qui fut précédemment mis en évidence par Barralet et al. En effet, l'auteur put constater que des apatites carbonatées de type B traitées sous atmosphère de CO<sub>2</sub> "humide" (barbotage de CO<sub>2</sub> dans de l'eau à 25°C, soit P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 3kPa) se densifiaient à plus basse température que sous atmosphère sèche [BAR 95 A][BAR 00-B]. Compte tenu des conclusions tirées de la modélisation des échanges ioniques susceptibles d'intervenir sur les sites A de l'HA (IV.1), l'utilisation d'une atmosphère de CO<sub>2</sub> humide (à partir de 1 kPa de vapeur d'eau à 870°C, figure IV.1) lors du traitement thermique d'une apatite limite la carbonatation des sites A susceptible de se produire selon la réaction d'échange suivante (eq. IV.12) :



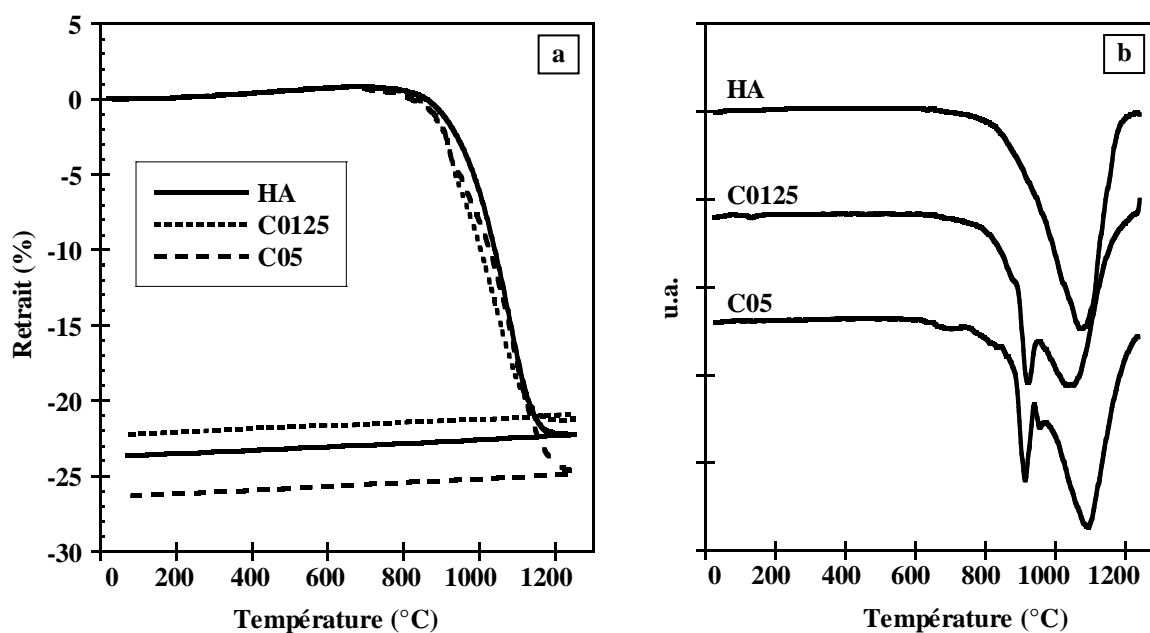
Une hydroxyapatite carbonatée de type B traitée sous atmosphère de CO<sub>2</sub> humide, du fait de la plus faible carbonatation de ses sites A au cours du traitement thermique, frittera donc à plus basse température que son homologue traitée sous atmosphère sèche. Le rôle de la vapeur d'eau sur la frittabilité serait donc indirect dans le sens où elle ne favoriserait pas le frittage mais inhiberait l'effet néfaste des ions carbonate en sites A.

✓ Influence du taux de carbonatation en site B et de l'atmosphère sur le retrait linéaire

Afin de mettre en évidence l'effet du taux de carbonatation en site B sur la frittabilité des apatites carbonatées, l'HA et les compositions C0125, C025 et C05 sont soumises à l'analyse dilatométrique sous atmosphère inerte (argon) et sous gaz carbonique sec. Les échantillons utilisés pour ces analyses sont préparés selon le procédé d'élaboration décrit dans la partie V.2.1. Les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des échantillons de chaque composition sont regroupées dans le tableau V.1. Les échantillons sont chauffés à 10°C.mn<sup>-1</sup> jusqu'à 1250°C, température à laquelle un palier de 5 minutes est respecté, puis refroidis à 10°C.mn<sup>-1</sup>. La figure V.6 présente les courbes de retrait sous atmosphère inerte et la figure V.7 se rapporte aux analyses réalisées sous gaz carbonique sec.

Entre la température ambiante et 800°C, les courbes de retrait sous argon (Fig. V.6.a) témoignent de la dilatation thermique des compacts. Au delà de cette température, les courbes relatives aux apatites carbonatées se distinguent de celle associée à l'HA. Cette dernière

entame son retrait à partir d'une température légèrement supérieure, de l'ordre de 20°C, à celles relevées dans le cas des compositions carbonatées.



**Figure V.6 :** Courbes de retrait (a) et dérivées correspondantes (b) des compositions HA, C0125 et C05 traitées sous argon.

La courbe de retrait dérivée de l'HA (Fig. V.6.b) montre que la vitesse de densification de cette composition est maximale autour de 1080°C. Les courbes dérivées relatives aux compositions carbonatées se distinguent de celle de l'HA; elles font apparaître deux cinétiques de retrait associées à deux pics distincts. Le premier pic, centré sur 900°C quelle que soit la composition carbonatée considérée, voit son intensité augmenter de C0125 à C05. Le second pic, le plus intense, est centré sur 1050°C dans le cas de C0125 et sur 1090°C dans le cas de C05. Le retrait total mesuré dans le cas des apatites carbonatées de type B, résulte donc de l'association de deux phénomènes.

Une interprétation peut être proposée sur la base des résultats de l'étude de la décomposition thermique des apatites carbonatées. Ces matériaux, traités sous atmosphère inerte, entament leur décomposition thermique (eq. III.14) autour de 600°C. Les échantillons, quelle que soit leur composition initiale, sont alors constitués d'un mélange ternaire lorsque la température avoisine les 800°C : solution solide apatitique partiellement décarbonatée /  $\text{CaCO}_3$  /  $\text{CaO}$ . Au delà de 800°C, le mélange ternaire commence à fritter, ce qui se caractérise par le pic le plus intense sur les courbes de retrait dérivées. La température à laquelle ce dernier débute paraît peu dépendante de la composition du mélange. Cette dernière constatation

ne doit cependant pas conduire à avancer que le taux de carbonatation en site B n'a aucune influence sur la température de frittage puisque les composés sont décarbonatés avant d'entamer leur densification. L'élévation de la température conduit ensuite à la décomposition totale de la calcite en chaux (eq. III.15). Cette réaction engendre une variation dimensionnelle importante comme en témoignent les volumes de mailles très différents associés à ces deux composés (Tab. V.2). Le passage de la calcite à la chaux peut alors expliquer le retrait brutal, commun aux deux compositions carbonatées, caractérisé par le pic centré sur 900°C (Fig. V.6.b). L'intensité croissante de ce pic avec le taux de carbonatation initial des poudres s'explique alors par la quantité également croissante de calcite formée à l'issue de la décomposition thermique de l'apatite (eq. III.14). Parallèlement au retrait associé à cette décomposition, le frittage du mélange solide se poursuit.

Composé	Formule	Maille	Masse molaire	Densité théorique	Volume molaire théorique
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	Rhomboédrique	100 g.mol <sup>-1</sup>	2,71	36,9 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
Chaux	CaO	Cubique	56 g.mol <sup>-1</sup>	3,35	16,7 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>

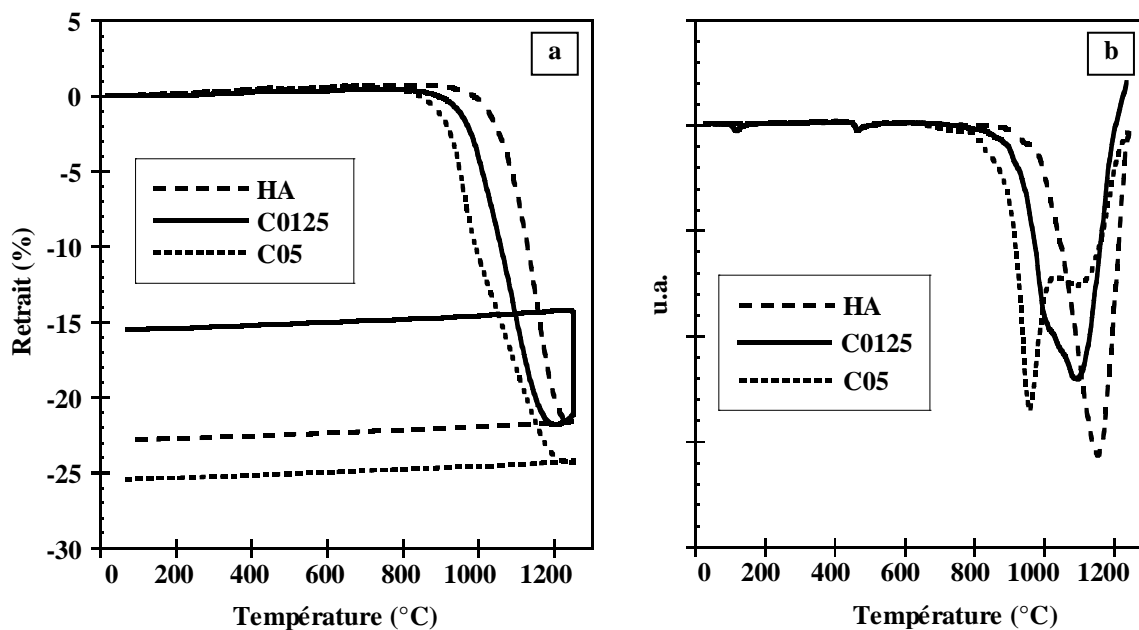
**Tableau V.2 :** Données relatives à la calcite et à la chaux.

Au terme de la décomposition de la calcite, le mélange se compose d'oxyhydroxyapatite et de chaux. Enfin, un écart est observé entre les températures auxquelles la vitesse de densification des mélanges issus des compositions C0125 et C05 est maximale, respectivement 1050°C et 1090°C. Il peut s'expliquer par la plus grande quantité de chaux dans le mélange issu de la composition C05 que dans celui issu de C0125. Il est en effet généralement admis que la frittabilité d'un matériau diminue lorsque la quantité d'une phase secondaire inerte présente dans sa composition, augmente.

Les analyses dilatométriques menées sous gaz carbonique sec aboutissent à des résultats différents de ceux observés sous atmosphère inerte (Fig. V.7). En effet, la température à laquelle débute le retrait de l'échantillon croît lorsque le taux de carbonatation de l'apatite diminue. La comparaison des courbes obtenues sous atmosphère inerte avec celles réalisées sous CO<sub>2</sub> montre également que les échantillons entament leur retrait à plus haute température lorsqu'ils sont traités sous CO<sub>2</sub> sec. De plus, l'écart de température observé entre le début du retrait mesuré sous argon et celui mesuré sous CO<sub>2</sub> augmente lorsque le taux de carbonatation diminue : +20°C pour C05, +80°C pour C0125 et +100°C pour HA. Enfin, la courbe de retrait relative à la composition C0125 met en évidence une expansion linéaire de l'échantillon de l'ordre de 7 % à partir de 1200°C, phénomène qui n'est pas observé pour les



autres compositions. L'examen des courbes dérivées (Fig. V.7.b) révèle à nouveau l'existence de deux cinétiques de retrait distinctes dans le cas des compositions carbonatées. La courbe relative à la composition C05 présente deux maxima à 955°C et 1090°C. Dans le cas de la composition C0125, ces maxima se situent aux environs de 1000°C pour le premier, et à 1090°C pour le second. L'HA ne présente qu'un seul pic centré sur 1150°C.



**Figure V.7 :** Courbes de retrait (a) et dérivées correspondantes (b) des compositions HA, C0125 et C05 traitées sous gaz carbonique.

L'interprétation des phénomènes mis en évidence par les analyses dilatométriques réalisées sous  $\text{CO}_2$  est beaucoup moins aisée que celle proposée dans le cas des retraits mesurés sous argon. La principale difficulté associée à l'interprétation de ces courbes tient au fait que la décomposition thermique des apatites carbonatées et leur frittage avant et après décomposition interviennent dans un même domaine de température compris entre 900°C et 1100°C. L'étude de stabilité thermique menée précédemment montre que sous une pression partielle de  $\text{CO}_2$  fixée, la température à laquelle débute la décomposition de l'apatite carbonatée augmente lorsque le taux de carbonatation de cette dernière diminue. La composition C05 se décompose par conséquent à plus basse température que la composition C0125. Les analyses thermogravimétriques sous  $\text{CO}_2$  (III.1.1.2, Fig. III.3), ont abouti à des températures de décomposition thermique : respectivement 1016°C et 1111°C pour les compositions C05 et C0125. Les conditions expérimentales utilisées pour la réalisation de ces analyses thermogravimétriques étant identiques à celles des analyses dilatométriques présentées dans cette partie, il est possible de baser l'interprétation des courbes de retrait sur

ces deux valeurs. Ainsi, le retrait mesuré pour la composition C05 jusqu'aux environs de 1016°C correspond à la densification de l'apatite carbonatée avant sa décomposition. Cette densification peut être associée au premier pic centré sur 955°C sur la courbe dérivée relative à cette composition. Au delà de 1016°C, l'apatite commence à se décomposer. Il se libère alors du CO<sub>2</sub> et une phase secondaire de CaO (et / ou de CaCO<sub>3</sub>) est formée selon la réaction eq. III.15. Autour de 1016°C, l'échantillon est encore peu densifié (retrait linéaire d'environ 13%) et se caractérise par la présence de porosité ouverte. Dès lors, le CO<sub>2</sub> issu de la décomposition peut être évacué de l'échantillon sans aucune difficulté. A l'issue de la décomposition, le retrait constaté jusqu'à 1200°C correspond au frittage du mélange oxyhydroxyapatite / CaO.

La composition C0125 entame sa décomposition autour de 1111°C. Le retrait linéaire qui peut être mesuré jusqu'à cette température, de l'ordre de 20%, est donc induit par le frittage de l'apatite carbonatée. Lorsque l'apatite entame sa décomposition, l'échantillon, très densifié (20% de retrait linéaire), ne présente plus ou peu de porosité ouverte et le CO<sub>2</sub> issu de la décomposition doit rester partiellement piégé au sein du matériau. Selon les travaux de Barralet et al., le CO<sub>2</sub> s'accumule entre les grains et entraîne la formation de porosité intergranulaire. A terme, la pression du gaz piégé est supérieure à la résistance mécanique du matériau ce qui conduit à l'apparition de fissures intergranulaires. Une expansion de l'échantillon peut alors être mise en évidence. La courbe de retrait relative à l'échantillon C0125 (Fig. V.7.a) témoigne de cette expansion à partir de 1200°C.

Il est important de s'interroger sur la cause des décalages en température qui existent entre les courbes de retrait relatives aux deux compositions d'apatites carbonatées traitées sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sec. Deux interprétations non exclusives peuvent être proposées. La première se rapporte aux conclusions tirées sur l'effet néfaste des ions carbonate en sites A sur la frittabilité des composés. Sur l'hypothèse que le décalage vers les hautes températures est d'autant plus grand que la concentration en ions carbonate en sites A est élevée, les compositions les moins carbonatées en sites B (i.e. C0125) doivent voir leur frittage décalé vers les hautes températures par rapport aux compositions plus fortement carbonatées. En effet, le nombre de sites A disponibles, donc pouvant être carbonatés lors du traitement thermique sous CO<sub>2</sub>, est d'autant plus élevé que le taux de carbonatation en sites B est faible, comme le montre la formule générale utilisées pour décrire les apatites de cette étude :



Ainsi, à une température et une pression partielle de  $\text{CO}_2$  données, la carbonatation en sites A d'une apatite carbonatée de type B peut être d'autant plus grande que le nombre de sites A disponibles est grand, et donc que le taux de carbonatation en sites B est faible. Dans le cas présent, à  $900^\circ\text{C}$  sous 1 bar de  $\text{CO}_2$ , la composition C0125 doit contenir une quantité d'ions carbonate en site A plus importante que celle renfermée dans la composition C05. Dans ces conditions, la composition C0125 doit fritter à plus haute température que la composition C05. Cependant, il reste vraisemblable que la carbonatation des sites A et le retard au frittage qu'elle implique, soient effectifs au-delà de  $800^\circ\text{C}$ .

La deuxième interprétation consiste à attribuer l'origine du décalage en température observé entre les courbes de retrait obtenues sous  $\text{CO}_2$  (Fig. V.7), à la différence de taux de carbonatation en sites B qui existe entre les deux compositions étudiées. Des travaux de Doi et al., menés sur des apatites fortement carbonatées en sites B (11,8 % et 8,7 % en masse) analysées en dilatométrie sous atmosphère inerte, rendent compte de ce phénomène [DOI 93]. Les résultats obtenus par l'auteur, présentés sur la figure I.12, montrent que la composition la plus carbonatée (11,8 %) entame son retrait dès  $450^\circ\text{C}$ , soit environ  $100^\circ\text{C}$  de moins que la composition la plus faiblement carbonatée (8,7 %). A ces températures (i.e.  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ ) la décarbonatation des sites B est très faible, voire nulle : le retrait observé sur les courbes relatives à ces deux compositions est donc associé au frittage de l'apatite carbonatée non décomposée. L'utilisation par l'auteur d'une atmosphère inerte et les températures auxquelles les retraits sont mesurés, excluent totalement la possibilité d'une carbonatation en sites A. L'auteur précise, par ailleurs, que les apatites initiales sont exemptes d'ions carbonate en sites A. Le taux de carbonatation en sites B aurait ainsi une réelle influence sur la température à laquelle la densification d'une apatite carbonatée débute. Le nombre de lacunes croissant avec l'augmentation du taux de carbonatation initial des poudres, en facilitant la diffusion de matière, favoriserait le frittage. Ce dernier tendrait alors à s'opérer à une température d'autant plus faible que le taux de carbonatation initial de l'apatite est élevé. Ce phénomène n'a pas pu être mis en évidence par les courbes dilatométriques sous argon présentées précédemment (Fig. V.6) car les apatites étaient, dans ce cas, décarbonatées avant de pouvoir entamer leur frittage.

Aucune analyse dilatométrique n'a été menée sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  humide dans la présente étude. Cependant, compte tenu des résultats précédemment mis en évidence sur l'influence des ions carbonate en sites A sur la frittabilité des apatites, il est vraisemblable que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère induise un décalage des courbes de retrait

obtenues sous atmosphère sèche vers les basses températures. Il est alors envisageable d'espérer une densification totale des échantillons d'apatite carbonatée avant que celle-ci ne se décompose. C'est sur cette présomption que l'étude du frittage des apatites carbonatées de type B qui suit a été menée.

### V.2.3. Etude du frittage des apatites carbonatées de type B

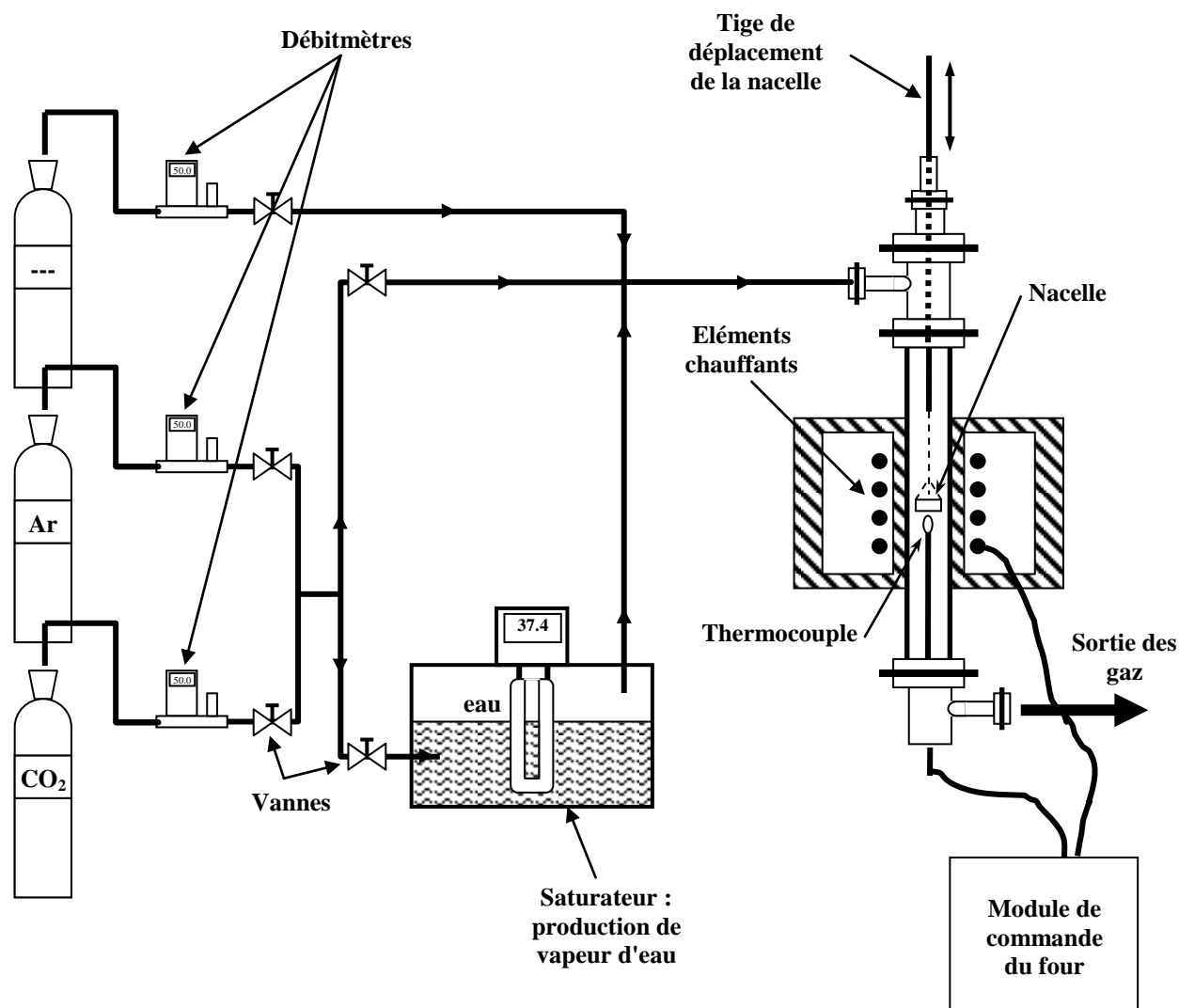
Cette partie propose, dans un premier temps, une description du four vertical à atmosphère contrôlée utilisé dans le cadre de ce travail. Dans un second temps, l'influence des paramètres expérimentaux du frittage retenus dans cette étude : température, composition de l'atmosphère et durée des traitements thermiques, est analysée. La caractérisation des échantillons frittés fait l'objet d'une troisième partie.

#### V.2.3.1. Description du four vertical à atmosphère contrôlée

Le four tubulaire utilisé dans ce travail est schématisé sur la figure V.8. Il est constitué d'un tube en alumine d'une longueur de 78,6 cm, de 5,1 cm de diamètre extérieur et de 4,0 cm de diamètre intérieur. Les éléments chauffants sont en superkantal ( $\text{MoSi}_2$ ). La température de la zone isotherme est mesurée par un thermocouple Platine-Rhodié (Pt-Pt + 10%Rd) et régulé au moyen d'un programmeur-régulateur de marque Eurotherm. Le four peut fonctionner jusqu'à une température maximale de 1400°C. Le dispositif permet la réalisation d'atmosphères contrôlées par mélange de quatre gaz (dont de la vapeur d'eau). Le débit et la dilution des gaz sont assurés par des débitmètres massiques autorégulés (Aalborg). Chaque débitmètre a été étalonné par le constructeur pour une échelle comprise entre 0 et 100 SCCM (Standard Centimètre Cube par Minute) avec une précision de 0,1 SCCM pour un gaz donné. La réalisation d'atmosphères chargées en vapeur d'eau est obtenue par barbotage du gaz (ou du mélange gazeux binaire ou ternaire) dans l'eau du saturateur thermostaté. La pression et le débit de vapeur d'eau sont alors respectivement fixés par la température de l'eau du saturateur et par le débit du gaz incident.

Pour éviter la condensation de la vapeur d'eau avant la sortie des gaz dans l'atmosphère, l'ensemble du système est calorifugé par le recouvrement de tous les éléments susceptibles de représenter un point froid (tuyaux, vannes, entrée et sortie du four) par des cordons chauffants. La température de ces derniers est contrôlée en plusieurs points du

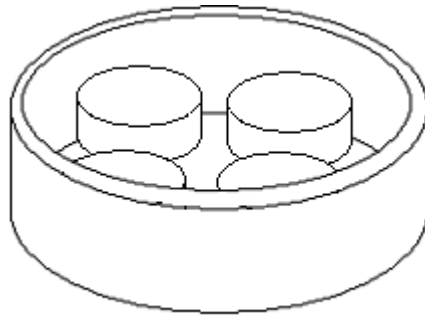
dispositif, à l'aide de thermocouples, et ajustée, le cas échéant, par le biais du générateur de puissance réglable qui les alimente.



**Figure V.8 :** Montage de calcination et de frittage sous atmosphère contrôlée.

Les échantillons sont placés dans une nacelle en alumine, pouvant contenir jusqu'à 4 pastilles ( $\Phi = 9$  à  $10$  mm,  $e = 3$  à  $4$  mm) posées à plat sans qu'il n'y ait contact entre elles. Un schéma précisant la disposition des échantillons dans la nacelle est donné par la figure V.9. Les poudres analysées dans le chapitre III ont été calcinées dans ce four dans le même type de nacelle. Dans ce cas, environ 4 g de poudre d'apatite peuvent être traités. La nacelle est déplacée verticalement depuis une zone froide jusqu'à la zone isotherme en étant toujours protégée de l'air par l'atmosphère du four. Ce procédé permet, notamment, la mise en régime isotherme rapide des échantillons. Le protocole inverse est suivi pour le refroidissement des échantillons, ce qui permet de figer la composition et la microstructure obtenues en fin de

cycle isotherme. Afin de protéger le tube en alumine des chocs thermiques et mécaniques avec la nacelle en mouvement, l'intérieur du tube en alumine est chemisé par un tube en quartz de faible inertie thermique. Une fois la nacelle contenant les échantillons à traiter placée dans la zone froide du four et l'ensemble du système aux températures adéquates (cordons chauffants et four), un balayage de 30 minutes par le mélange gazeux utilisé est réalisé afin d'homogénéiser l'atmosphère dans l'ensemble du volume interne de la tuyauterie et du four.



**Figure V.9 :** Dispositions des échantillons dans la nacelle.

Les divers cycles de frittage et de calcination des poudres sont réalisés sous atmosphères contrôlées mettant en jeu des mélanges d'argon, de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau. La pureté des gaz, le réglage des débits et de la température du saturateur nécessaires à la réalisation des diverses atmosphères utilisées dans cette étude sont respectivement présentés en annexes I et II.

✓ Protocole de mise en régime isotherme des échantillons

La mise en régime isotherme des échantillons, parfois appelée "trempe" ou "flash calcination", permet de négliger l'influence de la vitesse d'échauffement sur l'évolution du matériau. Par cette méthode, les vitesses de chauffe et de refroidissement sont ramenées de plusieurs dizaines de minutes à quelques minutes. La totalité des échantillons testés dans le cadre de cette étude du frittage des apatites carbonatées de type B est traitée suivant ce procédé. Selon un étalonnage précédemment réalisé sur le dispositif, la nacelle est descendue progressivement dans le four de manière à respecter une vitesse de chauffe de l'ordre de 100°C.mn<sup>-1</sup>, jusqu'à atteindre la zone isotherme. Au delà d'une telle vitesse de chauffe, une détérioration par choc thermique de divers éléments constitutifs du système (chemise en quartz et paroi du four), peut se produire. Le refroidissement est obtenu en remontant rapidement la nacelle vers la zone froide du four. Les échantillons traités sont alors maintenus 20 minutes

dans cette zone du four (le balayage gazeux est conservé) avant d'être retirés puis stockés à l'air libre.

Remarque :

Les calcinations présentées dans le chapitre III sont réalisées avec une vitesse de chauffe bien définie. Pour cela, la nacelle qui contient la poudre est placée dans la zone isotherme du four lorsque ce dernier est encore à température ambiante. Le programme de calcination est lancé après homogénéisation de l'atmosphère choisie dans l'intégralité du volume interne du dispositif (soit après 30 mn de balayage).

Compte-tenu des caractéristiques du dispositif présenté ci-dessus et des résultats tirés des études dilatométriques et de décomposition thermique, une partie de cette étude est consacrée à la détermination des paramètres expérimentaux : température, nature de l'atmosphère, durée du traitement thermique.

V.2.3.2. Choix des paramètres expérimentaux de l'étude du frittage

Afin de mettre en évidence l'influence de la présence de vapeur d'eau sur la frittabilité des composés, trois atmosphères différentes à base de CO<sub>2</sub> sont utilisées. La composition des différentes atmosphères est faite en pourcentage par rapport à la pression totale très proche, dans le cas présent d'un balayage gazeux, de 1 bar. La première atmosphère est dite "sèche" et répond à la composition 50% Ar / 50% CO<sub>2</sub>. La seconde et la troisième sont, à l'inverse, des atmosphères "humides" qui répondent respectivement aux compositions 3% H<sub>2</sub>O / 47% Ar / 50% CO<sub>2</sub> et 15% H<sub>2</sub>O / 35% Ar / 50% CO<sub>2</sub>. La pression partielle en CO<sub>2</sub> est constante (0,5 bar) quelle que soit l'atmosphère testée afin de faciliter la comparaison des résultats. Les températures auxquelles les études isothermes sont réalisées s'étendent de 825°C à 950°C par pas de 25°C. Le domaine de température a été établi en fonction des résultats de l'étude dilatométrique du frittage. Les durées de traitement thermique à la température considérée varient de 7 à 120 minutes : 7, 15, 30, 45, 60 et 120 minutes. Enfin, les compositions testées sont les suivantes : C0125, C025, C05 et HA. Les préformes ont été préparées selon le procédé présenté dans la partie V.2.1. Les caractéristiques chimiques et morphologiques de ces préformes sont présentées dans le tableau V.1. L'ensemble des paramètres expérimentaux retenus pour cette étude est exposé dans le tableau V.3.

Compositions	Atmosphères (%)	Températures (°C)	Durées (mn)
HA	50% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	825	7
C0125		850	15
C025	3% H <sub>2</sub> O / 47% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	875	30
C05		900	60
	15% H <sub>2</sub> O / 35% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	925	120
		950	

**Tableau V.3 :** Paramètres expérimentaux retenus pour l'étude de frittage.

Afin de limiter le nombre d'essais à réaliser (360 combinaisons au total), les pastilles sont analysées immédiatement après leur traitement thermique; ainsi, les essais suivants peuvent être recadrés ou abandonnés le cas échéant (exemple : il est inutile de tenter de fritter la composition X à 825°C si elle ne fritte pas à 900°C). Au terme de l'étude, plus de 140 combinaisons de paramètres expérimentaux ont été testées.

#### V.2.3.3. Caractérisation des échantillons frittés

Les pastilles traitées thermiquement sont tout d'abord analysées par diffraction des rayons X. La densité des échantillons est déterminée par poussée hydrostatique. Chaque pastille est ensuite coupée en deux parties à l'aide d'une scie diamantée puis séchée en étuve durant 24 heures à 100°C. Une partie de la pastille est alors polie, puis gravée thermiquement selon une procédure détaillée ultérieurement, afin d'en révéler la microstructure. Cette dernière est mise en évidence par microscopie électronique à balayage. La seconde partie de l'échantillon est broyée à sec dans un mortier en agathe afin d'être analysée par spectrométrie infrarouge et par analyse élémentaire CHN. Les résultats obtenus sont présentés dans cette partie.

##### ✓ Diffraction des rayons X

Le stockage à l'air des pastilles est susceptible d'engendrer l'hydroxylation de CaO, phase secondaire issue de la décomposition de l'apatite carbonatée de type B, en Ca(OH)<sub>2</sub>. Malheureusement, cette dernière phase est impossible à mettre en évidence par diffraction des rayons X lorsqu'elle est présente en faible quantité car ses principaux pics de diffraction se superposent à ceux de la phase apatitique. En conséquence, quelques minutes avant d'être analysée, la surface exposée aux rayons X est polie à sec de manière à mettre en évidence la chaux non hydroxylée (abrasion d'environ 0,2 mm d'épaisseur). L'acquisition des diffractogrammes est réalisée entre 27° et 38° (en 2 $\theta$ ), le pas angulaire est fixé à 0,03° et le temps de pose à 7 secondes par pas. Le but de ces analyses est de détecter des phases telles



que la chaux CaO ou la calcite CaCO<sub>3</sub> dont la présence témoigne de la décomposition thermique de l'apatite carbonatée. Les résultats des analyses de diffraction des rayons X sont présentés dans les tableaux V.4, V.5, V.6 qui se rapportent respectivement aux atmosphères (50% Ar / 50% CO<sub>2</sub>), (3% H<sub>2</sub>O / 47% Ar / 50% CO<sub>2</sub>) et (15% H<sub>2</sub>O / 35% Ar / 50% CO<sub>2</sub>).

Les analyses structurales réalisées sur les échantillons d'HA montrent que cette composition, quelle que soit la combinaison de paramètres expérimentaux utilisée, reste de structure apatitique monphasée.

Composition	Température (°C)	Durées des traitements thermiques (mn)			
		15	30	60	120
C0125	900	Ap.	Ap.	Ap.	Ap.
	925	Ap.	Ap.	Ap.	Ap.
	950	Ap.	Ap.	Ap.	Ap.
C025	850	Ap.	Ap.	Ap.	Ap.
	875	Ap.	Ap.	Ap.	Ap.
	900	Ap.	Ap.	Ap.	Ap.
	925	-	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	950	-	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
C05	875	Ap.	Ap.	Ap.	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	900	Ap.	Ap.	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>

**Tableau V.4 :** Analyses structurales des échantillons traités sous 50% Ar / 50% CO<sub>2</sub>.

Composition	Température (°C)	Durées des traitements thermiques (mn)			
		15	30	60	120
C0125	850	Ap.	Ap.	Ap.	Ap.
	875	Ap.	Ap.	Ap.	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	900	Ap.	Ap.	Ap.	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	925	Ap.	Ap. + CaO	Ap. + CaO	Ap. + CaO
C025	825	Ap.	Ap.	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	850	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	875	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	900	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
C05	850	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	875	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>

**Tableau V.5 :** Analyses structurales des échantillons traités sous 3% H<sub>2</sub>O / 47% Ar / 50% CO<sub>2</sub>.

Composition	Température (°C)	Durées des traitements thermiques (mn)			
		15	30	60	120
C0125	875	Ap.	Ap.	Ap.	Ap. + CaCO <sub>3</sub> .
	900	Ap.	Ap.	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	925	Ap. + CaCO <sub>3</sub> + CaO	Ap. + CaCO <sub>3</sub> + CaO	Ap. + CaCO <sub>3</sub> + CaO	Ap. + CaCO <sub>3</sub> + CaO
C025	825	Ap.	Ap.	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>
	850	-	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>	Ap. + CaCO <sub>3</sub>

**Tableau V.6 :** Analyses structurales des échantillons traités sous 15% H<sub>2</sub>O / 35% Ar / 50% CO<sub>2</sub>.

Pour les apatites carbonatées, les résultats donnent lieu à plusieurs constatations. Tout d'abord, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère semble abaisser la température de décomposition des apatites carbonatées. Le phénomène peut être mis en évidence en comparant les résultats des analyses faites sur la composition C025 traitée sous deux types d'atmosphère. Alors qu'aucune décomposition n'est à déplorer dans le cas des échantillons traités jusqu'à 900°C sous atmosphère sèche (Tab. V.4), de la calcite apparaît dès 825°C dans le cas des traitements réalisés sous atmosphère humide à 3% H<sub>2</sub>O (Tab. V.5). La comparaison des analyses faites sur une même composition traitée à une même température sous diverses atmosphères, montre que la vapeur d'eau accélère la décomposition thermique. Par exemple, pour la composition C0125 traité à 900°C, aucune phase secondaire n'est détectée sous atmosphère sèche alors que CaCO<sub>3</sub> apparaît après 120 mn sous l'atmosphère 3% H<sub>2</sub>O / 47% Ar / 50% CO<sub>2</sub> et après 60 mn sous l'atmosphère 15% H<sub>2</sub>O / 35% Ar / 50% CO<sub>2</sub>.

Le modèle thermodynamique établi précédemment ne prédit aucune influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la température de décomposition des apatites carbonatées de type B. Il apparaît pourtant, d'après les résultats de frittage, que l'eau agit réellement sur la décomposition thermique. Reste maintenant à déterminer si les effets de l'eau qui sont constatés ici ont une origine thermodynamique ce qui remettrait en cause le modèle de décomposition thermique établi, ou plus vraisemblablement une origine cinétique. Ce point fera l'objet d'une discussion ultérieure au paragraphe V.3.

Les résultats des analyses structurales montrent d'ores et déjà que, pour une composition et une atmosphère données, l'obtention de pastilles denses non décomposées nécessite de moduler la température et les temps de traitements.

✓ Mesure des densités

La densité des échantillons après frittage est déterminée par la méthode d'Archimède dans de l'eau déminéralisée. Le taux de densification est donné par le rapport de cette densité sur la densité théorique du matériau lorsque celle-ci est connue (eq. V.1). L'incertitude de mesure sur la valeur du taux de densification est d'environ 1%.

$$\tau(\%) = \frac{d_{\text{mesurée}}}{d_{\text{théorique}}} \times 100 \quad (\text{eq. V.1})$$

Si la densité théorique de l'HA est connue, égale à 3,156, en revanche, celles des compositions C0125, C025 et C05 restent indéterminées. En raison des ions carbonate qu'elles contiennent, les apatites carbonatées de type A, B ou A / B ont une masse molaire et un volume de maille différents de ceux de l'HA. De plus, ces deux caractéristiques, voient leurs valeurs évoluer en fonction du taux de carbonatation de la composition considérée. En conséquence, le calcul des taux de densification des apatites carbonatées nécessite la détermination des densités "théoriques" de chacune des trois compositions étudiées (C0125, C025 et C05).

La densité théorique d'un matériau est égale au rapport de la somme des masses des atomes constitutifs de la maille cristalline sur le volume de celle-ci. Le terme inscrit au numérateur peut être déterminé à partir de la formule chimique du composé considéré. Dans le cas présent des hydroxyapatites carbonatées de type B traitées sous atmosphères à base de CO<sub>2</sub>, il est nécessaire de tenir compte de la carbonatation des sites A induite par le traitement thermique, afin de s'approcher au mieux de la formule (et donc de la masse molaire) réelle du composé. Les compositions carbonatées frittées sous les trois atmosphères à base de CO<sub>2</sub> (50% Ar / 50% CO<sub>2</sub>, 3% H<sub>2</sub>O / 47% Ar / 50% CO<sub>2</sub> et 15% H<sub>2</sub>O / 35% Ar / 50% CO<sub>2</sub>), voient leurs compositions évoluer vers celles d'apatites carbonatées mixtes A / B. Tant que les conditions expérimentales, thermodynamiques et cinétiques, préviennent la décomposition thermique de l'apatite, le taux de carbonatation en sites B reste égal à sa valeur initiale redonnée dans le tableau V.8. Le taux de carbonatation des sites A dépend, pour sa part, des conditions expérimentales utilisées pour le traitement thermique. L'hypothèse suivante est émise : pour des temps de traitement relativement courts (jusqu'à 120 mn pour les cycles réalisés dans cette étude), le nombre d'ions carbonate en sites A pour une maille d'apatite est très proche de celui qui peut être déterminé dans le cas de l'HA traitée dans les mêmes conditions. Par ailleurs, il peut être admis que le taux de carbonatation en sites A induit par

une atmosphère donnée reste peu dépendant de la température dans le domaine restreint de température compris entre 825°C et 950°C dans lequel l'étude de frittage est réalisée.

Des préformes d'HA ont été traitées 120 minutes à 900°C sous les trois atmosphères à base de CO<sub>2</sub> puis analysées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.7. Dès lors, pour une atmosphère donnée et selon les hypothèses émises plus haut, il est possible de déterminer les formules chimiques théoriques vers lesquelles, les compositions C0125, C025 et C05, traitées entre 825°C et 950°C pendant 120 minutes, sont susceptibles de tendre (Tab. V.8). Les masses molaires associées à chacune de ces formules sont calculées et présentées dans le tableau V.8.

Les informations contenues dans le tableau V.8 permettent de déterminer la masse de la maille apatitique selon la nature de l'atmosphère dans laquelle la composition considérée est traitée. Le calcul des densités des apatites carbonatées nécessite, dès lors, la détermination des volumes de mailles associés à chacune des formules théoriques du tableau V.8. Ces volumes sont calculés sur la base des résultats obtenus par Bonel et Labarthe [BON 72-A][LAB 73].

L'utilisation des valeurs de paramètres de mailles déterminés expérimentalement par les deux auteurs permettent de calculer une valeur de densité proche de la densité théorique. L'utilisation de ces valeurs permettra ainsi d'obtenir des valeurs de taux de densification plus proches de la réalité que l'utilisation d'une valeur unique de référence comme celle de l'HA.

Les travaux réalisés par Bonel permettent de suivre l'évolution des paramètres a et c de la maille hexagonale apatitique en fonction du taux de carbonatation des sites A de hydroxyapatite (Fig. V.10.a). Les travaux de Labarthe se rapportent à la carbonatation de type B et donnent l'évolution du paramètre de maille a en fonction du taux de carbonatation de l'apatite (Fig. V.10.b). Il est utile de rappeler que la carbonatation de type B n'entraîne aucune variation du paramètre de maille c; ce dernier reste égal à celui de l'HA.

Atmosphère	Taux de carbonatation massique (%)	Nombre d'ions carbonate en sites A par maille
50% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	1,21 ± 0,11	0,20 ± 0,02
3% H <sub>2</sub> O / 47% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	0,56 ± 0,04	0,10 ± 0,01
15% H <sub>2</sub> O / 35% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	0,11 ± 0,04	0,02 ± 0,01

**Tableau V.7 :** Taux de carbonatation et nombre d'ions carbonate en sites A mesurés dans l'HA traitée 120 minutes à 900°C sous diverses atmosphères.

C0125			
Atmosphère	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	B-CO <sub>3</sub> (%)
50% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,60</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,60</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,40</sub> (OH) <sub>1,20</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,20</sub>	973	2,46
3% H <sub>2</sub> O / 47% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,60</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,60</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,40</sub> (OH) <sub>1,40</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,10</sub>	970	2,47
15% H <sub>2</sub> O / 35% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,60</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,60</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,40</sub> (OH) <sub>1,56</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,02</sub>	968	2,48
Poudre initiale	<b>Ca<sub>9,60</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>5,60</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>0,40</sub> (OH)<sub>1,60</sub></b>	<b>968</b>	<b>2,48</b>

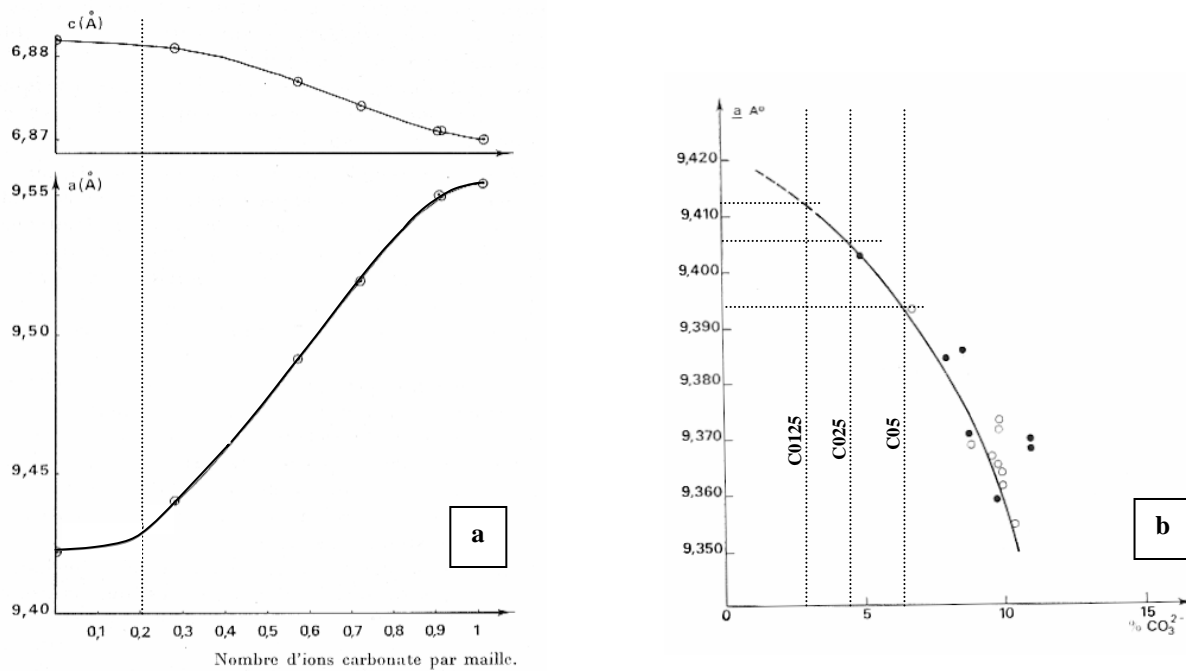
C025			
Atmosphère	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	B-CO <sub>3</sub> (%)
50% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,30</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,30</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,70</sub> (OH) <sub>0,90</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,20</sub>	945	4,44
3% H <sub>2</sub> O / 47% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,30</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,30</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,70</sub> (OH) <sub>1,10</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,10</sub>	943	4,45
15% H <sub>2</sub> O / 35% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,30</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,30</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,70</sub> (OH) <sub>1,26</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,02</sub>	941	4,46
Poudre initiale	<b>Ca<sub>9,30</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>5,30</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>0,70</sub> (OH)<sub>1,30</sub></b>	<b>941</b>	<b>4,46</b>

C05			
Atmosphère	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	B-CO <sub>3</sub> (%)
50% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,05</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,05</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,95</sub> (OH) <sub>0,65</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,20</sub>	922	6,18
3% H <sub>2</sub> O / 47% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,05</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,05</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,95</sub> (OH) <sub>0,85</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,10</sub>	920	6,20
15% H <sub>2</sub> O / 35% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	Ca <sub>9,05</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,05</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,95</sub> (OH) <sub>1,01</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,02</sub>	918	6,21
Poudre initiale	<b>Ca<sub>9,05</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>5,05</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>0,95</sub> (OH)<sub>1,05</sub></b>	<b>918</b>	<b>6,21</b>

**Tableau V.8 :** Formules chimiques, masses molaires et pourcentages massiques d'ions carbonate en sites B des compositions C0125, C025 et C05 traitées 120 minutes entre 825°C et 950°C sous différentes atmosphères.

Le nombre maximum d'ions carbonate en sites A dans les diverses compositions d'apatites carbonatées n'excède pas 0,2 ion par maille (Tab. V.8). Le report de cette valeur sur le graphe de la figure V.10.a permet de conclure que la carbonatation des sites A reste trop faible pour induire une variation significative des paramètres de maille a et c vis à vis de ceux de l'HA soit  $a = b = 9,418 \text{ \AA}$  et  $c = 6,884 \text{ \AA}$ . En revanche, le report des taux de carbonatation en sites B (Tab. V.8) sur la figure V.10.b, montre que d'importants écarts de valeurs du paramètre de maille a existent entre les différentes compositions étudiées :  $a_{C0125} = 9,412 \text{ \AA}$ ,  $a_{C025} = 9,405 \text{ \AA}$  et  $a_{C05} = 9,393 \text{ \AA}$ . Dès lors, en considérant la valeur du paramètre de maille c constante quelle que soit la composition considérée ( $c = c_{HA} = 6,884 \text{ \AA}$ ), les volumes de mailles de chacune des compositions étudiées peuvent être calculés. Pour cela, la maille apatitique est considérée comme parfaitement hexagonale quelle que soit la composition considérée ( $\gamma = 120^\circ$ ). Les densités calculées relatives aux trois compositions étudiées sont données dans le tableau V.9.



**Figure V.10 :** (a) : Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de l'hydroxyapatite carbonatée de type A en fonction du nombre d'ions carbonate par maille [BON 72-A]. (b) : Evolution du paramètre de maille  $a$  de l'hydroxyapatite carbonatée de type B en fonction du taux de carbonatation [LAB 73].

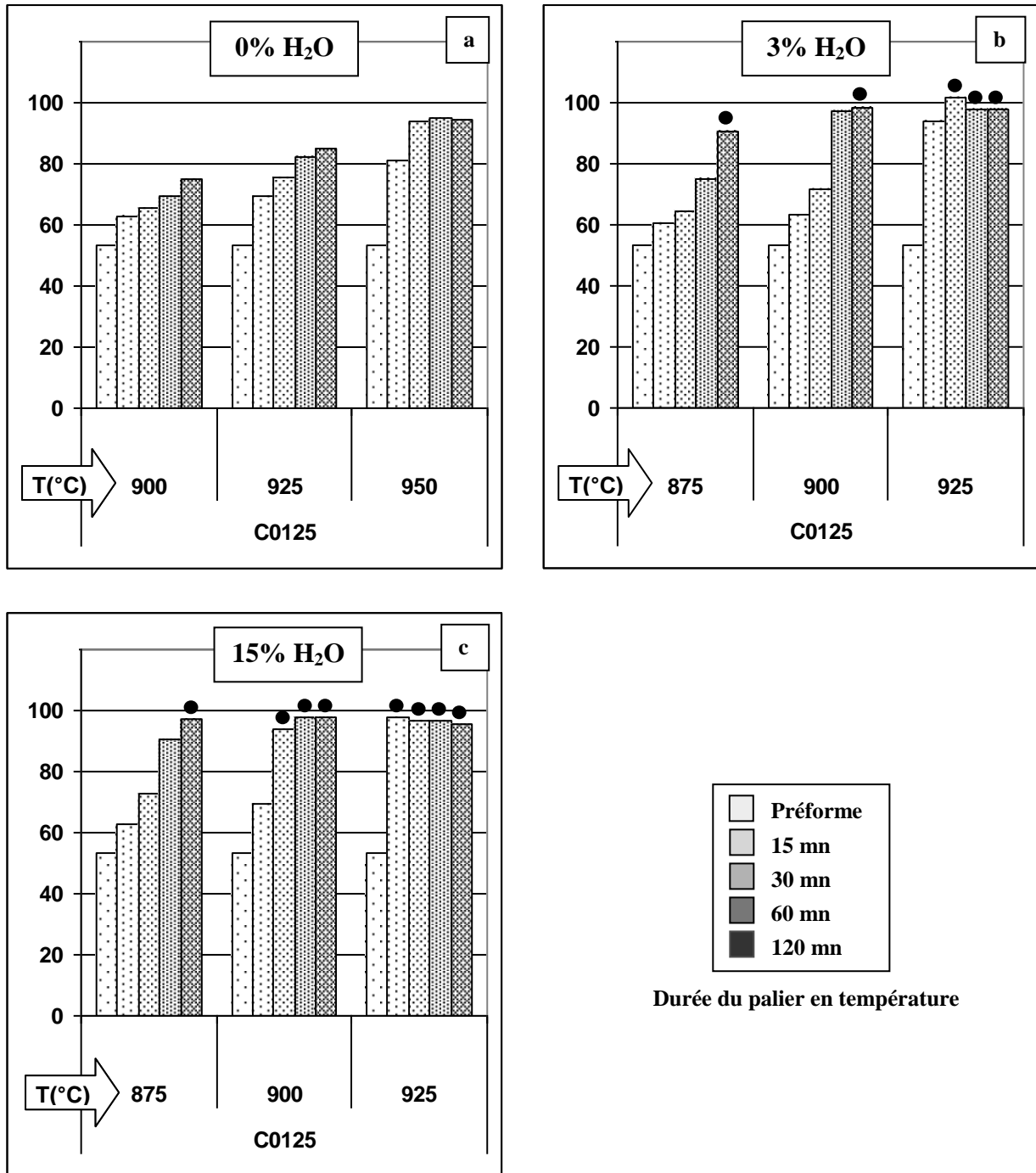
Composition	Poudre initiale	Atmosphères		
		50% Ar / 50% $\text{CO}_2$	3% $\text{H}_2\text{O}$ / 47% Ar / 50% $\text{CO}_2$	15% $\text{H}_2\text{O}$ / 35% Ar / 50% $\text{CO}_2$
C0125	<b>3,04</b>	3,06	3,05	3,04
C025	<b>2,96</b>	2,98	2,97	2,96
C05	<b>2,90</b>	2,91	2,90	2,90

**Tableau V.9 :** Densités calculées des compositions d'apatites carbonatées de type B traitées sous différentes atmosphères à base de  $\text{CO}_2$ .

Les valeurs du tableau V.9 sont utilisées dans la formule V.1 afin de calculer les taux de densification des différentes compositions traitées sous les trois atmosphères à base de  $\text{CO}_2$ . Les taux de densification des échantillons décomposés (identifiés par l'analyse structurale en diffraction des rayons X) sont également calculés à partir des valeurs du tableau V.9, bien qu'en toute rigueur, la décarbonatation des sites B de l'apatite et la présence d'une seconde phase implique une modification de la densité.

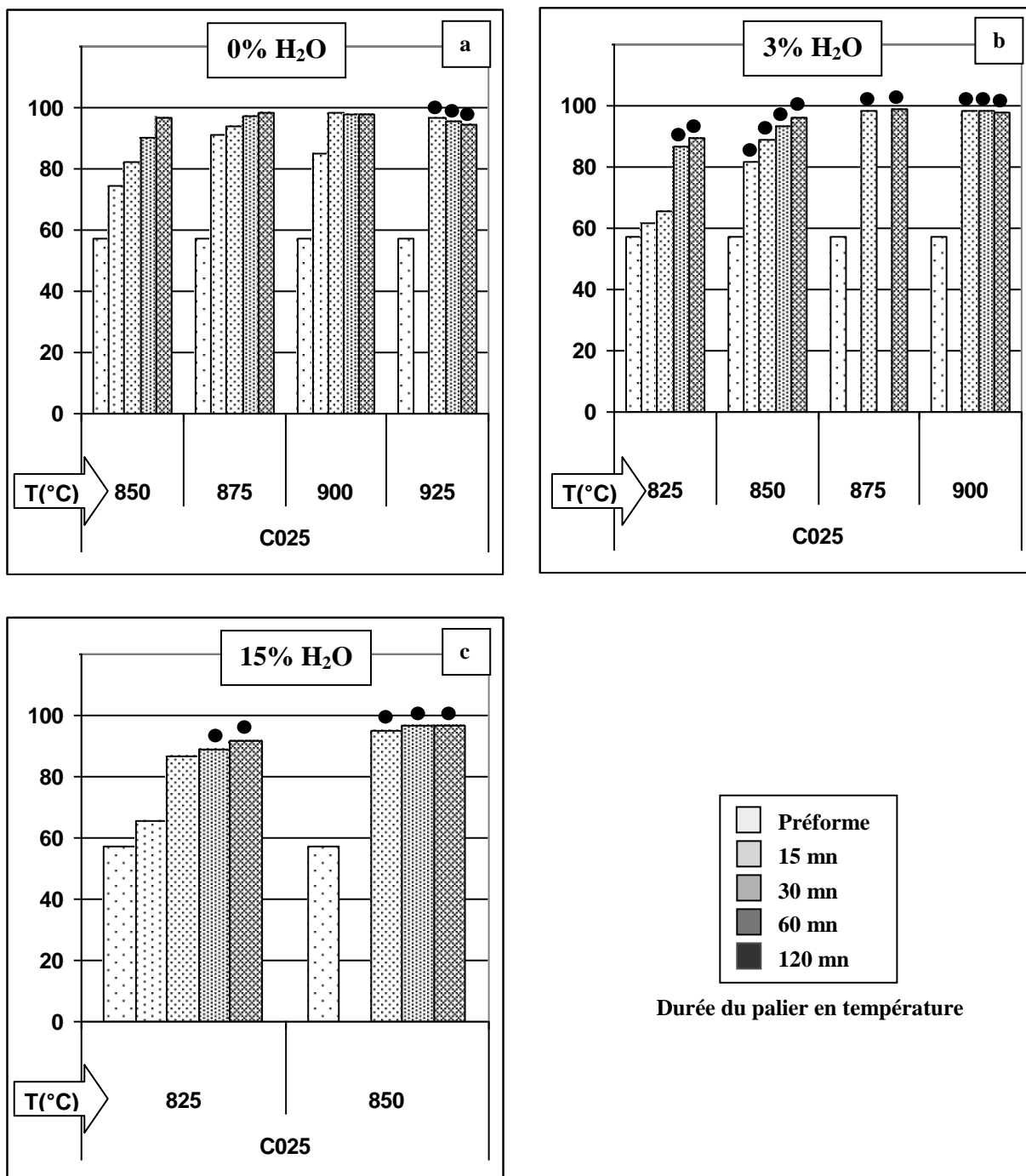
Les histogrammes des figures V.11, V.12, V.13 et V.14 permettent de suivre et de comparer les taux de densification (axe des ordonnées gradué en %) d'échantillons en fonction des paramètres de frittage : température, nature de l'atmosphère, temps de traitement et composition initiale des poudres. Certaines combinaisons de conditions expérimentales ont

donné lieu à la décomposition de l'échantillon testé (tableaux V.4, V.5 et V.6). Lorsque cela est le cas, un point noir surmonte la barre de l'histogramme. Afin de faciliter la lecture des résultats, l'atmosphère 50% Ar / 50% CO<sub>2</sub> est notée 0% H<sub>2</sub>O, l'atmosphère 3% H<sub>2</sub>O / 47% Ar / 50% CO<sub>2</sub> est notée 3% H<sub>2</sub>O et l'atmosphère 15% H<sub>2</sub>O / 35% Ar / 50% CO<sub>2</sub> est désignée par 15% H<sub>2</sub>O.



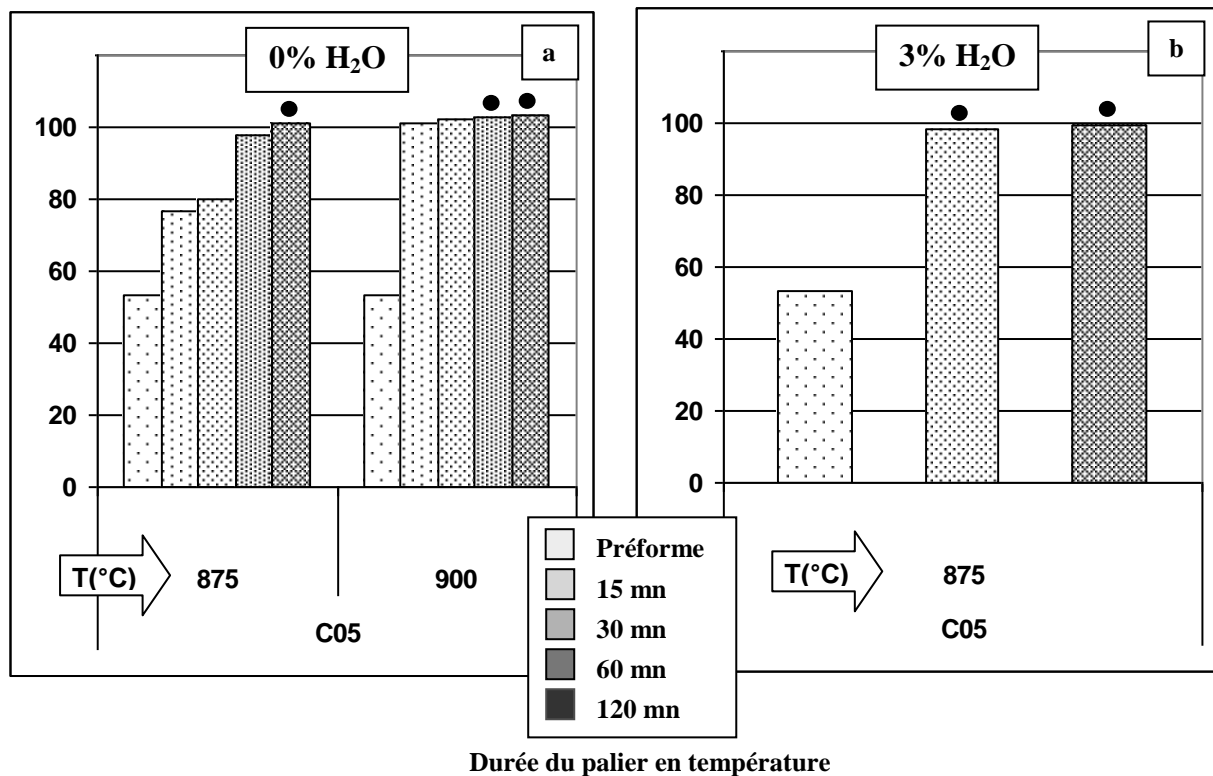
**Figure V.11 :** Evolution des taux de densification d'échantillons de composition initiale C0125 traités pendant diverses durées à différentes températures sous les atmosphères 0% H<sub>2</sub>O (a), 3% H<sub>2</sub>O (b) et 15% H<sub>2</sub>O (c).

Les figures V.11, V.12 et V.13 se rapportent respectivement aux compositions C0125, C025 et C05. Les histogrammes indexés a, b et c sur chacune des trois figures sont à associer aux résultats issus de l'analyse des pastilles traitées respectivement sous 0% H<sub>2</sub>O, 3% H<sub>2</sub>O et 15% H<sub>2</sub>O.



**Figure V.12 :** Evolution des taux de densification d'échantillons de composition initiale C025 traités pendant diverses durées à différentes températures sous les atmosphères 0% H<sub>2</sub>O (a), 3% H<sub>2</sub>O (b) et 15% H<sub>2</sub>O (c).





**Figure V.13 :** Evolution des taux de densification d'échantillons de composition initiale C05 traités pendant diverses durées à différentes températures sous les atmosphères 0% H<sub>2</sub>O (a) et 3% H<sub>2</sub>O (b).

Au regard de l'ensemble des résultats, l'obtention de céramiques denses (soit  $\tau > 96\%$ ) d'apatites carbonatées de type B monophasées est envisageable. Cependant, les traitements thermiques permettant une densification optimale sont différents d'une composition à l'autre.

La composition C0125 traitée sous 0% H<sub>2</sub>O (Fig. V.11.a) atteint un taux de densification proche de 95% lorsqu'elle est traitée à 950°C pendant au moins 30 minutes. L'augmentation du temps de traitement dans de telles conditions expérimentales n'améliore pas de manière significative le taux de densification. Les essais réalisés sous 3% H<sub>2</sub>O (Fig. V.11.b) permettent l'obtention de pastilles monophasées denses à 97% dès 60 minutes de traitement thermique à 900°C. Cependant, un traitement prolongé jusqu'à 120 minutes dans ces conditions mène à la décomposition de l'échantillon. Les traitements réalisés sous 15% H<sub>2</sub>O (Fig. V.11.c) conduisent à l'obtention de pastilles monophasées denses à 91% dès 60 minutes de traitement à 875°C. Mais la prolongation du temps de traitement dans ces conditions mène à la décomposition de l'échantillon.

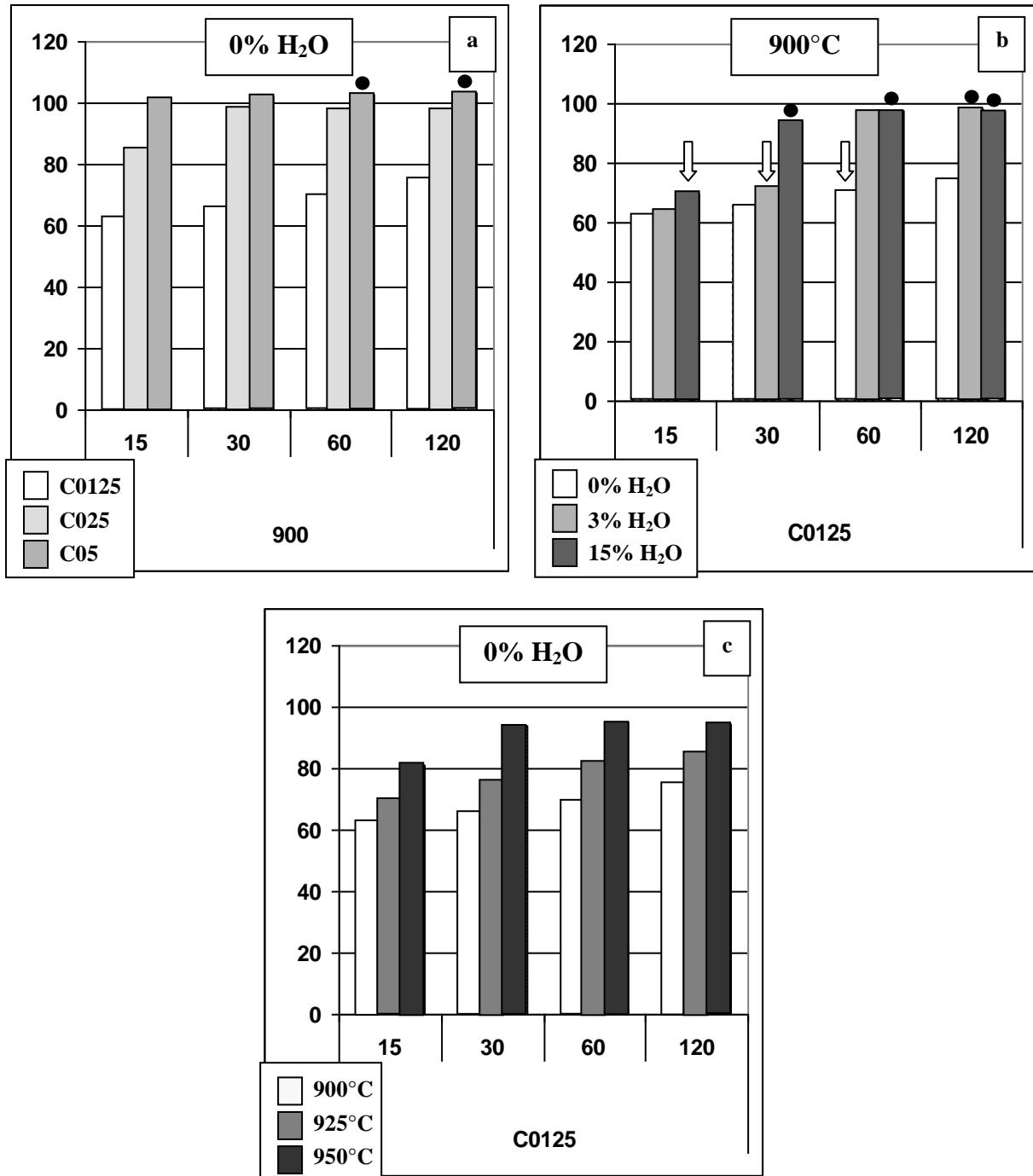
Les résultats relatifs à la composition C025 traitée sous 0% H<sub>2</sub>O (Fig. V.12.a), montrent que des échantillons monophasés denses à plus de 97% peuvent être obtenus à 850°C, 875°C et 900°C. Cependant, il faut remarquer que les temps de traitement nécessaires à l'obtention de ce taux de densification diminuent lorsque la température de traitement augmente (120 minutes pour 850°C, 60 minutes pour 875°C et 30 minutes pour 900°C). La décomposition des échantillons est observée dès 60 minutes de traitement à 925°C. A cette température, la baisse du taux de densification avec le temps de traitement peut être expliquée par le gonflement de la pastille provoquée par le piégeage du CO<sub>2</sub> issu de la décomposition comme montré précédemment en analyse dilatométrique (V.2.2.2).

Contrairement à la composition C0125, les préformes de composition initiale C025 ne peuvent être bien densifiées sans être décomposées lorsqu'elles sont traitées sous les atmosphères humides à 3% H<sub>2</sub>O et 15% H<sub>2</sub>O (Fig. V.12.b et V.12.c).

Les échantillons de compositions C05 atteignent un taux de densification de 98% lorsqu'ils sont traités 60 minutes à 875°C sous atmosphère sèche (Fig. V.13.a). Un traitement prolongé dans ces conditions entraîne la décomposition de l'échantillon. Les taux de densification mesurés sur les échantillons traités à 900°C sous 0% H<sub>2</sub>O pendant 15 et 30 minutes sont très légèrement supérieurs à 100% (respectivement 101 et 102%). Ces valeurs "aberrantes" peuvent provenir en partie des incertitudes de mesure, mais également de la valeur de densité calculée précédemment (2,91 d'après Tab. V.9), qui ne constitue qu'une approximation de la valeur de densité théorique réelle. L'erreur commise pourrait alors être associée à une surestimation du volume de la maille hexagonale. Cette dernière tend effectivement à se déformer, en raison des contraintes de réseau induites par la présence des lacunes et des ions carbonate. Or, cette déformation, qui doit être de plus en plus grande que le taux de carbonatation augmente, a été négligée dans les calculs. L'obtention de taux de densification supérieurs à 100% dans le cas des échantillons partiellement décomposés n'a rien d'anormal. En effet, la chaux CaO formée à l'issue de la décomposition se caractérise par une densité théorique de 3,35 (Tab. V.2). Ceci implique une augmentation de la densité théorique du mélange par rapport à celle des apatites monophasées utilisées pour les calculs qui varient en fonction du taux de carbonatation de 2,90 à 3,156 (soit de  $d_{C05}$  à  $d_{HA}$ ).

Afin de mieux observer la différence de frittabilité existant entre les trois compositions, l'histogramme de la figure V.14.a offre une comparaison des taux de densification mesurés sur les échantillons des compositions C0125, C025 et C05 frittés

différents temps à 900°C sous 0% H<sub>2</sub>O. Il apparaît qu'à temps de traitement identique, plus la composition initiale contient d'ions carbonate en sites B, plus le taux de densification est élevé.



**Figure V.14 :** Taux de densification des échantillons de différentes compositions traités 15, 30, 60 et 120 minutes (axe horizontal) selon divers paramètres.

(a) :  $\tau = f(\text{composition})$  à température et atmosphère constantes; (b) :  $\tau = f(\text{atmosphère})$  à température et composition constantes; (c) :  $\tau = f(\text{température})$  à composition et atmosphère constantes.

L'effet de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère sur la frittabilité des composés est mis en évidence par l'histogramme V.14.b qui donne les taux de densification mesurés sur des échantillons de composition C0125 traités différents temps à 900°C sous les trois atmosphères 0% H<sub>2</sub>O, 3% H<sub>2</sub>O et 15% H<sub>2</sub>O. Les résultats montrent que le temps de palier nécessaire à l'obtention d'un taux de densification donné (par exemple 70% comme signalé par les trois flèches) augmente lorsque la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère diminue. Selon l'hypothèse émise suite aux analyses dilatométriques, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement en prévenant la carbonatation des sites A, permettrait de ne pas ralentir la densification en limitant l'effet néfaste des ions carbonate de ces sites sur la frittabilité.

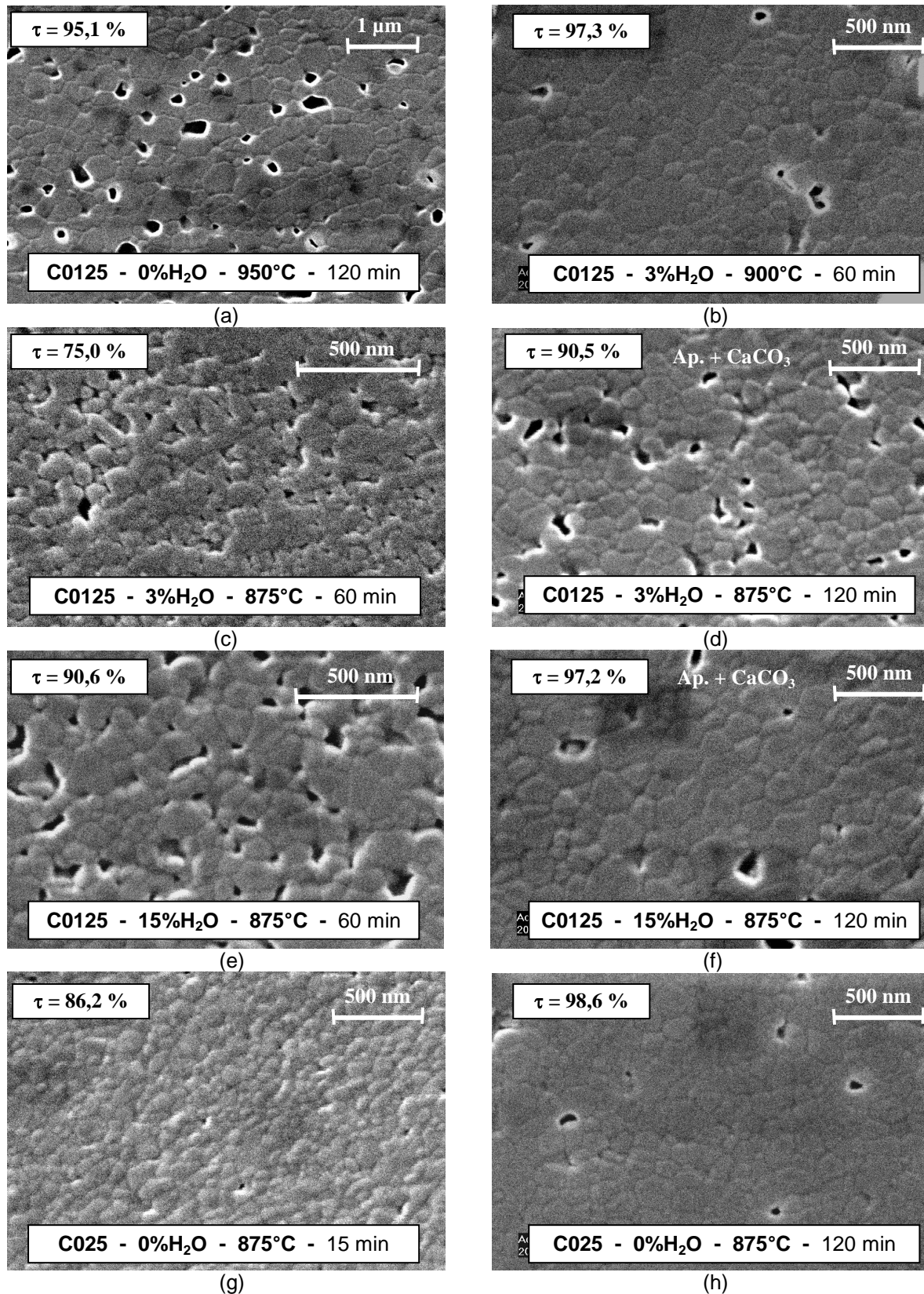
Le ralentissement induit par les ions carbonate en sites A peut être d'ordre thermodynamique ou cinétique. Dans le cas de vitesses de montées en température infiniment petites, un ralentissement d'ordre thermodynamique se traduirait par le fait qu'une apatite initialement carbonatée en sites A entamerait le frittage à une température plus élevée que celle qui pourrait être déterminée dans le cas de la même apatite initialement dépourvue d'ions carbonate en sites A. Toujours dans le cas de vitesse de montées en température infiniment petites, un ralentissement d'ordre cinétique impliquerait que la température de début de frittage mesurée soit la même que l'apatite contienne initialement ou non des ions carbonate en sites A. Malheureusement, les essais réalisés dans cette étude ne permettent pas de conclure sur ce point.

La figure V.14.c met en avant l'effet de la température sur la frittabilité de la composition C0125 traitée sous 0% H<sub>2</sub>O pendant différents temps. Les taux de densification mesurés sur les échantillons traités à 900°C, 925°C et 950°C augmentent avec la durée de frittage. L'ensemble du domaine de température ainsi défini (de 900°C à 950°C) permet de densifier la composition C0125. Cependant, pour un temps de traitement donné, le taux de densification augmente avec la température. Au delà de 30 minutes à 950°C, le taux de densification de l'échantillon semble se stabiliser autour de 95 %. Cette valeur n'est jamais atteinte dans le cas des échantillons traités à 900°C et 925°C. Des échantillons traités 180 minutes à ces deux dernières températures affichent respectivement des taux de densification de 78 % et 84 % sans être décomposés.

✓ Microstructure des frittés

La microstructure des échantillons frittés est révélée par gravage thermique. Ce dernier consiste à calciner les échantillons, préalablement polis à la pâte diamantée ( $\phi = 1 \mu\text{m}$ ), pendant 8 minutes à une température inférieure de  $20^\circ\text{C}$  à celle du cycle de frittage. La calcination est effectuée dans le four de frittage décrit plus haut, sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  sèche afin d'éviter la décomposition des échantillons. La montée et la descente en température sont respectivement  $100^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$  et  $200^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ . Les surfaces révélées sont ensuite observées par microscopie électronique à balayage.

Les micrographies a, b et h de la figure V.15 révèlent la microstructure d'échantillons non décomposés et densifiés à plus de 95% (la composition et le cycle de frittage sont décrits sur chaque micrographie). Ces trois microstructures, bien qu'issues d'échantillons se différenciant par leur composition (C0125 ou C025) et par la nature du traitement thermique (0%  $\text{H}_2\text{O}$  ou 3%  $\text{H}_2\text{O}$ ), présentent des caractéristiques similaires. Les microstructures des échantillons denses monophasés se caractérisent toutes par des diamètres granulaires compris entre 100 et 500 nm. Avant frittage, les surfaces spécifiques des préformes sont de l'ordre de  $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  quelle que soit la composition considérée (Tab. V.1). L'estimation du diamètre équivalent moyen des grains (eq. II.2) peut être réalisée sur la base d'une densité de  $3,0 \pm 0,1$  (cette valeur englobe les différentes compositions). Le calcul aboutit à une valeur de  $65 \pm 5$  nm. Le grossissement granulaire au cours du frittage est donc faible. Par ailleurs, aucun grossissement granulaire anormal ne peut être mis en évidence. Enfin, la porosité résiduelle est intergranulaire. Si aucune différence significative ne peut être mise en évidence entre les microstructures des échantillons denses monophasés, en revanche, la comparaison des tailles de grains relatives aux clichés (c) et (e) qui correspondent à la composition C0125 frittée 60 minutes à  $875^\circ\text{C}$  respectivement sous 3%  $\text{H}_2\text{O}$  et 15%  $\text{H}_2\text{O}$ , montre qu'à ce stade intermédiaire du frittage, la quantité croissante de vapeur d'eau dans l'atmosphère semble favoriser le grossissement granulaire. Une observation similaire peut être déduite des micrographies (d) et (f) après 120 mn de frittage pour la même composition. Ce résultat serait en accord avec ceux publiés sur le rôle catalyseur de la vapeur d'eau sur le grossissement granulaire de l'HA [BER 03]. Les échantillons partiellement décomposés, clichés (d) et (f), présentent des microstructures très proches de celles des composés monophasés denses de même composition frittés à la même température durant 1 heure (clichés (c) et (e)) contre 2 heures pour ceux décomposés. Le prolongement de la durée de frittage ne semble pas avoir conduit à un grossissement granulaire notable.



**Figure V.15 :** Micrographies MEB d'échantillons (C0125, C025) frittés dans différentes conditions.

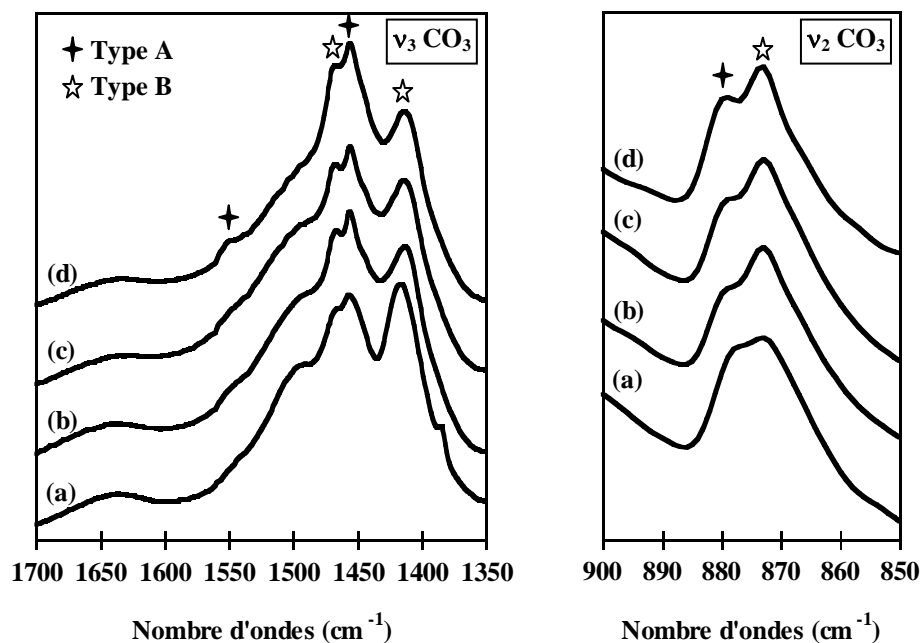
Les phases secondaires CaCO<sub>3</sub> et / ou CaO présentes dans ces échantillons ne sont pas détectables sur les micrographies. D'après des travaux menés sur les systèmes HA / CaO, ces

phases seraient ségréguées aux joints de grains et contribueraient ainsi à freiner le grossissement granulaire [ROY 90].

L'influence directe de la composition sur la microstructure n'a pas pu être mise en évidence. En effet, les essais n'ont pas permis d'obtenir des échantillons denses de compositions différentes et monophasés frittés dans des conditions expérimentales identiques. Aucune comparaison ne peut alors être établie.

✓ Analyse des frittés par spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est utilisée, d'une part, pour déterminer le (ou les) type(s) de carbonatation des échantillons après frittage, et, d'autre part, pour détecter la présence de secondes phases telles que  $\text{CaCO}_3$  et / ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Compte tenu que cette dernière phase ne peut être détectée aisément par diffraction des rayons X (II.2.1.1), l'analyse par spectrométrie infrarouge constitue un complément utile aux analyses structurales. Pour cette raison, l'intégralité des échantillons est analysée. Les échantillons frittés sont finement broyés à sec afin de pouvoir être analysés. Concernant la présence de ces phases secondaires issues de la décomposition thermique des apatites carbonatées, les résultats de la spectrométrie infrarouge sont totalement conformes à ceux obtenus par diffraction des rayons X (Tab. V.4, V.5 et V.6).



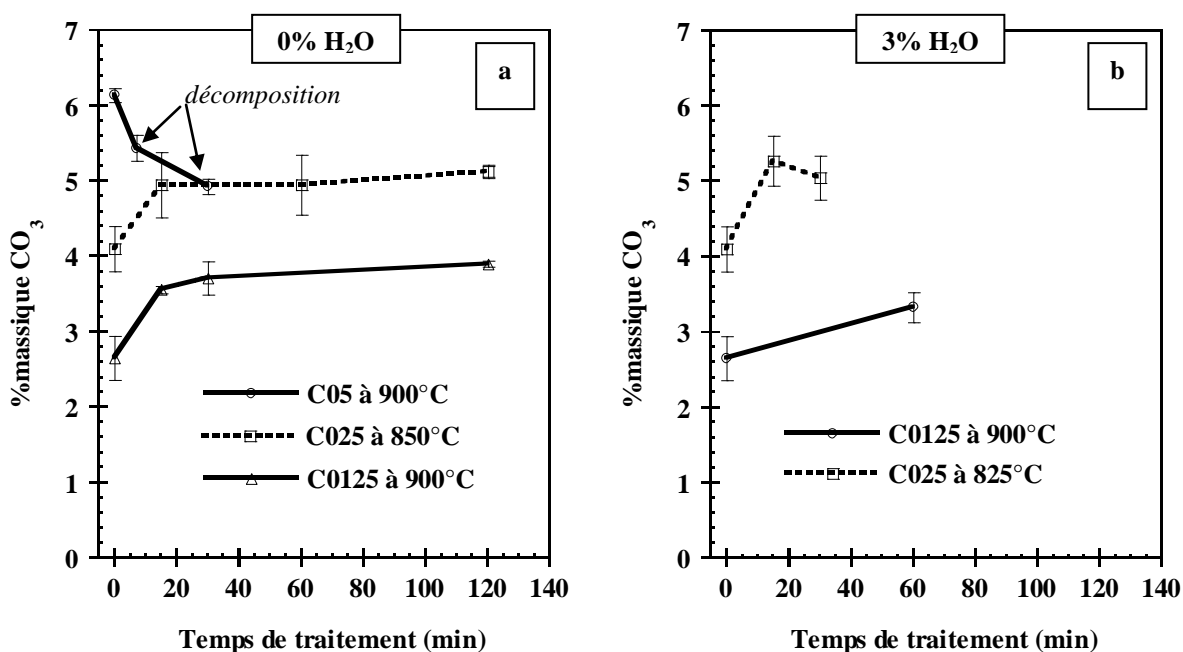
**Figure V.16 :** Domaines  $\nu_3 \text{CO}_3$  et  $\nu_2 \text{CO}_3$  d'échantillons de composition C0125. (a) : préforme avant frittage; (b), (c) et (d) : échantillons calcinés 15 mn. à 900°C respectivement sous 15%  $\text{H}_2\text{O}$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}$  et sous 0%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Par ailleurs, tous les échantillons frittés et monophasés (apatite carbonatée non décomposée) présentent qualitativement une carbonatation mixte A / B quelle que soit l'atmosphère utilisée lors du traitement thermique (Fig. V.16 b, c ou d). Cependant, compte tenu de l'évolution de l'intensité des bandes à  $1540\text{ cm}^{-1}$  et  $879\text{ cm}^{-1}$  associées aux ions carbonate en sites A, le taux de carbonatation sur ces sites diminue lorsque la quantité de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère augmente.

✓ Analyses chimiques des frittés

Il s'agit de déterminer le taux de carbonatation des échantillons après traitement thermique. Les frittés sont tout d'abord réduits en poudre par broyage à sec au mortier en agathe. Le pourcentage massique en ions carbonate des échantillons pulvérulents est ensuite déterminé par analyse élémentaire CHN. L'appareillage et la préparation des échantillons sont décrits dans la partie II.2.2.

Les mesures réalisées sur les échantillons partiellement décomposés après frittage montrent que leurs teneurs en carbonate sont inférieures à leurs teneurs initiales. Les mesures réalisées sur la composition C05, décomposée dès 15 minutes de traitement à  $925^\circ\text{C}$ , illustrent cette décarbonatation (Fig. V.17.a).



**Figure V.17 :** Pourcentage massique en ions carbonate des sites A + sites B mesurés sur diverses compositions traitées à différentes températures sous 0% H<sub>2</sub>O (a) et 3% H<sub>2</sub>O (b). Les valeurs à l'abscisse 0 mn correspondent aux teneurs en ions carbonate mesurées dans les préformes avant frittage.



Les analyses chimiques relatives aux compositions C0125 et C025 non décomposées (Fig. V.17.a et V.17.b) corroborent les analyses spectrométriques quant à la carbonatation des sites A au cours des différents traitements thermiques. Le phénomène se traduit ici par l'augmentation du pourcentage massique en ions carbonate total quelle que soit la nature de l'atmosphère de traitement.

Les formulations approchées des apatites carbonatées mixtes auxquelles les échantillons sont susceptibles de correspondre après traitement thermique (Tab. V.8) permettent d'estimer le pourcentage massique en ions carbonate total de chaque composition. Le tableau V.10 regroupe ces valeurs calculées ainsi que celles mesurées par analyse chimique sur les échantillons non décomposés de compositions C0125 et C025. Il faut rappeler que les formulations des apatites carbonatées mixtes sont basées sur les taux de carbonatation en sites A mesurés sur l'HA traitée 120 minutes à 900°C sous les différentes atmosphères.

Composition	0% H <sub>2</sub> O		3% H <sub>2</sub> O	
	Théorie	Mesure	Théorie	Mesure
C0125	3,7	3,90 ± 0,05	3,1	3,3 ± 0,2
C025	5,7	5,2 ± 0,1	5,1	5,0 ± 0,3

**Tableau V.10 :** Pourcentages massiques en ions carbonates (A +B) calculées et mesurés sur les compositions C0125 et C025 traitées sous 0% H<sub>2</sub>O et sous 3% H<sub>2</sub>O.

Les écarts qui apparaissent entre les valeurs calculées et mesurées dans le cas de la composition C025 peuvent être attribués aux faibles températures de frittage de cette dernière (850°C et 825°C respectivement pour 0% H<sub>2</sub>O et 3% H<sub>2</sub>O). Il est vraisemblable que la carbonatation des sites A soit moins importante à 850°C (ou 825°C) qu'à 900°C. Les valeurs calculées devraient donc être légèrement réajustées sur la base d'HA traitées à 850°C et 825°C. En revanche, les valeurs calculées et mesurées relatives à la composition C0125 (frittée à 900°C) sont très proches ce qui tend à valider les formulations approchées émises précédemment (Tab. V.8).

### V.3. Discussion

L'interprétation de l'ensemble des résultats amène maintenant à discuter, d'une part, la validité du modèle de décomposition thermique proposé dans le chapitre IV et, d'autre part, le

comportement au frittage de l'ensemble des composés ainsi que des conditions nécessaires à l'obtention de céramiques denses d'apatites carbonatées monophasées de type B.

Le modèle établi dans le chapitre IV prévoit que la température de décomposition des apatites carbonatées de type B diminue lorsque la pression partielle de  $\text{CO}_2$  baisse. Les températures de décomposition mesurées expérimentalement sur les échantillons frittés sous les différentes atmosphères sont reportées dans le tableau V.11. L'écart entre ces températures de décomposition et celles calculées à partir du modèle est supérieur à  $100^\circ\text{C}$  dans le cas des poudres traitées sous atmosphère sèche (0%  $\text{H}_2\text{O}$ , 50%  $\text{CO}_2$ ). L'origine de cet écart provient vraisemblablement d'une surestimation des températures de décomposition déterminées sous 1 bar de  $\text{CO}_2$  qui ont servi à établir la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  (eq. IV.36). Ces températures, regroupées dans le tableau IV.2, ont été déterminées à partir des thermogravimétries sur plusieurs compositions (Fig. III.4). Or, ces analyses ont été réalisées en montée programmée en température à  $10^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ . Il est alors probable qu'en raison de la cinétique réactionnelle, les températures ainsi déterminées soient plus élevées que les températures réelles d'équilibre.

Par ailleurs, d'un point de vue thermodynamique, le modèle de décomposition thermique des apatites carbonatées de type B prévoit que les températures d'équilibre ne dépendent pas de la pression de vapeur d'eau. Or, les valeurs relevées après frittage tendent à montrer le contraire, avec un abaissement apparent de la température de décomposition en présence de vapeur d'eau (tableau V.11). Bien que cet aspect n'ait pas fait l'objet d'une investigation particulière, il est vraisemblable que la baisse des températures de décomposition en présence de vapeur d'eau soit attribuable à un effet cinétique. La vapeur d'eau est connue pour avoir un effet catalytique sur la croissance granulaire de nombreux oxydes et notamment des hydroxyapatites [BER 03]. Elle favoriserait donc les transferts de matière et de chaleur et pourrait, par une cinétique beaucoup plus rapide, expliquer la détection des phases secondaires  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{CaO}$  associées à la décomposition des apatites carbonatées à plus basse température. En son absence, la cinétique de décomposition serait plus lente et le seuil de détection minimal de la phase secondaire associée n'est atteint qu'avec une activation thermique plus forte donc à plus haute température.

Composition	Mesures			Modèle
	0% H <sub>2</sub> O	3% H <sub>2</sub> O	15% H <sub>2</sub> O	
C0125	> 950°C	875°C	875°C	1070°C
C025	925°C	825°C	825°C	1010°C
C05	825°C	-	-	970°C

**Tableau V.11 :** Températures de décomposition calculées et mesurées de plusieurs compositions d'apatites carbonatées de types B traitées sous 50 KPa de CO<sub>2</sub>.

Concernant le frittage, des céramiques denses d'apatites carbonatées mixte de type A / B monophasées répondant à la formule générale  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$  peuvent être élaborées à condition d'adapter le cycle thermique à la composition considérée. Le tableau V.12 récapitule ces conditions et le taux de densification des céramiques monophasées. La microstructure de ces dernières est caractérisée par un diamètre de grains compris entre 100 et 500 nm et une porosité résiduelle intergranulaire.

Référence	x	Formule chimique initiale	T(°C)	Atm.	Durée (mn)	$\tau$ (%)
C0125	0,40	Ca <sub>9,60</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,60</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,40</sub> (OH) <sub>1,60</sub>	950	0% H <sub>2</sub> O	60	95
			900	3% H <sub>2</sub> O	60	97
			875	15% H <sub>2</sub> O	60	91
C025	0,70	Ca <sub>9,30</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,30</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,70</sub> (OH) <sub>1,30</sub>	900	0% H <sub>2</sub> O	30	98
			875	0% H <sub>2</sub> O	60	97
C05	0,95	Ca <sub>9,05</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5,05</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,95</sub> (OH) <sub>1,05</sub>	850	0% H <sub>2</sub> O	120	97
			875	0% H <sub>2</sub> O	60	98

**Tableau V.12 :** Taux de densification et conditions de frittage d'échantillons monophasés de différentes compositions.

La température nécessaire à la densification est d'autant plus faible que le taux de carbonatation initial en site B est grand. D'après la formule chimique générale des hydroxyapatites carbonatées synthétisées dans cette étude  $\text{Ca}_{10-x}\square_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}\square_x$ , la quantité croissante d'ions carbonate en sites B s'accompagne de l'augmentation du nombre de lacunes dans la structure apatitique. Or, il est généralement admis que les mécanismes de diffusion de matière à l'origine du frittage sont d'autant plus favorisés que la concentration de lacunes au sein du matériau augmente.

L'influence du taux de carbonatation des sites A a été mise en évidence par l'étude dilatométrique. Elle a montré que la température de début de frittage était d'autant plus élevée que le taux de carbonatation des sites A était grand. De plus, la densification est favorisée lorsque l'atmosphère contient de la vapeur d'eau en limitant la carbonatation de ces sites A.

Afin favoriser le frittage l'atmosphère doit donc contenir de la vapeur d'eau. Cependant, cette dernière catalyse la réaction de décarbonatation des sites B. Ceci explique que les compositions les plus carbonatées (C025 et C05), ne peuvent être densifiées à plus de 85% sous atmosphère humide sans se décomposer. En revanche, dans le cas d'apatites faiblement carbonatées (C0125) pour lesquelles la température de décomposition est suffisamment élevée, le recours à l'atmosphère humide permet d'obtenir des échantillons denses monophasés à plus basse température que sous atmosphère de CO<sub>2</sub> sèche (Tab. V.12). Par ailleurs, d'un point de vue microstructural, il semblerait qu'une quantité croissante de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage favorise légèrement le grossissement granulaire.

Les échantillons frittés non décomposés préparés dans cette étude s'apparentent donc à des apatites carbonatées mixtes de type A / B répondant à la formule chimique générale  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ . La sous-stoechiométrie  $x$  de ces échantillons, associée au taux de carbonatation en sites B, reste identique à sa valeur initiale qui peut être fixée entre 0 et 1,1 par les conditions de synthèse. La carbonatation des sites A est fixée (jusqu'à  $y = 0,2$  mole) par les conditions de frittage. Elle est fonction de la température et tend à diminuer lorsque la quantité de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère de traitement augmente.

### En résumé

#### Décomposition thermique

- La température d'équilibre de décarbonatation des sites B ( $T_{\text{eq}}$ ) diminue quand  $P_{\text{CO}_2}$  baisse et / ou quand la quantité de carbonates en sites B ( $x$ ) augmente.
- $P_{\text{H}_2\text{O}}$  catalyse la réaction de décomposition par décarbonatation des sites B.

#### Frittage

- La température de frittage baisse quand la carbonatation en sites B ( $x$ ) augmente.
- La carbonatation des sites A nuit à la frittabilité.
- $P_{\text{H}_2\text{O}}$  favorise indirectement la frittabilité en inhibant la carbonatation des sites A.
- $P_{\text{H}_2\text{O}}$  favorise le grossissement granulaire.

## V.4. Bibliographie

- [BAR 95 A] J. E. BARRALET *Processing and sintering of carbonate hydroxyapatite* Queen Mary and Westfield College, London, 1995.
- [BAR 00-B] J. E. BARRALET, S. M. BEST, et al. (2000). "Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite." *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* **11**: 719 - 724.
- [BER 03] D. BERNACHE-ASSOLLANT, A. ABABOU, et al. (2003). "Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  I. Calcination and particule growth." *Journal of the European Ceramic Society* **23**: 229 - 241.
- [BON 72-A] G. BONEL (1972). "Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites - 1 - Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées du type A." *Annales de Chimie* **7**: 65 - 88.
- [DOI 93] Y. DOI, T. KODA, et al. (1993). "Influence of carbonates on sintering of apatites." *Journal of Dental Research* **72** (9): 1279 - 1284.
- [LAB 73] J. C. LABARTHE, G. BONEL, et al. (1973). "Sur la structure et les propriétés des apatites carbonatées de type B phospho-calciques." *Annales de Chimie* **8**: 289 - 301.
- [RAY 02-A] S. RAYNAUD, E. CHAMPION, et al. (2002). "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering." *Biomaterials* **23** (4): 1065 - 1072.
- [ROY 90] A. ROYET *Etude de l'influence de la composition de l'hydroxyapatite frittée sur ses propriétés mécaniques* Institut National Polytechnique de Grenoble, 1990.
- [SUW 93] Y. SUWA and Y. DOI (1993). "Sintering of carbonated hydroxyapatite". *Bioceramics* 6, Philadelphia, Butterworth-Heinemann.

# Conclusion

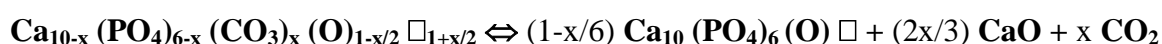
## Conclusion

L'étude des apatites phosphocalciques carbonatées de type B a été abordée dans une approche globale de la synthèse des poudres à la caractérisation des céramiques frittées.

Les hydroxyapatites phosphocalciques carbonatées de type B exemptes d'ions alcalins et hydrogénophosphates, de formule chimique type :  $\text{Ca}_{10-x} \square_x (\text{PO}_4)_{6-x} (\text{CO}_3)_x (\text{OH})_{2-x} \square_x$  (avec  $0 \leq x \leq 2$ ), peuvent être préparées par voie liquide à pH et température contrôlés. Les poudres synthétisées sont monophasées de structure apatitique tant que le rapport carbonate sur phosphate en réactifs  $(\text{C/P})_{\text{réactifs}}$  est inférieur ou égal à 1. Au delà de cette valeur, les précipités contiennent une seconde phase de calcite en plus de la phase apatitique. Les ions carbonate introduits dans la structure se substituent préférentiellement aux ions phosphate (sites B). Le taux de carbonatation de l'apatite est contrôlé par la valeur du rapport  $(\text{C/P})_{\text{réactifs}}$  et croît lorsque ce dernier augmente. Un taux de substitution maximal de  $x = 1,1$  moles a été obtenu pour  $(\text{C/P})_{\text{réactifs}} = 1$ . Il correspond à une teneur maximale totale en carbonate des poudres de 7,3% en masse.

Les hydroxyapatites carbonatées de type B préparées par voie liquide contiennent de l'eau adsorbée, de l'eau de constitution piégée dans les lacunes structurales, et des résidus de synthèse nitrés. L'ensemble de ces espèces s'évacue des poudres entre 20°C et 750°C sans entraîner la décomposition de la phase apatitique carbonatée.

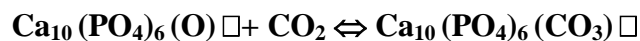
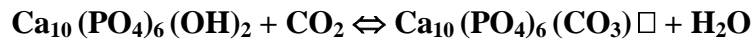
La décarbonatation des sites B sous des atmosphères mettant en jeu  $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2 / \text{Ar}$  est gouvernée par un équilibre thermodynamique qui implique la décomposition de l'apatite carbonatée avec formation d'une phase secondaire  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{CaO}$  selon la température. Cette décarbonatation peut être décrite à l'aide une solution solide apatitique unique dont le taux de carbonatation est défini par l'équilibre suivant :



$$\text{avec } 0 < x < 2$$

A une température donnée, bien qu'accélérée par la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère, la décarbonatation des sites B ne dépend que de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  et

de la composition initiale de l'apatite. Une augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> tend à élever la température de décomposition. Sous une pression partielle de CO<sub>2</sub> fixée, la température de décomposition décroît lorsque le taux de carbonatation initial augmente. Indépendamment de l'équilibre de décarbonatation des sites B, les sites A de la solution solide apatitique sont susceptibles de se (dé)carbonater et / ou de se (dés)hydroxyler selon les deux équilibres suivants qui font intervenir les pressions partielles d'H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> :



La décomposition thermique des apatites carbonatées de type B peut alors être totalement décrite par les trois équilibres précédents. Ils permettent de prédire, notamment, les domaines de stabilité thermique des apatites carbonatées en fonction de leur composition initiale, de la température et des pressions partielles de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O. Les valeurs expérimentales qui ont servi à établir ces modèles doivent cependant être confirmées.

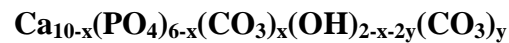
Les apatites carbonatées de type B peuvent être densifiées à plus de 95% de leur densité théorique sans être décomposées, à condition que la pression partielle de CO<sub>2</sub> (50 kPa dans cette étude) soit suffisamment élevée pour déplacer l'équilibre de décarbonatation des sites B vers des températures supérieures à celles permettant la densification du matériau. La température requise pour la densification, mais également celle entraînant la décomposition, est d'autant plus basse que le taux de carbonatation initial en sites B est élevé. L'augmentation du taux de carbonatation en sites A fait croître la température de densification. Il reste à déterminer si ce phénomène est d'origine cinétique ou thermodynamique, c'est à dire s'il est lié ou non à la vitesse de montée en température. Le frittage sous atmosphère à base de CO<sub>2</sub> peut entraîner une carbonatation partielle des sites A. La présence de vapeur d'eau, en limitant la carbonatation de ces sites, favorise indirectement le frittage en permettant de densifier les matériaux à plus basse température que sous atmosphère sèche. Mais, en contrepartie, la vapeur d'eau catalyse la décomposition des apatites.

L'obtention de céramiques denses d'apatites carbonatées de type B monophasées nécessite donc une adaptation des paramètres de frittage en fonction du taux de carbonatation initial du composé. D'une manière générale, plus l'apatite est initialement carbonatée en sites B, plus l'étendue des domaines de variation de la température, de la durée de traitement et de



la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère permettant la densification sans décomposition est restreint.

L'ensemble des paramètres d'élaboration permet finalement de contrôler la composition finale des apatites carbonatées denses à microstructure fine dans le domaine de variation suivant :



avec  $0 \leq x \leq 1,1$  et  $0 \leq y \leq 0,2$

Le taux de carbonatation en sites B est contrôlé par le rapport molaire carbonate/phosphate en réactifs fixé lors de la synthèse des poudres. Les concentrations en ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  dans les sites A du matériau sont gouvernées par la température de frittage et les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les apatites carbonatées de microstructure et chimie contrôlées peuvent maintenant être élaborées. Il est désormais du ressort des biologistes de déterminer si leur potentiel en terme de reconstruction osseuse est supérieur à celui de l'hydroxyapatite, notamment concernant la résorption ostéoclastique. Il semble en effet que les ions carbonates pourraient jouer un rôle important sur cette étape de la reconstruction osseuse.

# Annexes

# Annexe I - Réactifs et gaz

## A.I.1 Fiches signalétiques des réactifs

<b>Nitrate de calcium tétrahydrate <math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math> (Aldrich)</b>
--

### DONNEES FOURNISSEUR :

Référence : 23,712-4

Masse molaire :  $236,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Densité : 1,82

Pureté : 99%

pH (5%, 25°C) = 5-7

Impuretés :

métaux lourds  $\leq 5 \text{ ppm}$

$\text{Cl}^- \leq 0,005\%$

$\text{SO}_4^{2-} \leq 0,002\%$

Ba  $\leq 0,005\%$

Fe  $\leq 5 \text{ ppm}$

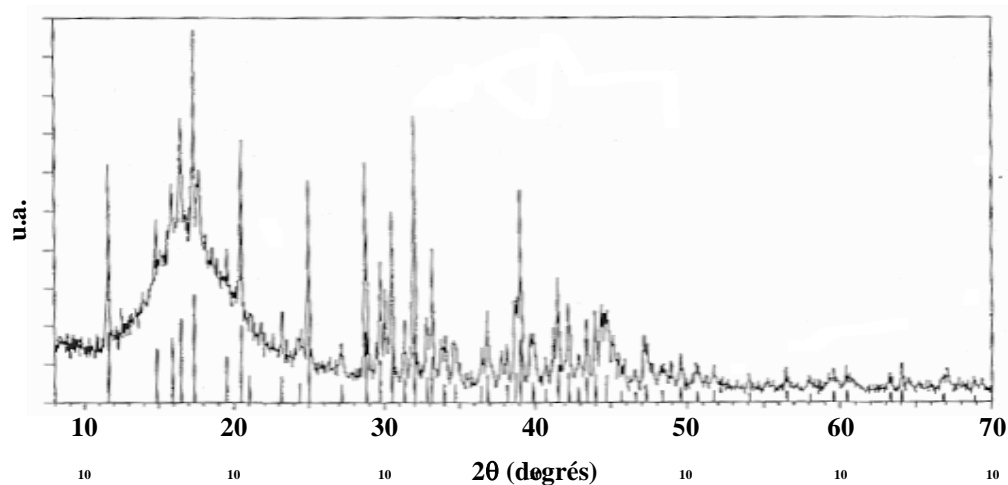
Insolubles  $\leq 0,005\%$

$\text{NO}_2^- \leq 0,001\%$

Mg et sels alcalins  $\leq 0,2\%$

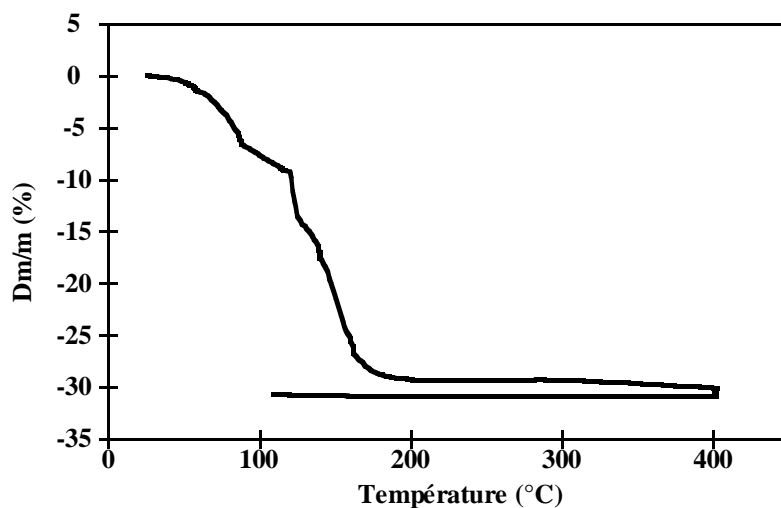
### CONTRÔLE :

- ✓ Analyse par diffraction des rayons X



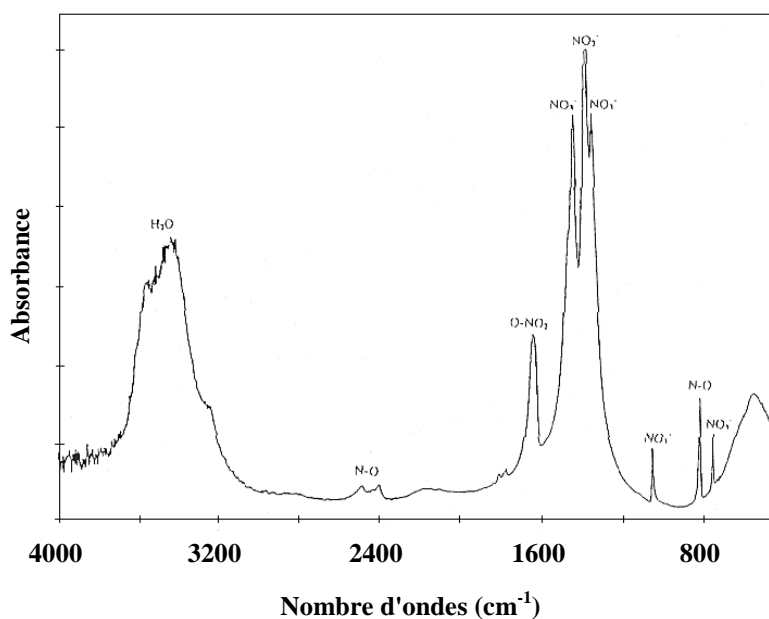
Les raies caractéristiques du produit commercial correspondent à celles du nitrate de calcium tétrahydrate (fichie PDF N° : 26-1406). Par ailleurs, aucune phase secondaire n'est détectée. La modulation importante du fond continu est vraisemblablement due à la présence d'espèces amorphes, par exemple, des hydrates non définis.

✓ Analyse thermogravimétrique effectuée à 400°C sous air



La perte de masse totale du produit est de 31%. La perte de masse théorique, qui correspond aux 4 molécules d'eau contenues dans le produit, est de 30,5%. La différence de 0,5% est due à l'humidité adsorbée en surface; elle est évacuée à basse température dès 50°C.

✓ Spectrométrie infrarouge



**Hydrogénophosphate de diammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Aldrich)****DONNEES FOURNISSEUR**

Référence : 21,599-6

Masse molaire : 132,06 g.mol<sup>-1</sup>

Densité : 1,619

Purété : 99%

pH (5%, 25°C) = 7,7 - 8,1

Impuretés :

métaux lourds ≤ 0,001%

Cl<sup>-</sup> ≤ 0,001%SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≤ 0,002%

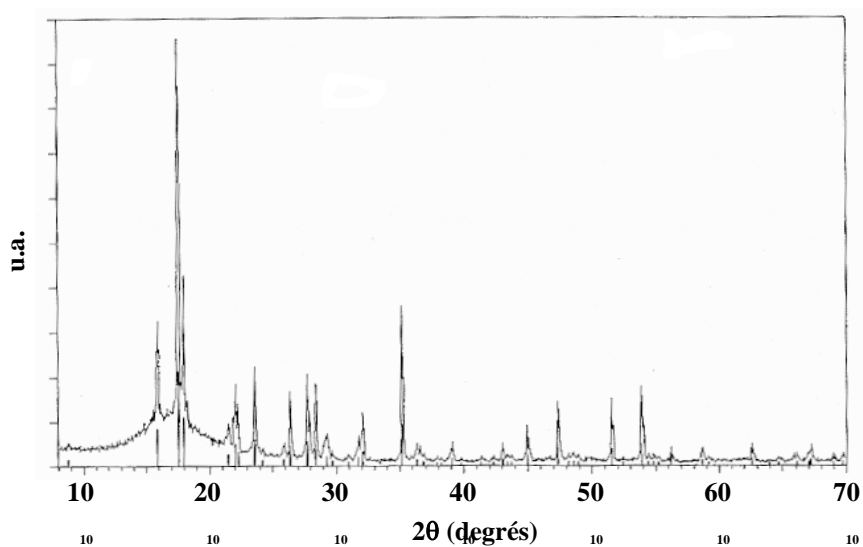
K ≤ 0,005%

Na ≤ 0,005%

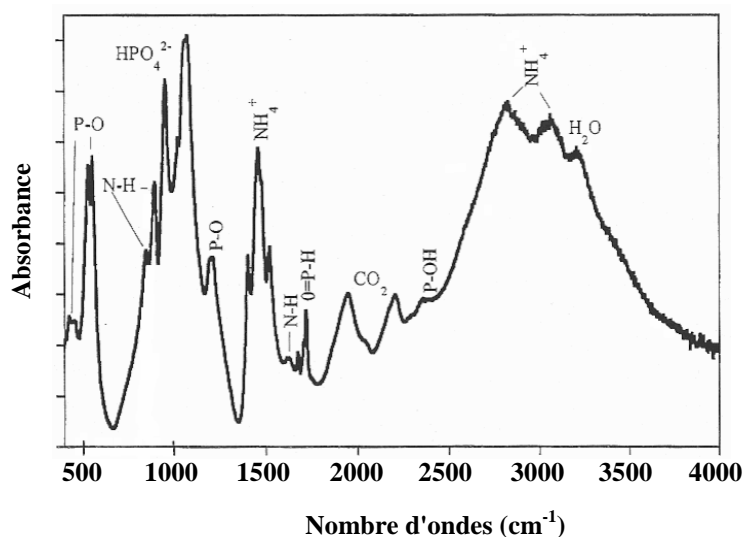
Insolubles ≤ 0,005%

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≤ 0,001%

Fe ≤ 0,001%

**CONTRÔLE**✓ Analyse par diffraction des rayons X

Par comparaison avec la fiche PDF N° : 29-0111, le diffractogramme obtenu sur le réactif commercial correspond au phosphate diammonium.

✓ Spectrométrie infrarouge

Les bandes détectées par spectrométrie infrarouge sont caractéristiques des modes de vibration des liaisons du phosphate diammonium.

**Hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH (Fisher Chemicals)**
**DONNEES FOURNISSEUR**

Références : A/3280/PB15

Masse molaire : 17,03 g.mol<sup>-1</sup>

Densité : 0,88

Teneur : 35%

Impuretés :

Calcium (Ca) ≤ 0,017 ppm

Soufre ≤ 0,017 ppm

Cl<sup>-</sup> ≤ 0,00005 ppmCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ≤ 0,0020%

Silicium (Si) ≤ 0,330 ppm

Fe ≤ 5 ppm

Sodium (Na) ≤ 0,025 ppm

Phosphore (P) ≤ 0,003 ppm

**Hydrogénocarbonate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> (Aldrich)**
**DONNEES FOURNISSEUR**

Références : 28,509-9

Masse molaire : 79,06 g.mol<sup>-1</sup>

Pureté : 99%

## A.I.2 Fiches signalétiques des gaz

**Argon Ar (Air products)**Masse molaire : 39,95 g.mol<sup>-1</sup>

Point d'ébullition (sous 1 Atm) : -185,9°C

Qualité : U

**Azote moléculaire N<sub>2</sub> (Air products)**Masse molaire : 28,01 g.mol<sup>-1</sup>

Point d'ébullition (sous 1 Atm) : -195,9°C

Qualité : U

**Dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> (Air liquide)****DONNEES FOURNISSEUR**Masse molaire : 44,01 g.mol<sup>-1</sup>

Point d'ébullition (sublimation) : -78,5°C

Qualité : **N45**

Impuretés (en volume) :

H<sub>2</sub>O ≤ 7 ppmN<sub>2</sub> ≤ 25 ppmC<sub>N</sub>H<sub>M</sub> ≤ 5 ppmO<sub>2</sub> ≤ 10 ppmH<sub>2</sub> ≤ 1 ppm

CO ≤ 2 ppm

# Annexe II - Elaboration des atmosphères contrôlées

## A.II.1 Atmosphère sèche

L'atmosphère sèche 50% CO<sub>2</sub> / 50% Ar utilisée lors de l'étude de frittage est réalisée grâce au montage présenté dans la partie V.2.3.1. Les débitmètres massiques sont configurés en fonction de la nature du gaz qui les traversent afin de restituer une lecture (et un réglage) du débit en SCCM (Standard Centimètre Cube par Minute).

L'atmosphère sèche 50% CO<sub>2</sub> / 50% Ar est obtenue en fixant les deux débitmètres relatifs à l'Argon et au CO<sub>2</sub> à 50 SCCM.

### Remarque :

Les pressions partielles ou totales mises en jeu dans ce travail sont toujours inférieures ou égales à la pression atmosphérique. Dans ce domaine de pression, les gaz utilisés peuvent être supposés parfaits et la composition de l'atmosphère constante quelle que soit la température.

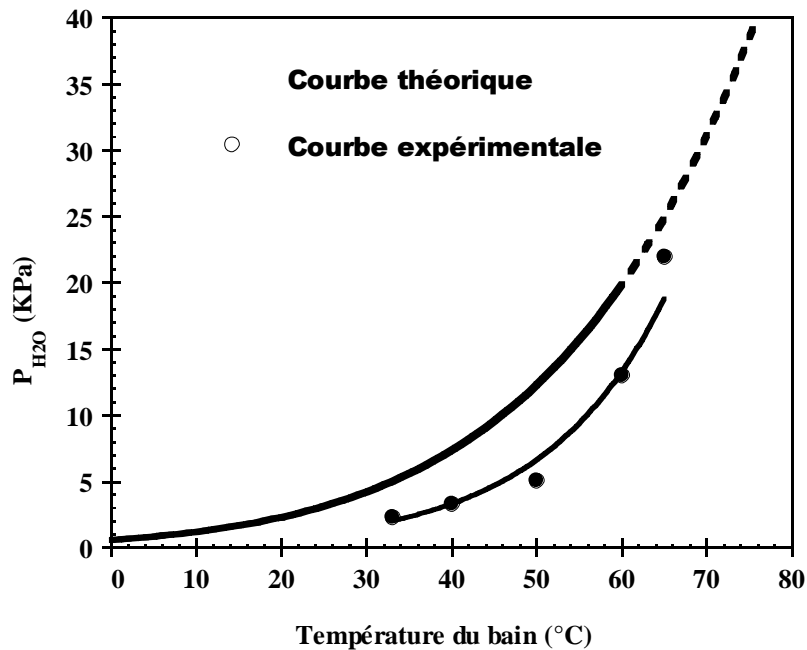
## A.II.2 Atmosphères humides

Les mélanges ternaires Ar / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O sont obtenus par barbotage du mélange binaire Ar / CO<sub>2</sub> dans un bain d'eau à température régulée. Le débit de vapeur d'eau est fixé par le débit du mélange Ar / CO<sub>2</sub> incident. La pression de vapeur d'eau est fixée par la température du bain.

La courbe qui donne la variation de pression partielle de vapeur d'eau en fonction de la température du bain peut être tracée d'après les tables tirées de la littérature ("courbe théorique" sur figure A.II.1). Cependant, expérimentalement, le débit gazeux incident utilisé (autour de 100 SCCM) est trop important pour que le gaz se sature en vapeur d'eau. Ainsi, à une température de bain donnée, la pression de vapeur d'eau mesurée dans l'atmosphère contrôlée est légèrement inférieure à la valeur "théorique". Il est donc nécessaire d'établir la courbe expérimentale  $P_{H_2O} = f(T_{\text{bain}})$  propre au montage. Pour cela, un balayage de CO<sub>2</sub> (initialement "sec") traverse le bain du saturateur pendant une durée déterminée. La vapeur



d'eau entraînée par le balayage gazeux est ensuite condensée puis récupérée pour être pesée. La durée des balayages est au minimum de 5 heures afin de récupérer une quantité significative d'eau. Dès lors, connaissant la masse d'eau évacuée, la durée et le débit du balayage, il est possible de déterminer la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère à la sortie du saturateur pour une température de bain donnée. Les points expérimentaux ainsi déterminés sont présentés sur la figure A.II.1 ("Courbe expérimentale").



**Figure A.II.1 :** Courbe théorique de pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température (la zone en pointillés est une extrapolation) et courbe d'étalonnage expérimentale propre au montage.

Remarque :

Pour une température de bain et un débit donnés, la quantité de vapeur d'eau évacuée est supposée constante quelle que soit la nature du gaz vecteur.

A l'aide de la courbe expérimentale de la figure A.II.1 il est possible de déterminer la température du bain du saturateur en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau souhaitée dans l'atmosphère contrôlée. Les deux compositions d'atmosphères humides utilisées dans cette étude sont les suivantes : 3% H<sub>2</sub>O / 47% Ar / 50% CO<sub>2</sub> et 15% H<sub>2</sub>O / 35% Ar / 50% CO<sub>2</sub> (pourcentages relatifs à la pression totale). Le bain doit donc être chauffé à :

- 38°C pour maintenir 3% de vapeur d'eau dans l'atmosphère, soit une pression partielle de 3,04 kPa

- 62°C pour maintenir 15% de vapeur d'eau dans l'atmosphère soit une pression partielle de 15,20 kPa

La composition du mélange binaire Ar / CO<sub>2</sub> qui entre dans le saturateur doit maintenant être déterminée. Dans le cas de l'atmosphère 15% H<sub>2</sub>O / 35% Ar / 50% CO<sub>2</sub>, il est possible d'écrire qu'à tout instant :

$$\frac{P_{Ar}}{P_{CO_2}} = \frac{Q_{Ar}}{Q_{CO_2}} = \frac{35}{50}$$

où  $P_i$  et  $Q_i$  représentent respectivement la pression partielle et le débit volumique de l'espèce  $i$ . Or, puisque le débit de CO<sub>2</sub> est fixé 50 SCCM, le débit d'Argon doit alors être fixé à 35 SCCM. La composition du mélange binaire Ar / CO<sub>2</sub> avant passage dans le saturateur est donc dans ce cas : 59% CO<sub>2</sub> / 41% Ar puisque :

$$\%Ar = \left( \frac{P_{Ar}}{P_{Ar} + P_{CO_2}} \right) \times 100 = \left( \frac{Q_{Ar}}{Q_{Ar} + Q_{CO_2}} \right) \times 100$$

La composition finale désirée est obtenue après passage de ce mélange binaire à travers le bain du saturateur chauffé à 62°C.

Le même raisonnement est suivi pour la seconde atmosphère. Les valeurs affectées aux paramètres expérimentaux relatifs aux différentes atmosphères sont regroupées dans le tableau A.II.1

Atmosphère	Débit CO <sub>2</sub> (SCCM) ou (mL.min <sup>-1</sup> )	Débit Ar (SCCM) ou (mL.min <sup>-1</sup> )	Température du bain (°C)
50% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	50	50	Pas de saturation
3% H <sub>2</sub> O / 47% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	50	47	38
15% H <sub>2</sub> O / 35% Ar / 50% CO <sub>2</sub>	50	35	62

**Tab. A.II.1 :** Valeurs des paramètres expérimentaux (débits des gaz et température du bain d'eau) pour les différentes atmosphères.