

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Année : 2005

Thèse N° 12-2005

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 par

Arnaud DESTAINVILLE

**ETUDE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE. APPLICATION A
L'ELABORATION DE BIOMATERIAUX CERAMIQUES
MACROPOREUX EN PHOSPHATES DE CALCIUM**

Thèse dirigée par M. Didier BERNACHE-ASSOLLANT

Codirection : M. Eric CHAMPION

Soutenu le 31 mars 2005 devant la commission d'examen

<i>Rapporteurs</i>	M. J. CHEVALIER_____	INSA de Lyon
	M. J.M. HAUSSONNE_____	Université de Caen
<i>Examineurs</i>	M. D. BERNACHE-ASSOLLANT_____	ENS des Mines de S ^t Etienne
	M. P. BOUDEVILLE_____	Université de Montpellier
	M. E. CHAMPION_____	Université de Limoges
	M. C. FLUTEAUX_____	Société CERAVER
	M. O. GALLET_____	Université de Cergy-Pontoise

A mes parents à qui je dois tant,

A ma p'tite sœur 'Mélie,

A Delphine,

A ma Famille ainsi qu'aux Amis qui en font partie,

« Une carte du monde qui ne comprendrait pas l'Utopie ne serait même pas digne d'être regardée car elle laisserait de côté le seul pays où l'Humanité vient toujours accoster. Et après y avoir accosté, l'Humanité regarde autour d'elle et, ayant aperçu un pays meilleur, reprend la mer. Le Progrès est la réalisation des Utopies. »

Oscar Wilde

Remerciements

L'étude présentée dans ce mémoire s'est déroulée de septembre 2001 à mars 2005 au sein de la section « Axe 1 - Procédés Céramiques » du laboratoire UMR CNRS 6635 de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface de l'Université de Limoges.

Je me dois en premier lieu de remercier Monsieur Didier BERNACHE-ASSOLLANT pour m'avoir très tôt fait confiance et pour m'avoir offert la possibilité d'entamer le long parcours initiatique du thésard qui mène au grade de docteur.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur Daniel BLANQUAERT, Président Directeur Général de la société CERAVÉR, pour m'avoir permis d'orienter mes recherches vers le domaine industriel en me laissant une grande liberté de choix quant aux orientations retenues.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Eric CHAMPION pour la relation entretenue pendant ces 3 années passées sous sa responsabilité. Qu'il soit remercié pour sa compréhension, sa disponibilité, sa qualité d'écoute ainsi que pour sa grande clairvoyance scientifique qui m'a permis d'apprendre énormément à ses côtés.

Un très grand merci à Monsieur Christophe FLUTEAUX, Chef Produits Substitués Osseux de la société CERAVÉR, pour m'avoir permis d'intégrer en continu les nécessités industrielles au procédé étudié tout en me faisant confiance quant aux nécessités scientifiques fondamentales indispensables à la cohérence globale de mes travaux. Qu'il soit remercié pour ses qualités personnelles d'écoute, de sympathie et de grande disponibilité.

Merci à Messieurs Jérôme CHEVALIER et Jean-Marie HAUSSONNE de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie également Messieurs Paul BOUDEVILLE et Olivier GALLET pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Pour leur aide si précieuse, leur disponibilité ainsi que leur soutien technique, que les personnes suivantes soit sincèrement remerciées :

- Madame Cécile PAGNOUX, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (analyses d'acoustophorèse) ;*
- Monsieur Patrice PORION, Maître de Conférence au Centre de Recherche sur la Matière Divisée d'Orléans (analyses par microtomographie à rayons X) ;*
- Monsieur Maksoud OUDJEDI, Professeur Agrégé à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (analyses de mouillabilité) ;*
- Messieurs Jean-Paul LAVAL et Olivier DURAND, respectivement Responsable de la plate-forme « Diffraction et Diffusion des Rayons X » du laboratoire S.P.C.T.S. et doctorant en physicochimie des matériaux (analyses par diffraction des rayons X et interprétation par affinement des paramètres) ;*
- Monsieur Daniel TETARD, Ingénieur de Recherche responsable de la plate-forme technique du laboratoire S.P.C.T.S. ;*

- *Monsieur Etienne LABORDE et Madame Christelle ROY, Techniciens au sein de la section « Procédés Céramiques » du laboratoire.*

Pour l'ambiance de travail familiale et sympathique dans laquelle l'ensemble de mes travaux s'est déroulé et le soutien indéfectible dont ils ont fait preuve, j'exprime toute mon amitié à BERNIE, ISA, DJOUF, LAF, MICKA, ETIENNE, MIKA, SANDRINE, MISTER CHANCE, BREGUI, VINCENT, DAVID, SYLVIE, N'OLIV, STEPH, AHMED, MOMO, et CHRISTELLE.

Pour avoir eu le courage, d'une part, de relire l'intégralité du présent mémoire afin d'en corriger les inévitables coquilles et, d'autre part, pour m'avoir supporté tout au long de ma vie de doctorant et plus particulièrement à la fin de cette période quelque peu accaparante, j'exprime à Delphine ma plus tendre et aimante gratitude.

Enfin, pour avoir contribué à leur manière à maintenir une ambiance de rédaction inspiratrice, je tiens à remercier LES GONZAG, INCUBUS, RAMMSTEIN, JAMIROQUAI, PRIMUS, THE DOORS, LES GROUPES AYANT PARTICIPE A LA B.O. DU FILM « SNATCH », METALLICA, NOVA 7 (ex « 7^{ème} sens », à qui je souhaite toute la réussite qu'ils méritent), OYSTERHEAD, DEATH IN VEGAS, AUDIOSLAVE, BEASTIE BOYS, THE RED HOT CHILI PEPPERS, MUSE, NOIR DESIR, APOCALYPTICA, RAGE AGAINST THE MACHINE, AC/DC, HUBERT-FELIX THIEFAINE, LES LITTLE RABBITS, LED ZEPPELIN, SWEET SMOKE, RENAUD, KEZIAH JONES, PSYCOW, COLONNEL CLAYPOOL & THE FROG BRIGADE, U2,...

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction.....	3
CHAPITRE I – MATERIAUX EN INTERACTION AVEC LES TISSUS OSSEUX.....	9
I.1. Généralités sur les biomatériaux	9
I.1.1. Evaluation des biomatériaux	9
I.1.1.1. Phase 1 : caractérisation physicochimique et mécanique.....	10
I.1.1.2. Phase 2 : biocompatibilité et biofonctionnalité	11
I.1.2. Réactivité en milieu biologique des matériaux	12
I.2. Les biomatériaux céramiques.....	12
I.2.1. Terminologie	13
I.2.1.1. Bioactivité.....	13
I.2.1.2. Ostéoconduction.....	13
I.2.1.3. Ostéoinduction	13
I.2.2. Classification	14
I.2.2.1. Céramiques bioinertes	14
I.2.2.2. Céramiques bioactives en surface.....	14
I.2.2.3. Céramiques biorésorbables	15
I.2.3. La substitution osseuse.....	15
I.3. Le tissu osseux	17
I.3.1. L'os spongieux ou trabéculaire.....	18
I.3.2. L'os compact ou cortical	18
I.3.3. Données morphologiques	18
I.3.4. Le remodelage osseux	19
I.3.4.1. Phase de résorption.....	20
I.3.4.2. Phase de réversion ou d'inversion.....	20
I.3.4.3. Phase de formation	20
I.4. Les phosphates de calcium apatitiques en substitution osseuse	22
I.4.1. Formulation générale des matériaux apatitiques.....	22
I.4.2. Les orthophosphates de calcium	22
I.4.3. Intérêt biologique de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique β	24
I.5. Relations propriétés physicochimiques/comportement biologique	25
I.5.1. Premières applications médicales	25
I.5.2. Structures macroporeuses de phosphate de calcium.....	26
I.5.2.1. Etablissement du cahier des charges.....	26
I.5.2.2. Evolutions technologiques	27

I.5.3. Comportement biologique d'implants macroporeux d'HA et de TCP β	30
I.5.3.1. Influence de la structure physique des implants macroporeux	31
I.5.3.2. Influence de la composition chimique des implants macroporeux	33
I.5.4. Bilan.....	36
I.6. Perspectives et développements actuels.....	37
CHAPITRE II – TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODOLOGIE	41
II.1. Elaboration des matériaux	41
II.1.1. Synthèse des poudres.....	41
II.1.1.1. Montage et procédure expérimentale.....	41
II.1.1.2. Méthodologie	42
II.1.1.2.1. Etude d'un phénomène.....	42
II.1.1.2.2. Les plans d'expériences de Doelhart.....	43
II.1.1.2.2.1. Variables centrées réduites.....	44
II.1.1.2.2.2. Le réseau uniforme et la matrice d'expériences	44
II.1.1.2.2.3. Modèle et traitement mathématiques	45
II.1.2. Réalisation de suspensions de phosphate de calcium.....	46
II.1.3. Mise en forme de pièces macroporeuses	48
II.1.4. Densification des matériaux	49
II.1.4.1. Etude dilatométrique	49
II.1.4.2. Frittage des pièces macroporeuses	50
II.1.4.3. Frittage sous charge.....	50
II.2. Caractérisation des matériaux	51
II.2.1. Caractérisation des matériaux pulvérulents.....	51
II.2.1.1. Microscopie électronique.....	51
II.2.1.2. Analyse granulométrique.....	51
II.2.1.3. Mesure de surface spécifique.....	51
II.2.1.4. Analyse qualitative par diffraction des rayons X	52
II.2.1.5. Diffractométrie par rayons X en température.....	52
II.2.1.6. Analyse par spectrométrie infrarouge.....	53
II.2.1.7. Analyses thermiques	53
II.2.2. Caractérisation des suspensions de phosphate de calcium	53
II.2.2.1. Comportements rhéologiques	53
II.2.2.2. Mesures rhéologiques.....	56
II.2.2.3. Mesures d'acoustophorèse.....	57
II.2.2.4. Analyse de la mouillabilité des suspensions	57
II.2.3. Caractérisation des matériaux frittés.....	58
II.2.3.1. Mesure de densité.....	58
II.2.3.2. Analyse microstructurale.....	58

II.2.3.3. Caractérisations mécaniques	59
II.2.3.2.1. Mesure de la résistance en flexion	59
II.2.3.2.2. Mesure de ténacité par indentation Vickers.....	60
II.2.4. Caractérisation des matériaux macroporeux.....	61
II.2.4.1. Mesure de porosité	61
II.2.4.2. Microtomographie à rayons X	62
II.2.4.3. Résistance à rupture en compression.....	63

- PREMIERE PARTIE : ETUDE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE -

CHAPITRE III - OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DE PHOSPHATE TRICALCIQUE PAR VOIE AQUEUSE.....69

III.1. La problématique	69
III.1.1. Préparation par voie sèche	69
III.1.2. Préparation par voie humide	69
III.1.3. Difficultés spécifiques liées à la synthèse du phosphate tricalcique pur	70
III.1.3.1. Composition chimique	70
III.1.3.2. Influence des paramètres de synthèse.....	73
III.1.3.3. Détermination de la composition des poudres de phosphate de calcium.....	74
III.1.4. Conclusion	75
III.2. Détermination de la composition des poudres telles que $Ca/P = 3/2$	75
III.3. Etablissement du plan d'expériences de Doelhart	79
III.3.1. Définition des facteurs.....	80
III.3.2. Domaine d'étude	80
III.3.3. Résultats et discussion	81
III.4. Optimisation du protocole de synthèse	85
III.5. Caractérisations physicochimiques des poudres	89
III.6. Conclusion.....	90

CHAPITRE IV – STABILITE THERMIQUE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE95

IV.1. Comportement thermique du phosphate tricalcique	95
IV.1.1. Etude de la stabilité thermique du phosphate tricalcique.....	96
IV.1.2. Analyses thermiques	98
IV.2. Etude cristallographique.....	103
IV.2.1. Données cristallographiques	103
IV.2.1.1. Le phosphate tricalcique β	103
IV.2.1.2. Le phosphate tricalcique α	107

IV.2.2. Etude expérimentale.....	109
IV.2.2.1. Relations cristallographiques.....	109
IV.2.2.2. Diffraction des rayons X en température.....	117
IV.2.3. Hypothèses d'interprétation.....	122
IV.3. Conclusion.....	125
CHAPITRE V – FRITTAGE DES POUDRES DE PHOSPHATE TRICALCIQUE	129
V.1. Rappels sur le frittage en phase solide	129
V.2. Frittage naturel du TCP apatitique : étude dilatométrique.....	131
V.2.1. Traitement thermique préliminaire.....	132
V.2.2. Courbes de retrait	133
V.2.2.1. Pastille de TCP β	134
V.2.2.2. Pastille de TCP apatitique	134
V.2.2.3. Conclusion.....	135
V.3. Frittage sous charge et caractérisations mécaniques	136
V.3.1. Frittage sous charge.....	136
V.3.1.1. Cycles thermiques appliqués	136
V.3.1.2. Taux de densification	136
V.3.1.3. Microstructure des échantillons frittés	137
V.3.1.3.1. Description générale	137
V.3.1.3.2. Distribution granulométrique	141
V.3.1.4. Discussion	143
V.3.2. Caractérisations mécaniques	144
V.3.2.1. Résistance à la rupture.....	146
V.3.2.2. Ténacité.....	149
V.4. Conclusion.....	152

**- SECONDE PARTIE : ELABORATION DE PIÈCES MACROPOREUSES EN
PHOSPHATES DE CALCIUM -**

CHAPITRE VI – RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE PHOSPHATE DE CALCIUM.....	159
VI.1. Caractérisation des poudres de départ.....	159
VI.1.1. Poudres de phosphate tricalcique β	159
VI.1.1.1. Etude préliminaire de calcination des poudres	159
VI.1.1.2. Microscopie électronique.....	163
VI.1.2. Poudres de mélange biphasé 65% HA/35% TCP β	164
VI.1.2.1. Calcination des poudres	164
VI.1.2.2. Microscopie électronique.....	166

VI.2. Méthodologie expérimentale	167
VI.2.1. Déroulement de l'étude rhéologique	167
VI.2.2. Choix du dispersant.....	168
VI.2.3. Choix du liant	169
V.2.4. Préparation des suspensions.....	169
VI.3. Mise en suspension de poudres de phosphate tricalcique β	170
VI.3.1. Mesures d'acoustophorèse sur suspensions de TCP β	170
VI.3.2. Evolution de la viscosité avec le temps de broyage-mélange	172
VI.3.2.1. Equations rhéologiques	174
VI.3.2.2. Caractérisation des poudres après broyage-mélange.....	176
VI.3.3. Evolution de la viscosité avec la teneur en dispersant.....	178
VI.3.4. Evolution de la viscosité avec la teneur en matière sèche.....	179
VI.3.5. Conclusion.....	181
VI.4. Mise en suspension de poudres de mélange biphasé HA/TCP β	181
VI.4.1. Mesures d'acoustophorèse sur suspensions de BCP.....	181
VI.4.2. Evolution de la viscosité avec le temps de broyage – mélange.....	183
VI.4.2.1. Equations rhéologiques	185
VI.4.2.2. Caractérisation des poudres après broyage-mélange.....	187
VI.4.3. Evolution de la viscosité avec la teneur en dispersant.....	187
VI.4.4. Evolution de la viscosité avec la teneur massique en matière sèche.....	189
VI.4.5. Conclusion.....	190
VI.5. Influence de la température sur la viscosité des suspensions de phosphates de calcium	190
VI.6. Conclusion.....	191

CHAPITRE VII – MISE EN FORME ET FRITTAGE DE PIÈCES MACROPOREUSES EN PHOSPHATES DE CALCIUM195

VII.1. Mise en forme de pièces macroporeuses par imprégnation de mousses	195
VII.1.1. Les mousses.....	196
VII.1.2. Etude de la mouillabilité des suspensions	199
VII.1.3. Mise en forme par imprégnation.....	200
VII.1.4. Conclusion sur le choix du procédé de mise en forme	204
VII.2. Frittage de pièces macroporeuses en phosphates de calcium.....	205
VII.2.1. Pièces macroporeuses de phosphate tricalcique β	205
VII.2.1.1. Courbes de retrait	205
VII.2.1.2. Essais préliminaires de frittage.....	206
VII.2.1.3. Optimisation du cycle de frittage des pièces macroporeuses de TCP β	210
VII.2.1.4. Caractérisations physiques des pièces macroporeuses de TCP β	215
VII.2.1.5. Bilan	218

VII.2.2. Pièces macroporeuses de mélange biphasé HA/TCP β	219
VII.2.2.1. Courbes de retrait	219
VII.2.2.2. Etude du recuit des matériaux biphasés HA/TCP α	223
VII.2.2.2.1. Influence de la température de recuit	224
VII.2.2.2.2. Influence de la durée de recuit	227
VII.2.2.3. Frittage des pièces macroporeuses de BCP	228
VII.2.2.4. Caractérisations physiques des pièces macroporeuses de BCP	232
VII.2.2.5. Bilan	235
VII.3. Conclusion	236
Conclusion	241
Références bibliographiques	247

Introduction

Introduction

Il y a plus de 2000 ans, les Egyptiens tentaient déjà de remplacer des organes ou des parties d'organes défaillants par des objets de substitution. Pendant une longue période, en raison d'une méconnaissance totale des propriétés biologiques des matériaux et de l'impossibilité de concevoir des essais adaptés, les premiers « biomatériaux » ont été exclusivement choisis pour leurs propriétés physiques (fer, cuivre, plomb, bois, ivoire,...). Un suivi de patient pratiquement inexistant ajouté à l'absence de conception de systèmes implantables réellement efficaces ainsi qu'un contrôle difficile de l'asepsie et de l'anesthésie n'ont permis un développement important de ce secteur qu'au milieu du 20^{ème} siècle. En orthopédie, par exemple, il faudra patienter jusqu'en novembre 1962 pour voir cette spécialité prendre son essor lorsque le chirurgien britannique Sir John CHARNLEY implante la première prothèse totale de hanche à faible friction [CHAR72, DEL99, BUF04]. Les biomatériaux représentent aujourd'hui près de 4000 produits différents et 10 % de l'activité médicale ou chirurgicale nécessite leur utilisation à des fins diagnostiques, préventives ou thérapeutiques. Selon le Professeur Laurent SEDEL (Faculté de médecine Lariboisière, Paris), il y avait en France en 2000 près de 3,2 millions de personnes porteuses d'un biomatériau. La même année, le marché français est estimé à près de 4 milliards d'euros (ce chiffre des coûts est néanmoins peu précis et sous-estimé puisqu'il s'appuie essentiellement sur les dépenses de l'assurance maladie) pour une production mondiale de biomatériaux avoisinant la somme de 450 milliards d'euros [SED00].

Parmi les nombreuses spécialités faisant usage de matériaux voués à l'implantation, le secteur de la substitution osseuse est aujourd'hui un domaine en pleine expansion. Devant le risque croissant d'infections véhiculées par les greffes osseuses et leur disponibilité limitée, la chirurgie moderne fait fréquemment appel à des substituts de nature synthétique. En raison d'excellentes propriétés d'ostéoconduction et d'une biocompatibilité adéquate, le matériau de synthèse privilégié dans cette optique est l'hydroxyapatite (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Les phosphates de calcium jouent en effet un rôle considérable dans les processus biologiques et notamment au sein de l'os dont la partie minérale est assimilable à une apatite phosphocalcique mal cristallisée et lacunaire. L'analogie de composition entre

l'hydroxyapatite et la partie non organique du tissu osseux rend le composé très attractif pour son remplacement. Il existe cependant deux inconvénients majeurs limitant l'utilisation de ce composé : son activité biologique superficielle et sa mauvaise tenue mécanique. La susceptibilité de l'HA à la propagation de fissures, accentuée en milieu liquide, ainsi que sa résistance moyenne à la rupture impose son implantation au sein de sites exempts de charge mécanique. Pour compenser le faible taux de résorption de l'hydroxyapatite dans l'organisme et en raison de propriétés physicochimiques complémentaires, un second phosphate de calcium, le phosphate tricalcique β (TCP β) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, est couramment adjoint à l'HA pour des applications en thérapie osseuse. Le caractère entièrement résorbable du TCP ainsi que sa parfaite biocompatibilité en fait un composé de choix pour améliorer la réactivité des biomatériaux implantés. Les biocéramiques phosphocalciques peuvent se présenter sous la forme dense de granulés (chirurgie dentaire) ou de pièces à géométrie spécifique (vis, coins). Dans le cadre d'une carence osseuse importante (accident ou thérapie curatrice), les implants doivent préférentiellement présenter une structure satisfaisant au mieux au caractère adaptatif du processus de remodelage osseux. Cette contrainte se traduit au sein des pièces céramiques par la nécessité de la présence d'un réseau macroporeux interconnecté autorisant la circulation optimale des fluides biologiques. Les fortes porosités engendrées, comprises entre 40 et 90% selon les produits commercialisés, ont pour incidence directe une résistance mécanique des implants considérablement diminuée, ce qui renforce le choix de sites receveurs non soumis aux contraintes mécaniques.

A l'heure de « l'ingénierie tissulaire » en charge d'associer matériaux synthétiques et constituants biologiques pour une réactivité accrue et mieux adaptée des matériaux d'implantation, il reste néanmoins très difficile d'établir avec certitude l'influence que peuvent avoir les facteurs physicochimiques propres aux matériaux céramiques sur le taux d'ostéogénèse, tant au niveau ionique, moléculaire, tissulaire, qu'anatomique. Afin de mieux cerner cette problématique, le premier chapitre de ce mémoire se présente sous la forme d'une revue bibliographique générale sur les matériaux en interaction avec les tissus osseux. L'accent est porté sur les relations entre propriétés microscopiques et macroscopiques des biomatériaux de substitution osseuse et les réponses biologiques consécutives à leur implantation.

La première partie expérimentale de ce mémoire est exclusivement consacrée à l'étude approfondie du phosphate tricalcique, depuis la synthèse des poudres jusqu'aux propriétés

mécaniques des matériaux denses, incluant une caractérisation du comportement thermique et au frittage du composé. En effet, si l'hydroxyapatite est un matériau dont la synthèse et le comportement en température sont bien connus, il n'en est pas de même pour le phosphate tricalcique. Il n'existe aucune méthode expérimentale permettant sa synthèse fiable en tant que composé pur et les techniques pour le contrôle de la pureté du produit sont aujourd'hui encore limitées. Ce constat implique une incertitude d'une majeure partie des résultats de la littérature tant d'un point de vue céramique que biologique. La préparation de biomatériaux de substitution osseuse incluant le TCP nécessite donc dans un premier temps de déterminer des conditions optimales de synthèse du phosphate tricalcique ainsi que les techniques donnant accès avec certitude à la composition des produits de synthèse. Cette démarche expérimentale, guidée par la méthodologie des plans d'expériences, est présentée au sein du chapitre III. Les chapitres IV et V traiteront du comportement thermique du TCP ainsi que des techniques permettant d'aboutir à la densification optimale du composé pur pour sa caractérisation mécanique.

La seconde partie expérimentale de ce mémoire est consacrée à la mise au point d'un procédé pré-industriel d'élaboration de pièces macroporeuses de TCP β et de mélange biphasé 65% HA/ 35% TCP β dédiées à la substitution osseuse en collaboration avec la société CERAVÉR. Le procédé de mise en forme retenu est l'imprégnation de mousses organiques par des suspensions de poudres de phosphates de calcium. Le chapitre VI traitera donc du comportement rhéologique des suspensions aqueuses réalisées à partir des deux poudres en fonction des paramètres du procédé de mise en suspension. La mise en forme des pièces macroporeuses par imprégnation, le frittage ainsi que les caractérisations des biomatériaux obtenus feront l'objet du dernier chapitre de ce mémoire.

CHAPITRE I

Matériaux en interaction avec les tissus osseux

CHAPITRE I – MATERIAUX EN INTERACTION AVEC LES TISSUS OSSEUX

I.1. Généralités sur les biomatériaux [MUS99-1, SCH99]

« *Biomatériaux : matériaux destinés à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps.* »

Société Européenne des Biomatériaux

(Consensus de Chester ; Grande – Bretagne ; 1991)

Les biomatériaux sont utilisés pour soutenir ou remplacer les fonctions de cellules ou de tissus humains, le terme désignant des matériaux en contact avec l'organisme pendant une durée minimum de 3 semaines [SED00]. L'implantation de tels « corps étrangers » présuppose qu'ils ne seront pas endommagés par les fluides corporels ou par les mécanismes de défenses immunitaires de l'organisme. Au delà de l'adéquation entre le matériau et le site receveur et la fonction à laquelle il est destiné, l'implant doit donc présenter un caractère biocompatible. La biocompatibilité ne se résume plus aujourd'hui à la simple absence de réactions toxiques, mais plutôt au contrôle permanent des influences réciproques entre l'organisme et le biomatériau de manière à ce qu'ils n'aient pas d'effets défavorables l'un sur l'autre. Propriétés physico-chimiques, biocompatibilité et biofonctionnalité vont ainsi permettre d'évaluer la potentialité de coopération finalisée hôte - implant.

I.1.1. Evaluation des biomatériaux [MUS99-1, MUS99-2]

Les tests d'évaluation des matériaux à usage biologique sont réalisés en deux temps : une première étape de caractérisations physicochimiques et mécaniques suivie d'une étape consacrée plus spécifiquement à la biocompatibilité ainsi qu'à la biofonctionnalité.

I.1.1.1. Phase 1 : caractérisation physicochimique et mécanique

Cette phase concerne l'intégralité de la chaîne de préparation du produit depuis le procédé de fabrication en amont jusqu'aux procédés de stérilisation, de conditionnement et de stockage en aval.

Le phénomène de biocorrosion induit une caractérisation chimique large et approfondie fonction de la nature du matériau implanté (polymère, métal, céramique). Les tests physiques doivent permettre d'établir la structure moléculaire et cristalline du produit ainsi que ses propriétés de conduction (électrique, thermique). Les tests mécaniques sont analogues à ceux réalisés sur le site receveur avec une attention particulière portée sur les phénomènes d'initiation et de propagation de microfissures pour leur caractère souvent irréversible et le contrôle difficile à long terme de leur évolution. Tous ces tests doivent être réalisés sur produit fini mais aussi après essai sur machine de simulation et en milieu biologique avec ou sans essai de simulation.

La connaissance parfaite du procédé de fabrication est une condition *sine qua non* de la validation de mise sur le marché d'un biomatériau. Quel type de fabrication est réalisé (propre ou stérile) ? Quel est l'état de stabilité chimique du produit ? Quels types d'impuretés et en quelle quantité ? Quel mode de fabrication est employé quand plusieurs sont possibles pour l'obtention d'une même pièce (ex. : moulage ou forgeage pour une pièce mécanique) ? Autant de questions dont les réponses doivent être connues des organismes de contrôle.

Un dernier élément capital doit être maîtrisé afin d'assurer la non dangerosité du biomatériau fabriqué : la stérilisation. Cette étape indispensable doit respecter trois caractéristiques :

- Elle doit être active bactériologiquement, ce qui peut être difficile à affirmer en cas de matériaux poreux ou huileux,
- Elle ne doit pas dégrader le matériau, ce qui peut être le cas de la chaleur pour les matériaux polymériques (thermoplastiques) ou des rayonnements γ qui peuvent modifier les caractéristiques mécaniques des polymères,
- Le produit stérilisant ne doit pas être capté par le matériau et risquer ainsi d'être remis en circuit secondairement (risque important pour les matériaux poreux).

I.1.1.2. Phase 2 : biocompatibilité et biofonctionnalité

La première des multiples étapes que comprend cette phase de test est la culture de cellules ou de tissus. L'étape de biocompatibilité en culture cellulaire est systématiquement réalisée en quatre temps car elle prend en compte les fonctions communes à toutes les cellules :

1. La prolifération
2. Le taux de protéines cellulaires
3. L'état de la membrane cellulaire
4. L'attachement et l'étalement de la cellule sur le substrat

La biocompatibilité de tissus ou d'organes est évaluée par une culture *in vitro* à l'interface milieu nutritif/air. Ces conditions permettent un temps de culture relativement court (6 à 21 jours) ce qui limite les éventuelles modifications métaboliques du tissu ou de l'organe pouvant intervenir sur le long terme. Dans un tel système, les interactions entre les différents types cellulaires composant le tissu ou l'organe sont maintenues, ce qui permet aux systèmes biologiques étudiés de croître et/ou de survivre *in vitro* dans des conditions relativement proches de celles rencontrées *in vivo*. Les paramètres quantitatifs à apprécier dans le cadre de cette culture sont la viabilité, la multiplication, la migration ainsi que l'adhésion cellulaire. Pour la culture de tissu osseux, les sources de prélèvement sont multiples : tissu osseux de fémur, de tibia, os alvéolaire humain adulte, os spongieux de crêtes iliaques de sujets âgés de moins de 18 ans.

Après vérification de la non toxicité du biomatériau, l'évaluation de la biocompatibilité de l'implant passe par des *essais en place* chez l'animal. Ces essais permettent une mise en situation de fonction quasi-réelle suivie par un grand nombre de tests biologiques : tests bactériologiques, immunologiques, ou encore études isotopiques permettant d'avoir accès au mode et au degré de dégradation possible du biomatériau dans l'organisme. Outre le site receveur qui doit être le plus conforme possible à l'usage de l'implant, il est important de réaliser des études croisées chez plusieurs espèces d'animaux (rongeurs, lapins, chiens, moutons, singes,...).

Les essais cliniques constituent la dernière étape avant la mise sur le marché du produit. Ils font appel à des protocoles très rigoureux, à l'examen clinique, à différentes techniques

d'imagerie permettant globalement d'apprécier le comportement du biomatériau dans l'organisme.

I.1.2. Réactivité en milieu biologique des matériaux [SCH99]

L'influence de l'environnement cellulaire sur les implants dépend de la fonction du matériau et de la zone d'implantation. Des réactions peuvent se produire à l'interface matériau/tissu et mener à sa modification ou à celle du matériau au cours de la durée d'implantation par des phénomènes tels que : biocorrosion, fatigue ou transitions de phase, ... A long terme, elles peuvent engendrer des dommages cellulaires de grande étendue comme la lyse des tissus par le développement de contraintes mécaniques à l'interface ou l'endommagement de cellules par des ions toxiques libérés par biocorrosion. Des détachements de particules par des mécanismes chimiques ou tribologiques peuvent également se produire et conduire au développement d'allergies, d'intoxication ou de paralysie. Le **tableau I-1** résume les réactions indésirables d'un point de vue biologique.

<i>Phénomènes</i>	<i>Facteurs</i>	<i>Symptômes</i>
<i>Irritations</i>	Chimiques ou physiques	Douleurs légères, démangeaisons, brûlures
<i>Inflammations</i>	Rejet d'un implant, coupure, brûlure	Hausse de la température, douleur, fièvre
<i>Pyrogénéation</i>	Multiples	Fièvre, réactions cutanées, baisse de tension
<i>Toxicité systémique</i>	Ions toxiques libérés dans le sang	Ceux de l'intoxication : fièvre, douleur,...
<i>Sensibilisation</i>	Stimulation allergène	Ceux de l'allergie : réactions cutanées, fièvre,...
<i>Mutagénicité</i>	Biomatériau	Mutation des gènes
<i>Cancérogénicité</i>	Biomatériau	Apparition de tumeurs cancéreuses

Tableau I-1 : réactions pathologiques des tissus face à des matériaux « étrangers » [SCH99]

I.2. Les biomatériaux céramiques [MUS99-1, BER93-1]

C'est lors du Consensus de Chester de 1991 que la Société Européenne des Biomateriaux a préconisé l'abandon du terme de biocéramique au profit de celui de biomatériau céramique.

I.2.1. Terminologie

Par définition, le domaine des biomatériaux présente un fort caractère interdisciplinaire mettant en interaction les acteurs de la science des matériaux, les biologistes et les chirurgiens. Cette interdisciplinarité nécessite que chaque acteur acquière le vocabulaire adapté aux domaines qui lui sont initialement étrangers. L'objet de ce mémoire étant exclusivement consacré à l'aspect « matériau » et non à son pendant biologique, il semble utile de préciser certaines notions indissociables du domaine de la substitution osseuse, et ceci afin de mieux intégrer la bibliographie présentée dans les paragraphes à venir.

I.2.1.1. Bioactivité

Malgré le caractère bioinerte de certains matériaux, tous induisent une réponse de l'organisme lors de l'implantation [HEN91]. Lorsque cette réponse ne se réduit pas à une simple encapsulation de l'implant par des tissus fibreux non différenciés et qu'elle induit des réactions biologiques spécifiques, on parle de *bioactivité* [PAS89]. Cette bioactivité se traduit par une participation du biomatériau aux échanges avec les cellules et les tissus avoisinants le site receveur, et donc par l'existence d'une interface diffuse [MUS99-1].

I.2.1.2. Ostéoconduction

Dans le cas où la bioactivité d'un implant est avérée, sa morphologie peut induire une réaction spécifique aux structures macroporeuses analogues à la structure trabéculaire osseuse : *l'ostéoconduction*. L'ostéoconduction correspond à la propriété passive d'un matériau à recevoir la repousse osseuse, par invasion vasculaire et cellulaire à partir du tissu osseux receveur au contact du matériau [PAS89]. L'ostéoconduction est donc fortement dépendante de la taille des pores, de la taille de leurs interconnexions ainsi que de leur disposition au sein du biomatériau [DEG83, DAC03].

I.2.1.3. Ostéoinduction

Dans le cadre d'une activité biologique déclenchée et contrôlée par le matériau, la bioactivité est assimilée à une propriété bien spécifique : *l'ostéoinduction*. L'ostéoinduction est la capacité d'induire la formation de la matière osseuse en site extra-osseux par des cellules ostéoformatrices [PAS89]. Cette capacité particulière conférée aux matériaux peut être

provoquée ou améliorée en leur associant des facteurs d'induction biologiques (solution protéique, matrice osseuse déminéralisée, moelle autogène) [RED87, PAS89, DAM91].

Bien que de nombreuses compositions céramiques aient été testées en vue d'applications médicales, seules quelques-unes sont utilisées en clinique. L'établissement d'une échelle de réactivité en milieu physiologique permet le classement des biomatériaux céramiques en trois catégories présentées par le **tableau I-2**.

	<i>Réactivité</i>	<i>Comportement en milieu biologique</i>	<i>Exemples</i>
<i>Biomatériaux céramiques inertes</i>	Nulle (non soluble)	Accrochage mécanique ; formation d'une fine capsule fibreuse autour de l'implant Fixation morphologique et biologique	Al ₂ O ₃ ZrO ₂ stabilisée
<i>Biomatériaux céramiques actifs en surface</i>	Faible (peu soluble)	Réaction superficielle ; liaison intime Fixation bioactive	Hydroxyapatite Bioverres Vitrocéramiques
<i>Biomatériaux céramiques résorbables</i>	Forte (très soluble)	Dégradation totale dans l'organisme	Phosphate tricalcique β CaSO ₄

Tableau I-2 : classement des biomatériaux céramiques selon leur réactivité en milieu biologique [HEN91, BER93-1]

I.2.2. Classification

I.2.2.1. Céramiques bioinertes

Le concept de céramiques inertes se réfère au comportement stable du matériau vis-à-vis du tissu hôte. Les faibles quantités de produits de dégradation formées par le contact entre les tissus et la céramique n'occasionnent pas d'effet indésirable pour l'organisme. Dans les tissus durs et mous, une capsule fibreuse de taille variable fonction du matériau et de l'environnement direct se forme en surface de l'implant. Les principaux représentants de cette famille de biocéramiques sont l'alumine Al₂O₃ et la zircone ZrO₂ utilisées essentiellement en remplacement articulaire (exemple : tête de prothèse totale de hanche).

I.2.2.2. Céramiques bioactives en surface

Le terme de matériaux bioactifs s'applique aux biomatériaux conçus pour engendrer ou moduler une activité biologique. Les deux principaux représentants de cette famille de

composés sont l'hydroxyapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (notée HA) et les bioverres.

Les bioverres sont constitués de divers oxydes (SiO_2 , CaO , P_2O_5 ,...) et possèdent d'excellentes propriétés de liaison aux tissus durs et mous. De faibles propriétés mécaniques, notamment une ténacité médiocre, empêchent cependant leur utilisation dans le cas de mise en charge importante, ce qui a orienté la recherche sur la mise au point de vitrocéramiques. L'association verres - céramiques a permis de rehausser la tenue mécanique des matériaux et d'améliorer la bioactivité, mais les applications restent encore très limitées, notamment en raison des inflammations pouvant être engendrées par certains oxydes de constitution.

L'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ est une céramique qui présente d'excellentes qualités de liaison au tissu osseux. Elle est largement utilisée sous forme de poudre projetée par plasma pour le recouvrement de prothèses articulaires, de granules pour le comblement osseux et de pièces denses ou macroporeuses en substitution osseuse [HEN91].

I.2.2.3. Céramiques biorésorbables

Le phosphate tricalcique β de formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (noté TCP), unique représentant céramique de cette catégorie, est un matériau de substitution osseuse qui présente une résorbabilité totale au sein de l'organisme. En raison de sa dégradation rapide, le TCP β n'est pas indiqué comme matériau d'implant durable, mais est très utilisé en association avec l'HA pour la complémentarité de leurs caractéristiques physicochimiques. Le sulfate de calcium CaSO_4 est également classé dans cette catégorie du fait d'une analogie d'utilisation et de comportement *in vivo* avec le TCP β .

I.2.3. La substitution osseuse

Les biomatériaux céramiques qui interagissent avec le milieu biologique sont principalement de type phosphocalcique et trouvent leurs principales applications dans un domaine en constante expansion : *la substitution osseuse*.

Malgré une imagination fertile des chirurgiens dès le 19^{ème} siècle concernant la mise au point de substituts osseux innovants à base de matériaux aussi divers que le bois, l'ivoire ou l'or, le

sulfate de calcium CaSO_4 (plâtre de Paris) fût le premier matériau synthétique digne de ce nom à être utilisé dans le cas de comblement osseux dès la fin du 19^{ème} siècle (DRESSMAN, 1892) [MAI98]. Ses bonnes propriétés de compatibilité vis-à-vis de l'organisme et sa nature cimentaire en ont fait un composé adéquat et toujours d'actualité pour le comblement osseux [MUS99-1]. Il dû cependant être partiellement abandonné du fait de médiocres propriétés mécaniques et d'une vitesse de résorption trop rapide (bien que très variable : de quelques semaines à quelques mois) qui ne permettait pas de mener à terme la repousse osseuse dans le cas de carence tissulaire importante [PAS89]. De récents travaux ont cependant démontré la possibilité de soigner des pertes osseuses infectées par utilisation conjuguée de poudre d'os et de sulfate de calcium chargé en antibiotiques (cinétique de relargage : de 4 à 6 semaines) [MUS99-1].

Les ciments ioniques (ou hydrauliques) ainsi que les copolymères de synthèse sont deux types de produits très minoritaires sur le marché des substituts de l'os [MAI98]. Les ciments ioniques agissent selon un principe de prise *in situ* analogue au sulfate de calcium à partir d'un composé dissout en pâte pour l'application. Les ciments ioniques présentent cependant, comme le sulfate de calcium, de piètres propriétés mécaniques qui limitent fortement leur utilisation en chirurgie [MAI98]. Le copolymère de synthèse est un biomatériau composite associant des faisceaux de fibres de polyamide à une matrice composée à 90% par un copolymère et à 10% de gluconate de calcium. Le principe consiste en une solubilisation du gluconate pour former une macroporosité propice à l'envahissement cellulaire suivie d'une hydrolyse et d'une phagocytose du copolymère qui ne laisse au final que les fibres de polyamides non résorbables au sein de la matrice osseuse néoformée. Ces composés se sont cependant montrés très décevants lors des essais cliniques, ils sont donc logiquement tombés en désuétude [MAI98].

Les composants minéraux des dents et du tissu osseux se transforment en matériau biphasé $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [HA]/ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [TCP β] lorsqu'ils subissent une calcination à une température supérieure à 800°C [SLO97]. Ce résultat met en avant une analogie très forte en terme de composition chimique entre les céramiques de phosphate de calcium et la matière naturelle constituante des tissus calcifiés synthétisés par l'organisme. Comme indiqué précédemment, ces céramiques sont aujourd'hui largement utilisées en substitution osseuse pour leurs propriétés biologiques. Une meilleure compréhension de l'intérêt actuel porté à ces

biomatériaux céramiques, qui sera développé au paragraphe I.4., nécessite une connaissance préalable de la structure osseuse et des divers cycles biologiques qui contrôlent son organisation.

I.3. Le tissu osseux [CHA89, COH89, DEL89, LAF97, DOB04]

La structure osseuse est définie comme étant « l'ensemble des cellules et de la matrice extracellulaire composée essentiellement de collagène de type I minéralisé constituant la partie porteuse de l'appareil locomoteur ». Le tissu est donc constitué en moyenne à 70% de minéral (cristaux d'apatite), à 10% d'eau et à 20% de matière organique (90% de collagène de type I). Ces proportions sont approximatives car variables en fonction du type, du degré de maturation et de vieillissement de l'os. La structure osseuse est représentée par la **figure I-1**. Une classification anatomique du tissu osseux permet de définir deux types d'os distincts [**Figure I-2**] : l'os compact ou cortical, dur et dense, situé en périphérie de la structure et l'os spongieux ou trabéculaire, creusé de petites cavités, situé au centre de l'os.

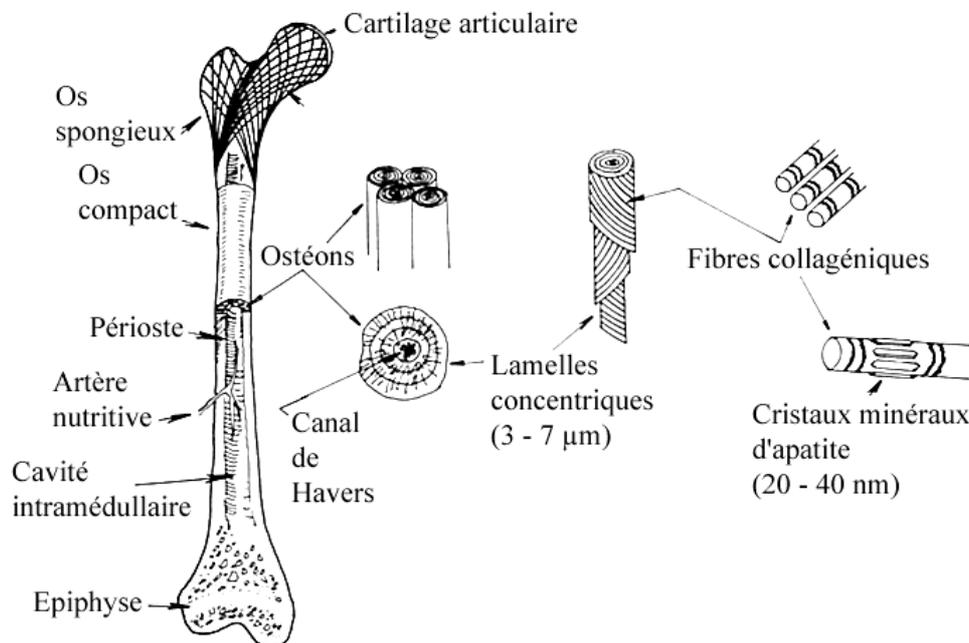


Figure I-1 : structure de l'os naturel (d'après [PAR79])

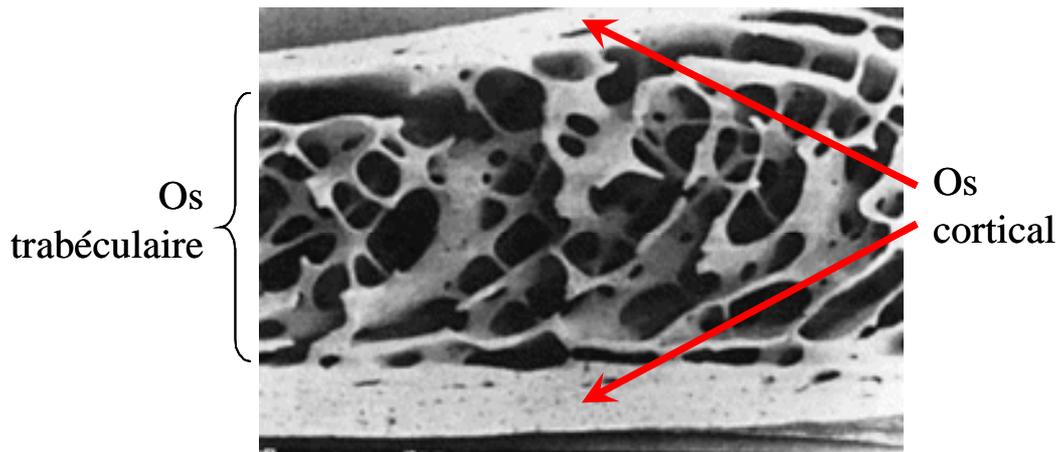


Figure I-2 : section d'os naturel (d'après [DOB04])

I.3.1. L'os spongieux ou trabéculaire

L'os spongieux est constitué d'un réseau de plaques et de cylindres anastomosés. L'organisation tridimensionnelle des plaques osseuses entre elles constitue l'architecture trabéculaire qui a un rôle important dans la résistance mécanique de l'os. L'orientation des travées dépend des lignes de forces mécaniques auxquelles est soumis l'os car les cellules qui les fabriquent (ostéoblastes) ont la capacité de percevoir ces forces qui, dès lors, influencent leur métabolisme.

I.3.2. L'os compact ou cortical

L'os cortical représente en poids 95 % du tissu osseux. Il constitue la diaphyse des os longs et l'enveloppe des os plats et courts. L'os cortical est constitué à 80 – 85 % de minéral dont la structure confère au tissu cortical une résistance mécanique optimale.

I.3.3. Données morphologiques

Le tissu osseux, qu'il soit spongieux ou cortical, est constitué d'une matrice osseuse composée essentiellement de collagène de type I (glycoprotéine fibreuse rigide en forme de tresse à trois brins d'une longueur de 3000 Å pour un diamètre de 50 Å). Deux grandes lignées de cellules sont au centre de l'organisation du tissu osseux :

- *Les ostéoclastes* qui détruisent le tissu osseux ancien

- Les *ostéoblastes* qui synthétisent la matrice osseuse nouvelle

Ces dernières cellules ont pour fonction exacte, une fois matures, de synthétiser la matrice osseuse collagénique et de participer à la minéralisation de celle-ci. Le squelette constitue la réserve en calcium de l'organisme, puisqu'il contient de 1100 à 1200 g de calcium. Le calcium devient rapidement mobilisable par l'activation des ostéoclastes, eux-mêmes sous l'action d'hormones du métabolisme phosphocalcique. La phase minérale est constituée essentiellement de cristaux d'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ qui ont la forme de petites aiguilles de 200 à 400 Å de longueur conférant à l'os sa solidité. De nombreuses substitutions ioniques au sein de cette hydroxyapatite sont cependant possibles. Les plus importantes concernent les ions carbonate CO_3^{2-} , les ions sodium Na^+ et magnésium Mg^{2+} ou encore les ions fluorures F [ELL94]. Une des formules proposées par la littérature concernant le tissu osseux est ainsi la suivante : $\text{Ca}_{8,3}(\text{PO}_4)_{4,7}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1,3}(\text{OH}, \text{CO}_3)_{0,3}$ [ELL94]. De telles substitutions ont une influence notable sur les propriétés physico-chimiques des solides et donc sur le processus de minéralisation, déminéralisation et reminéralisation des tissus calcifiés.

I.3.4. Le remodelage osseux

Qu'il s'agisse de l'os compact ou trabéculaire, le tissu osseux est en constant renouvellement que l'on appelle *remodelage* [Figure I-3]. L'observation du tissu osseux a amené à la conception d'unités fonctionnelles de remodelage qui sont constituées de deux équipes de cellules comprenant un sous-groupe ostéoblastique et un sous-groupe ostéoclastique dont les activités métaboliques sont étroitement couplées dans l'espace et dans le temps. La durée de ce cycle de remodelage est d'environ quatre mois chez l'adulte, la phase de formation étant plus longue que celle de résorption. Les unités de remodelage ne sont pas synchrones, ce qui permet d'adapter la quantité et l'architecture de l'os. L'os est ainsi formé de millions d'unités de remodelage. Plusieurs phases distinctes gouvernent au processus de renouvellement du tissu osseux.

I.3.4.1. Phase de résorption

Après une courte phase d'activation cellulaire intervient la phase de résorption initiée par les ostéoclastes qui résorbent l'os ancien et forment une lacune. Pour ce faire, les ostéoclastes adhèrent à la surface osseuse en constituant une zone de scellement conduisant à la polarisation de la cellule et à la constitution de la membrane. Cette zone délimite ainsi un espace appelé chambre de résorption où le pH est bas. Cette acidité du milieu du compartiment sous-ostéoclastique est entretenue par des pompes à protons spécifiques de l'ostéoclaste qui expulsent les ions H^+ . L'acidité ainsi obtenue favorise la dissolution du cristal d'apatite qui libère les minéraux (Ca, P), permet la mise à nu de la matrice organique et provoque l'activation enzymatique. Cela conduit à la destruction de la matrice organique qui libère dès lors des produits de dégradation du collagène qui passeront par la suite dans le sang.

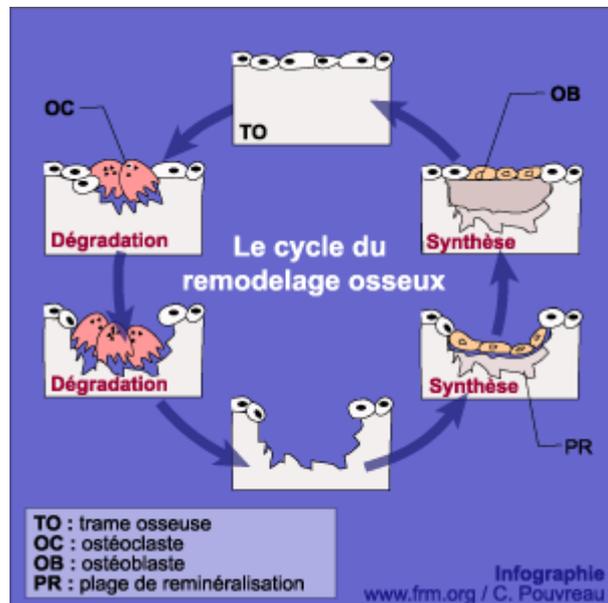


Figure I-3 : cycle de remodelage osseux
(d'après [DUP00])

I.3.4.2. Phase de réversion ou d'inversion

Elle correspond au remplacement des ostéoclastes par des cellules de type macrophages qui vont lisser le fond de la lacune.

I.3.4.3. Phase de formation

Elle se caractérise par le recrutement des ostéoblastes au fond de la lacune. Ce fond est appelé *ligne cémentante*. Les ostéoblastes comblent la lacune en apposant une nouvelle matrice collagénique non minéralisée appelée *osséine*. La minéralisation de l'osséine a lieu en plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'ostéoblaste stocke des ions calcium Ca^{2+} et phosphate PO_4^{3-} qui se lient dans un second temps au niveau du cytoplasme de la cellule ostéoblastique. Le produit de cette réaction est un complexe phosphocalcique qui est ensuite

éliminé vers la matrice pré-osseuse sous forme de cristaux d'apatite biologique qui se déposent au niveau des fibres de collagène. Cette phase de minéralisation dépend de nombreux facteurs favorisant localement une concentration optimale d'ions calcium et phosphate, notamment par une forte activité enzymatique. Enfin, les ostéoblastes synthétisent des facteurs de croissance qui ajoutent au processus leur propre métabolisme.

Une unité fonctionnelle de remodelage est mobile et progresse dans le tissu osseux à la manière d'un module de forage de tunnel, les ostéoclastes étant à l'avant et les ostéoblastes à l'arrière. La **figure I-4** présente pour l'os cortical (figure I-4a) et l'os trabéculaire (figure I-4b) les schémas correspondant aux séquences Activation-Résorption-Formation (A-R-F [DOB04]) faisant intervenir ces unités fonctionnelles.

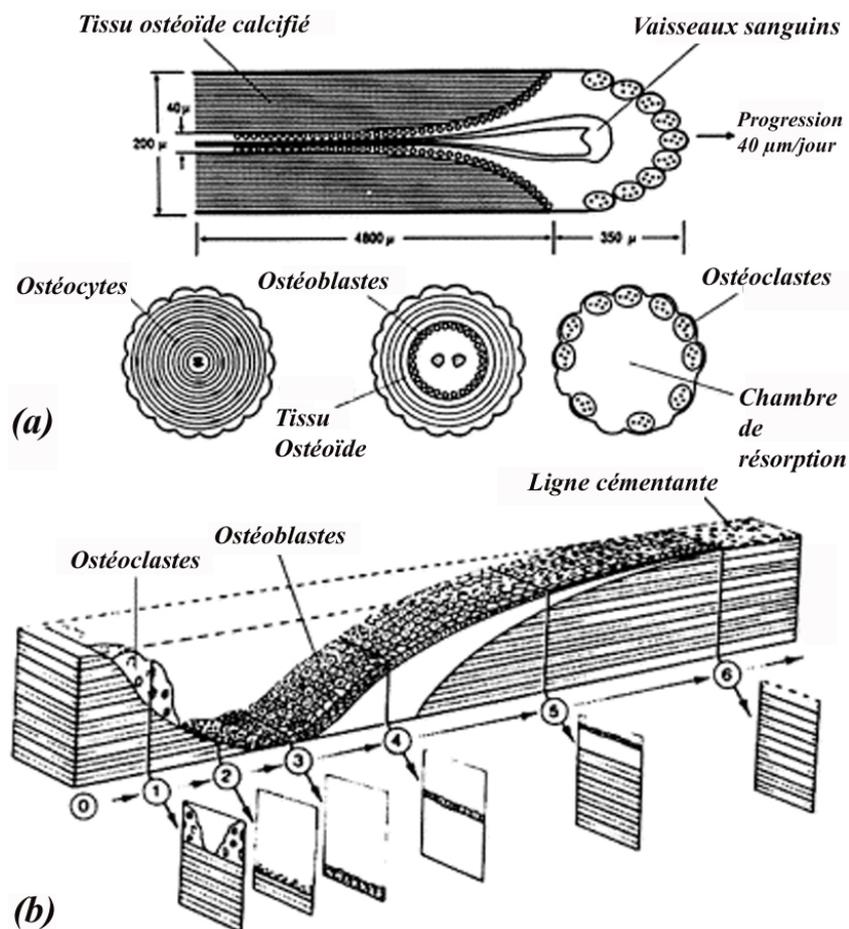


Figure I-4 : séquences Activation-Résorption-Formation au sein de l'os cortical (a) et de l'os trabéculaire (b) (d'après [DOB04])

I.4. Les phosphates de calcium apatitiques en substitution osseuse

I.4.1. Formulation générale des matériaux apatitiques [RAE84, ELL94]

L'hydroxyapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ fait partie d'une famille de composés chimiques rassemblés derrière le terme d'« apatites ». Les apatites cristallisent selon une structure hexagonale et présentent la formulation générique suivante :



où M est un cation métallique divalent (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ...), XO_4 un groupement anionique trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ,...), et Z un anion ou un groupement anionique monovalent (OH^- , F^- , Cl^- ,...). Du fait de la nature même des composés apatitiques, un grand nombre d'ions peuvent être présents ou partiellement substitués par d'autres sur les trois sites constitutifs du composé :

- Sites M^{2+} : substitution par un cation de même charge ionique ou par un cation de charge différente (Na^+ , La^{3+} ,...),
- Sites XO_4^{3-} : substitution par un groupe de même charge ionique ou de charge différente (CO_3^{2-} , HPO_4^- , SiO_4^{4-} ,...),
- Sites Z : substitution par un anion de même charge ionique ou de charge ionique supérieure en valeur absolue (CO_3^{2-} ,...) mais aussi par des molécules d'eau H_2O .

Chaque substitution nécessite un équilibre des charges au sein de la structure cristallographique, ce qui a pour conséquence directe l'apparition de composés lacunaires et sous stœchiométriques.

I.4.2. Les orthophosphates de calcium

Les propriétés chimiques des phosphates de calcium, donc leur comportement en solution, sont directement fonction de leur composition. Le **tableau I-3** présente les principaux composés classés selon leur rapport molaire Ca/P.

La solubilité des orthophosphates de calcium augmente lorsque le rapport molaire Ca/P du composé diminue [BER93-1, ELL94]. La solubilité est donc plus forte pour le phosphate

tricalcique β $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Ca/P = 1,500 – entièrement résorbable) que pour l’hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Ca/P = 1,667 – dissolution superficielle). Cette différence entre les deux composés se traduit par une solubilité du TCP β deux fois plus importante que celle de l’HA dans l’eau [YAS03-2], ce facteur multiplicatif passant à 12,3 en milieu acide [KOH93, WAR03] et à 22,3 en milieu basique [KOH93].

Dénomination	Abréviation	Formule chimique	Ca/P
Phosphate Dibasique Dihydrate Brushite	DCPD	$\text{Ca}(\text{HPO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Phosphate Dibasique Anhydre Monérite	DCPA	CaHPO_4	1,00
Pyrophosphate de calcium	CPP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Phosphate Octocalcique	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Phosphate Tricalcique α et β	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Hydroxyapatite	HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Phosphate Tétracalcique Monoxyde	TCPM	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,00

Tableau I-3 : principaux phosphates de calcium [ELL94].

L’HA, bioactive en surface, est composée de près de 39,9% en masse de calcium et de près de 18,5% en masse de phosphore. De composition proche de celle de l’hydroxyapatite, le TCP, résorbable, contient 38,8 % en masse de calcium et pratiquement 20 % en masse de phosphore. Ces deux matériaux ont également une composition chimique très proche de celle des tissus durs calcifiés synthétisés par l’organisme [Tableau I-4].

Tissu	Eléments (% en masse)							
	Ca	P (sous forme de PO_4^{3-})	CO_2 (sous forme de CO_3^{2-})	Mg	Na	K	Cl	F
Email dentaire	37,6	18,3	3,0	0,2	0,7	0,05	0,4	0,01
Dentine	40,3	18,6	4,8	1,1	0,1	0,07	0,3	0,07
Os	36,6	17,1	4,8	0,6	1,0	0,07	0,1	0,10

Tableau I-4 : composition chimique des tissus durs [ELL94]

Concernant plus particulièrement l’HA, l’incorporation de différents ions dans la structure apatitique influence par ailleurs et de manière considérable les propriétés physicochimiques des composés ainsi substitués. Par exemple, l’insertion d’ions fluorure F⁻ au sein de l’HA sur

les sites OH^- permet de faire chuter la solubilité de la céramique en milieu acide alors que l'incorporation d'ions Na^+ en site cationique ou de CO_3^{2-} en sites anioniques (PO_4^{3-} ou OH^-) induit les conséquences inverses, à savoir une très forte augmentation de la solubilité du solide à pH équivalent. Les propriétés physicochimiques d'un phosphate de calcium à un autre sont donc radicalement différentes, la conséquence directe étant que la préparation et la caractérisation de tels composés requièrent une très grande maîtrise de la composition chimique afin d'obtenir des propriétés reproductibles.

D'un point de vue cristallographique, l'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal ($a = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$) et le groupe d'espace est $\text{P6}_3/\text{m}$ [KAY64]. Le TCP existe quant à lui sous trois formes cristallines. La variété β est stable jusqu'à $1120/1180^\circ\text{C}$ et cristallise dans le système rhomboédrique ($a = b = 10,4352 \text{ \AA}$, $c = 37,4029 \text{ \AA}$), le groupe d'espace étant R_3C [YAS03-2]. Pour des températures comprises entre $1120^\circ\text{C}/1180^\circ\text{C}$ et 1430°C , le TCP est stable sous sa forme α et cristallise alors dans le système monoclinique ($a = 12,887 \text{ \AA}$, $b = 27,280 \text{ \AA}$, $c = 15,219 \text{ \AA}$, $\beta = 126,2^\circ$), le groupe d'espace devenant $\text{P2}_1/\text{a}$ [MAT77]. Une troisième forme allotropique α' ou $\bar{\alpha}$ cristallise entre 1430°C et 1510°C dans le système triclinique ($a = b = 5,3507 \text{ \AA}$, $c = 7,684 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) avec le groupe d'espace $\text{P}\bar{3}m$ [KRE67, YAS03-1]. Cette phase est stable jusqu'à une température comprise entre 1740°C et 1800°C , température de fusion du TCP [WEL61, KRE67].

I.4.3. Intérêt biologique de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique β

Les premiers travaux relatant l'utilisation de sels de phosphates de calcium dans le cadre d'une thérapie osseuse ont été publiés par F.H. ALBEE en 1920 [ALB20]. L'auteur procède alors à l'implantation chez le lapin de ce qu'il nomme « *triple calcium phosphate* » et observe une action stimulante du composé sur l'ostéogenèse. Malgré le manque de précision sur la composition véritable de ce composé, cette étude constitue le point de départ d'une recherche approfondie sur la préparation de biomatériaux de substitution osseuse de phosphates de calcium, principalement sur l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et le phosphate tricalcique β $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [DEG83].

Le critère principal pris en considération dans le cadre du développement de la recherche de matériaux synthétiques voués à la substitution osseuse concerne une analogie en terme de

composition chimique avec l'os déminéralisé, en supposant que cette technique « biomimétique » facilite le processus de repousse osseuse et obvie aux problèmes rencontrés dans le cadre d'une greffe osseuse [JAR81, DEG83, BUC87, PAS89, VER95]. Cette base du cahier des charges des substituts osseux confère un atout majeur aux phosphates de calcium qui deviennent dès lors, à partir de 1970, des clients de choix pour la préparation d'implants osseux synthétiques [HEN91]. Cette caractéristique chimique s'accompagne d'un point fort de l'HA et du TCP β , leur caractère bioactif, qui fit l'objet de nombreuses investigations [JAR81, DEG83, RAE84, PAS89, DAM91, JAR92]. L'étude de la littérature révèle cependant de nombreuses confusions quant aux relations pouvant exister entre les propriétés physicochimiques des implants phosphocalciques et leur comportement *in vivo*. Cette dispersion des résultats et de leurs interprétations donna ainsi naissance à différents courants de pensée qu'il est nécessaire d'éclaircir pour mieux comprendre l'évolution des axes de recherche concernant l'utilisation de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique β dans le domaine de la substitution osseuse.

I.5. Relations propriétés physicochimiques/comportement biologique

I.5.1. Premières applications médicales

D'un point de vue mécanique, l'HA et le TCP β présentent une faible résistance à la rupture et aux chocs mécaniques ainsi qu'une forte sensibilité à la propagation de fissures, notamment en milieu liquide [JAR81, DEG83, RAE84].

Similairement à l'utilisation du sulfate de calcium, les premières applications biomédicales de l'HA et du TCP β se firent sous forme de granules de comblement, notamment dans le domaine de la chirurgie dentaire [DAM91]. La morphologie granulaire a par ailleurs suscité une certaine méfiance du corps médical du fait de la possibilité de voir les granules d'HA sortir du site receveur. Sans conséquence en terme d'inflammation (les grains sont phagocytés ou intégrés aux tissus mous environnants), cette migration induit une dispersion qui peut ralentir le processus de redéploiement osseux. A.H. REDDI démontre ainsi que le comblement d'un défaut osseux par une poudre induit une repousse osseuse si le composé pulvérulent dépasse un certain seuil d'agglomération autorisant l'ancrage des cellules [RED87].

I.5.2. Structures macroporeuses de phosphate de calcium

I.5.2.1. Etablissement du cahier des charges

Le désir de réaliser des matériaux analogues au tissu osseux d'un point de vue structural a logiquement axé les recherches sur différents moyens de mise en forme pour la réalisation d'implants macroporeux synthétiques. L'objectif devient dès lors de reproduire l'architecture trabéculaire minérale de l'os cortical, en essayant de respecter un cahier des charges précis auquel ont contribué un grand nombre d'auteurs [JAR81, MET82, DEG83, RAE84, BUC87, PAS89, HEN91, JAR92, LEL92, DEG93, BUR00, LIM02, BIG03, DAC03, LEG03] :

- Implant résorbable et biocompatible
- Disponible rapidement pour le chirurgien et de morphologie adéquate ou facilement adaptable
- Résorption prédictible et concomitante à la repousse osseuse
- Malléable et adaptable quelle que soit la morphologie de la blessure
- Repousse osseuse maximale par ostéoinduction et/ou par ostéoconduction
- Propriétés physiques et mécaniques correctes
- Apposition osseuse de bonne qualité sur l'implant
- Stimulation de la repousse osseuse
- Pas d'induction de tissus mous à l'interface os/implant
- Structure macroporeuse interconnectée permettant la vascularisation de l'implant (diamètre moyen des logettes intertrabéculaires de l'os naturel comprises entre 200 μm et 1500 μm)
- Pas d'effets indésirables sur les tissus environnants
- Stérilisation possible de l'implant sans modification des propriétés physicochimiques
- Surface d'échange avec les fluides biologiques importante (la surface spécifique de l'os trabéculaire est comprise entre 100 et 200 m^2/g)

La littérature sur ce sujet est très vaste et présente un large panel de résultats dont la relative dispersion trouve son origine dans le manque d'informations fiables d'une part au sujet des compositions étudiées et, d'autre part, au sujet des microstructures des échantillons préparés et implantés. Selon G. DACULSI [DAC03], la validité des données physicochimiques des produits utilisés pendant près d'un demi-siècle entre 1920 et le milieu des années 1970 n'est pas assurée. Il est en effet avéré que nombre d'auteurs pensant étudier des matériaux purs (TCP β , HA) aient en réalité travaillé sur des composés polyphasés [LEG03]. D'un point de vue pratique, la préparation d'un biomatériau répondant à ce lourd cahier des charges est très complexe et oblige à établir un grand nombre de compromis au détriment d'une optimisation de chaque critère [BUC87].

I.5.2.2. Evolutions technologiques

Les voies empruntées par les premières études consacrées à la mise au point de structures macroporeuses d'hydroxyapatite se sont logiquement dirigées vers l'utilisation de produits naturels ayant une architecture et une composition chimique compatibles avec les besoins exprimés. C'est ainsi que s'est développée l'utilisation d'HA issue du traitement thermochimique du corail du Pacifique Sud [BUC87, MAI98]. Le traitement appliqué pour l'obtention d'HA est de nature hydrothermal et met jeu la réaction entre le carbonate de calcium du corail et un excès de phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [DEG83]. Ce procédé permet la préparation d'implants macroporeux de structure et de composition adéquate : pores de diamètre compris entre 500 et 600 μm et interconnexions de diamètre compris entre 220 μm et 260 μm [BUC87]. Les premiers essais sur animaux ont été réalisés au milieu des années 1970 et les bons résultats en terme de compatibilité biologique et de tests cliniques permirent au produit d'être approuvé en vue d'essais cliniques par la *Food and Drug Administration* américaine dès 1982 [BUC87, DAM91]. Certains inconvénients majeurs rendent cependant délicate l'utilisation du corail :

- Le principe d'utilisation d'un produit naturel ne permet pas de contrôler l'intégrité microstructurale de l'implant finalisé,
- Le corail a un comportement mécanique fragile le rendant difficile à travailler et obligeant le chirurgien à une implantation particulièrement rigoureuse en évitant toute mobilité.

Le problème du contrôle de la microstructure des échantillons dérivés du corail va diriger les investigations vers la mise au point de procédés permettant la préparation de blocs macroporeux par voie synthétique. La méthode la plus employée alors consiste à introduire un porogène (naphtalène, H₂O₂) au sein d'une matrice céramique et de l'éliminer par traitement thermique afin de créer la macroporosité [JAR81, BUC87, LEL92, DEG93]. Bien que le caractère entièrement résorbable du TCP β par rapport à la dégradation superficielle de l'HA *in vivo* ait été reconnu dès le début des années 1970 [JAR81], certains auteurs ont continué à majoritairement imputer le degré de biorésorbabilité des blocs macroporeux à leur macrostructure. Ainsi K. DE GROOT considère en 1983 que la chimie de surface d'implants de phosphate de calcium (HA ou TCP β) est identique lorsqu'ils sont au contact des fluides biologiques et parvenus à l'équilibre : plus l'implant est poreux, plus il se dégrade rapidement [DEG83, RAE84]. Cette interprétation est remise en question par R.W. BUCHOLZ en 1987 qui associe les meilleurs résultats de repousse osseuse sur animaux suite à l'implantation de blocs d'hydroxyapatite présentant une porosité mieux interconnectée et une microstructure plus homogène que celles de blocs de TCP β étudiés en parallèle. Ces différends en terme d'interprétation vont aboutir à une divergence d'opinions concernant le degré de biorésorbabilité des implants osseux. Ainsi M. JARCHO met en évidence dès 1981 deux points de vue distincts rencontrés dans les milieux scientifiques au sujet des caractéristiques désirables pour la biorésorption des implants de substitution du tissu osseux [JAR81] :

- L'implant doit permettre une substitution plus ou moins rapide par de l'os néoformé en laissant après coup le site receveur comme il était initialement en un minimum de temps,
- L'implant autorise une perméation et une maturation osseuse qui doit être remplacée. Ce déroulement du processus de reconstruction osseuse doit permettre d'assurer la résistance mécanique et la stabilité de l'ensemble le temps de la période curatrice.

R.W. BUCHOLZ précise le problème quelques années plus tard [BUC87] en déterminant que les phosphates de calcium se résorbent moins vite lorsqu'ils sont investis par l'os néoformé que lorsqu'ils sont en contact avec les seuls tissus mous, ce qui nécessite d'adapter le taux et la vitesse de résorption au besoin clinique :

- Une résorption rapide dans le cas d'un simple comblement,

- Une résorption plus étalée dans le temps dans le cas où une résistance mécanique est nécessaire.

Un facteur supplémentaire vient cependant modifier les lignes directrices des recherches menées sur les phosphates de calcium et leur résorbabilité : le facteur économique. Dans une rétrospective publiée en 1992, M. JARCHO fait état du problème opposant les partisans de l'utilisation de l'hydroxyapatite à ceux plutôt favorables au TCP β [JAR92]. L'auteur considère que le TCP est de nature comparable à l'HA, mais que du fait de leur différence de comportement *in vivo* se pose le problème du taux de biodégradation et de la rapidité avec laquelle elle est effective. Le produit le plus désiré est celui qui serait résorbé intégralement alors que l'os repousse simultanément, ce qui, objectivement, avantage le phosphate tricalcique β par rapport à l'hydroxyapatite. M. JARCHO révèle cependant que si le « phénomène » TCP a été très en vogue jusqu'au milieu des années 1980, il a par la suite été éclipsé par la mise sur le marché de nombreux biomatériaux de substitution osseuse à base d'hydroxyapatite. L'auteur constate qu'il n'y avait à l'époque, selon sa propre expression, aucun « *champion* » commercial pour vendre des implants constitués de TCP β .

La question délicate de la biorésorbabilité des implants phosphocalciques a donné lieu à de nombreuses recherches concernant la possibilité d'utiliser des matériaux biphasés aux propriétés complémentaires en milieu biologique. Des essais avaient été réalisés à partir du corail en modulant le degré de traitement par le phosphate d'ammonium pour ne transformer que partiellement le carbonate de calcium en HA [DAM91]. En fonction de sa composition, le composite obtenu HA-CaCO₃ présente un taux de biodégradation variable et adaptable. Son utilisation ne fut cependant pas poursuivie pour les mêmes raisons qui ont limité l'utilisation de l'HA pure issue du corail. Pour répondre à de tels besoins, les recherches se sont rapidement axées sur des matériaux polyphasés HA/TCP β . Ce matériau a été dénommé « BCP » à la fin des années 1980 comme abréviation de « *Biphasic Calcium Phosphate* » [LEG03].

I.5.3. Comportement biologique d'implants macroporeux d'HA et de TCP β

Selon N. PASSUTI [PAS89], la cinétique et la qualité de la réhabilitation osseuse sont principalement fonction :

- De l'âge du patient
- Du sexe
- Du type d'os concerné par l'implantation
- De l'existence ou non d'une infection locale
- Du métabolisme phosphocalcique
- Des facteurs hormonaux

La conjugaison de tant de facteurs rend difficile toute certitude quant aux qualités de repousse osseuse attribuées aux implants en fonction de leur nature chimique (HA ou TCP β). Ce constat ajouté aux manques d'informations microstructurales et de composition concernant une majorité des études menées sur les phosphates de calcium permet de mieux comprendre la dispersion des résultats relevés dans la littérature [DAC03, WAR03]. Il est de fait pratiquement impossible d'être précis sur le temps au bout duquel un implant est résorbé, ou sur le temps minimum nécessaire à l'initiation de la repousse osseuse. Trop de facteurs entrent en ligne de compte et aucune référence ou norme n'existe en la matière.

Un développement croissant des études croisées entre les domaines de la biologie et des matériaux a cependant permis de décrire avec précision les phénomènes d'interactions existant entre l'implant de nature phosphocalcique et l'organisme. La biodégradation des implants est de deux natures [RAE84, PAS89, HEN91, DEG93, DAC03, WAR03] :

1. Une première phase de dissolution de la céramique proportionnelle à la surface développée du matériau,
2. Une seconde phase de dégradation cellulaire.

L'intervention de constituants cellulaires présents au sein du site receveur a lieu dès les premiers jours d'implantation et se traduit par la phagocytose de certains cristaux de la céramique, des irrégularités de surface ou encore des cellules mortes. Cette phase, qui précède la cicatrisation, constitue l'étape de reconnaissance active de l'implant par dissolution

intracellulaire. Ce processus est accompagné d'une phase de dissolution extracellulaire dont l'activité est dépendante de deux facteurs principaux [JAR81, PAS89, HEN91] :

- La structure physique (microstructure, taille des grains phagocytés, macroporosité)
- La composition chimique (HA, TCP β , BCP)

I.5.3.1. Influence de la structure physique des implants macroporeux

La structure physique joue un rôle prépondérant dans le bon déroulement du processus de réhabilitation osseuse. La bibliographie révèle que nombre d'études considèrent deux types de porosité ayant une influence distincte sur les processus biologiques se déroulant au contact de l'implant [JAR81, PAS89]:

- La microporosité : diamètre de pores < 10 μm
- La macroporosité : diamètre de pores = 100 μm

L'intégrité structurale des échantillons macroporeux ne sera cependant assurée, lors des étapes de fabrication, que par le contrôle d'un troisième paramètre : l'interconnexion entre pores. Pour une bonne circulation des fluides biologiques, il est indispensable que la porosité des implants soit interconnectée et que le diamètre des interconnexions soit compris entre 20 μm [LU99] et 80 μm [HAR00] (la valeur optimale est toujours débattue [BIG03]). La difficulté pour les cellules n'est donc pas l'invasion des macropores mais le passage aux interconnexions : c'est la densité des interconnexions qui régit la colonisation des implants [CHA00, BIG03]. Les valeurs optimales proposées par les nombreuses études consacrées à l'influence de la porosité sur la repousse osseuse sont éparses et directement reliées aux limites des procédés utilisés pour réaliser les structures macroporeuses. Concernant le BCP, S.M. WARREN résume les besoins en porosité en fonction des phénomènes biologiques qui peuvent se dérouler au sein de l'implant [WAR03] :

- Pores de diamètre moyen compris entre 15 μm et 50 μm : invasion de l'implant par des tissus fibreux
- Pores de diamètre moyen compris entre 50 μm et 150 μm : formation de la matrice ostéoïde
- Pores de diamètre moyen supérieur à 150 μm : minéralisation

L'auteur, en se référant à la littérature, établit un intervalle de confiance pour une valeur optimale de taille de macropores comprise entre 150 μm et 500 μm .

Il faut distinguer les phénomènes se déroulant d'une part dans les micropores et d'autre part au sein des macropores [PAS89, LEG90]:

- *Dans les micropores* : du fait des processus de dissolution intra- et extracellulaire, les fluides biologiques s'enrichissent en calcium et phosphore au contact de la céramique. Cette hausse de la concentration des espèces engendre un nouvel équilibre de saturation qui aboutit à la précipitation sur la matrice extracellulaire d'une apatite biologique (HA carbonatée, notée CHA [DAC03]) qui initiera la phase de calcification. L'os apposé sur la surface de l'implant est de type lamellaire.
- *Dans les macropores* : colonisation par des cellules pré-osseuses et osseuses grâce à la propriété d'ostéoconduction.

Ces deux étapes conservent leur caractère spécifique pendant une période estimée à deux mois, durée à partir de laquelle le remodelage osseux devient analogue à celui se déroulant au sein de l'os naturel. Idéalement, c'est à partir de ce moment que la dégradation de l'implant peut reprendre.

Si la nécessité d'un réseau de macropores interconnectés pour une repousse osseuse facilitée et améliorée n'est plus à démontrer [JAR81], l'intérêt de la présence de micropores est aujourd'hui toujours sujette à caution du fait d'un manque de preuves scientifiques. En effet, si nombre d'auteurs attribuent à la présence de micropores un avantage en terme de vitesse de résorption du fait d'une mise en contact accrue entre les fluides biologiques et l'implant [JAR81, PAS89, DAC03] ou encore un avantage en terme d'ancrage des cellules [JIA94, EBA02, BIG03], l'argumentation se heurte à un problème technique majeur : le contrôle de la répartition et l'homogénéité de taille des micropores. La présence de microporosité induit en effet une fragilisation mécanique des implants (résistance à la rupture, ténacité) qui perdent en maniabilité et sont sujets à un vieillissement problématique [HEN91]. Le dilemme confronte ainsi le problème d'une biocorrosion de l'implant accrue qui déstructure lentement le matériau sans réelle possibilité de contrôle à une aide de la microporosité pour une résorption plus rapide. D'un point de vue objectif, une conjugaison des résultats de la littérature laisse penser que la présence de micropores est préférentiellement imputable à la difficulté avérée de

contrôler correctement la microstructure des matériaux en phosphate de calcium lors de l'étape de frittage [RAY99] plutôt qu'une réponse maîtrisée à une nécessité biologique.

I.5.3.2. Influence de la composition chimique des implants macroporeux

La différence de solubilité à l'origine des réponses biologiques propres à l'hydroxyapatite et au phosphate tricalcique β implique inévitablement une interaction os – implant différenciée en fonction de la composition chimique du substitut utilisé. Une étude menée par P. FRAYSSINET [FRA93-1] sur l'influence de la présence de TCP β au sein d'une matrice d'HA pour des essais d'implantation chez le mouton permet de mieux cerner l'influence de la composition chimique sur les phénomènes régissant la repousse osseuse. L'auteur retient trois compositions chimiques : 100% HA, 75% HA/25% TCP β , 50% HA/50% TCP β (pourcentages massiques). Des coupes histologiques sont réalisées pour des durées allant jusqu'à 9 mois d'implantation.

L'échantillon d'HA porte à terme les marques d'une forte dissolution cellulaire qui se déroule en continu durant toute la phase d'implantation (des grains d'HA sont retrouvés dans les cellules géantes et les macrophages). Au bout de 4 mois et sans réelle variation jusqu'à 9 mois, l'implant d'hydroxyapatite pure présente entre 2 et 3 mm d'os à sa périphérie, les pores étant remplis de tissus mous révélant une très faible ostéointégration. La différenciation des tissus mous en tissus osseux n'a donc pas été complète, il y a donc résorption de la céramique sans repousse ni remodelage au sein de la porosité.

La présence de TCP β modifie sensiblement la réponse biologique de l'organisme au contact de l'implant. En effet, du fait d'une forte solubilité, les implants contenant du phosphate tricalcique subissent une importante attaque aux joints de grains. Les lacunes induites par la dissolution et la phagocytose des grains par les cellules multinucléées permettent une pénétration croissante des fluides au sein du matériau. L'auteur observe qu'une majorité des pores ainsi créés permet à la matrice extracellulaire calcifiante de s'insérer dans la microstructure. De manière analogue à R.W. BUCHOLZ [BUC87], N. PASSUTI [PAS89] et R.Z. LEGEROS [LEG90], P. FRAYSSINET observe un ralentissement des interactions os – implant au fur et à mesure de la repousse osseuse. Au bout de 4 mois, l'ostéointégration des implants contenant du TCP β est complète dans les régions en contact avec l'os cortical. Ces

résultats démontreraient que le calcium issu de la décomposition du phosphate tricalcique ferait office de messenger secondaire vis-à-vis des cellules. Cette interférence avec le processus d'ossification au point de contact avec l'implant aurait pour conséquence la différenciation cellulaire permettant l'apparition du tissu osseux. Une des conséquences possible de la sursaturation ionique de la matrice extracellulaire serait une facilitation de la minéralisation de la matrice collagénique.

R.Z. LEGEROS [LEG90, LEG03] évoque un phénomène similaire en comparant le type de résorption en fonction de la composition chimique des implants phosphocalciques. La résorption ostéoclastique, nécessaire au remodelage osseux par les ostéoblastes, est une fonction de la solubilité des matériaux à base d'HA et de TCP. Selon l'auteur, la composition optimale pour une bonne action des ostéoclastes est un mélange biphasé 25% HA/75% TCP β en comparaison d'un composé monophasé de phosphate tricalcique. La raison évoquée est en rapport direct avec la forte concentration d'ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} relargués suite à la dissolution du TCP qui nuirait à l'activité cellulaire au point de la rendre critique. Une étude analogue est menée par S. YAMADA [YAM97] qui constate que la résorption ostéoclastique est nulle au sein de matériaux composés de 100% d'HA ou de 75% HA/25% TCP β et qu'elle est effective sur des matériaux composés de 25% d'HA/ 75% TCP β et 100% TCP β . L'auteur observe également qu'il est préférable d'utiliser le BCP 25HA/75TCP β à la faveur du TCP β pur du fait de la concentration extracellulaire en calcium consécutive à la biodégradation. En effet, si cette concentration devient trop importante, elle induit une élévation de la concentration calcique en milieu intracellulaire qui a pour conséquence une inhibition de la résorption ostéoclastique ainsi qu'un détachement des ostéoclastes de la surface osseuse. La désagrégation devient par ailleurs problématique lorsque les macrophages ne sont plus en mesure de transporter les particules céramiques hors du site d'implantation [JAR81, DEG93].

Dans une étude datant de 1990, R.Z. LEGEROS observe sur des composés analogues une augmentation du rapport HA/TCP après implantation d'un matériau biphasé [LEG90, DAC03]. Cette hausse est le fruit de la dissolution du TCP et de la reprecipitation de microcristaux d'apatite biologique carbonatée CHA dont le rapport molaire Ca/P est proche de celui de l'hydroxyapatite : plus la proportion de TCP β au sein de la matrice d'HA est importante plus le nombre de microcristaux est élevé. Le fait que les cristaux de CHA constituent un « tapis » de soutien permettant l'adhésion cellulaire pour la réhabilitation

osseuse fait ainsi dire à l'auteur que le contrôle de la quantité de TCP β permet de contrôler la bioactivité des implants. La zone de coalescence que constitue dès lors l'interface os – implant est en constante évolution. Ce caractère dynamique est mis en avant par d'autres auteurs qui rappellent que les ostéoblastes sont des cellules sensibles, d'une part, aux contraintes mécaniques, et d'autre part, à la topographie de surface [BUR00]. Les cellules édifcatrices du tissu osseux sont sensibles, entre autres, à l'énergie de surface, à la taille et à la morphologie des particules, d'où l'intérêt d'un matériau résorbable qui change constamment de surface [BOY96].

Un point non négligeable n'est cependant que très peu abordé dans la littérature : l'influence du gradient de résorbabilité d'un implant composé d'un mélange biphasé HA – TCP β sur le maintien de l'intégrité du biomatériau à l'intérieur du site d'implantation. En effet, certains auteurs considèrent que l'utilisation de granules de BCP en chirurgie ostéoarticulaire est problématique du fait du relargage potentiel des agglomérats non résorbés en dehors du site receveur [DAC03]. Cette question, déjà débattue par le milieu de la chirurgie dentaire, pose le problème de la disposition des grains d'HA et de TCP β au sein d'un matériau fritté et de leur dissociation lors de la résorption du substitut. La position des grains de l'un ou de l'autre des composés est peu connue et peut varier de manière importante en fonction du procédé d'élaboration (mélange de poudres ou décomposition d'une apatite non stoechiométrique déficitaire en calcium). Pour tenter de répondre à cette problématique, une étude récente de J. LU [LU04] compare la réponse cellulaire engendrée par trois types de matériaux macroporeux : TCP β pur, HA pure et BCP (compositions : 40% TCP β / 60% HA ou 30% TCP β / 70% HA). Ces matériaux sont élaborés à partir d'agents porogènes polymériques introduits au sein de suspensions de poudres de phosphate tricalcique β et d'hydroxyapatite mélangées en quantité variable selon la composition finale désirée. Un premier résultat rejoint ceux déjà énoncés concernant l'inhibition cellulaire résultant d'un trop grand nombre de particules relarguées dans le site d'implantation suite à la dissolution des biomatériaux céramiques. En effet, l'auteur constate que la viabilité des cellules (fibroblastes L929) ainsi que leur prolifération est assurée jusqu'à 10 microparticules par cellule. Au-delà de 100 microparticules par cellule, la viabilité et la prolifération cellulaire sont fortement diminuées alors qu'elles sont complètement inhibées pour un nombre de microparticules par cellule supérieur à 10000. Ce résultat permet d'expliquer l'importance du frittage des céramiques

macroporeuses à base de mélange biphasé HA/TCP β . En effet, la présence de phosphate tricalcique constitue une étape limitante du procédé de densification puisque le maintien de la phase β basse température implique de ne pas dépasser 1150°C-1180°C. L'optimum de densification de l'hydroxyapatite est quant à lui atteint pour des températures supérieures de l'ordre de 1220°C-1250°C. J. LU considère qu'il est nécessaire pour l'étude de maintenir le mélange biphasé HA/TCP β , les échantillons de BCP sont donc frittés à 1160°C. Ce cycle thermique ne permet qu'un frittage incomplet résultant en une forte microporosité et donc en de faibles et/ou peu nombreuses connexions entre particules céramiques. Le pontage entre grains étant de mauvaise qualité, la dissolution du matériau est accélérée, le nombre de microparticules relarguées important et la prolifération cellulaire *in vivo* ralentie voire inhibée. L'auteur explique ce résultat par un relargage indifférencié de particules d'HA et de TCP β . Les particules de phosphate tricalcique sont facilement dissoutes et dégradées par les macrophages alors que les particules d'hydroxyapatite, faiblement résorbables, provoquent la mort des cellules et une inflammation des tissus. Ce phénomène se traduit par une inhibition de la prolifération cellulaire engendrant une faible dégradation des implants et une repousse osseuse limitée [tableau I-5]. Il n'est donc pas certain que l'utilisation combinée d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique β permette à terme de contrôler leur dissolution, et donc leur bonne adéquation au cahier des charges pré-établi.

Composition de l'implant	Taux de dégradation (%)	Ostéogénèse (%)
100% HA	0,7	18
BCP 60%HA/40%TCP β	5	12
100% TCP β	40	21

Tableau I-5 : taux de dégradation et taux de repousse osseuse d'implants de phosphate de calcium de composition variable après douze semaines d'implantation dans un fémur de lapin (d'après [LU04])

I.5.4. Bilan

Bien qu'étudiée depuis près d'un siècle, la réalisation d'implants de substitution osseuse à base d'hydroxyapatite et/ou de phosphate tricalcique β nécessite encore aujourd'hui de satisfaire à un grand nombre de compromis. Cette démarche est née d'une combinaison des limites technologiques liées à l'élaboration d'implants phosphocalciques (contrôle des phases

de synthèse, mise en forme et frittage) et d'une méconnaissance des relations entre caractéristiques intrinsèques des matériaux et réponses biologiques engendrées *in vivo*.

La nécessité d'un matériau entièrement résorbable rend le TCP β attractif alors même que sa biodégradation complète et rapide est mise en cause dans la défaillance potentielle du phénomène de reconstruction osseuse. La nécessité de maintenir la résistance mécanique de l'ensemble implant - site receveur pendant la dégradation implique une stabilité de l'interface os - biocéramique et donc un taux de résorption équivalent au taux de réhabilitation osseuse. Pour pallier les médiocres propriétés mécaniques de l'HA et du TCP β , les recherches se sont axées vers une utilisation conjointe des deux composés. Cette combinaison devrait éviter une dégradation trop rapide des implants en environnement biologique et donc une stabilité de leur comportement *in vivo*. En terme d'étude biologique, il serait préférable de travailler avec un matériau composé de 25% d'HA et de 75% de TCP β pour une résorption optimisée. En terme de tenue mécanique *ex vivo*, il serait nécessaire d'augmenter la teneur massique en hydroxyapatite et donc de diminuer la solubilité de l'implant.

Si le domaine d'application des apatites phosphocalciques est limité à une substitution exempte de contraintes mécaniques importantes, il est néanmoins indispensable de reconsidérer le procédé d'élaboration des pièces vouées à l'implantation. Outre la préparation de structures macroporeuses homogènes parfaitement interconnectées, c'est surtout la phase de frittage des composés qui doit faire l'objet d'une attention particulière. L'optimisation du cycle de calcination des biocéramiques a donc pour objectif une densification aussi élevée que possible de la microstructure permettant d'éviter la fragilisation de l'édifice par la présence de micropores tant du point de vue mécanique que du point de vue de la résorbabilité *in vivo*. Cette étape est fondamentale dans le cas des matériaux biphasés HA/TCP β puisque la qualité du frittage pourrait avoir une influence directe sur le caractère biocompatible des implants.

I.6. Perspectives et développements actuels

Les recherches menées aujourd'hui dans le secteur des biomatériaux sont ouvertement consacrées à *l'ingénierie tissulaire*. Cette spécialité récente est décrite par P. HARDOUIN comme étant dédiée à « (...) *maintenir ou améliorer la fonction de tissus humains grâce à des substituts tissulaires incluant des éléments vivants.* » [HAR00]. L'objectif est donc

d'approcher la capacité des tissus à se régénérer et à s'autoréparer en établissant un compromis entre la fonction et la forme, la biochimie (forme biomoléculaire des surfaces) et la biomécanique [HEN94]. La méthode consiste à associer une matrice artificielle, des cellules vivantes ainsi que des facteurs bioactifs. L'application de ce principe au milieu de la substitution osseuse permet d'envisager une thérapie cellulaire en utilisant les structures macroporeuses comme support tridimensionnel de cellules analogues à des facteurs de croissance (ex. : *Marrow Progenitor Cells* MPC, *Bone Morphogenetic Protein* BMP) et de protéines d'adhésion (séquence d'acides aminés RGD) [BUR00, HAR00]. La mise au point de biomatériaux hybrides ajoute ainsi à la longue liste du cahier des charges des substituts osseux de nouveaux paramètres à contrôler :

- La topographie de surface du support pour une bonne qualité d'attachement et la survie des cellules [BUR00, BIG02],
- Une taille moyenne de pores et une tortuosité adaptées au relargage des produits actifs à partir de structures macroporeuses [BUR00].

La fabrication de nouveaux tissus nécessite donc une approche interdisciplinaire combinant la biologie moléculaire et cellulaire, la médecine clinique, la biochimie, l'immunologie, l'ingénierie et la science des matériaux [WAR03].

CHAPITRE II

Techniques expérimentales et méthodologie

CHAPITRE II – TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODOLOGIE

II.1. Elaboration des matériaux

II.1.1. Synthèse des poudres

II.1.1.1. Montage et procédure expérimentale

Le dispositif de synthèse des phosphates de calcium est représenté par la **figure II-1**. Les poudres sont obtenues par précipitation en voie aqueuse à partir de solutions de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, France) et d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich, France). La dissolution des réactifs de départ se fait dans de l'eau distillée. Les quantités de matière sont calculées pour obtenir un rapport molaire Ca/P global en réactifs égal à 1,500 pour la synthèse de phosphate tricalcique apatitique. La solution de nitrate de calcium est introduite à une concentration de $0,6413 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le réacteur et chauffée à la température souhaitée sous agitation et sous balayage d'argon. La température est contrôlée par un régulateur relié à un chauffe ballon et équipé d'une sonde plongeant dans la solution (HORST HT 40). Une colonne à reflux permet la recondensation des produits gazeux durant la synthèse. Le pH est contrôlé et régulé grâce à un régulateur de pH doté d'une pompe doseuse (BL 7916 Hanna Instruments). L'ajustement du pH s'effectue par ajout automatique d'une solution d'ammoniaque NH_4OH (Aldrich, France). Parallèlement, la solution de phosphate diammonium préparée à $0,4275 \text{ mol.L}^{-1}$ est chauffée par une plaque régulatrice munie d'une sonde de mesure (IKATRON ETS D3 Labortechnik) à la même température que la solution de nitrate de calcium. Lorsque les deux solutions de réactifs sont à la température souhaitée, la solution de phosphate est additionnée dans le réacteur à débit contrôlé (50 mL.mn^{-1}) grâce à une pompe péristaltique (Pump Drive PD5001 HEIDOLPH). Le réacteur est maintenu sous balayage d'argon pendant toute la durée de la manipulation (débit de 0.5 L.mn^{-1}) afin d'éviter toute présence de CO_2 dissout de l'air ambiant pouvant

induire la formation d'apatite carbonatée. Après ajout complet de la solution de phosphate, l'ensemble est maintenu sous agitation à la température de synthèse pour une durée de maturation variable. Un prélèvement de 150 mL est réalisé à chaque valeur de temps de maturation choisie. L'ultime étape est la filtration sous vide du produit précipité, sans opération de lavage. Le gâteau obtenu est ensuite séché dans une étuve à 100°C pendant 24 heures.

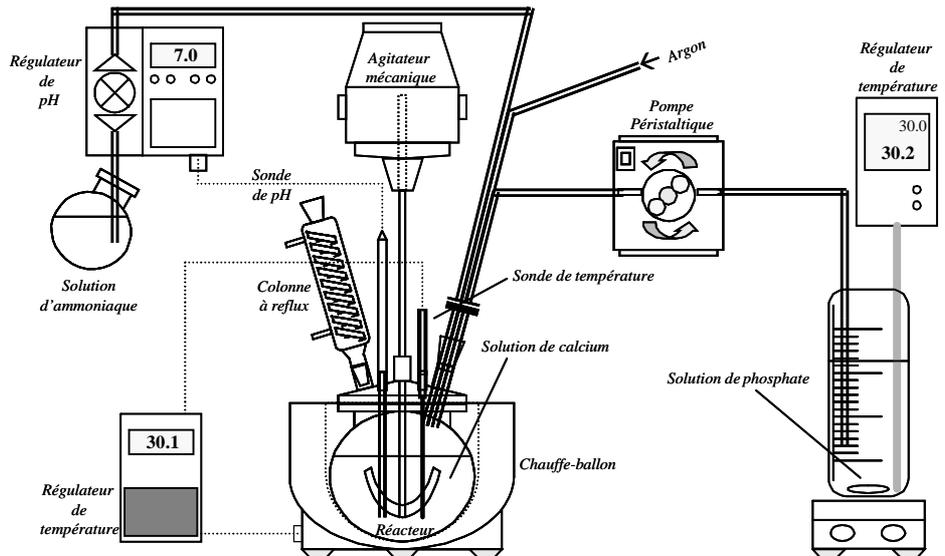


Figure II-1 : schéma du montage de synthèse en lots

II.1.1.2. Méthodologie

II.1.1.2.1. Etude d'un phénomène

L'expression d'un phénomène est par essence la conséquence de la manifestation de l'ensemble des paramètres dont il subit l'influence. Il s'en suit que, sous une forme mathématique, une grandeur d'intérêt Y , dénommée réponse, peut être assimilée à une fonction des variables influentes X_i , appelées facteurs **[Expression II-1]**.

$$Y = f(X_1, \dots, X_k), i = 1 \dots k$$

Expression II-1 : représentation mathématique d'un phénomène

L'étude d'un phénomène revient alors à mesurer la réponse en fonction des différentes valeurs que l'on peut donner aux facteurs. La méthode classique pour étudier un phénomène consiste à faire varier la valeur d'un facteur en maintenant à un niveau fixe tous les autres.

L'expression du phénomène est alors caractérisée par la mesure de la grandeur d'intérêt Y en fonction des valeurs prises par la variable non fixée X_j . A la fin de l'expérimentation, l'influence de X_j sur Y est généralement exprimée par la courbe représentative $Y = f(X_j)$. L'étude complète du phénomène nécessite donc d'appliquer successivement cette méthode de travail à chacun des facteurs. Cette méthode d'individualisation des variables ne permet donc pas d'accéder directement à leurs interactions, c'est-à-dire aux effets combinés qu'elles peuvent avoir sur la réponse.

La différence fondamentale entre la méthode classique et la méthode des plans d'expériences tient au fait que pour cette dernière les valeurs prises par toutes les variables changent à chaque essai. Cette stratégie de recherche permet d'établir un modèle mathématique empirique décrivant les évolutions du phénomène observé. Ce modèle autorise la détection des optimaux et des éventuelles interactions entre les variables. La méthode de planification des essais de l'expérimentation détermine un nombre maximal de coefficients que peut contenir la relation mathématique. La forme générale du modèle postulé permet de choisir le plan d'expériences adapté qui définit les caractéristiques des essais à effectuer. L'utilisation de l'outil statistique permet ensuite de valider la relation empirique et de sélectionner le meilleur sous-modèle en ne conservant, parmi toutes les variables, que celles qui décrivent le mieux le phénomène [GOU96]. La méthode des plans d'expériences conduit finalement, dans son domaine de validité, à la connaissance des évolutions d'un phénomène de façon continue et rend possible la prédiction statistique d'une expérience non réalisée [BOX78].

II.1.1.2.2. Les plans d'expériences de Doelhart

Parmi les nombreux plans d'expériences existants en méthodologie de la recherche expérimentale, une préférence a été accordée aux plans de Doelhart afin d'appréhender la synthèse du phosphate tricalcique apatitique pur. Ce type de plan permet en effet d'exprimer les manifestations d'un phénomène soumis aux variations de deux facteurs sous la forme d'un polynôme du second degré avec un nombre d'essais limité.

II.1.1.2.2.1. Variables centrées réduites

En méthodologie des plans d'expériences, une uniformisation des systèmes d'unités de tous les facteurs est effectuée par réduction des variables. Ces variables réduites sont sans unité. Le changement de référence s'effectue avec l'expression II-2.

$$X_{\text{réduit}} = \frac{X_{\text{réel}} - \bar{X}_{\text{domaine réel}}}{\left(\frac{X_{\text{réel maxi}} - X_{\text{réel mini}}}{2}\right)}$$

Expression II-2 : coordonnées des variables centrées réduites

Dans ce repère réduit, la valeur maximale d'un facteur, dénommée niveau haut, est à la valeur +1. Sa valeur minimale, dénommée niveau bas, est égale à -1.

II.1.1.2.2.2. Le réseau uniforme et la matrice d'expériences

Le réseau de Doehlert à deux facteurs se caractérise par une répartition uniforme de six points expérimentaux autour d'un point central dans l'espace des facteurs normés [Figure II-2]. L'espace des variables étant normé à l'unité, on peut aisément définir les coordonnées des points expérimentaux qui permettent d'établir la matrice d'expérience [Tableau II-1]. Cette structure matricielle s'appuie sur la réalisation de sept essais. L'expérience correspondant au point central du réseau de Doehlert (coordonnées $X_1 = X_2 = 0$) peut être répétée plusieurs fois afin d'accroître la précision du modèle mathématique qui sera établi.

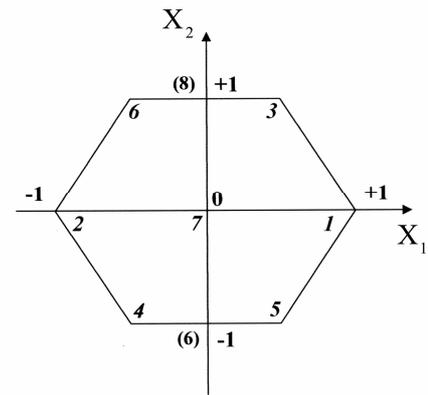


Figure II-2 : représentation du réseau de Doehlert à 2 facteurs

N°	X_1	X_2
1	+1	0
2	-1	0
3	+0,5	+0,866
4	-0,5	-0,866
5	+0,5	-0,866
6	-0,5	+0,866
7	0	0

Tableau II-1 : matrice d'expériences d'un plan de Doehlert à deux facteurs

II.1.1.2.2.3. Modèle et traitement mathématiques

Le modèle mathématique constitue l'expression qui permet de relier la mesure d'une caractéristique aux effets des deux variables qui lui ont donné naissance. Sous les hypothèses que le phénomène ne présente pas de discontinuité dans le domaine d'étude, et que la représentation graphique de la réponse ne soit pas trop complexe, la forme mathématique peut alors être formulée selon l'**expression II-3**.

$$Y(X_1, X_2) = A_0 + A_1 \cdot X_1 + A_2 \cdot X_2 + A_{11} \cdot X_1^2 + A_{22} \cdot X_2^2 + A_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + \varepsilon(X_1, X_2)$$

A_i : coefficient

Expression II-3 : modèle mathématique associé à un plan de Doehlert à deux facteurs

Ce polynôme permet de mettre en évidence, d'une part les interactions pouvant exister entre les deux variables (coefficient A_{12}), et d'autre part les influences au second degré des facteurs (coefficients A_{11} et A_{22}). Le modèle mathématique doit permettre de représenter au mieux les évolutions du phénomène expérimental dans le domaine d'étude. L'écart $\varepsilon_i(X_1, X_2)$ qui existe entre la valeur expérimentale Y_{icxp} et la valeur calculée Y_{ical} est minimisé sur la globalité de l'expérimentation par la méthode des moindres carrés. La validité globale du modèle est obtenue à l'aide d'une analyse de la variance. L'estimation S^2 de la variance σ^2 associée au modèle et aux résidus [**Expression II-4**] permet de réaliser le test de Fisher-Snédecor [**Expression II-5**].

$$S^2_{\text{modèle}} = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{\text{ical}} - \bar{Y})^2}{\text{degré de liberté associé}} \quad S^2_{\text{résidu}} = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{\text{ical}} - Y_{\text{icxp}})^2}{\text{degré de liberté associé}}$$

Expression II-4 : estimation de S^2 de la variance σ^2 du modèle et du résidu

$$F = \frac{S^2_{\text{modèle}}}{S^2_{\text{résidu}}}$$

Expression II-5 : test de Fisher-Snédecor (F-test)

Ce dernier, également appelé *F-test*, attribue une probabilité (Pr), fournie par des tables, qui définit le seuil de confiance global de l'expression. Les analyses statistiques appliquées au polynôme ne suffisent pas à juger de la représentativité de l'expression établie. Elles ne fournissent pas de renseignement statistique sur les coefficients pris individuellement. En conséquence, une analyse statistique est également appliquée à ces coefficients afin d'évaluer

leur niveau d'intérêt. Elle est réalisée après calcul de l'écart type par le test de *Student-Fisher* appliqué à chacune des estimations des coefficients. Le seuil de confiance de chaque coefficient est, comme dans le cas du modèle mathématique, déterminé par une probabilité Pr' définie dans des tables avec le test de *Student-Fisher*.

L'étude d'un phénomène par la méthode des plans d'expériences s'effectue par la résolution de calculs matriciels complexes. De plus, les analyses statistiques indispensables à la représentation du modèle viennent accentuer le poids des mathématiques dans la stratégie employée. Pour prendre connaissance de la théorie mathématique inhérente au traitement des plans d'expériences, on se reportera aux ouvrages de J. GOUPY [GOU96] et D. BENOIST [BEN94]. Par ailleurs et pour les mêmes raisons, l'ensemble des différentes étapes de la méthode présentée a été géré par le logiciel NEMROD (série 3.0 et W, L.P.R.A.I., Aix – Marseille).

II.1.2. Réalisation de suspensions de phosphate de calcium

Les poudres de phosphate de calcium utilisées pour la réalisation ultérieure de matériaux macroporeux sont mises en suspension en milieu aqueux. Ces suspensions sont caractérisées par un pourcentage massique en matière sèche (noté % M_s), une teneur en dispersant (notée D) ainsi qu'une teneur en liant (notée L). Ces deux dernières sont exprimées en $\text{mg}_{[\text{d'adjuvant}]} / \text{m}^2_{[\text{de poudre}]}$ afin de pouvoir adapter les valeurs aux caractéristiques des différentes poudres utilisées. Par ailleurs, les masses d'adjuvants introduites dans les suspensions rendront compte de la masse de molécules actives, l'eau de mise en solution de ces adjuvants étant comptabilisée dans la masse d'eau totale de la suspension. Ainsi la valeur 100% est obtenue en additionnant les pourcentages massiques de matière sèche (% M_s) et d'eau (% M_{H_2O}) [Expression II-6], les masses d'adjuvants étant comptabilisées en supplément. Le **tableau II-2** rend compte de la terminologie employée pour définir la mise en suspension.

$$\% M_s + \% M_{H_2O} = 100\%$$

Expression II-6 : relation de définition des suspensions

TERMINOLOGIE DE MISE EN SUSPENSION	
Termes	Définition
$\% M_s$	Teneur massique en matière sèche (%)
$\% M_{H_2O}$	Teneur massique en eau (%)
D	Teneur en dispersant (mg/m ²)
L	Teneur en liant (mg/m ²)
m_s	Masse de matière sèche (g)
m_D	Masse de solution de dispersant (g)
m_L	Masse de solution de liant (g)
$m_{\text{totale}(H_2O)}$	Masse totale d'eau contenue dans une suspension (g)
m_{H_2O}	Masse d'eau ajoutée (g)
S_{BET}	Surface spécifique de la poudre (m ² /g)
S_T	Surface développée totale de la poudre (m ²)

Tableau II-2 : terminologie utilisée pour les calculs de paramètres de mise en suspension

L'action des adjuvants organiques en surface des particules de phosphate de calcium oblige à adapter les quantités introduites en fonction de la morphologie de la poudre utilisée. Il est donc primordial de connaître au préalable la surface spécifique de la poudre (S_{BET}) afin d'en déduire, en fonction de la masse de matière sèche à mettre en suspension (m_s), la valeur de surface totale des grains (S_T) [**Expression II-7**]. Le calcul des masses d'adjuvants organiques est ensuite donné par les teneurs en dispersant (D) et liant (L) retenues pour l'expérience.

$$S_T = m_s \times S_{BET}$$

$$m_D = S_T \times D = m_s \times S_{BET} \times D$$

$$m_L = S_T \times L = m_s \times S_{BET} \times L$$

Expression II-7 : calcul des quantités de dispersant et de liant pour la mise en suspension

La quantité d'eau utilisée comme solvant pour le conditionnement commercial des adjuvants doit être soustraite à la masse totale d'eau contenue dans une suspension (notée $m_{\text{totale}(H_2O)}$) calculée en complément à 100% de la teneur massique en matière sèche. Cette masse totale d'eau peut être déduite de la relation de proportionnalité existant entre le rapport des teneurs

massiques d'eau et de matière sèche (respectivement $\%M_{H_2O}$ et $\%M_s$) et le rapport des masses d'eau et de matière sèche (respectivement m_{H_2O} et m_s) [**Expression II-8**] :

$$\frac{m_{totale(H_2O)}}{m_s} = \frac{\%M_{H_2O}}{\%M_s} \Leftrightarrow m_{totale(H_2O)} = m_s \times \frac{\%M_{H_2O}}{\%M_s}$$

Expression II-8 : expression théorique de la masse totale d'eau d'une suspension

La solution commerciale de dispersant contient 75% d'eau pour 25% de molécules actives et la solution de liant contient quant à elle 80% d'eau pour 20% de molécules actives. En tenant compte des conditions précédemment citées, les relations suivantes permettent de calculer la masse d'eau à ajouter au mélange pour la mise en suspension [**Expression II-9**].

$$m_{H_2O} = m_s \times \frac{\%M_{H_2O}}{\%M_s} - (0,75 \times m_D) - (0,80 \times m_L)$$

$$m_{H_2O} = m_s \times \left(\frac{100 - \%M_s}{\%M_s} \right) - m_s \times S_{BET} \times (0,75 \times D + 0,80 \times L)$$

$$m_{H_2O} = m_s \times \left(\frac{100 - \%M_s}{\%M_s} - S_{BET} \times (0,75 \times D + 0,80 \times L) \right)$$

Expression II-9 : masse d'eau distillée à ajouter au mélange pour la mise en suspension

La mise en suspension correspond à une étape de broyage-mélange réalisée en introduisant les constituants (poudre, eau, dispersant, liant) dans une jarre en alumine de 250 mL. Le broyage est assuré par addition de billes d'alumine. La jarre est ensuite placée dans un mélangeur de type planétaire (Pulvérisette 6 – FRITSCH) pour une durée et une vitesse de rotation définies par l'expérience. Le chargement de la jarre pourra être réalisé en plusieurs étapes. Dans le cas de prélèvements effectués pendant l'étape de broyage-mélange, le nombre de billes d'alumine sera modifié en fonction du volume de suspension restant dans la jarre pour maintenir le rapport $\frac{masse_{billes}}{masse_{barbotine}}$ constant.

II.1.3. Mise en forme de pièces macroporeuses

La mise en forme des matériaux macroporeux est réalisée par imprégnation de mousses organiques par les suspensions de poudres. Afin d'éviter toute incidence de la qualité de manipulation de l'opérateur sur la reproductibilité, l'hypothèse d'une imprégnation manuelle

a été écartée à la faveur de l'utilisation d'un montage d'imprégnation/essorage réalisé au laboratoire [Figure II-3]. Il permet notamment d'assurer la reproductibilité des imprégnations grâce à un système de réglage de la hauteur de pressage des mousses. Après imprégnation, les échantillons sont séchés à l'air libre pendant 24 heures, puis à 50°C pendant 24 heures et enfin à 80°C pendant 24 heures.

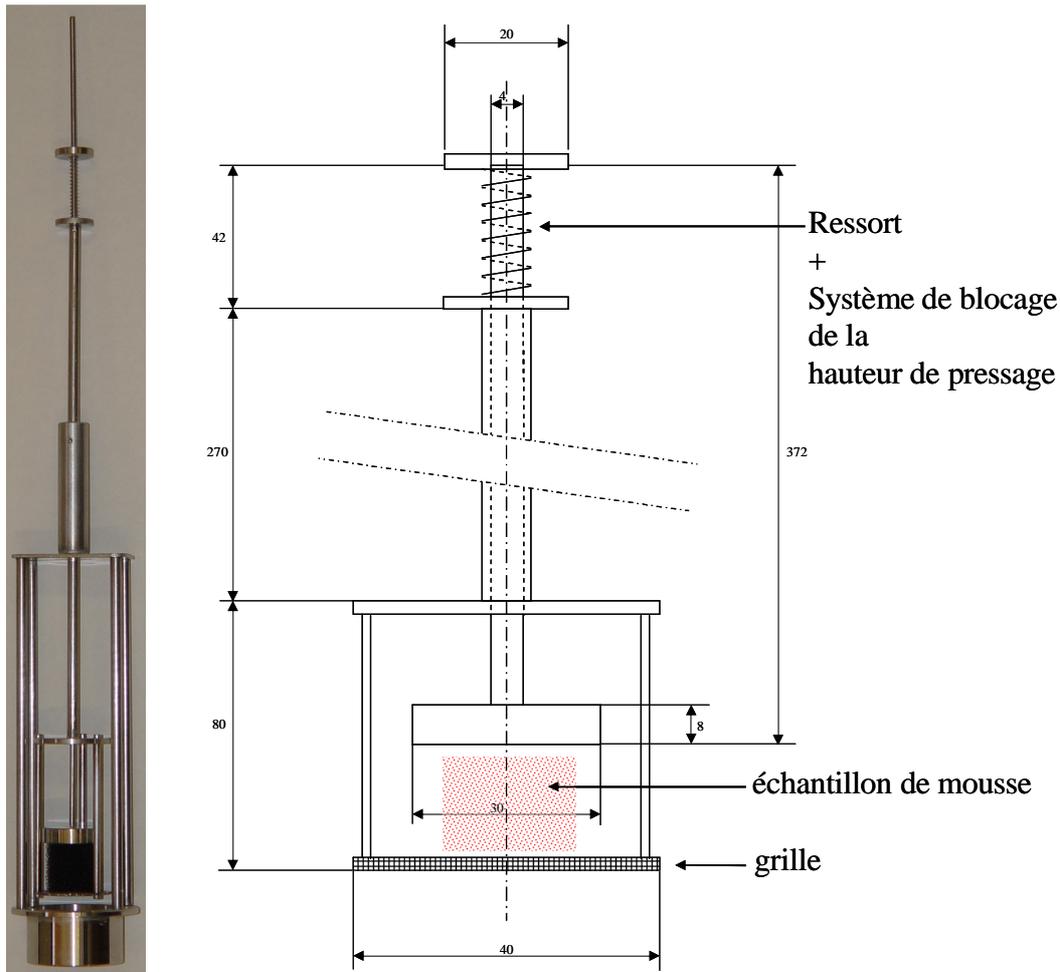


Figure II-3 : photographie et schéma du montage d'imprégnation des échantillons de mousse

II.1.4. Densification des matériaux

II.1.4.1. Etude dilatométrique

L'étude du frittage naturel des poudres est suivie sur un dilatomètre vertical informatisé SETARAM TMA 92. Pour l'analyse de poudres après synthèse, des pastilles sont réalisées par pressage sous contrainte uniaxiale de 100-120 MPa dans un moule métallique de

diamètre 10 mm pour un taux de compaction final proche de 50%. Concernant l'analyse de poudres issues de suspensions, les pastilles sont réalisées par coulage en moule de plâtre, le taux de compaction final allant dans ce cas de 50% à 55% selon la composition des suspensions. Afin d'éviter toute pollution de l'appareil par les résidus de synthèse ou les adjuvants organiques de mise en forme, les produits seront préalablement calcinés à 600°C dans un four de décrassage.

II.1.4.2. Frittage des pièces macroporeuses

Le frittage naturel des pièces macroporeuses est effectué sous air dans un four type SUPER KANTHAL. Différents cycles thermiques ont été utilisés, ils seront définis au cas par cas par la suite.

II.1.4.3. Frittage sous charge

Les caractéristiques mécaniques d'un matériau dépendent de sa microstructure, notamment de la taille des grains et de la porosité résiduelle. Le frittage sous charge peut alors s'avérer utile pour mieux contrôler ces paramètres. Cette technique est particulièrement intéressante pour l'étude des propriétés mécaniques du phosphate tricalcique. Celui-ci présente en effet une coalescence granulaire importante à basse température doublée d'un grossissement de grain conséquent à haute température [RAY02]. Une densification rapide par pressage à chaud limite d'une part le grossissement et le risque de croissance anormale des grains et, d'autre part, permet une diminution de la température de frittage, donc un meilleur contrôle de la microstructure finale.

Les poudres brutes de synthèse sont tout d'abord séchées à 100°C pendant 24 heures, puis calcinées à 740°C pendant 2 heures afin d'obtenir une surface spécifique de l'ordre de 10 m²/g. Elles sont par la suite introduites dans un moule en graphite de diamètre 30 mm dont les parois ont été préalablement recouvertes d'une fine couche de nitrure de bore de façon à limiter la diffusion ou la réaction du carbone avec les échantillons. Le traitement thermique est réalisé dans un four de frittage sous charge (La Physique Appliquée) dont le système hydraulique permet l'application d'une contrainte uniaxiale à haute température. L'élément chauffant, permettant d'atteindre des températures proches de 2000°C, est un résistor en graphite qui impose de travailler sous atmosphère neutre. Le gaz inerte choisi est l'argon. Les cycles de frittage sous charge retenus pour densifier les matériaux ont été réalisés à des

températures de palier comprises entre 900°C et 1100°C pour des temps allant de 30 minutes à 4 heures sous une contrainte de 20 MPa. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été prises égales à 10°C/mn.

II.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX

II.2.1. Caractérisation des matériaux pulvérulents

II.2.1.1. Microscopie électronique

La morphologie des poudres est mise en évidence par microscopie électronique à balayage (MEB) au moyen d'un appareillage HITACHI S2500.

II.2.1.2. Analyse granulométrique

La granulométrie des poudres est déterminée grâce à un granulomètre laser CILAS 1064 Liquide. Les mesures sont effectuées en milieu liquide dans un mélange eau (solvant) + Hexamétaphosphate de sodium (dispersant). Afin d'assurer une désagglomération correcte de la poudre, l'ensemble est soumis à 30 secondes d'ultrasons en début d'analyse.

II.2.1.3. Mesure de surface spécifique

La surface spécifique des poudres est évaluée par la méthode B.E.T. à l'aide d'un appareillage MICROMERITICS ASAP 2010. Les mesures sont effectuées en 4 points sur l'isotherme d'adsorption de diazote N₂. La caractérisation est effectuée après dégazage sous vide de la poudre à 250°C pendant plusieurs heures. La taille des particules élémentaires peut être estimée à partir de la mesure de surface spécifique [**Expression II-10**].

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S}$$

ρ : masse volumique du composé ; D : diamètre des particules (supposées sphériques) ; S : surface spécifique

Expression II-10 : loi de détermination de la taille des particules élémentaires

II.2.1.4. Analyse qualitative par diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallisées sur chaque poudre est réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre SIEMENS D5000 ($\theta/2\theta$, $\text{CuK}\alpha$). Les paramètres d'analyses sont un pas de 0.02° (en 2θ) et un temps de comptage de 5 secondes sur un intervalle $[20, 40^\circ]$ (en 2θ). Les numéros des fiches PDF (*Powder Diffraction Files*) de la base de données ICDD (*International Center for Diffraction Database*) des composés d'intérêt sont présentés au sein du **tableau II-3**.

<i>Composés</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Numéro PDF</i>
Phosphate tricalcique β	TCP β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	9-169
Phosphate tricalcique α	TCP α	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	29-359
Hydroxyapatite	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9-0432
Pyrophosphate de calcium β	CPP β	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	9-0346
Phosphate dibasique anhydre	DCPA (monérite)	CaHPO_4	9-080

Tableau II-3 : fiches DRX des principaux phosphates de calcium

II.2.1.5. Diffractométrie par rayons X en température

L'évolution structurale des poudres de phosphate tricalcique est suivie par diffraction des rayons X programmée en température dans le domaine $20^\circ\text{C} - 1250^\circ\text{C}$ sous air. L'enregistrement des diffractogrammes est effectué à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'un four haute température (ANTON PAAR HKT 10) et d'un détecteur à position (ouverture de 14°). Le porte échantillon support de chauffage est un ruban de platine. La vitesse de montée en température est de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$. Lorsque la température de consigne est atteinte, elle est stabilisée pendant une courte période de 10 mn avant l'analyse qui se déroule pendant un temps de palier de 30 mn. L'intervalle de mesure est compris entre 20° et 70° (en 2θ).

L'obtention de diffractogrammes par thermodiffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de la cristallographie du TCP β avec une montée en température par affinement des paramètres de maille. La méthode utilisée est la méthode WPF (*Whole Pattern Fitting* ou *méthode de Le Bail* [VIT05]) ; elle est mise en œuvre à l'aide du logiciel FULLPROOF.

Outre les paramètres propres au modèle cristallographique choisi, cette méthode permet d'affiner des paramètres plus spécifiques liés à l'instrument de diffraction comme la largeur des pics ou encore la position de l'échantillon (modifiable avec la dilatation du platine lors de la montée en température).

II.2.1.6. Analyse par spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges des poudres sont enregistrés en transmission par un spectromètre à transformée de Fourier (PERKIN ELMER, Spectrum One) entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Afin de réaliser la pastille d'analyse, 1,5 mg de poudre sont mélangés dans un mortier en agate à 300 mg de KBr et pressés dans un moule de 13 mm de diamètre. Le bromure de potassium étant très sensible à l'humidité ambiante, un blanc est systématiquement réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur. Ce blanc est ensuite défalqué des spectres de poudres réalisés.

II.2.1.7. Analyses thermiques

L'étude du comportement thermique des poudres est réalisée grâce à un appareillage couplant analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (T.A. INSTRUMENTS SDT 2960 Simultaneous DSC/TGA). Les analyses se font en atmosphère neutre sous un flux d'argon de 100 mL/mn. Selon le type d'analyse privilégié, la montée en température sera de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ (analyse thermogravimétrique) ou de $30^\circ\text{C}/\text{mn}$ (analyse thermique différentielle), et le refroidissement paramétré à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$. Une masse de poudre moyenne de 10 mg est utilisée pour chaque expérimentation. Les creusets d'analyse sont en alumine.

II.2.2. Caractérisation des suspensions de phosphate de calcium

II.2.2.1. Comportements rhéologiques [COU91]

Les essais de viscosimétrie ont pour but d'étudier l'influence de divers paramètres tels que le pH, la température, la teneur en dispersant, sur l'état de dispersion d'une suspension. Le coefficient de viscosité dynamique μ (Pa.s), est le rapport de la contrainte de cisaillement (notée t , en Pa) à la vitesse de cisaillement (ou gradient de vitesse, notée $\dot{\gamma}$, en s^{-1}) pour une contrainte appliquée donnée. La viscosité étant dépendante de τ ou de $\dot{\gamma}$, elle est aussi appelée

viscosité apparente. Ce coefficient suffit à caractériser les propriétés d'écoulement des suspensions à une température donnée uniquement pour les liquides *newtoniens* pour lesquels il y a proportionnalité entre contrainte et vitesse de cisaillement

($\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{constante}$). Dans ce cas, la

viscosité est donc indépendante du cisaillement. Ce n'est cependant plus vrai dans le cas de liquides *non newtoniens*, pour lesquels la relation de proportionnalité n'est plus vérifiée, et qui présentent un comportement en écoulement beaucoup plus complexe.

Le graphique représentant l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement est appelé rhéogramme et résume l'ensemble des propriétés d'écoulement de

l'échantillon. Une typologie des différents comportements peut être établie en fonction du profil du rhéogramme représentatif [Figure II-4].

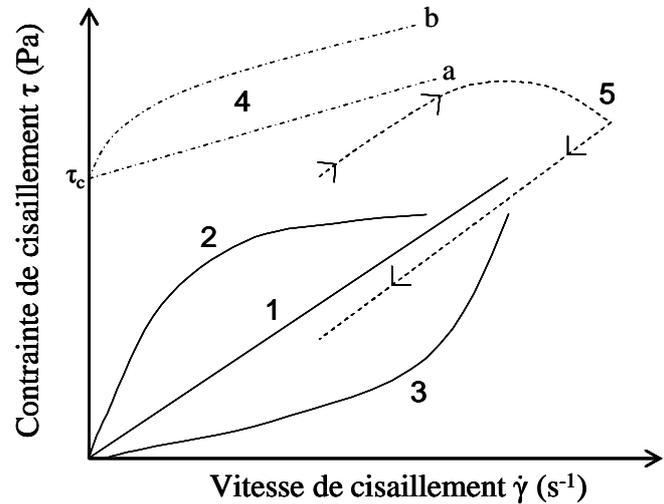


Figure II-4 : principaux types de comportement à l'écoulement :

- (1) fluide newtonien, (2) fluide rhéofluidifiant,
- (3) fluide rhéoépaississant,
- (4) fluide plastique, (5) fluide thixotrope

(1) Le comportement *newtonien* (encore appelé *normal* ou *parfait*) est défini par un rhéogramme linéaire. Un fluide est dit *newtonien* si sa viscosité est indépendante de la contrainte appliquée. La viscosité dynamique est alors souvent notée η et la loi de comportement du fluide est linéaire et de la forme $\tau = K \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot \dot{\gamma}$,

(2) Le comportement *rhéofluidifiant* (encore appelé *pseudo-plastique*) est défini par un rhéogramme dont la concavité est tournée vers le bas : la viscosité décroît lorsque la contrainte ou la vitesse de cisaillement augmente. Il y a donc fluidification du liquide considéré, ce comportement pouvant être modélisé par une loi de puissance dite loi d'Ostwald de la forme $\tau = K \dot{\gamma}^n$ avec $n < 1$ ($n = 1$ pour les fluides newtoniens),

(3) Le comportement *rhéoépaississant* (encore appelé *dilatant*) est défini par un rhéogramme dont la concavité est tournée vers le haut : la viscosité croît lorsque la contrainte ou la vitesse

de cisaillement augmente. Il y a solidification du fluide considéré. Ce comportement peut alors être décrit par une loi de type puissance dite loi d'Ostwald de la forme $t = K\dot{\gamma}^n$ avec $n > 1$,

(4) Le comportement à *seuil de contrainte* (encore appelé *plastique*) est défini par un rhéogramme présentant une contrainte critique appelée *seuil d'écoulement* : le matériau ne s'écoule qu'au-delà de cette contrainte critique t_c . De tels matériaux possèdent une structure tridimensionnelle rigide au repos. Le seuil d'écoulement correspond donc à la force nécessaire pour vaincre les forces de cohésion de type Van Der Waals. Au-delà de cette valeur seuil, cette cohésion est détruite et l'écoulement s'effectue sous la contrainte $(t-t_c)$. Deux types d'écoulements sont observés pour les corps à comportement plastique : linéaire et non-linéaire. Un liquide qui se comporte comme un liquide *newtonien* au-delà du seuil d'écoulement t_c est appelé liquide de Bingham (figure II-4 4/a). L'équation rhéologique associée à ce comportement linéaire est la suivante :

$$\tau < \tau_c \Leftrightarrow \dot{\gamma} = 0$$

$$\tau > \tau_c \Leftrightarrow \tau = \tau_c + \eta\dot{\gamma}$$

η : viscosité plastique

Deux modèles rhéologiques permettent de décrire le mode d'écoulement pour des comportements plastiques non-linéaires (figure II-4 4/b) :

$$\tau < \tau_c \Leftrightarrow \dot{\gamma} = 0$$

$$\tau > \tau_c \Leftrightarrow \sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta\dot{\gamma}}$$

η : viscosité plastique

Loi de Casson

$$\tau < \tau_c \Leftrightarrow \dot{\gamma} = 0$$

$$\tau > \tau_c \Leftrightarrow \tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n$$

K, n : coefficients constants

Loi de Herschel-Bulkley

La valeur du coefficient n de la loi de Herschel-Bulkley permet de décrire le type d'écoulement :

- $n < 1$: comportement rhéofluidifiant (figure II-4 4/b)
- $n = 1$: comportement linéaire défini par l'équation de Bingham
- $n > 1$: comportement rhéoépaississant

(5) Le comportement *thixotrope* est défini par des rhéogrammes différents en montée et en descente de vitesse de cisaillement. Le comportement de ces fluides *non newtoniens* dépend du temps car les modifications de la structure microscopiques ne sont pas instantanées. La courbe 5 de la figure II-4 présente un exemple de manifestation de ces phénomènes. La courbe obtenue lors de la phase de montée en vitesse de cisaillement est appelée courbe de *charge* alors que la courbe obtenue en faisant décroître à la même vitesse la valeur de la vitesse de cisaillement est dite courbe de *décharge*. La structure du fluide ayant été modifiée durablement lors de la charge, son comportement rhéologique est affecté et la courbe de décharge présente un profil différent de celui de la courbe de charge. Un fluide est donc *thixotrope* si sa viscosité, à vitesse de cisaillement constante, diminue au cours du temps à condition que ce phénomène soit réversible. La propriété de thixotropie concerne en général les corps fluidifiants et plastiques et, plus rarement, les corps épaississants.

II.2.2.2. Mesures rhéologiques

La rhéologie des barbotines a été caractérisée à une température de 20-25°C par l'intermédiaire d'un viscosimètre HAAKE ROTOVISCO RV20. L'appareillage est constitué d'un cylindre plein chargé d'appliquer la vitesse de déformation et d'un cylindre creux qui contient la suspension [Figure II-5]. Le liquide qui adhère aux parois des deux cylindres coaxiaux se trouve entraîné par la rotation du corps mobile. On enregistre alors la contrainte de cisaillement qui est la réponse de la barbotine en fonction du gradient de vitesse imposé. La figure II-6 présente le diagramme de vitesse imposée (fonction triangulaire $\dot{\gamma} = f(\text{temps})$). Les paramètres opératoires pour l'enregistrement des

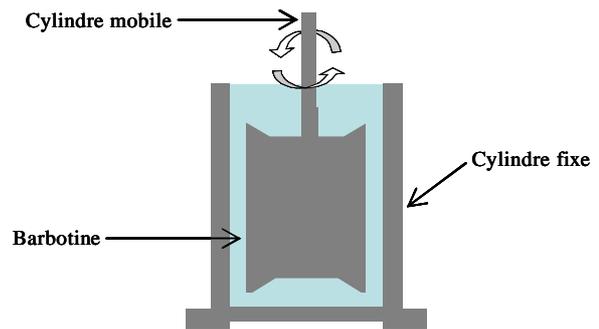


Figure II-5: dispositif de mesure rhéologique

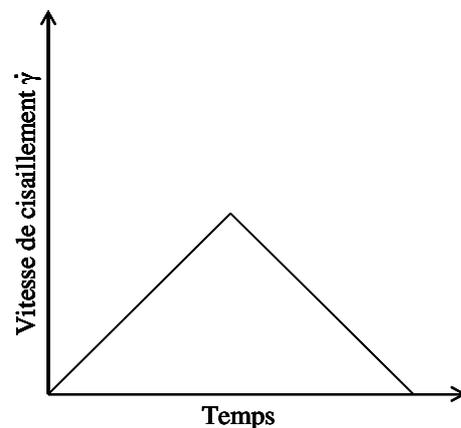


Figure II-6 : diagramme de contrainte imposée pour la détermination du comportement rhéologique d'une suspension

rhéogrammes sont les suivants :

- Montée linéaire en vitesse de cisaillement de 0 s^{-1} à 450 s^{-1} en 2 mn
- Descente linéaire en vitesse de cisaillement de 450 s^{-1} à 0 s^{-1} en 2 mn
- 1000 points de mesure au total pendant le cycle

II.2.2.3. Mesures d'acoustophorèse [BAB89, LAU01]

Cette technique de mesure de la mobilité électrocinétique repose sur un effet électroacoustique qui se produit quand un champ électrique alternatif de haute fréquence (# 1 MHz) est appliqué entre deux électrodes plongées dans une suspension de particules chargées. L'amplitude de cette onde sonore est fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule, de la concentration en particules et de l'intensité du champ appliqué. Elle est appelée « Amplitude Sonore Electrocinétique » et notée E.S.A. (*Electrokinetic Sonic Amplitude*). L'unité de mesure du signal E.S.A. est le mPa.m.V^{-1} . Le mouvement relatif des charges de surface par rapport à la particule s'effectue au niveau du plan de glissement de la double couche électrique et dépend de la valeur du potentiel à ce niveau. *La mesure ESA est donc représentative de la valeur du potentiel Zêta.*

Les mesures sont effectuées sur un acoustophoromètre MATEC ESA 8000 (Northborough, USA). Les suspensions préparées pour les mesures d'acoustophorèse ont une concentration volumique en matières sèches de 3% pour un volume total de la suspension de 220 mL. Afin de suivre l'évolution de la stabilité des suspensions avec une variation de pH, deux solutions acido-basiques sont utilisées : acide acétique CH_3COOH à 1 mol.L^{-1} et ammoniacque NH_4OH à 1 mol.L^{-1} .

II.2.2.4. Analyse de la mouillabilité des suspensions

L'influence des adjuvants organiques (dispersant, liant) sur les propriétés de mouillabilité des suspensions de phosphate de calcium sur la mousse organique d'imprégnation a pu être étudiée par la méthode d'analyse d'image [LAB92]. Cette méthode dite de la *goutte sessile* (ou encore de la *goutte posée*) repose sur le principe d'analyse du profil de la goutte liquide posée sur son substrat. Cette analyse est possible par le biais d'une capture vidéo relayée par une électronique d'exploitation. Il est ainsi possible de déterminer les paramètres thermodynamiques que sont l'angle de mouillage θ et la tension superficielle σ_{LV} [Figure II-

7]. Les méthodes de calcul complexes sont détaillées dans les travaux de M. GRIMALDI [GRI92]. La résine organique de même composition que les mousses d'imprégnation ayant servi de substrat pour cette expérimentation a été préparée au laboratoire.

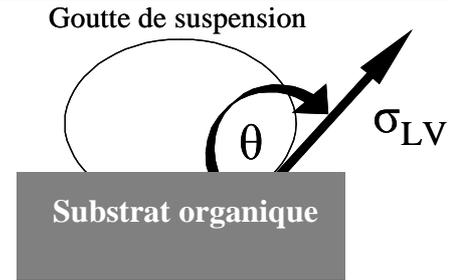


Figure II-7 : représentation schématique de l'angle de contact et de la tension superficielle

II.2.3. Caractérisation des matériaux frittés

II.2.3.1. Mesure de densité

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 la composition est connue [Expression II-11].

$$\tau (\%) = \frac{d_{\text{mesurée}}}{d_{\text{théorique}}} \times 100$$

Expression II-11 : taux de densification des matériaux frittés de composition connue

Dans le cas où la composition du matériau n'est pas parfaitement définie, le taux de densification est donné par l'expression II-12.

$$\tau (\%) = 100 - P_f - P_o$$

Expression II-12 : taux de densification des matériaux frittés de composition inconnue

P_f et P_o représentent respectivement les taux de porosité fermée et ouverte obtenus par la méthode d'Archimède. Compte tenu des erreurs expérimentales, l'incertitude sur la valeur du taux de densification est de l'ordre de 0,5%.

II.2.3.2. Analyse microstructurale

La microstructure des matériaux frittés est observée par microscopie électronique à balayage grâce à un appareillage HITACHI S2500. Avant analyse, les surfaces des échantillons sont polies à la pâte diamantée 1 μm . Afin de révéler les joints de grains, un gravage thermique de

3 minutes est réalisé à une température inférieure de 30°C à la température de frittage du matériau.

La taille des grains est déterminée à partir de micrographies obtenues par MEB. L'analyse microstructurale est réalisée par traitement d'images avec le logiciel OPTILAB 2.6. Un nombre important d'opérations peut s'avérer nécessaire pour ce traitement. Cette démarche se compose de 5 grandes étapes : renforcement des contours, amélioration du contraste et de la luminosité, correction des dérives, seuillage et séparation des objets. Le protocole détaillé et les précautions requises pour s'assurer de la fiabilité des mesures sont fournis dans une étude précédente [TET97] qui a montré que d'une manière générale, la déviation relative d'une mesure à partir de 200 grains est de l'ordre de $\pm 3\%$. Le traitement d'images permet d'avoir accès à de nombreux paramètres caractérisant la microstructure. Deux sont utilisés : la corde moyenne et le diamètre disque équivalent. La corde moyenne est la moyenne des cordes moyennes X et Y qui sont les longueurs moyennes des segments respectivement horizontaux et verticaux (sur l'image) de la particule analysée. Le diamètre disque équivalent (ou diamètre de Waddel) est le diamètre du disque ayant la même surface que la particule.

II.2.3.3. Caractérisations mécaniques

II.2.3.2.1. Mesure de la résistance en flexion

Compte tenu des difficultés expérimentales liées à la réalisation d'éprouvettes d'essai de traction, les essais de flexion sont couramment employés pour les matériaux fragiles, type céramiques ou verre, car ils ne nécessitent que des géométries simples d'éprouvettes. L'essai le plus simple est l'essai de flexion 3 points. L'éprouvette repose sur deux appuis simples distants de L_0 et la force F est appliquée au milieu de la travée [Figure II-8]. Dans le cas d'une éprouvette de section rectangulaire ($b \times h$), la résistance à la rupture est donnée par l'expression II-13.

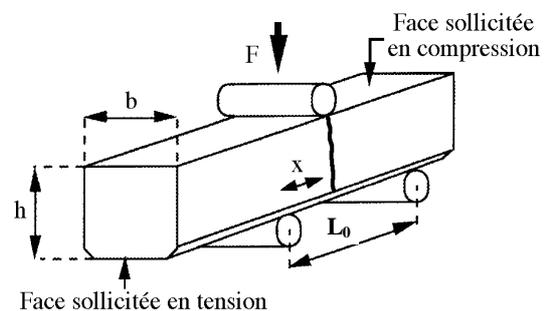


Figure II-8 : principe de l'essai en flexion 3 points

$$\sigma_r = \frac{3F.L_0}{2b.h^2}$$

Expression II-13 : calcul de la résistance à la rupture d'une éprouvette de section rectangulaire

La vitesse de la traverse est fixée à $0,2 \text{ mm.mn}^{-1}$. La largeur entre appuis (« L_0 » sur le schéma) est de 16 mm. Les éprouvettes ont pour dimensions : $b = 4 \text{ mm}$, $h = 3 \text{ mm}$, longueur totale : environ 20 mm. Pour valider l'expression II-13, la ruine du matériau doit se produire sur la ligne de surface en tension située en dessous de l'appui central, soit pour une valeur du terme x égale à $L_0/2$.

II.2.3.2.2. Mesure de ténacité par indentation Vickers

L'essai consiste à créer un microdéfaut en appliquant un pénétrateur en diamant sur le matériau. Cette technique permet une fissuration limitée, ce qui met en évidence la résistance d'un matériau à la propagation de fissures de faible énergie. Une empreinte est réalisée sur la surface polie des échantillons à l'aide d'un indenteur Vickers, dont l'angle entre 2 faces opposées est de 136° [Figure II-9]. La charge d'indentation est de 500 g. La vitesse de descente de l'indenteur est contrôlée (1 mm.s^{-1}) et la charge reste appliquée pendant une dizaine de secondes. Afin d'estimer la validité des valeurs, 12 mesures sont effectuées sur chaque nuance de matériau, la moyenne des valeurs représentant la ténacité de l'échantillon testé. L'application du pénétrateur fait apparaître deux types de fissures [Figures II-10] : des fissures radiales semi-circulaires et des fissures sub-surfaciques (fissures de Palmquist).

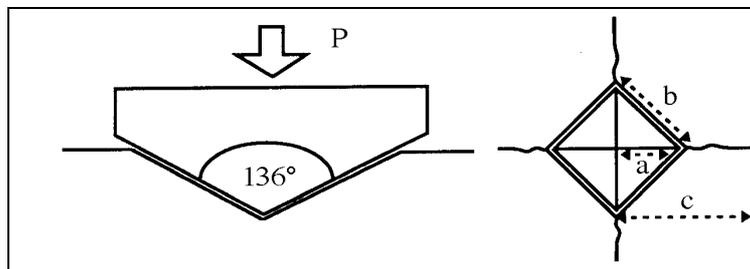


Figure II-9 : représentation schématique d'un essai Vickers

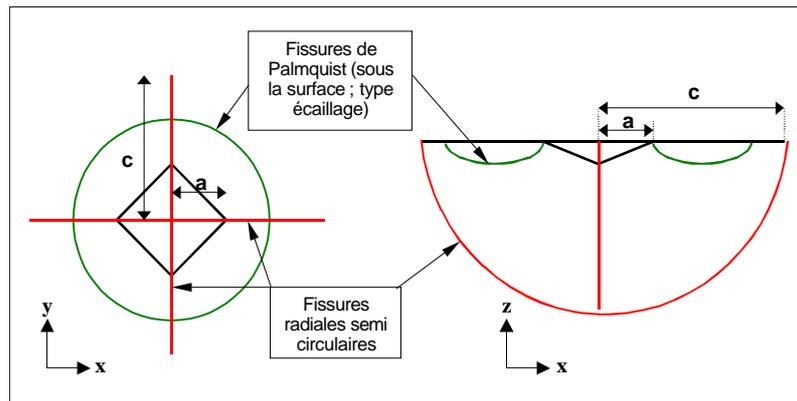


Figure II-10 : fissures et grandeurs caractéristiques après indentation Vickers

Les indentations sont effectuées à l'aide d'un macroduromètre (ZWICK 3212) muni d'un microscope optique. Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour le calcul de K_{IC} [PON89]. Le mieux adapté pour ces matériaux fait intervenir la force appliquée (P), la longueur de la fissure (c) et une fonction du rapport $\frac{E}{H_v}$ (module d'élasticité sur dureté Vickers) en première approximation considérée constante ; il est donné par l'**expression II-14**. Dans cette formule, la ténacité K_{IC} est exprimée en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, P en Newton et c en mètre.

$$K_{IC} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}}$$

Expression II-14 : facteur K_{IC} adapté aux matériaux céramiques

II.2.4. Caractérisation des matériaux macroporeux

II.2.4.1. Mesure de porosité

La porosité des pièces macroporeuses est calculée comme complément à 100% de la densité géométrique. En effet, en raison du volume conséquent des échantillons de mousse utilisés pour l'imprégnation ($7,5 \text{ cm}^3$), la densité évaluée géométriquement permet d'obtenir des résultats sujets à une incertitude relativement faible. La masse est évaluée par pesée des échantillons après une durée de séchage de 24h à 100°C en étuve et le volume est calculé par mesure directe des dimensions géométriques des échantillons. L'incertitude sur la mesure de chaque dimension est estimée à une demi unité de la graduation de l'appareil de mesure, soit une erreur systématique de $50 \mu\text{m}$. L'erreur relative pour une longueur de 1 cm, soit $10^4 \mu\text{m}$,

est donc de l'ordre de 0,5%. Si cette valeur est ramenée au volume, l'incertitude relative est de 1,5%. La masse étant évaluée sur une balance de précision, l'erreur systématique sur la pesée est de l'ordre de 50 µg, soit une incertitude relative pour une pesée de 1g de 0,005 %, considérée comme négligeable. L'erreur globale sur le calcul de la densité géométrique, et donc de la porosité, des échantillons frittés peut donc être assimilée à celle réalisée sur le calcul du volume, soit une valeur de 1,5%.

La porosité des échantillons macroporeux peut par ailleurs être estimée en appliquant la méthode d'Archimède qui permet d'avoir accès à la porosité ouverte.

II.2.4.2. Microtomographie à rayons X

La microtomographie à rayons X est une méthode non destructive pour la reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon. Elle permet d'obtenir des images en transmission de haute qualité et ainsi de reconstituer au choix des coupes bidimensionnelles où l'intégralité de la l'architecture 3D d'un échantillon. L'application de cette méthode d'analyse aux matériaux macroporeux doit permettre d'avoir accès à l'architecture interne des blocs et ainsi de connaître la disposition et la qualité d'interconnexion de la porosité (réseau trabéculaire/réseau poreux). Les échantillons ont été analysés grâce au système SKYSCAN 1072. Le principe de l'analyse repose sur l'intégration de clichés de densitométrie par rayons X. Le rayonnement source provient d'un tube à émission de rayons X (l'intensité et la tension ont été choisies respectivement égales à 100 µA et à 70 kV, soit une puissance de 7 W) alors qu'un capteur CDD est en charge de la réception du rayonnement transmis. L'échantillon est placé entre la source et le capteur CCD sur un support permettant une rotation pas à pas de celui-ci (le pas minimal est de 0,23°). Le grandissement qui contrôle la résolution peut-être modulé en faisant varier la distance entre l'échantillon et la source, il a été pris égal à 26,35. Pour toutes les expériences, le pas de rotation a été de 0,23° sur un intervalle [0 , 180°] pour un temps de pause de 3,024 secondes par image et 4 acquisitions par image ont été réalisées afin d'améliorer le rapport signal/bruit de celle-ci. La reconstruction tomographique tridimensionnelle de l'échantillon est alors calculée à partir des 825 images de projection. Ces conditions expérimentales ont conduit à une résolution 11,86 µm. La technique de microtomographie peut en outre permettre d'avoir accès à la densité ainsi qu'à la surface spécifique des échantillons.

Ces caractérisations ont été réalisées par Monsieur P. PORION, chargé de recherche C.N.R.S. au *Centre de Recherche sur la Matière Divisée* (C.R.M.D.) d'Orléans.

II.2.4.3. Résistance à rupture en compression

La caractérisation mécanique en compression des blocs macroporeux est réalisée sur une machine modèle INSTRON 4466 (High Wycombe, Royaume – Unis) [Figure II-11a/b]. La cellule de mesure est prévue pour une force maximale d'application de 10 kN et sa vitesse de descente a été réglée pour les expériences à 0,2 mm/mn.

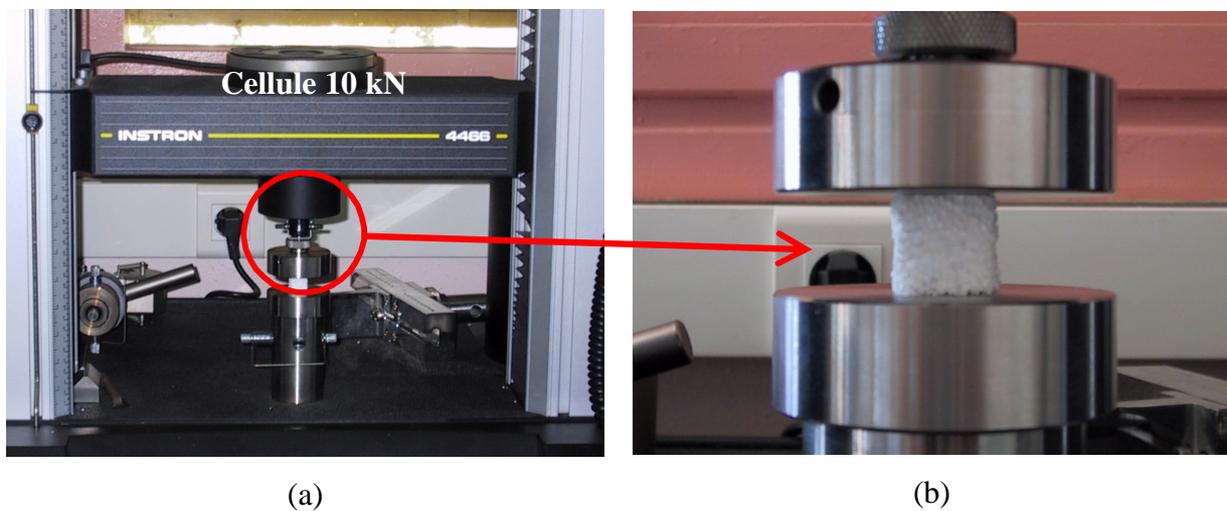


Figure II-11 : système cellule de mesure/porte échantillon (a) et du porte échantillon (b)

Les essais sont réalisés sur des échantillons dont la section initiale, sous forme de mousse organique, est de $12 \times 25 \text{ mm}^2$ et de hauteur 25 mm, soit un volume de $7,5 \text{ cm}^3$. La résistance à rupture est donnée par l'expression II-15.

$$\sigma_r = \frac{F}{a \times b}$$

Expression II-15 : calcul de la résistance à la rupture en compression d'un échantillon de section rectangulaire $a \times b$ soumis à une force F

- PREMIERE PARTIE -

ETUDE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE

CHAPITRE III

Optimisation de la synthèse de phosphate tricalcique par voie aqueuse

CHAPITRE III - OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DE PHOSPHATE TRICALCIQUE PAR VOIE AQUEUSE

III.1. La problématique

Les poudres de phosphate tricalcique peuvent être préparées soit par précipitation en milieu aqueux, soit par réaction entre phases solides à haute température. Une première approche bibliographique s'avère utile pour mieux cerner la problématique liée à la synthèse de TCP pur.

III.1.1. Préparation par voie sèche

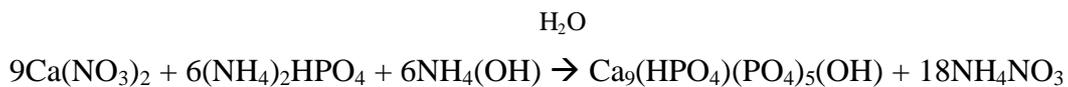
Les réactions à l'état solide pour la synthèse du TCP β sont très peu utilisées. Citons néanmoins, à titre d'exemple, la préparation par calcination pendant 48 heures entre 1000°C et 1300°C d'un mélange de carbonate de calcium (CC : CaCO_3) et de phosphate dibasique anhydre (DCPA : CaHPO_4) [FAM94]. Le problème relatif à ces préparations est que le contrôle de la composition chimique après calcination nécessite souvent une correction par ajout d'un des composés réactifs suivi d'un nouveau cycle de calcination. C'est une méthode lourde, peu reproductible, limitée à de très petites quantités de produit qui ne sera pas retenue pour l'étude.

III.1.2. Préparation par voie humide

Il est en réalité impossible de synthétiser directement le TCP β en solution. Le produit qui peut être obtenu par précipitation est le phosphate tricalcique apatitique de formule $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Il faut ensuite calciner les précipités au-dessus de 700°C afin d'obtenir le phosphate tricalcique anhydre cristallisé $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ par condensation des ions hydrogénophosphates, selon la réaction globale [MOR89] :



L'obtention du TCP apatitique, qui est en fait une HA non stœchiométrique déficitaire en calcium de type $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ avec $x=1$, est donc envisageable par un mode de synthèse classiquement utilisé pour l'HA stœchiométrique, à savoir la précipitation à partir d'une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mélangée à une solution d'hydrogénophosphate diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [JAR79, AKA82, CHA94, TAS97, KIV98, RAY99]. La réaction de synthèse du phosphate tricalcique apatitique par précipitation en milieu aqueux est résumée par l'**expression III-1**.



Expression III-1: réaction de synthèse du phosphate tricalcique apatitique par précipitation en milieu aqueux

Sous contrôle de divers paramètres, les étapes de cette méthode sont les suivantes : précipitation, maturation, filtration, séchage, calcination.

III.1.3. Difficultés spécifiques liées à la synthèse du phosphate tricalcique pur

III.1.3.1. Composition chimique

Le diagramme de phase $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ sous pression de vapeur d'eau [Figure III-1] permet de rendre compte des compositions en fonction de la teneur en calcium ou en phosphore. En considérant le composé défini TCP pur $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de rapport molaire $\text{Ca/P} = 1,5$, un faible écart du rapport molaire Ca/P engendre l'apparition de différentes phases avec le TCP. Pour un rapport $\text{Ca/P} > 1,5$, la phase secondaire est de l'HA et pour rapport molaire $\text{Ca/P} < 1,5$, il s'agit de pyrophosphate de calcium $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (CPP). Ces domaines apparaissent sur la **figure III-2** qui présente la composition chimique de poudres de phosphate de calcium de rapport molaire Ca/P variable en distinguant les résultats d'analyses de composition sur poudre brute de synthèse par précipitation et après calcination à 1000°C pendant 15 heures (traitement thermique correspondant à la norme utilisée pour la caractérisation des phosphates de calcium dans ce système [AFN98]).

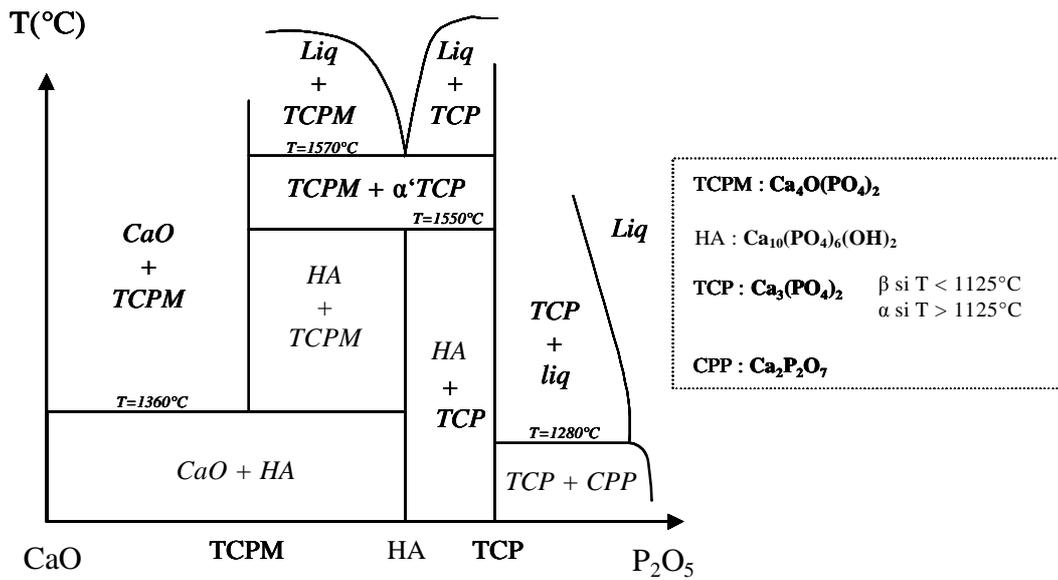


Figure III-1 : diagramme binaire CaO – P₂O₅, P_{H2O} = 500mm Hg correspondant au système HA – TCP [RIB73]

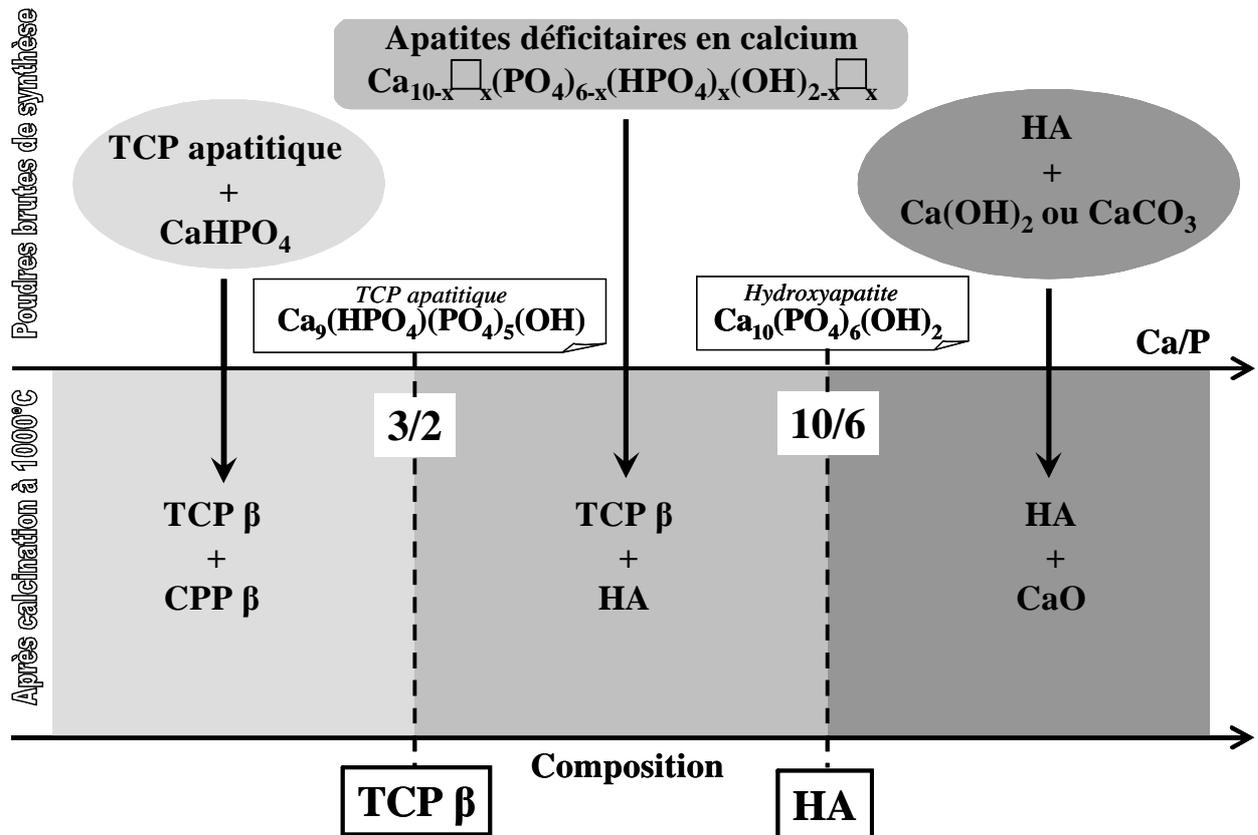


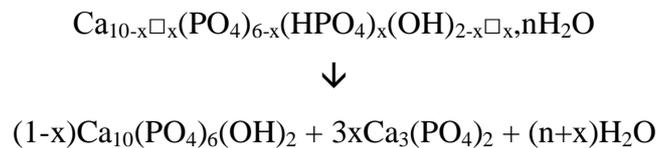
Figure III-2 : composition chimique de poudres de phosphate de calcium de rapport molaire Ca/P variable, brutes de synthèse par précipitation et après calcination

Pour un rapport molaire proche de 1,500 par défaut ($\text{Ca/P} < 3/2$), la poudre brute de synthèse contient un mélange de phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ et de phosphate dibasique anhydre CaHPO_4 . La décomposition des deux composés en dessous de 1000°C aboutit à un mélange biphasé TCP β et CPP β :



Une diminution de 1% du rapport molaire Ca/P de 1,500 à 1,485 est significative d'une transition entre un système monophasé de TCP pur et un système biphasé 3% CPP/97%TCP (teneurs massiques). Une faible variation par défaut du rapport molaire Ca/P ($\text{Ca/P} < 1,500$) induit donc une apparition modérée de CPP. Néanmoins, le problème majeur lié à la présence de pyrophosphate β est une relative méconnaissance des conséquences biologiques pouvant découler de son implantation [RAY99].

Pour un rapport molaire Ca/P proche de 1,500 par excès ($3/2 < \text{Ca/P} < 10/6$, valeurs respectives correspondant aux composés définis TCP et HA), les poudres non calcinées sont composées d'hydroxyapatite non stoechiométrique de formule $\text{Ca}_{10-x}\square_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}\square_x, n\text{H}_2\text{O}$ (où \square est une lacune) qui, à 1000°C , est décomposée en phosphate tricalcique β et hydroxyapatite stoechiométrique selon la réaction suivante [MOR89] :



Ces réactions mettent en relief la grande variabilité de composition des produits en fonction de leur rapport molaire Ca/P. En effet, un faible écart relatif de 10% séparant les valeurs du rapport molaire Ca/P du phosphate tricalcique (1,500) et de l'hydroxyapatite (1,667) conduit à une variation des proportions de phase de 0 à 100%. Si l'on s'intéresse plus particulièrement à la synthèse du TCP, ceci signifie également qu'une erreur par excès de 1% sur le rapport molaire Ca/P de l'apatite non stoechiométrique précipitée provoque l'apparition de 10% d'HA après calcination.

Remarque : si l'on s'intéresse à la préparation d'hydroxyapatite stoechiométrique ($\text{Ca/P} = 10/6$), la synthèse conduira à un mélange biphasé HA/TCP après calcination dans les mêmes conditions que précédemment exposées. L'excès de calcium induit quant à lui l'apparition

d'une phase secondaire d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La calcination du mélange $\text{HA}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ conduit à un système biphasé hydroxyapatite/oxyde de calcium CaO .

Puisqu'un faible écart du rapport Ca/P entraîne une profonde différence de composition finale des composés, la difficulté lors de la préparation des poudres de phosphate tricalcique β va donc être la maîtrise et le contrôle précis de la stœchiométrie afin d'éviter l'apparition du pyrophosphate ($\text{Ca}/\text{P} < 1,500$) au même titre que l'HA ($\text{Ca}/\text{P} > 1,500$). Ceci implique d'une part de connaître l'influence des paramètres de synthèse sur la composition des phosphates précipités et, d'autre part, l'utilisation de techniques de caractérisation précises de cette composition.

III.1.3.2. Influence des paramètres de synthèse

Le pH est un paramètre généralement très contrôlé et maintenu dans la plupart des cas proche de la neutralité (6,0 – 8,0) grâce à l'ajout de solution d'ammoniaque NH_4OH [AKA82, CHA94, RAY99]. Une étude a montré que la synthèse du TCP β se faisait préférentiellement à pH légèrement acide (6,0) [RAY99]. En comparaison, l'hydroxyapatite se prépare préférentiellement à pH basique entre 9.0 et 12.0 [ELL94].

De même que le pH, la température est un paramètre très influent. Les valeurs retenues pour la préparation du TCP β sont dispersées mais elles concernent toujours des synthèses à basse température : synthèse à température ambiante [JAR79, AKA82], à 30°C [RAY99] ou encore à 60°C [TAS97, KIV98]. La différence avec la précipitation de l'hydroxyapatite est ici très marquée puisque cette dernière a lieu en général à haute température, autour de 95°C.

De manière encore plus prononcée que le pH ou la température, les valeurs de temps de maturation sont très différentes d'une étude à l'autre : depuis un temps de maturation nul [CHA94] jusqu'à 12 heures [JAR79] en passant par 30 minutes [RAY99] ou encore d'une à quelques heures [AKA82, TAS97, KIV98]. Aucun résultat ne permet donc de privilégier l'une de ces valeurs par rapport à une autre.

Si les premières études consacrées à la préparation du TCP β rapportent des valeurs du rapport molaire Ca/P en réactifs sous-stœchiométrique ou sur-stœchiométrique en

comparaison avec le rapport atomique du TCP ($\text{Ca/P}=1,500$), les travaux les plus récents relatent un $(\text{Ca/P})_{\text{réactifs}}$ stœchiométrique de 1,500 [AKA82, TAS97, KIV98, RAY99].

D'autres paramètres comme la vitesse d'ajout des réactifs ou encore l'agitation n'ont pas été étudiés avec attention. La synthèse sous agitation est une obligation pour assurer l'homogénéité du mélange, cependant aucune valeur de vitesse ne peut être avancée. Il en est de même pour la vitesse d'addition des réactifs.

III.1.3.3. Détermination de la composition des poudres de phosphate de calcium

Pour les compositions telles que $3/2 < \text{Ca/P molaire} < 10/6$, l'analyse permettant d'avoir accès à la composition chimique des poudres est la quantification des phases cristallines par diffraction des rayons X. Cette méthode consiste à mesurer et à mettre en rapport les intensités intégrées de pics de diffraction caractéristiques de chaque phase au sein des poudres calcinées. Cette technique de détermination des proportions de phases est normalisée pour les composés proches de l'hydroxyapatite [AFN98]. Cette norme spécifie une calcination préalable des poudres à 1000°C pendant 15 heures, dans ce cas les poudres sont monophasées ou biphasées selon leur rapport Ca/P (figure III-2). Les abaques utilisés dans cette méthode pour des poudres dont le rapport molaire Ca/P est compris entre 1,50 et 2,00 ont été validés et étendus récemment [RAY01]. En fonction du domaine de composition considéré, les intensités à mesurer correspondent aux pics de diffraction de la raie (0210) du phosphate tricalcique β (pic principal d'intensité 100%, $2\theta = 31,05^\circ$) et des raies (210) (18% I_0 , $2\theta = 28,95^\circ$) ou (211) (pic principal d'intensité 100%, $2\theta = 31,8^\circ$) de l'hydroxyapatite [Figure III-3].

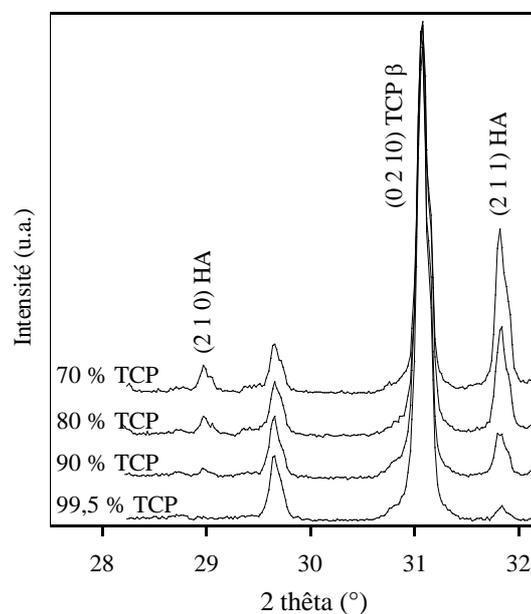


Figure III-3 : évolution des raies caractéristiques de l'HA et du TCP β pour des mélanges à forte teneur en TCP β (d'après [RAY99])

III.1.4. Conclusion

L'obtention de TCP pur requiert une parfaite maîtrise de la composition chimique lors de la préparation ainsi que la mise en œuvre de techniques de caractérisation très précises. La difficulté majeure liée à la synthèse de TCP apatitique réside dans le contrôle du taux de substitution en HPO_4^{2-} dans l'apatite en fonction des paramètres de synthèse. Il ressort des éléments bibliographiques précédents qu'il n'existe pas de procédure définie et fiable permettant la synthèse par précipitation du phosphate tricalcique apatitique pur. Il apparaît dès lors nécessaire de préciser les conditions permettant son obtention de façon aussi reproductible que possible. Dans cette optique, la stratégie expérimentale faisant appel aux plans d'expériences, présentée au paragraphe II.2, a été mise en place pour étudier l'influence des paramètres de synthèse. Toutefois, dans un premier temps, les méthodes expérimentales de détermination du rapport molaire Ca/P des poudres, et donc le contrôle de la composition des poudres qui existent dans le domaine $3/2 = \text{Ca/P} = 10/6$, doivent être complétées et étendues aux compositions telles que $\text{Ca/P} = 3/2$.

III.2. Détermination de la composition des poudres telles que $\text{Ca/P} = 3/2$ [DES03]

Si les abaques par analyse quantitative par DRX existent pour un domaine de compositions correspondant à un rapport molaire Ca/P compris entre 1,50 et 2,00, il n'en est pas de même dans le cas où le rapport Ca/P des poudres est inférieur ou égal à 1,50. Pour ces compositions, les poudres calcinées à 1000°C pendant 15 h sont constituées de TCP β pur si le rapport molaire Ca/P initial de la poudre est égal à 1,500 ou d'un mélange de phosphate tricalcique β $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et de pyrophosphate de calcium β (CPP β) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ si ce rapport est inférieur à 1,500 [Figure III-4]. Des mélanges calibrés TCP β /CPP β présentant une teneur en pyrophosphate allant jusqu'à 10% en masse ont été préparés pour l'établissement d'un abaque par DRX à partir de poudres de TCP β pur et de CPP β pur. Le mélange 90% TCP β /10% CPP β correspond à un rapport molaire global Ca/P égal à 1,450. Les intensités intégrées des pics sont calculées grâce au logiciel TOPAS par l'utilisation d'une fonction de régression ajustée au mieux aux pics (fonction Split – Pearson VII).

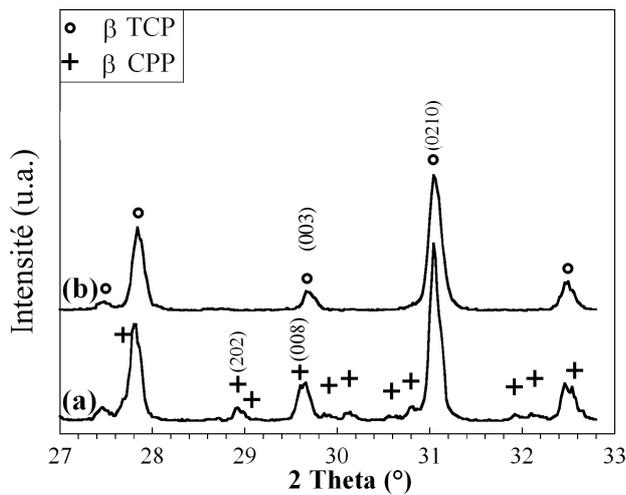


Figure III-4 : diagramme DRX de poudres calcinées à 1000°C pendant 15 h. (a) Ca/P = 1,450 (10% en masse de CPP β) ; (b) Ca/P = 1,500 (TCP β pur)

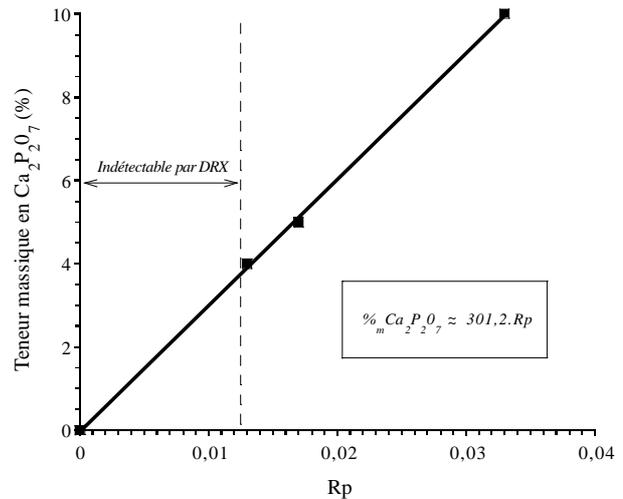


Figure III-5 : construction de l'abaque pour la quantification de CPP β au sein de mélanges biphasés TCP β – CPP β à faible teneur en Ca₂P₂O₇ [DES03]

Les paramètres d'analyses sont adaptés pour la réalisation de diffractogrammes haute résolution nécessaire à la quantification de phases : un pas de 0,04° (en 2θ) et un temps de comptage de 10 secondes sur un intervalle [27, 33°] (en 2θ). Le rapport des intensités intégrées des pics de diffraction correspondant aux plans réticulaires (202) du CPP β et (0210) du TCP β a ainsi pu être calculé. Le pic (202) du CPP β, correspondant à un angle 2θ = 28,9°, est le pic le plus intense utilisable pour la quantification des phases (intensité relative = 45%) [Figure III-5] (*). Une relation linéaire présentant un coefficient de corrélation de 0,9997 a pu être établie entre la teneur massique de CPP β, notée %*m*CPP β, et le rapport des intensités Rp :

$$R_p = \frac{I_{CPP(202)}}{I_{TCP(0210)}} \approx C \times \%_m CPP\beta = 3,32 \times 10^{-3} \times \%_m CPP\beta \Leftrightarrow \%_m CPP\beta \approx 301,2 \times R_p$$

Le seuil de détection du pyrophosphate de calcium par diffraction des rayons X est de 4%, ce qui interdit toute possibilité de quantification par cette méthode pour des teneurs inférieures [Figure III-6]. En dessous de cette valeur, la valeur d'intensité intégrée du pic correspondant

(*) Il n'est pas possible de se baser sur l'intensité de la raie de diffraction principale (008) du CPP β (pic d'intensité relative 100% à 2θ = 29,6°) car elle se confond avec la raie de diffraction (300) du TCP β d'intensité relative 1/10 = 16% à 2θ = 29,7°

à la raie (202) du CPP n'est plus significative et est sujet à une forte incertitude. Ce seuil correspond à un rapport molaire global pour le mélange TCP β /CPP β de 1,480. Le **tableau III-1** présente l'ensemble des données concernant la méthode de quantification des phases phosphocalciques par diffraction des rayons X.

Domaine de composition	Mélanges TCP β + CPP β		Mélanges HA + TCP β *	
	$\frac{Ca}{P} < \frac{3}{2}$		$\frac{3}{2} < \frac{Ca}{P} < \frac{10}{6}$	
	90% < %TCP β < 96%	%TCP β < 20%	20% < %TCP β < 80%	%TCP β > 80%
Rapport d'intensités	$R_p = \frac{I_{CPP(202)}}{I_{TCP(0201)}}$	$R_2 = \frac{I_{TCP(0210)}}{I_{HAP(210)}}$	$R_2 = \frac{I_{TCP(0210)}}{I_{HAP(210)}}$	$R_1 = \frac{I_{HAR(210)}}{I_{TCR0210}}$
% massique	%CPP = $3,0158.R_p - 0,0005$	% TCP = $R_2/0,085$	% TCP = $(92,7 \times R_2)/(5,45 + R_2)$	% TCP = $100 - (R_1/0,0111)$

*Seuil de détection de la phase minoritaire : 0,5% en masse

Tableau III-1 : rapports d'intensités intégrées des pics de diffraction et abaques pour la détermination des proportions de phases [RAY01, DES03].

Pour pallier le manque de précision de l'analyse quantitative par DRX du pyrophosphate de calcium β pour des teneurs massiques inférieures à 4% au sein d'un mélange CPP β /TCP β , une méthode alternative consiste à observer le comportement thermique des poudres par ATD. La **figure III-7** présente les courbes d'analyse thermique différentielle de deux poudres préalablement calcinées à 1000°C pendant 15 heures. Ce traitement thermique préalable a pour but d'évacuer l'intégralité des résidus de synthèse et donc de permettre une analyse plus fine du comportement en température des poudres étudiées. Les courbes d'ATD sont obtenues à partir d'une poudre de TCP β pur (figure III-7a, rapport molaire Ca/P = 1,500) et à partir d'une poudre constituée d'un mélange biphasé 90% TCP β /10% CPP β (figure III-7b, rapport molaire Ca/P = 1,450).

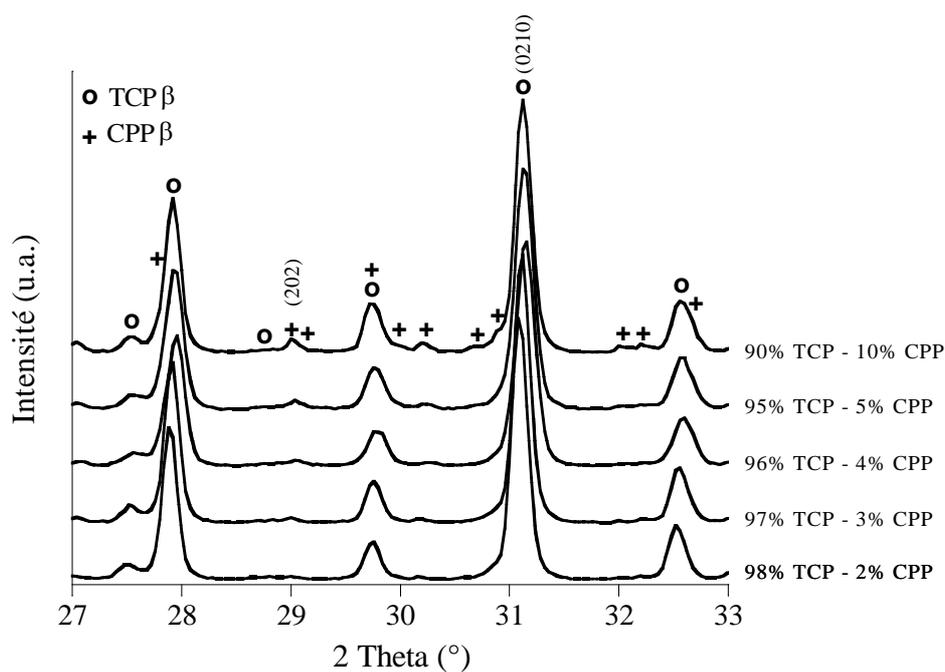


Figure III-6 : diagramme DRX de poudre de TCP β contenant une teneur massique croissante en CPP β (de 2% à 10%)

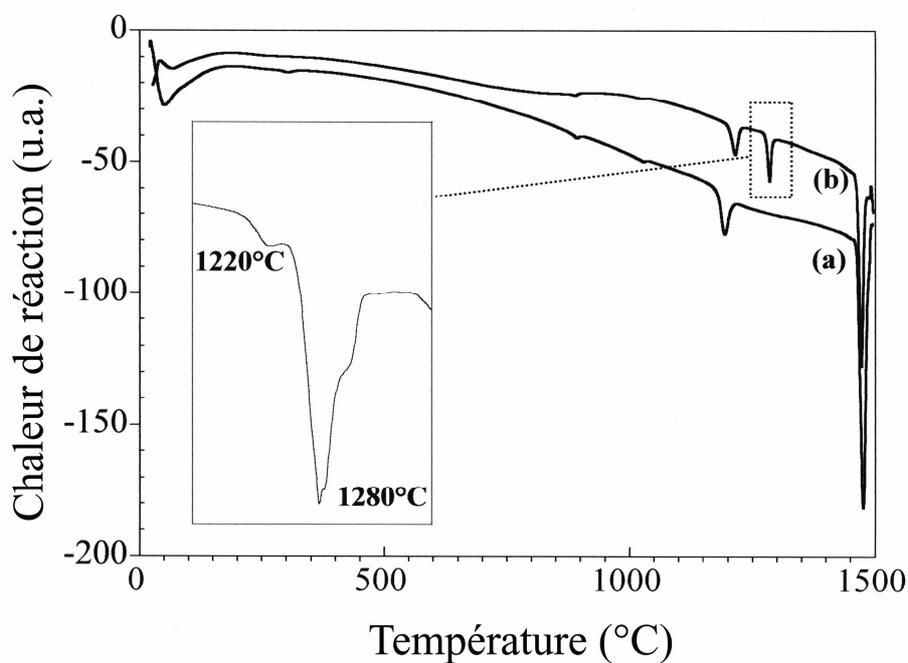
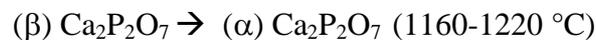


Figure III-7 : ATD sous air de poudres calcinées à 1000°C pendant 15h. (a) Ca/P = 1,500 (TCP β pur) ; (b) Ca/P = 1,450 (10% en masse de CPP β)

Pour la poudre présentant un rapport molaire Ca/P de 1,500 (ou supérieur à 1,500 dont la courbe n'est pas présentée ici), seuls les effets thermiques en relation avec les transformations de la phase TCP sont observables. Le pic endothermique qui apparaît à 1150°C est associé à la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du phosphate tricalcique, suivi à 1450°C par un second pic endothermique imputable à la seconde transition allotropique $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ du TCP. En revanche, pour la poudre de rapport molaire Ca/P inférieur à 1,500, un pic endothermique supplémentaire apparaît vers 1220°C. En réalité, un grossissement de ce pic fait apparaître deux pics très proches dont les intensités se chevauchent. Le premier pic à 1220°C est à mettre en relation avec la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du CPP :



Selon les données de la littérature, cette transition polymorphique se déroule à une température comprise entre 1160°C [KRE67] et 1220°C [MES63]. Le second pic rend compte d'un évènement thermique ayant lieu à 1280°C et d'intensité supérieure à celle de la transformation allotropique du pyrophosphate de calcium $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Cet évènement est associé à l'apparition d'une phase liquide au sein du système TCP – CPP provoquée par la fusion du pyrophosphate de calcium [KRE67] :



Plusieurs analyses complémentaires ont démontré que ce pic pouvait être détecté jusqu'à 0,5% en masse de CPP β dans un mélange biphasé TCP β /CPP β . Ce résultat indique donc que l'analyse thermique différentielle est plus sensible que la diffraction des rayons X qui ne permet une détection fiable du pyrophosphate de calcium β au sein d'une matrice de phosphate tricalcique qu'à partir de 4% en masse du composé recherché.

III.3. Etablissement du plan d'expériences de Doelhart

Les plans d'expériences sont définis par le choix des facteurs (variables), du domaine d'étude ainsi que des réponses qui correspondent aux caractéristiques mesurées. Cette méthode d'investigation nécessite ainsi de fixer tous les autres paramètres à un niveau constant.

III.3.1. Définition des facteurs

Au vu des résultats des différentes études menées sur la synthèse en milieu aqueux de phosphates de calcium, les deux paramètres principaux sont la température et le pH de synthèse. Le caractère thermodépendant du processus de précipitation induit un rôle prépondérant de la température [RAY99] alors que la nécessité de substitution d'un ion phosphate PO_4^{3-} par un ion acide hydrogénophosphate HPO_4^{2-} rend le contrôle précis du pH indispensable. Afin de mieux cerner l'incidence de la cinétique de réaction sur la composition des poudres, l'influence du temps de maturation sera évaluée en réalisant autant de plans d'expériences que de valeurs de durées de maturation retenues dans la démarche expérimentale (au nombre de quatre). Les autres paramètres de synthèse seront maintenus à des niveaux fixes conformément au mode opératoire décrit au paragraphe II.2.

III.3.2. Domaine d'étude

La stratégie requiert de sélectionner un domaine d'étude particulièrement approprié à l'expérimentation. En effet, il doit permettre de représenter au mieux les variations des caractéristiques mesurées. Ce domaine d'étude doit donc être représentatif de l'ensemble des domaines pH - température décrits par la littérature comme propices à l'obtention de poudres de phosphate tricalcique. Sur cette base, le domaine de variation [6, 8] a été choisi pour le pH de la solution qui correspond à un milieu sensiblement neutre où prédominent les ions hydrogénophosphates HPO_4^{2-} . L'intervalle de variation [30°C, 50°C] a été défini pour la température de synthèse. La borne inférieure de 30°C a été retenue car elle correspond au minimum de régulation possible sans nécessité de réfrigérer. La borne supérieure de 50°C a été choisie car elle représente une limite au-dessus de laquelle il semble peu probable, compte tenu du domaine de pH également retenu, d'obtenir des poudres de TCP apatitique de manière reproductible.

L'analyse expérimentale nécessite l'expression des variables en coordonnées réduites dans l'intervalle -1 (niveau bas) à +1 (niveau haut) à partir des coordonnées réelles selon les relations réunies au sein de l'**expression III-2**.

$$pH_{red} = \frac{pH - 7}{1} \quad ; \quad T_{red} = \frac{T - 40^{\circ}C}{10^{\circ}C}$$

Expression III-2 : relations mathématiques entre coordonnées réduites et coordonnées réelles

Le **tableau III-2** regroupe les coordonnées des manipulations exprimées sous la forme de variables centrées réduites et de variables réelles. Les expériences sont référencées de manière analogue à la **figure III-8**. L'expérimentation au centre (essai n°7) a été conduite deux fois pour trois des quatre temps de maturation étudiés afin d'accroître la précision du modèle mathématique. La caractéristique mesurée pour étudier l'influence du pH et de la température est le rapport Ca/P des poudres, caractéristique de leur composition chimique. Afin d'estimer la réponse expérimentale $(Ca/P)_{exp}$, la relation empirique $(Ca/P)_{calculé} = f(pH, T)$ est présentée par l'**expression III-3**.

$$(Ca/P)_{cal} = A_0 + A_1 \times pH + A_2 \times T + A_3 \times pH^2 + A_4 \times T^2 + A_5 \times pH \times T$$

Expression III-3 : modèle mathématique associé au plan de Doelhart

N°	Coordonnées centrées réduites		Coordonnées réelles	
	T	pH	T (°C)	pH
1	+1	0	50	7,0
2	-1	0	30	7,0
3	+0,5	+0.866	45	8,0
4	-0,5	-0.866	35	6,0
5	+0.5	-0.866	45	6,0
6	-0.5	+0.866	35	8,0
7	0	0	40	7,0

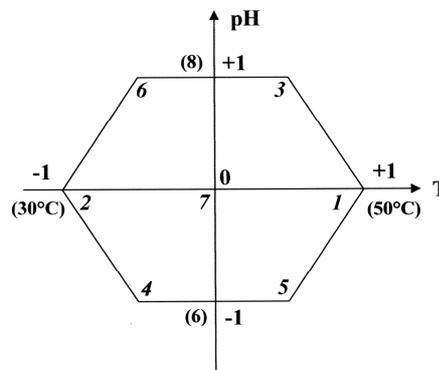


Tableau III-2 : matrice d'expériences de Doelhart

Figure III-8 : représentation du réseau de Doelhart

III.3.3. Résultats et discussion

Les précipités ont été caractérisés par la présence d'une ou deux phases cristallines distinctes en fonction des conditions de synthèse comme le montrent les diffractogrammes des

poudres présentés par la **figure III-9**. Le rapport molaire Ca/P des poudres a été déterminé selon la procédure décrite au paragraphe III.2.

Pour un rapport molaire Ca/P = 1,500 la poudre est une apatite monophasée alors qu'une phase secondaire identifiée comme étant du phosphate dibasique anhydre CaHPO₄ est détectable au sein des composés présentant un rapport Ca/P < 1,500. L'influence des paramètres de synthèse (pH, température et temps de maturation) sur la composition des précipités a pu être évaluée à partir des résultats des quatre plans d'expériences établis

pour des temps de maturation croissants : 15 mn, 30 mn, 1 h, 24 h. Les résultats en terme de rapport molaire Ca/P des poudres synthétisées selon ces quatre plans sont présentés dans le **tableau III-3**.

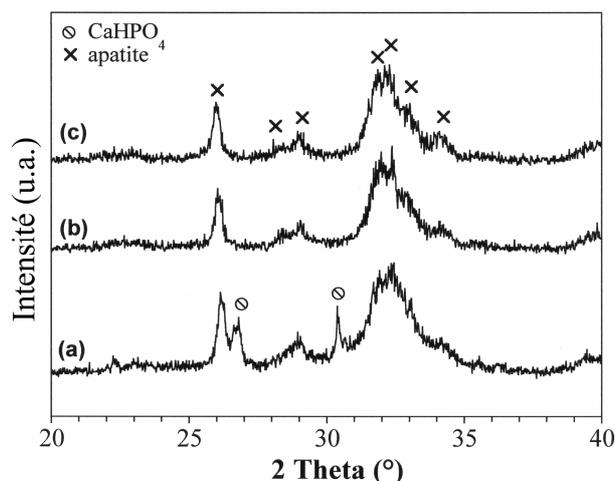


Figure III-9 : diffractogrammes de rayons X de poudres brutes après séchage ; (a) Ca/P < 1,500 (1,454, exp. n°2, t = 15 mn) ; (b) Ca/P = 1,500 (exp. n°5, t = 15 mn) ; (c) Ca/P > 1,500 (1,522, exp. n°3, t = 15 mn)

N°	T(°C)	pH	t = 15 mn	t = 30 mn	t = 1 h	t = 24 h
1	50	7	1,514	1,519	1,520	1,552
2	30	7	1,454	1,475	1,500	1,500
3	45	8	1,522	1,521	1,527	1,548
4	35	6	1,454	1,457	1,463	1,506
5	45	6	1,500	1,500	1 500	1,525
6	35	8	1,460	1,482	1,508	1,511
7	40	7	1,500	1,514	1,520	1,545
7'	40	7	1,500	1,500	1,500	-

Tableau III-3 : rapport molaire Ca/P des poudres préparées à différents temps de maturation

Le traitement des données expérimentales permet l'établissement pour chaque plan d'une relation empirique sur le modèle de l'expression III-3 permettant de transcrire l'évolution du rapport molaire Ca/P en fonction du pH et de la température de synthèse. Les polynômes (exprimés en coordonnées réduites) ainsi que les analyses statistiques correspondantes sont résumés au sein des **tableaux III-4 à III-7** pour les quatre temps de maturation.

Coefficient	Ecart type	Test de Student	Validité (%)
1,5000	0,0098	153,09	>99
0,0380	0,0080	4,75	>99
0,0081	0,0080	1,01	58
-0,0160	0,0139	-1,15	63
-0,0160	0,0139	-1,15	63
0,0092	0,0160	0,58	38

Polynôme : $Ca/P=1,5000+0,0380 \times T+0,0081 \times pH-0,0160 \times T^2-0,0160 \times pH^2+0,0092 \times T \times pH+\varepsilon(T, pH)$; Validité de l'équation (*F*-test) : 83% ; Ecart type de l'estimation : 0,014

Tableau III-4 : expression polynomiale et analyse statistique associée pour un temps de maturation de 15 mn

Coefficient	Ecart type	Test de Student	Validité (%)
1,5100	0,0102	148,07	>99
0,0160	0,0083	1,92	81
0,0208	0,0083	2,50	87
0,0000	0,0144	0,00	-
-0,0140	0,0144	-0,97	56
-0,0104	0,0166	-0,62	40

Polynôme : $Ca/P=1,5100+0,0160 \times T+0,0208 \times pH+0,0000 \times T^2-0,0140 \times pH^2-0,0104 \times T \times pH+\varepsilon(T, pH)$; Validité de l'équation (*F*-test) : 67% ; Ecart type de l'estimation : 0,015

Tableau III-6 : expression polynomiale et analyse statistique associée pour un temps de maturation de 1 h

Coefficient	Ecart type	Test de Student	Validité (%)
1,5070	0,0092	163,78	>99
0,0283	0,0075	3,77	94
0,0133	0,0075	1,77	78
-0,0100	0,0130	-0,77	48
-0,0193	0,0130	-1,49	72
-0,0023	0,0150	-0,15	11

Polynôme : $Ca/P=1,5070+0,0283 \times T+0,0133 \times pH-0,0100 \times T^2-0,0193 \times pH^2-0,0023 \times T \times pH+\varepsilon(T, pH)$; Validité de l'équation (*F*-test) : 79% ; Ecart type de l'estimation : 0,013

Tableau III-5 : expression polynomiale et analyse statistique associée pour un temps de maturation de 30 mn

Coefficient	Ecart type	Test de Student	Validité (%)
1,5450	0,0008	1,90	>99
0,0263	0,0005	5,60	>95
0,0075	0,0005	1,60	>95
-0,0019	0,0010	-1,90	>95
-0,0243	0,0010	-2,40	>95
0,0092	0,0009	9,80	93

Polynôme : $Ca/P=1,5100+0,0160 \times T+0,0208 \times pH+0,0000 \times T^2-0,0140 \times pH^2-0,0104 \times T \times pH+\varepsilon(T, pH)$; Validité de l'équation (*F*-test) : >95% ; Ecart type de l'estimation : 0,0008

Tableau III-7 : expression polynomiale et analyse statistique associée pour un temps de maturation de 24 h

La représentation graphique des équations empiriques est présentée par la **figure III-10**. Cette représentation permet d'observer une augmentation du rapport molaire Ca/P avec le temps de maturation et le pH. La courbure des surfaces de réponse pourrait indiquer un maximum de ce rapport pour des températures intermédiaires, cependant un tel effet ne peut être pris en compte tel quel et doit être préférentiellement attribué à un artefact imputable au degré deux des modèles polynomiaux retenus. Le niveau de confiance calculé grâce au *F* - test indique une validité relativement moyenne des modèles mathématiques pour un temps de maturation allant jusqu'à 1 h. Seul le modèle déterminé pour un temps de maturation de 24 h décrit une évolution du rapport molaire Ca/P des précipités avec une précision satisfaisante. Des résultats similaires sont obtenus pour les niveaux de confiance des coefficients polynomiaux déterminés grâce au test de Student.

Pour des temps de maturation courts, les coefficients associés à la température sont prépondérants. Les variations du rapport molaire Ca/P peuvent donc être attribuées

principalement à la température de synthèse. Pour de longs temps de maturation, les coefficients attribués aux variables T et pH s'équilibrent alors que le poids du produit $T \times pH$ augmente légèrement. Cette évolution transcrit une influence combinée plus importante des deux facteurs étudiés qui indique que le système est proche de l'état stationnaire ou d'équilibre. Dans ce dernier cas, le modèle mathématique polynomial est plus adapté et plus précis.

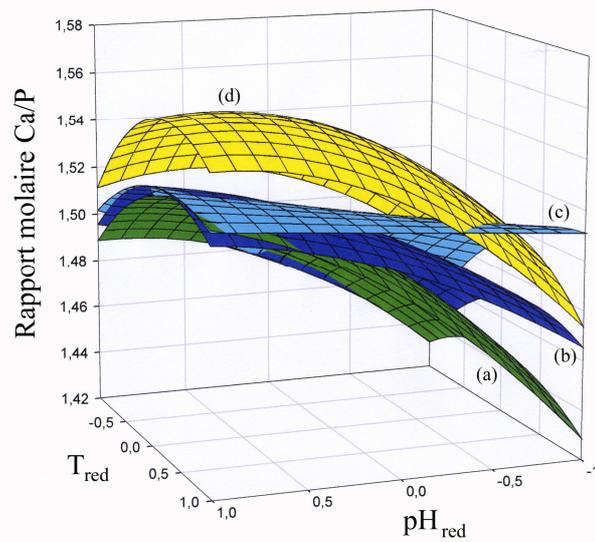


Figure III-10 : représentation tridimensionnelle des polynômes réponse $Ca/P = f(T, pH)$ pour différents temps de maturation. (a) 15 mn ; (b) 30 mn ; (c) 1 h ; (d) 24 h

Afin d'évaluer la faisabilité du protocole de synthèse, un intervalle de compositions acceptables avec une variation du rapport Ca/P de $\pm 0,005$ autour de la valeur 1,500, soit un écart relatif de $\pm 0,3\%$, a été défini. Les bornes correspondent à des mélanges biphasés 1% CPP β -99% TCP β (limite inférieure, $Ca/P = 1,495$) et 3% HA-97% TCP β (limite supérieure, $Ca/P = 1,505$). L'intersection des plans Ca/P invariant avec les surfaces définies par les polynômes induit l'apparition de domaines de confiance [Figure III-11]. L'évolution de ces domaines confirme l'augmentation du rapport Ca/P avec le temps de maturation. De manière générale, la surface correspondant à un rapport Ca/P supérieur à 1,505 augmente avec le temps de maturation, notamment pour les durées les plus courtes. L'évolution est beaucoup plus faible au-delà d'une heure de maturation. Il est donc plus intéressant de travailler à des temps de maturation d'au moins 1 heure puisque le domaine de Ca/P optimum se stabilise, ce qui permet de réduire quasi-totalement l'influence de ce paramètre et donc d'améliorer la reproductibilité des expériences.

Les résultats des plans d'expériences doivent permettre l'élaboration de poudres d'apatites dont la composition serait comprise dans un intervalle acceptable autour de la valeur du rapport molaire $Ca/P = 1,500$. Compte tenu des résultats obtenus, l'établissement d'un protocole opératoire permettant la synthèse reproductible de phosphate tricalcique apatitique pur nécessite donc un affinement des paramètres de synthèse.

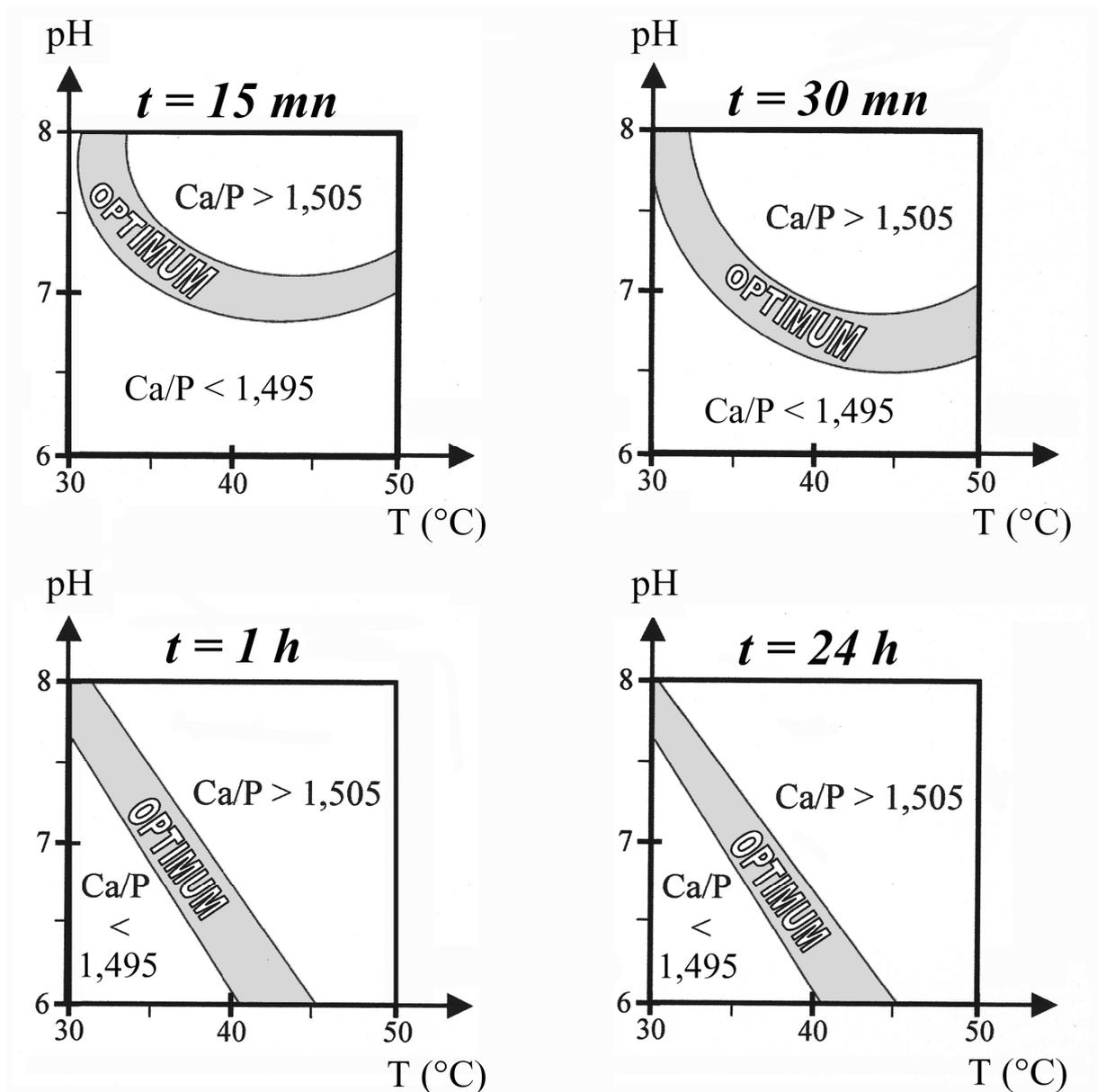


Figure III-11 : évolution du domaine de confiance $\text{Ca/P} = 1,500 \pm 0,005$ avec le temps de maturation

III.4. Optimisation du protocole de synthèse

Des synthèses complémentaires ont été réalisées à partir des résultats de la démarche expérimentale. La **figure III-12** présente les résultats de ces synthèses au travers de l'évolution du rapport molaire Ca/P des précipités en fonction du temps de maturation à différentes valeurs de pH et de température. Les quatre courbes présentent des variations

analogues que l'on peut scinder en deux domaines distincts. Dans les premiers temps de la phase de maturation, le rapport Ca/P des précipités augmente de manière importante alors que pour des temps plus longs une évolution plus lente est observée. Un pseudo équilibre peut d'ailleurs être atteint au sein de ce second domaine pour de faibles valeurs de pH et de température. Différentes études réalisées sur les mécanismes de précipitation des apatites phosphocalciques non - stœchiométriques peuvent expliquer ces variations.

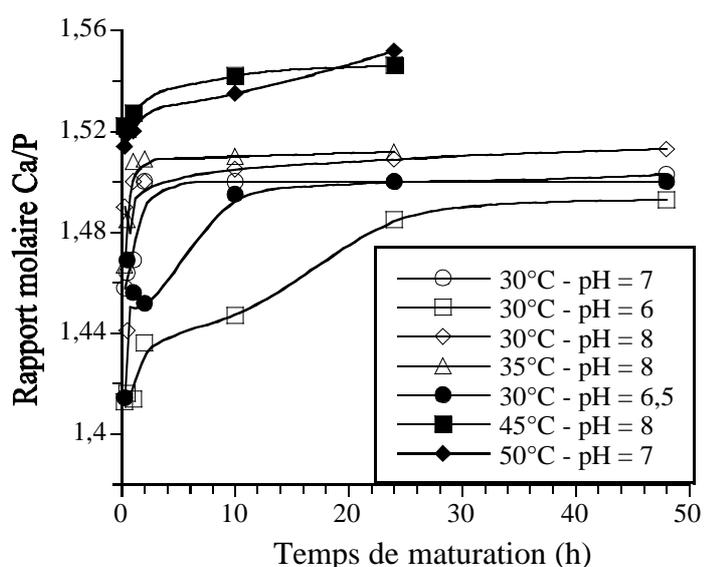
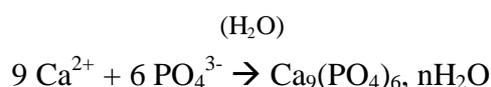
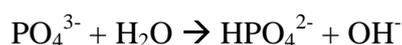


Figure III-12 : rapport molaire Ca/P en fonction du temps de maturation pour différentes conditions de synthèse

Pour un rapport molaire Ca/P proche de 1,500, J.C. HEUGHEBAERT [HEU77] propose un procédé de précipitation en voie aqueuse du phosphate tricalcique apatitique dont la première étape correspond à la précipitation d'un composé amorphe présentant une stœchiométrie proche de celle du phosphate tricalcique :

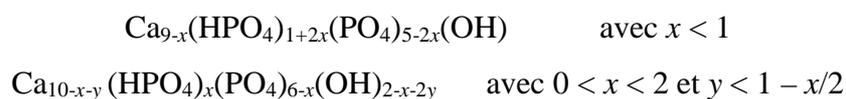


T. KANAZAWA [KAN82] attribue au composé formé (désigné par le terme ACP = *Amorphous Calcium Phosphate*) un degré d'hydratation $n = 6$. Cette étape est suivie de l'hydrolyse des ions phosphates en ions hydrogénophosphates et en ions hydroxydes :



Au final ces réactions mènent à la précipitation d'un composé non - stœchiométrique de structure apatitique : $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_x$. Le phosphate tricalcique apatitique est le dernier orthophosphate précipité pour $x = 1$; le processus de précipitation étant thermodépendant.

Certains travaux donnent des formulations possibles différentes quant à la composition de cette phase, cependant aucune n'a pu être établie de manière sûre. Dans le cadre de cette hypothèse, bien que les mélanges soient considérés de manière unanime comme des solutions solides, la définition de leur domaine de composition varie selon les auteurs [ELL94] :

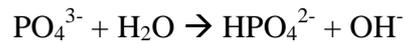


D'autres études [EAN65, ELL94] rapportent la possibilité de précipiter le phosphate tricalcique apatitique par hydrolyse du phosphate dibasique dihydrate (DCPD) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solution. L'explication de l'évolution de la composition chimique des précipités présentant un rapport molaire Ca/P < 1,500 peut donc admettre deux hypothèses. La première hypothèse concerne l'éventualité de précipitation d'une phase apatitique monophasée unique. La seconde concerne la possibilité de précipiter initialement le phosphate dibasique dihydrate qui, dans une seconde étape, s'hydrolyse en TCP apatitique. L'évolution de la composition des composés présentant un rapport Ca/P < 1,500 n'est pas cohérente avec l'hypothèse de la précipitation d'une apatite de formule $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_x$ de rapport molaire Ca/P toujours égal à 1,500. En effet, de la même manière que l'état de cristallisation du composé évolue durant le processus de précipitation, le rapport molaire Ca/P varie avec l'avancement de la réaction de précipitation (figure III-12). Ces résultats sont en accord avec la précipitation comme composé initial du DCPD suivie de son hydrolyse en phosphate tricalcique apatitique. Elle justifie également la présence dans le mélange final du phosphate dibasique anhydre CaHPO_4 (DCPA) comme phase secondaire après séchage.

Pour un rapport molaire Ca/P > 1,500, J.C. HEUGHEBAERT [HEU77] propose de manière analogue un mécanisme de précipitation thermodépendant en deux étapes très proche de celui présenté pour le phosphate tricalcique apatitique. Le premier composé précipité est le même, de type $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. L'étape suivante permet l'apparition progressive de la structure apatitique présentant un rapport Ca/P supérieur à 1,500 selon :



Cette réaction induit l'augmentation du rapport molaire Ca/P du produit synthétisé ainsi qu'une baisse du pH imputable à l'incorporation des ions hydrogénophosphates et hydroxydes au sein du précipité selon la réaction acido-basique suivante :



L'hydrolyse des ions phosphates mène à la cristallisation d'une apatite déficitaire en calcium : $\text{Ca}_{9+y}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2y+z}$. Le rapport molaire Ca/P devient donc proportionnel au rapport $\frac{9+y}{6}$ et donc au pH : une augmentation de la valeur de pH induit une augmentation du rapport Ca/P. L'évolution de ce rapport molaire au-delà de 1,500 observée sur les courbes d'évolution du Ca/P en fonction des conditions de synthèse (figure III-12) est en accord avec cette influence du pH sur la composition des précipités.

Pour revenir à l'objectif de synthèse de phosphate tricalcique apatitique pur, il apparaît qu'il faille d'emblée écarter les temps de maturation courts pendant lesquels le rapport Ca/P varie de manière beaucoup trop rapide pour envisager d'assurer la reproductibilité de l'expérience. L'évolution de la composition par l'intermédiaire de la valeur du Ca/P doit tendre vers un domaine de stabilité, ce qui n'est sensiblement le cas que pour des temps de maturation d'au moins 10h. Dans ces conditions, si deux synthèses sont réalisées en parallèle à la même température de 30°C mais que dans l'une le pH est diminué d'une unité (de 7 à 6) alors que dans l'autre le pH est augmenté d'une unité (de 7 à 8), les précipités présenteront des Ca/P respectifs de 1, 48 et 1,51. Bien que ces deux valeurs soient peu éloignées, la différence de composition après calcination est très nette. Le composé de rapport molaire Ca/P de 1,48 mène à un mélange biphasé contenant du TCP β et 4% en masse de CPP β alors qu'un rapport de 1,51 entraîne la présence de 7% en masse d'HA en phase secondaire au sein de la matrice de TCP β . De faibles variations de la température autour de la valeur 30°C induisent des résultats similaires. A titre d'exemple, le rapport molaire Ca/P croît jusqu'à la valeur de 1,506 après 24 h à 35°C pour un pH égal à 7.

Enfin, seules des conditions très restrictives permettent la préparation de phosphate tricalcique apatitique de manière reproductible. Ce résultat implique un contrôle très rigoureux des paramètres de synthèse. Après affinement du protocole de synthèse, un pH de consigne compris entre 6,5 et 7,0 et une température de 30°C pour un temps de maturation d'au moins 10 h doivent ainsi permettre d'obtenir le meilleur indice de reproductibilité.

III.5. Caractérisations physicochimiques des poudres

Avant traitement thermique, il est impossible de distinguer chaque domaine de composition par diffraction des rayons X (figure III-9). Seules les poudres présentant un rapport molaire $\text{Ca/P} < 1,500$ peuvent être identifiées grâce à la présence de phosphate dibasique anhydre. Pour un rapport $\text{Ca/P} = 1,500$, seule la structure apatitique est détectable. Au vu de ce résultat, des analyses complémentaires sont nécessaires pour caractériser les poudres brutes après séchage. La **figure III-13** présente les spectres infrarouges (IR) des trois poudres brutes séchées dont les diagrammes DRX sont présentés par la figure III-9 ($\text{Ca/P} = 1,454$; $\text{Ca/P} = 1,500$; $\text{Ca/P} = 1,522$). Les bandes caractéristiques des groupements phosphates apparaissent pour toutes les compositions : $\nu_2 \text{PO}_4$ (460 cm^{-1}), $\nu_4 \text{PO}_4$ (552 et 600 cm^{-1}), $\nu_1 \text{PO}_4$ (960 cm^{-1}), $\nu_3 \text{PO}_4$ (1020 - 1120 cm^{-1}). La bande à 875 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydrogénophosphates [VIG84]. Les bandes apparaissant à 630 et à 3540 cm^{-1} correspondent aux groupements hydroxydes OH alors que les bandes à 820 et 1380 cm^{-1} sont représentatives de groupements nitrate résultant de la présence de résidus de synthèse au sein des poudres. Les spectres sont analogues quelle que soit la composition. La présence des ions hydrogénophosphates et hydroxydes confirme la composition d'une phase apatitique déficitaire en calcium de type $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$.

La **figure III-14** donne la morphologie typique des poudres de phosphate tricalcique apatitique ($\text{Ca/P} = 1,500$). Ces poudres sont constituées de grains nanométriques d'une taille

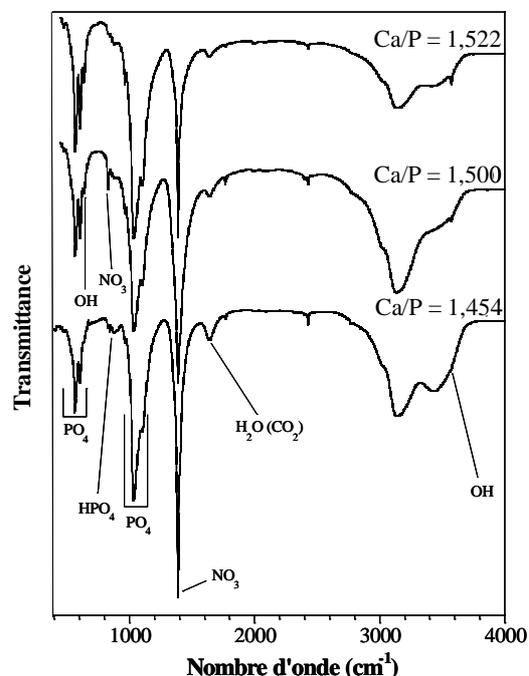


Figure III-13 : spectres IR de poudres brutes de synthèse

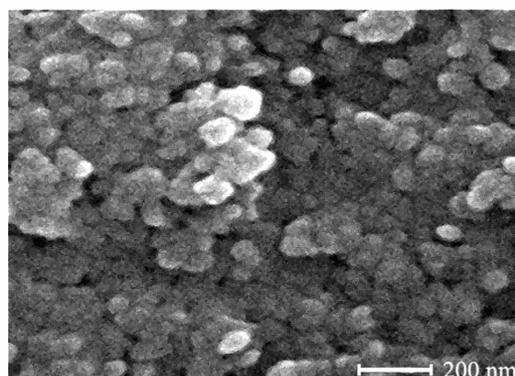


Figure III-14 : cliché MEB de poudre brute de phosphate tricalcique apatitique (synthèse à pH 7, 30°C , 48 h de maturation)

d'environ 20 nm fortement agglomérés. L'observation MEB des poudres brutes pour différents temps de maturation n'a pas permis d'établir des changements morphologiques significatifs. Les surfaces spécifiques des poudres de phosphate tricalcique apatitique après 24 h et 48 h de maturation ont été respectivement mesurées à 95 ± 2 et 89 ± 2 m²/g.

III.6. Conclusion

L'étude réalisée a permis de mettre en évidence la haute variabilité du rapport Ca/P des poudres avec les conditions expérimentales de synthèse. D'une manière générale il a été observé une augmentation de ce rapport avec le temps de maturation. Le comportement cinétique peut être mis en relation avec différentes réactions d'hydrolyses qui ont lieu lors de la réaction de synthèse et qui expliquent la rapidité de l'augmentation du rapport Ca/P au début de la réaction et le ralentissement voire la stabilisation de ce même rapport pour des temps de maturation plus longs.

Pour un rapport molaire Ca/P inférieur à 1,500, la réaction d'hydrolyse prépondérante est celle qui concerne le phosphate dibasique CaHPO₄. Les poudres obtenues mènent alors, après calcination à 1000°C, à des composés mixtes TCP β/ CPP β. Pour un rapport molaire Ca/P supérieur à 1,500, c'est le phosphate tricalcique apatitique qui subit une hydrolyse croissante pour donner une hydroxyapatite déficitaire en calcium. Les poudres mènent dans ce cas, après calcination, à un mélange biphasé HA/TCP β.

La température de synthèse joue un rôle important. En effet, conformément à un processus réactionnel thermiquement activé, une température élevée favorise les réactions d'hydrolyse ce qui explique, d'une part, l'augmentation rapide du rapport Ca/P dans les premiers instants de la maturation jusqu'à des valeurs légèrement supérieures à 1,500 et, d'autre part, une poursuite plus ou moins marquée de son évolution pour des durées de maturation plus longues, en fonction des conditions de pH.

Pour de basses températures, l'augmentation initiale du rapport Ca/P est plus faible. La valeur reste inférieure à 1,500 et tend ensuite à se stabiliser plus rapidement vers cette valeur seuil recherchée. Un état stationnaire ou d'équilibre à rapport molaire Ca/P stable peut ainsi être atteint pour un temps de maturation suffisamment long. La valeur du rapport Ca/P atteinte et la durée de maturation nécessaire sont fonction du couple pH - température imposé. C'est

dans ces conditions de stabilité que peut être envisagée la synthèse reproductible de TCP apatitique, sous couvert d'un contrôle et d'une régulation stricte du pH et de la température et de l'adoption de méthodes de caractérisation autorisant la détection à des seuils très faibles des deux phases secondaires qu'est susceptible de contenir le TCP synthétisé par voie aqueuse après calcination (CPP β $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ par ATD, HA $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ par DRX). Les conditions optimales de synthèse sont alors définies par une température de 30°C, un pH de consigne compris entre 6,5 et 7,0 et une durée de maturation de 10 h.

CHAPITRE IV

Stabilité thermique du phosphate tricalcique

CHAPITRE IV – STABILITE THERMIQUE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE

IV.1. Comportement thermique du phosphate tricalcique

En 1958, alors que le TCP était étudié en tant que principal composant des engrais phosphatés, J. ANDO décrivait déjà à son propos une littérature aussi abondante que contradictoire sur sa solubilité et son comportement thermique [AND58].

Peu de travaux ont été consacrés à la caractérisation du phosphate tricalcique β et, parmi eux, peu nombreux sont ceux qui présentent des résultats précis en matière de pureté des poudres utilisées. Ce constat est notamment imputable à la limite des méthodes d'analyses utilisées pour la détermination de la composition des poudres de phosphates de calcium qui fait le plus souvent référence à la valeur du rapport molaire Ca/P. La détermination de ce rapport est classiquement réalisée par analyses chimiques (dosage complexométrique, spectrophotométrie). Or, ce type d'analyses ne permet pas l'obtention d'une précision suffisante pour conclure sur la pureté d'un phosphate de calcium. Pour illustrer ce propos, l'exemple de travaux menés par A. SLOSARCZYK peut être pris [SLO96]. Ce que l'auteur considère comme du phosphate tricalcique β est présenté avec une valeur de rapport molaire Ca/P comprise dans l'intervalle [1,49 – 1,51]. La gamme de compositions correspond dans ce cas, après calcination à 1000°C, à du TCP β contenant jusqu'à 2% en masse de CPP β ou encore 7% en masse d'HA comme phase secondaire. Concernant des poudres synthétisées par voie aqueuse [AKA82, DRI82, ROY93], ce constat est loin d'être isolé dans la littérature, et peut être étendu au phosphate tricalcique synthétisé par voie solide où les réactifs utilisés sont de l'hydroxyapatite et du phosphate dibasique [FAM94, TAM97], ou encore du pyrophosphate de calcium et du carbonate de calcium [MON83, FAM94, TOR95, YAN98, RYU02]. Cette limite technique permet probablement d'expliquer à elle seule la dispersion des résultats publiés liés au comportement en température du TCP β . L'influence non négligeable des phases secondaires a été signalée dès les premiers travaux sur les phosphates de calcium [AND58] et confirmée par des études récentes [RAY99].

D'autres difficultés d'interprétation apparaissent à la lecture de la bibliographie, notamment concernant la présence éventuelle d'impuretés telles que le magnésium. Le phosphate tricalcique a longtemps été désigné par le terme de « *whitlockite* » (en l'honneur du minéralogiste américain H.P. Whitlock [FRO41]) du fait de sa composition très proche du minerai du même nom. Ce minerai phosphaté, qui présente la particularité de se trouver dans les roches lunaires et météoriques, est en réalité du phosphate tricalcique contenant comme principale impureté du magnésium substitué au calcium. La formule de ce composé est donc $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$. Du fait de sa présence importante dans les minerais, le magnésium a longtemps été l'impureté la plus répandue dans les matériaux de phosphate de calcium. L'incidence de cette impureté est telle que la substitution d'un atome de calcium sur trente par un atome de magnésium au sein de la maille du TCP β implique que la température de transition renversible $\beta \Leftrightarrow \alpha$, à l'origine déterminée entre 1120°C et 1180°C pour le composé calcique pur, peut être bloquée jusqu'à 1540°C [AND58, MAT77, DEG83, FAM94, TEN99, END05]. Finalement, cette dispersion des résultats, encore rencontrée à l'heure actuelle, pose problème pour la validation des données de la littérature et reste un obstacle à la connaissance du comportement en température du phosphate tricalcique.

IV.1.1. Etude de la stabilité thermique du phosphate tricalcique

Pour le TCP pur, compte tenu des méthodes de caractérisation utilisées, le rapport molaire Ca/P est compris entre 1,498 et 1,501. Cet intervalle est défini par les seuils de détection des phases secondaires et correspond à une teneur massique maximale de la phase minoritaire – HA ou CPP β – de 0,5%. Dans une première étape, il est donc apparu important de caractériser des poudres de rapport molaire Ca/P inférieur ou supérieur à 1,500 afin de les comparer à une poudre de TCP pur. Les diffractogrammes des poudres brutes de synthèse après séchage présentés au chapitre précédent (figure III-9) ne permettaient pas de différencier les composés de rapport Ca/P égal à 1,500 des composés de rapport Ca/P supérieur à 1,500. De plus, pour une poudre de rapport molaire Ca/P < 1,500, seule la phase de DCPA est clairement identifiable alors que la phase apatitique est similaire à celle observée sur les diffractogrammes de poudre de rapport Ca/P = 1,500. La **figure IV-1** présente les diffractogrammes des poudres de rapport molaire Ca/P inférieur (1,454), égal (1,500) et supérieur à 1,500 (1,522), dont la figure III-9 présente les diagrammes DRX après séchage, calcinées sous air à 1000°C pendant 15 h.

Il devient dès lors possible de distinguer trois mélanges correspondant au trois domaines de composition d'intérêt :

- Ca/P = 1,454 : mélange biphasé 10% CPP β / 90% TCP β (+/- 0,5% en masse)
- Ca/P = 1,500 : système monophasé de phosphate tricalcique β
- Ca/P = 1,522 : système biphasé 87% TCP β / 13% HA (+/- 1,5% en masse)

La composition est confirmée par une analyse en spectrométrie infrarouge des poudres ayant subi le même cycle thermique [Figure IV-2].

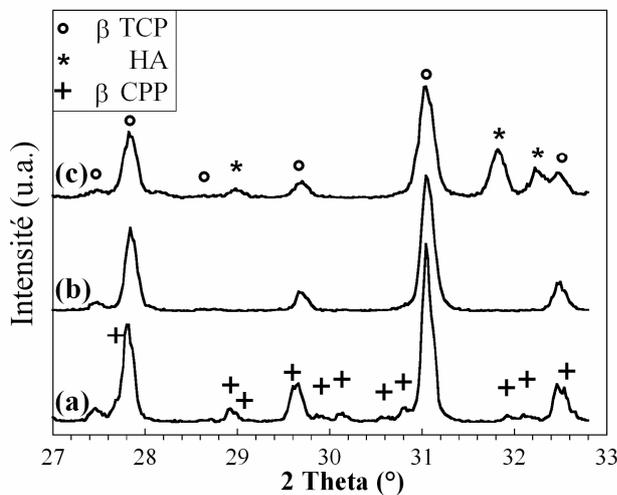


Figure IV-1 : diagrammes DRX de poudres calcinées à 1000°C pendant 15 h.

(a) Ca/P = 1,454 ; (b) Ca/P = 1,500 ; (c) Ca/P = 1,522

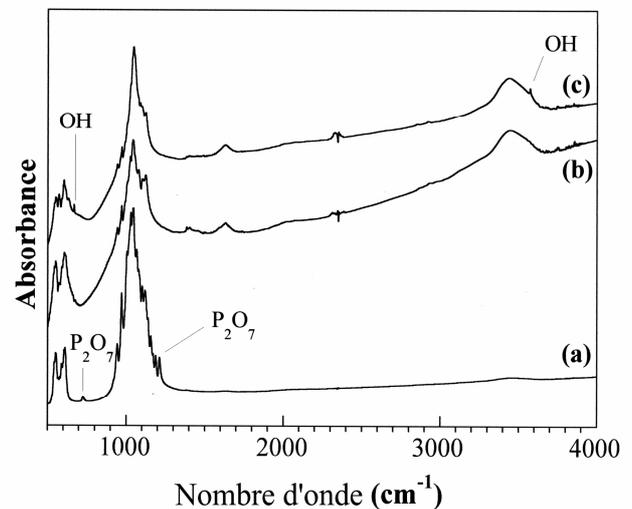


Figure IV-2 : spectres IR de poudres calcinées à 1000°C pendant 15 h.

(a) Ca/P = 1,454 ; (b) Ca/P = 1,500 ; (c) Ca/P = 1,522

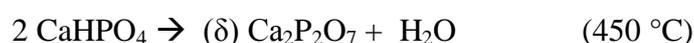
Pour un rapport molaire Ca/P > 1,500, les résultats sont en accord avec ceux de précédentes études réalisées sur le comportement en température d'une hydroxyapatite déficiente en calcium $\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z}$ [RAY02].

La bande attribuée aux groupements HPO_4 sur le spectre IR de la poudre brute (figure III-13 ; $\nu = 875 \text{ cm}^{-1}$) n'est plus visible sur le spectre de la poudre calcinée. Ce phénomène correspond à la décomposition de l'hydroxyapatite sous-stœchiométrique à une température d'environ 750°C, selon la réaction globale suivante :



La présence d'hydroxyapatite est confirmée par les bandes à 630 et 3450 cm^{-1} assignées à la vibration des groupements hydroxydes OH.

Pour la poudre de rapport molaire Ca/P < 1,500, la décomposition du phosphate tricalcique apatitique en TCP β après traitement thermique à 1000°C se traduit par deux phénomènes : la disparition des bandes attribuées aux groupements OH (630 et 3450 cm^{-1}) et le renforcement des bandes correspondant aux différentes vibrations des groupements phosphates PO_4 . Les bandes à 725 et 1200 cm^{-1} indiquent la présence de groupements pyrophosphates P_2O_7 imputable à la transformation du DCPA en pyrophosphate de calcium (CPP). L'hydrolyse des ions hydrogénophosphates en ions pyrophosphates est en réalité très progressive et commence à 135°C. R. MESMER considère cependant que la réaction est complète à 450°C [MES63] :

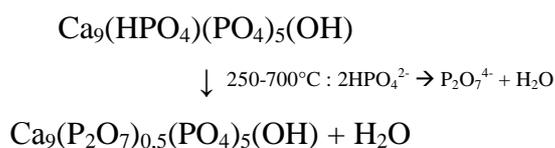


Pour les poudres de rapport Ca/P stœchiométrique (Ca/P = 1,500), les bandes OH ont disparu de la même manière que pour les composés de rapport Ca/P inférieur à 1,500. L'absence des bandes attribuées aux groupements pyrophosphates à 727 et 1200 cm^{-1} indique que le CPP est indétectable. Le spectre est donc caractéristique du TCP β pur.

IV.1.2. Analyses thermiques

Les courbes d'analyses thermiques ATD/TG du phosphate tricalcique apatitique sont présentées **figure IV-3**. Les pertes de masse ainsi que les effets thermiques associés dans le domaine de températures inférieur à 500°C sont principalement la conséquence du départ de résidus de synthèse (NH_4^+ , NO_3^-).

Entre 300°C et 700°C, une partie de la perte de masse est imputable à la condensation des ions hydrogénophosphates en ions pyrophosphates qui précède la décomposition de l'apatite de selon un mécanisme analogue à celui proposé par MORTIER et al. [MOR89] pour la décomposition de l'hydroxyapatite sous - stœchiométrique déficitaire en calcium :



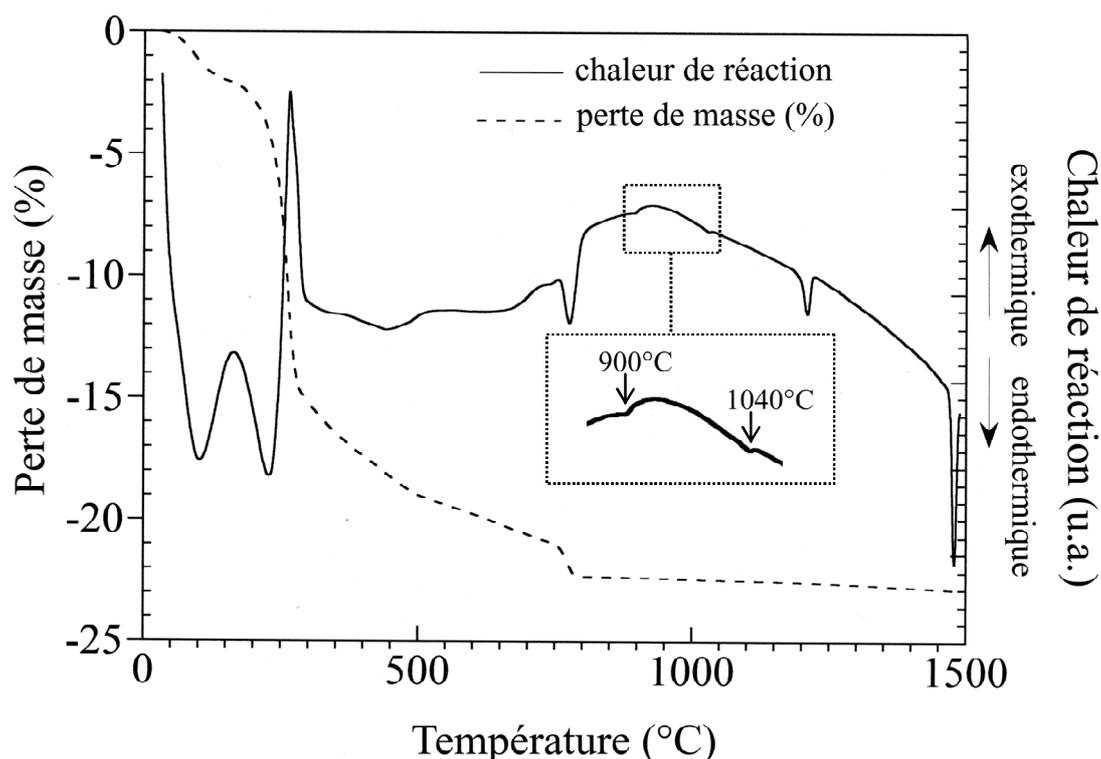
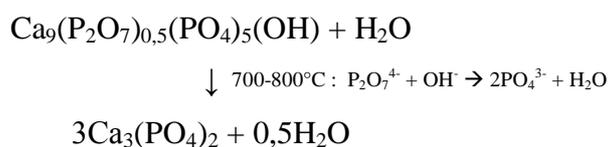


Figure IV-3 : ATD/TG sous air d'une poudre de phosphate tricalcique apatitique pur

A 750°C, la perte de masse et le pic endothermique associé correspondent à une seconde réaction mettant en jeu les ions pyrophosphates $P_2O_7^{4-}$ selon la réaction suivante :



La perte de masse observée est donc significative du départ d'eau qui accompagne la réaction de décomposition. Le pic endothermique à 1150°C est associé à la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du phosphate tricalcique, suivi à 1450°C par un second pic endothermique imputable à la seconde transition allotropique $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ du TCP. Cette dernière est relevée à une température analogue à celle donnée par le diagramme de phase du TCP [Figure IV-4].

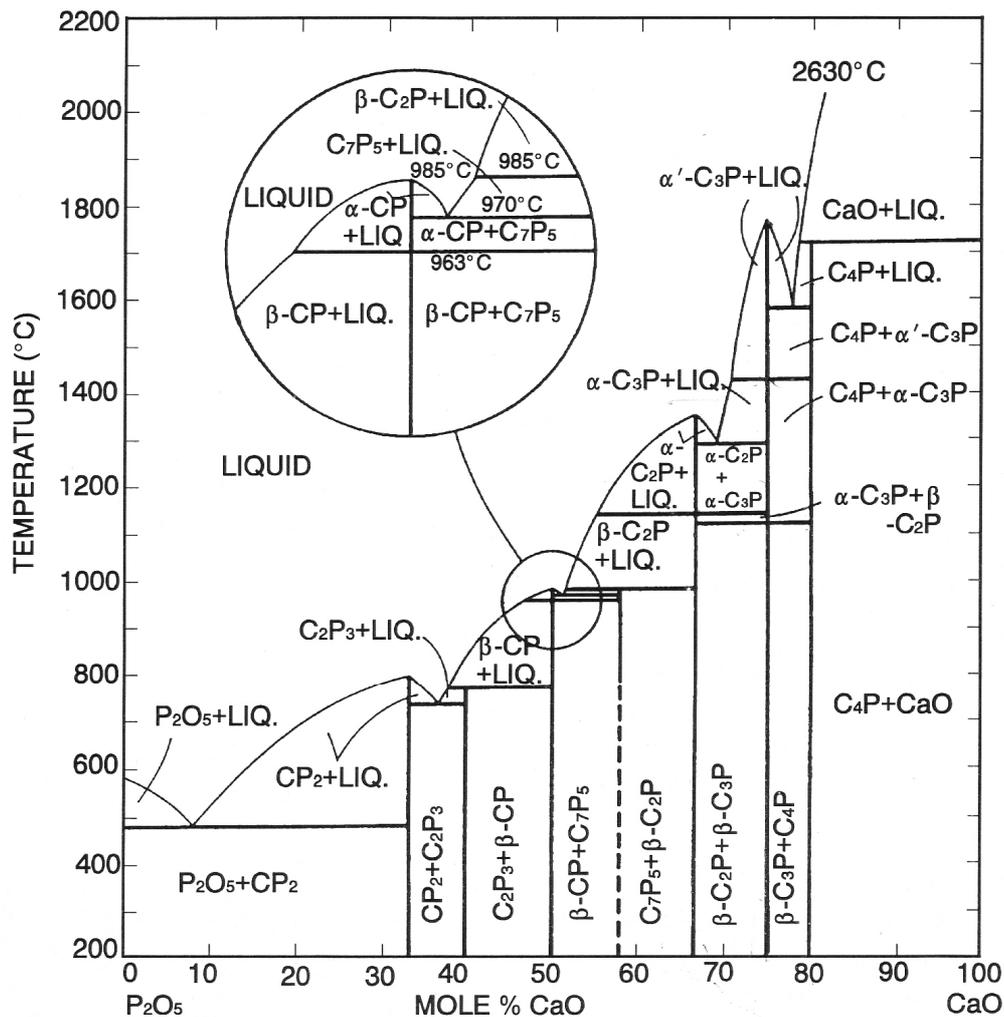


Figure IV-4 : diagramme d'équilibre du système CaO – P₂O₅ [KRE67] ; C = CaO ; P = P₂O₅ ;
C₃P = TCP ; C₂P = CPP

Deux autres événements endothermiques de très faible intensité apparaissent à des températures de 880°C-900°C et 1020°C-1040°C sur les analyses thermiques différentielles des poudres de phosphate tricalcique [Figure III-7 ; Figure IV-3]. Ces deux pics ne correspondent pas à des réactions connues propres au comportement en température du TCP. Certains travaux considèrent l'apparition d'une troisième variété du TCP à moyenne température non relevée dans le diagramme de phase. Selon les auteurs, cette variété est proche du TCP α [KAN82, TAM97] ou correspond à une phase intermédiaire entre le TCP β et le TCP α [NAK90].

Afin d'enregistrer les variations thermiques lors de la redescente en température, une analyse thermique complémentaire a été réalisée dans les mêmes conditions jusqu'à 1350°C sur la

même poudre de TCP initialement cristallisée en TCP β par calcination à 740°C pendant 30 mn [Figure IV-5].

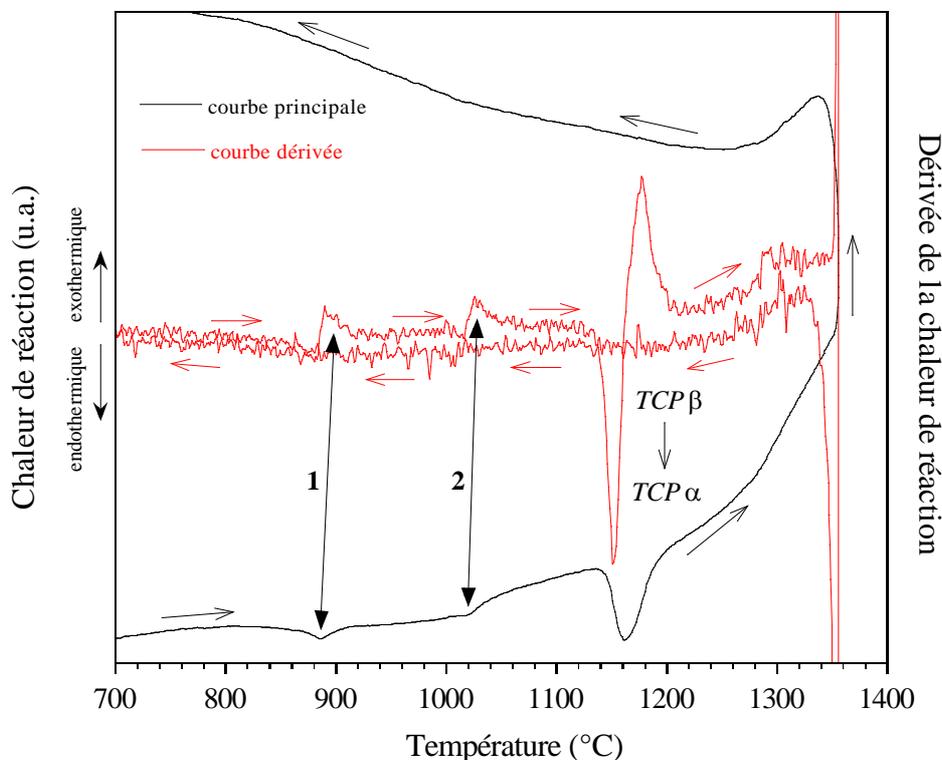


Figure IV-5 : ATD sous air d'une poudre de TCP β cristallisée pure

Lors de la montée en température, les effets endothermiques à 880°C – 900°C et 1020°C – 1040°C ainsi que la transformation allotropique TCP $\beta \rightleftharpoons$ TCP α à 1160°C sont toujours visibles.

La courbe enregistrée lors de la redescente en température ne fait cependant état d'aucun événement thermique. La transformation $\beta \rightleftharpoons \alpha$ du TCP étant renversable, il apparaît anormal qu'aucun pic exothermique significatif de cette transition ne soit observable. Ce résultat est cependant confirmé par DRX ; le composé obtenu après refroidissement à température ambiante est du TCP α . L'existence de la phase α à une température inférieure à 1150°C a également été observée et étudiée par H. MONMA et al. en 1983 [MON83]. Selon les auteurs, la température d'équilibre T_e entre les phases β et α est de 1135°C (+/- 5°C) et la retransformation $\alpha \rightarrow \beta$ admet un maximum pour des recuits réalisés en dessous de T_e . Les résultats de cette étude ont permis la construction de diagrammes Temps-Température-

Transformation des réactions de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ [Figure IV-6a] et de retransformation $\alpha \rightarrow \beta$ [Figure IV-6b].

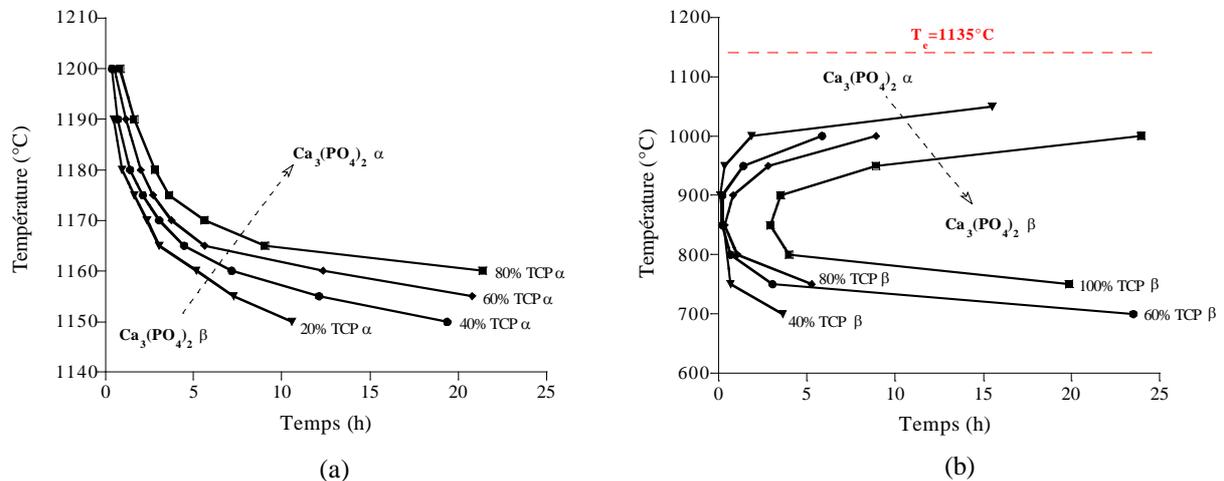


Figure IV-6 : diagrammes Temps – Température – Transformation des réactions de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (a) et de retransformation $\alpha \rightarrow \beta$ (b) (à partir de [MON83])

Le diagramme (a) montre que la totalité du TCP β est transformé en α au-dessus de 1200°C. Le diagramme (b) permet de délimiter un domaine restreint Temps-Température pour lequel la retransformation $\alpha \rightarrow \beta$ du matériau est possible. H. MONMA établit également l'influence prépondérante du broyage de la poudre avant recuit sur cette transformation et conclut à un taux de retransformation $\alpha \rightarrow \beta$ accru par un broyage initial conséquent. Par ailleurs, cette réaction n'est pas totale pour des vitesses de refroidissement supérieures à 2°C/mn appliquée à une poudre non broyée que l'auteur assimile au processus qui se déroulerait au sein d'un compact. La cinétique lente des transitions allotropiques renversables lors du refroidissement de composés à base de groupements phosphates de type $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$, ou M est un métal divalent ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \dots$), est un phénomène fréquemment rencontré dans la littérature [AVE96]. Des phénomènes similaires permettraient d'expliquer la présence de TCP α au sein de la poudre étudiée après retour à la température ambiante (vitesse de refroidissement de 30°C/mn).

Au vu de ces résultats et dans l'optique du frittage ultérieur de ces matériaux, une meilleure compréhension du comportement en température des variétés β et α du phosphate tricalcique apparaît nécessaire.

IV.2. Etude cristallographique

IV.2.1. Données cristallographiques

L'existence des variétés β et α du TCP ont été rapportées pour la première fois par G. TRÖMEL en 1932 [TRO32, TOV57, ELL94].

IV.2.1.1. Le phosphate tricalcique β

Le TCP β cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $R3c$. Les valeurs des paramètres de maille varient selon les études ayant permis l'établissement des fiches ICDD, ce qui rend difficile le choix de données exactes. L'étude la plus récente concernant la structure du TCP β a été menée par M. YASHIMA et al. en 2003 [YAS03-2] et a permis d'établir par diffraction neutronique des valeurs des paramètres $a = 10,4352 \text{ \AA}$ et $c = 37,4029 \text{ \AA}$. La structure du TCP β peut être décrite à partir de la structure du vanadate de baryum $Ba_3(VO_4)_2$ [ELL94]. La maille hexagonale de $Ba_3(VO_4)_2$ est constituée de 12 colonnes identiques édifiées selon l'axe c de la forme $(...)VO_4 Ba Ba Ba VO_4(...)$. Chaque colonne est entourée de 6 autres colonnes dans une configuration hexagonale telle que présentée par la **figure IV-7a**. Au sein de la maille du TCP β , le nombre d'atomes d'oxygène coordonnés doit être diminué du fait du faible rayon ionique du calcium Ca^{2+} par rapport au baryum (respectivement $0,99 \text{ \AA}$ et $1,35 \text{ \AA}$). Les 12 colonnes identiques au sein de la maille hexagonale équivalente de $Ba_3(VO_4)_2$ deviennent alors 3 colonnes A et 9 colonnes B au sein de la maille du TCP β [**Figure IV-7b et Figure IV-8**]. Les colonnes B sont pour l'essentiel peu modifiées, ce qui implique que toutes les modifications concernent les colonnes de type A.

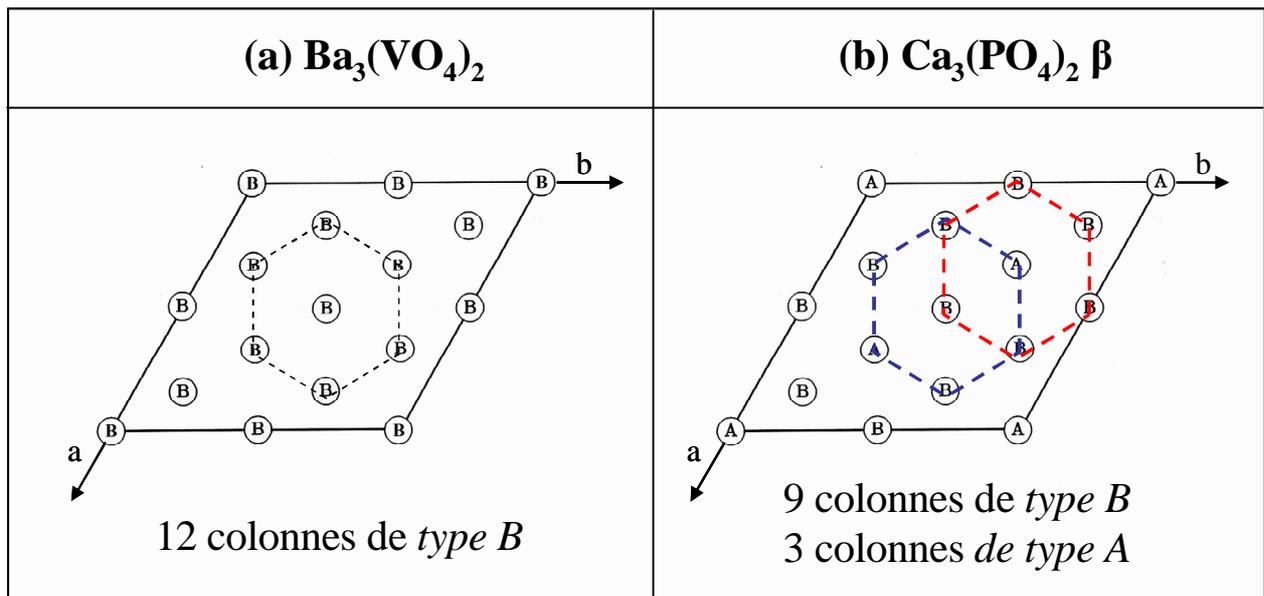


Figure IV-7 : arrangement des colonnes atomiques au sein des mailles de $Ba_3(VO_4)_2$ (a) et de $Ca_3(PO_4)_2 \beta$ (b) (d'après [ELL94])

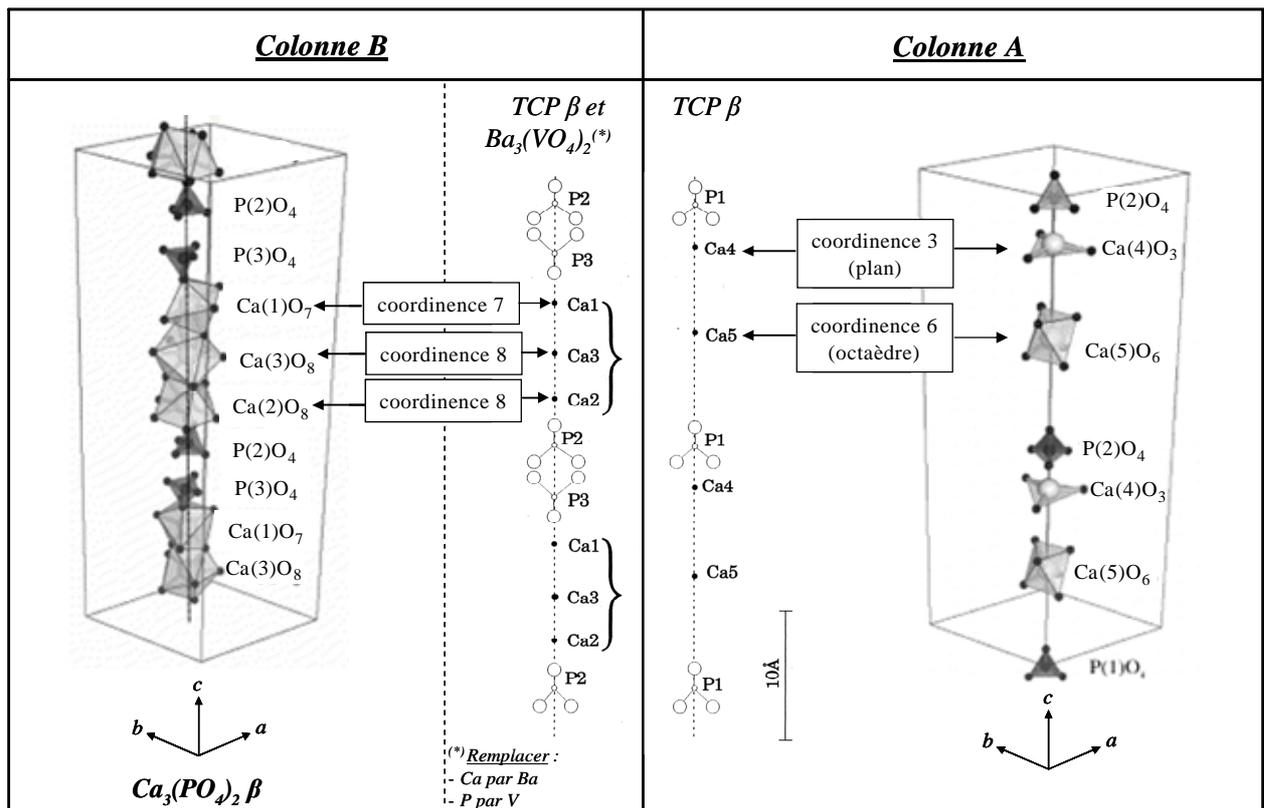


Figure IV-8 : configuration des colonnes A et B au sein de la maille hexagonale du TCP β (d'après [ELL94] et [YAS03-2])

Ces transformations se traduisent par un nombre de groupements ioniques par maille réduit : il passe de 8 pour $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ à 7 pour $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, le nombre de motifs par maille est donc réduit de 3, Z passant de 24 à 21 [Tableau IV-1].

Composé	Contenu ionique		
	Site :	Ca(5)	Ca(4)
$\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ Z = 24	Ba_{24}	-	$(\text{VO}_4)_{16}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$ Z = 21	Ca_{18}	Ca_2	(Ca, \square) $(\text{PO}_4)_{14}$

Tableau IV-1 : comparaison des contenus ioniques de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$

Cette diminution est obtenue via la perte de la moitié des ions dans chaque colonne A (égale à $3 \text{ Ca} + 2 \text{ PO}_4$ par colonne par unité de longueur c). Les deux groupements phosphate perdus deviennent de nouveaux sites cationiques Ca(4) en coordinence 3 avec les atomes d'oxygène. Il existe deux sites Ca(4) par colonne A mais son taux d'occupation est proche de 0,5 [YAS03-2], ce qui se traduit par la présence d'une lacune cationique (tableau IV-1). Les trois sites cationiques originaux Ca(1), Ca(2) et Ca(3) sont perdus à la faveur de la formation d'un site cationique noté Ca(5) de coordinence 6. Les nouveaux sites cationiques contiennent donc seulement 3 ions calcium par colonne au lieu des 6 originaux ; l'équilibre des charges est donc maintenu. Néanmoins, du fait de la présence de lacunes au sein des colonnes A au niveau du site Ca(4) induisant d'une part une attraction des cations environnants et , d'autre part, une densité atomique plus importante au sein des colonnes B, ces dernières colonnes sont légèrement distordues. La spécificité de cet agencement fait qu'aucun atome d'oxygène n'est partagé entre les groupements atomiques type Ca_nO_m au sein de la colonne A alors que de nombreux sommets sont communs entre les polyèdres PO_4 et Ca_nO_m le long de la colonne B [YAS03-2]. La distorsion de la maille du TCP β a été mise en évidence par B. DICKENS dès 1974 [DIC74] et confirmée très récemment par microscopie électronique en transmission haute résolution par J.S. BOW et al. [BOW04]. M. YASHIMA [YAS03-2] rapporte par ailleurs que le caractère lacunaire de la colonne A au niveau du calcium Ca(4) peut être à l'origine de la forte solubilité du TCP β en milieu aqueux. La structure tridimensionnelle du TCP β est donnée par la **figure IV-9**.

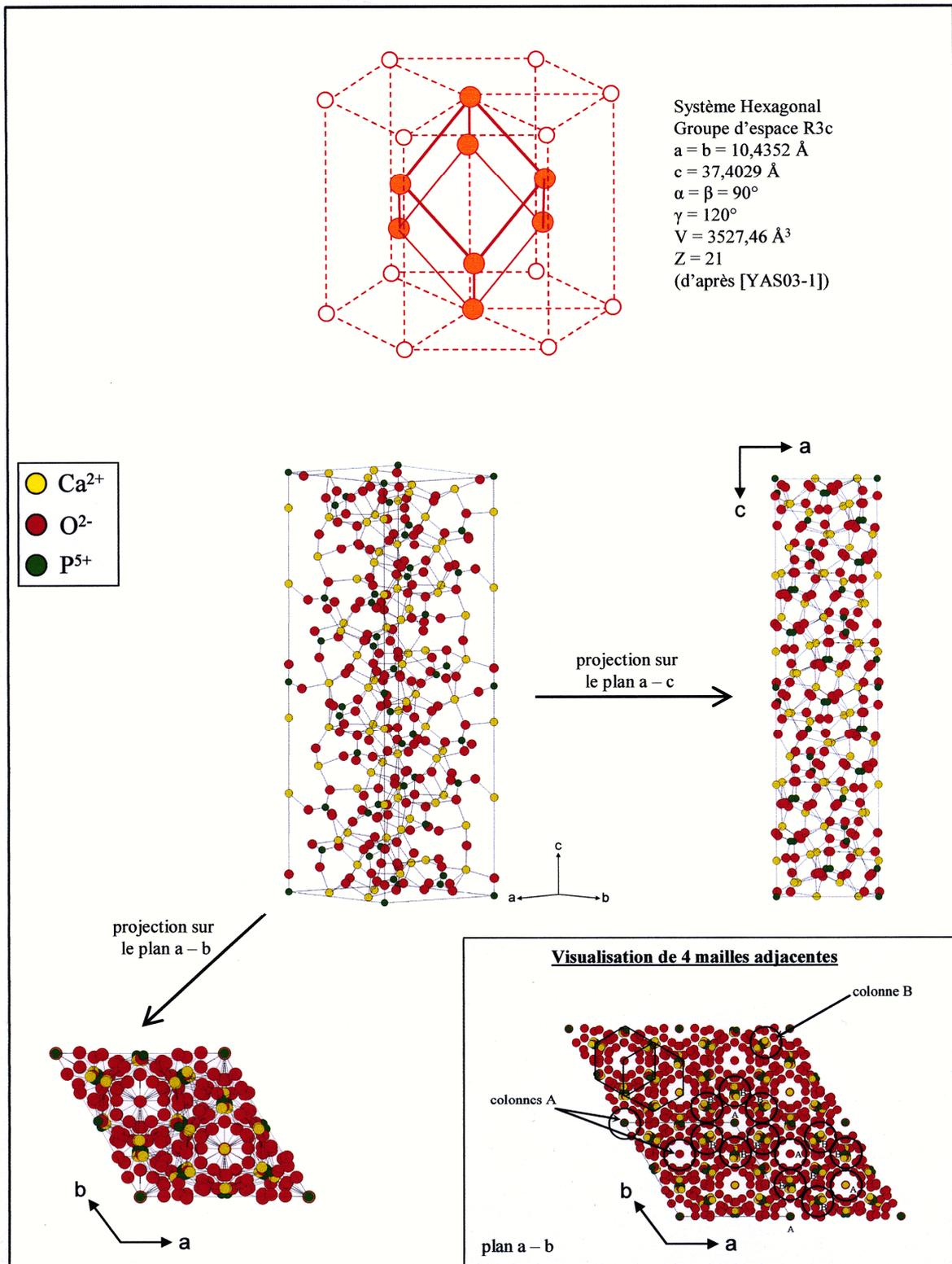


Figure IV-9 : structure cristallographique du phosphate tricalcique β (d'après [YAS03-2])

IV.2.1.2. Le phosphate tricalcique α

Le TCP α cristallise dans le réseau monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/a$ avec des paramètres de maille $a = 12,887 \text{ \AA}$, $b = 27,28 \text{ \AA}$, $c = 15,219 \text{ \AA}$, $\beta = 126,2^\circ$ [MAT77]. La structure cristalline du TCP α est présentée **figure IV-10**. La fiche PDF correspondante porte le numéro 29-359.

Le volume unitaire du motif de la maille du TCP étant plus élevé au sein de la variété α qu'au sein de la variété β (respectivement 180 \AA^3 et 168 \AA^3 pour des densités des composés de 2,86 et de 3,067), l'énergie interne de la structure monoclinique est donc plus élevée qu'au sein de la forme β . Ce constat est cohérent d'un point de vue thermodynamique pour distinguer la phase α en tant que variété haute température. Toutefois, l'existence du phénomène de distorsion au sein de la maille de TCP β , impliquant la présence de lacunes cationiques, engendre une entropie de configuration de la variété basse température supérieure à celle déterminée pour la maille de la variété α au sein de laquelle l'occupation des sites est entière. Malgré l'existence de cette différence d'entropie, son effet est insuffisant pour faire que la forme α soit plus stable à basse température que la forme β . La phase β étant la phase stable à basse température sous forme hexagonale du fait de la distorsion induite par un mauvais rapport de rayons ioniques entre l'atome de calcium et les ions oxygènes, il est envisageable de considérer que de manière analogue à des composés tel que $Zn_3(PO_4)_2$ [AVE96] la forme la plus stable dans un cas idéal soit la forme monoclinique.

Le modèle du TCP α comporte deux types de colonnes selon l'axe c de la maille monoclinique. Un premier type de colonne est constitué exclusivement de cations ...Ca-Ca-Ca... alors que le second type est cation-anion-lacune ...Ca-PO₄-□ ... (où □ représente une lacune structurale). Chaque colonne cation-anion (colonne 1 sur la figure IV-10) est entourée de 6 colonnes alternées cation-anion et cation-cation (colonne 2 sur la figure IV-10) alors que chaque colonne cationique est entourée par 6 colonnes cation-anion. Les colonnes sont arrangées entre elles selon une disposition pseudo-hexagonale [MAT77, ELL94].

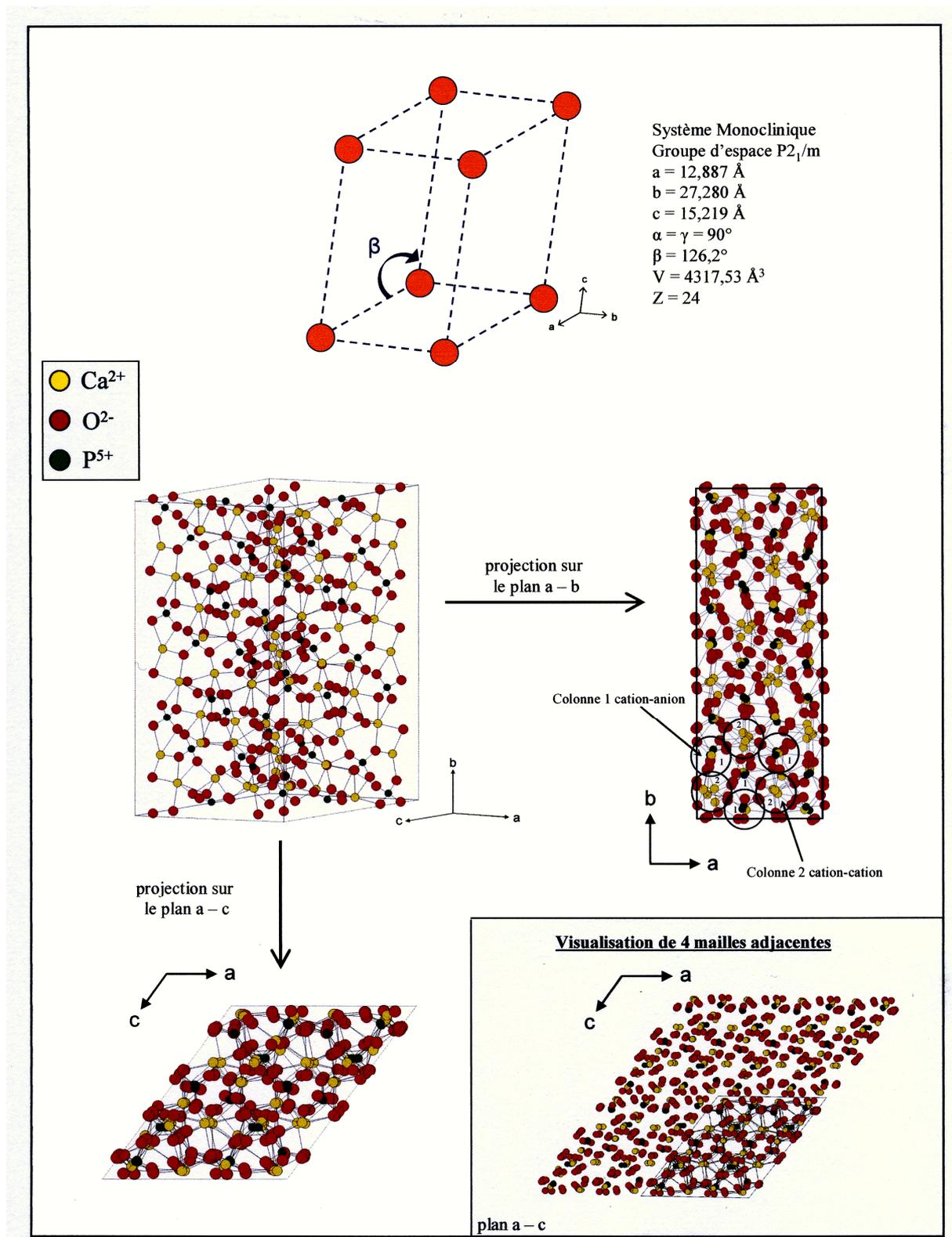
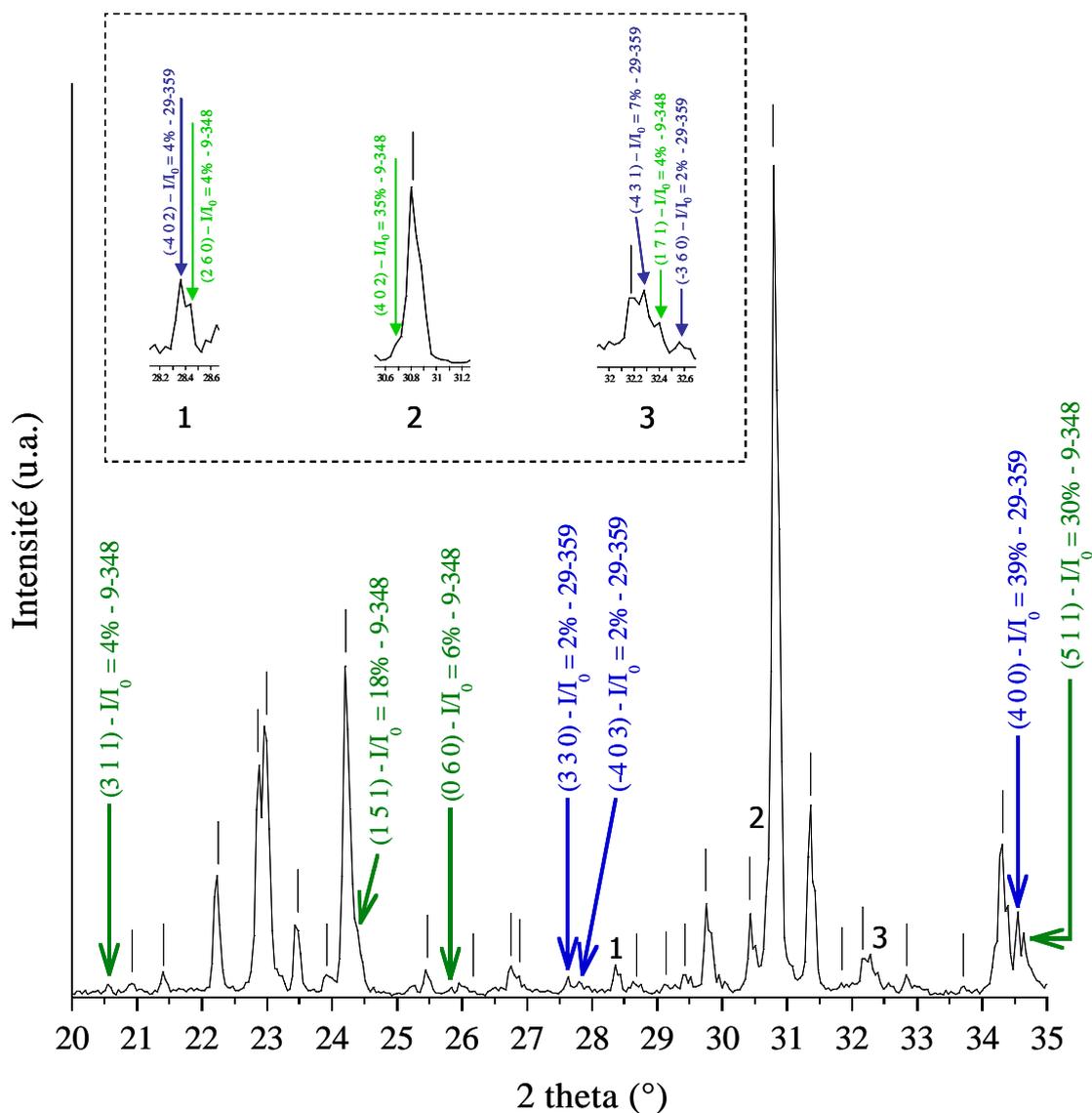


Figure IV-10 : structure cristalline du phosphate tricalcique α (d'après [MAT77])

IV.2.2. Etude expérimentale

IV.2.2.1. Relations cristallographiques

La poudre analysée par ATD au paragraphe IV.1.2. et calcinée à 1350°C ne semblant pas subir de retransformation du TCP α en TCP β lors de la descente en température, elle a fait l'objet d'une analyse par diffraction des rayons X [Figure IV-11].



| = pics de diffraction communs aux références I.C.D.D. 9-348 et 29-359

Figure IV-11 : diagramme DRX de poudre de TCP α obtenu après calcination à 1350°C d'une poudre pure de TCP β et indexation comparée du diagramme DRX à partir des fiches PDF n° 9-348 et 29-359

Le diffractogramme correspond en majorité à celui du TCP α , cependant la seule fiche 29-359 ne permet pas de référencer tous les pics de diffraction. L'indexation des pics concernés a été possible à l'aide de la fiche PDF 9-348 qui a été établie en 1953 pour l'indexation du TCP α par A.L. MACKAY et al. [MAC53]. Bien que fréquemment rencontrée dans la littérature pour l'indexation DRX du phosphate tricalcique α , cette fiche a été écartée du fait du manque de précision des données cristallographiques et du modèle retenu par les auteurs. En effet, A.L. MACKAY aboutit à la définition d'une maille pseudo-orthorhombique dérivée d'une maille monoclinique avec les paramètres de mailles $a = 15,22 \text{ \AA}$, $b = 20,71 \text{ \AA}$ et $c = 9,109 \text{ \AA}$, sans valeur d'angle communiquée. Le nombre important de raies communes aux deux références est cependant significatif de l'analogie existant entre les composés analysés par M. MATTHEW et A.L. MACKAY.

Une étude empirique de recherche d'un groupe d'espace pour le modèle établi par ce dernier a permis de retenir deux groupes pouvant générer les raies correspondant à la fiche 9-348 : Pbcn et Pnma. Ces groupes appartiennent aux possibles surstructures (désignées en cristallographie sous le terme de « *supergroupes non isomorphiques* ») du groupe d'espace $P2_1/a$ défini pour la maille monoclinique. Cette observation ajoutée aux similitudes entre données extraites des fiches PDF 9-348 et 29-359 semble indiquer l'existence de variations légères et adaptatives de conformation de la maille du TCP α lors d'une descente en température cohérente avec l'expression employée par A.L. MACKAY, en rapport avec la structure du TCP α , de maille « pseudo-orthorhombique dérivée d'une maille monoclinique ». De plus, M. MATTHEW indique en introduction de ses travaux sur le TCP α [MAT77] que des relations métriques peuvent être établies entre la maille pseudo-orthorhombique définie par A.L. MACKAY et la maille monoclinique dont il détermine les caractéristiques. Ces relations peuvent être établies en faisant l'hypothèse d'une maille orthorhombique dont chaque angle, dont aucune valeur n'est spécifiée par A.L. MACKAY, est égal à 90° [Figure IV-12]. Les relations métriques déterminées sont retranscrites au sein du **tableau IV-2**. Pour une meilleure compréhension, la phase correspondant à la maille orthorhombique, dérivée de la fiche PDF 9-348, sera distinguée en tant que **TCP γ** pour la suite de l'étude géométrique, la dénomination de TCP α étant conservée pour la fiche PDF 29-359 (les indices α et γ correspondants seront inscrits entre parenthèses).

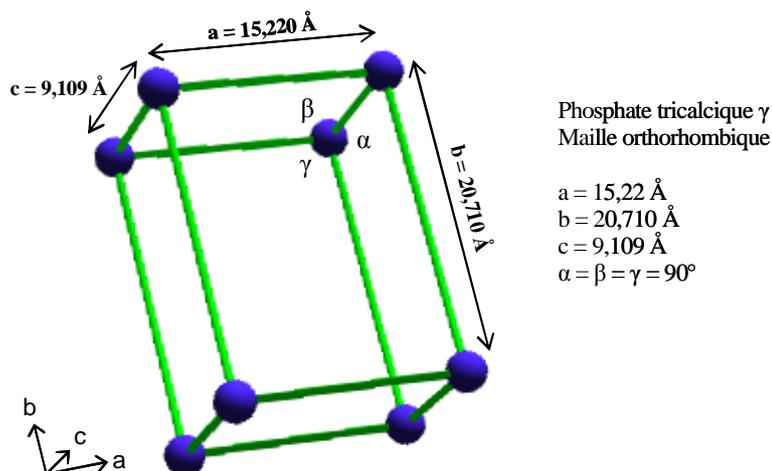
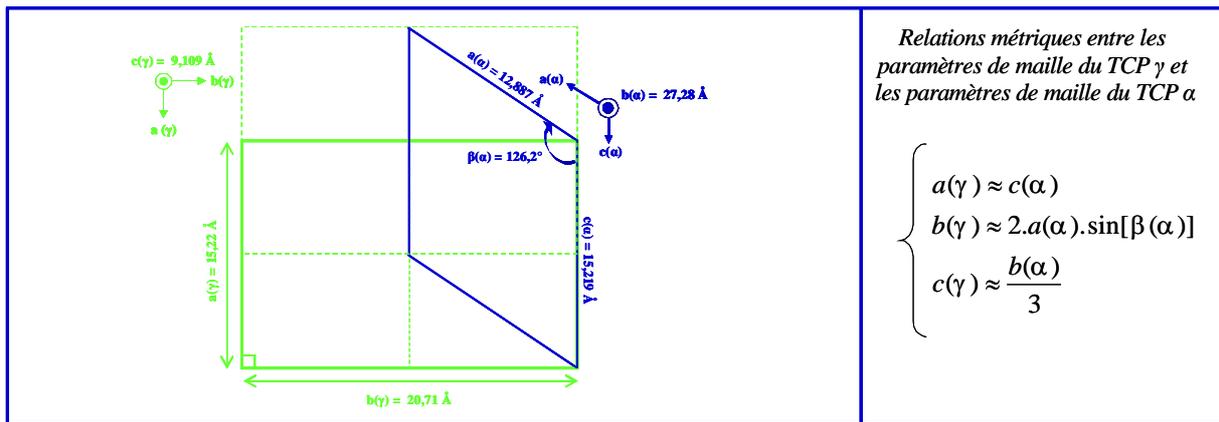


Figure IV-12 : modèle structural orthorhombique idéal du TCP γ établi à partir des données cristallographiques déterminées pour le TCP α par A.L. MACKAY [MAC53]

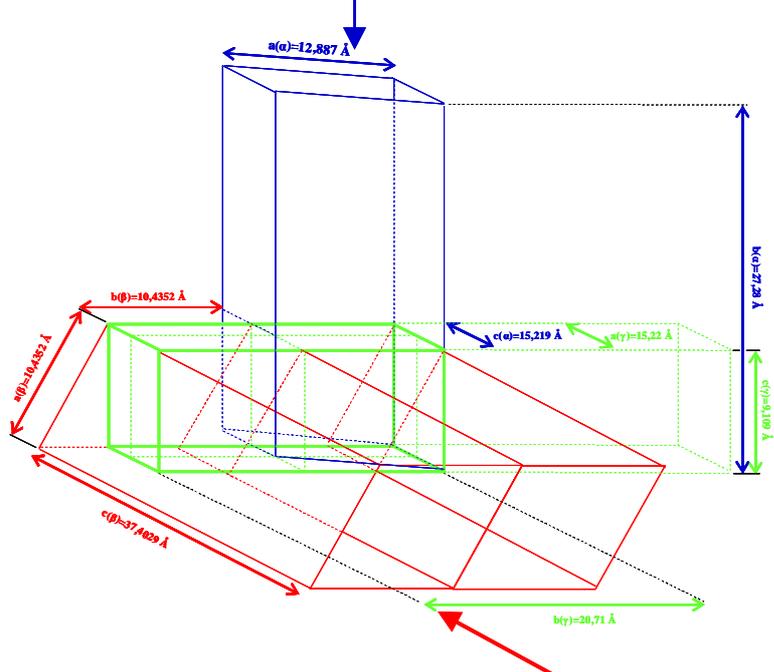
<p>TCP γ</p> <p>Cas orthorhombique idéal d'après la fiche PDF 9-348</p> <p>[MAC53]</p>	<p>Expression des paramètres de maille orthorhombiques du TCP γ en fonction des paramètres de maille monocliniques du TCP α</p>	<p>TCP α</p> <p>Fiche PDF 29-359</p> <p>[MAT77]</p>								
<ul style="list-style-type: none"> • Système orthorhombique • Pas de groupe d'espace connu <p>$a(\gamma) = 15,220 \text{ \AA}$</p> <p>$b(\gamma) = 20,710 \text{ \AA}$</p> <p>$c(\gamma) = 9,109 \text{ \AA}$</p> <p>$\alpha(\gamma) = \beta(\gamma) = \gamma(\gamma) = 90^\circ$</p>	$a(\gamma) \approx c(\alpha)$ $b(\gamma) \approx 2.a(\alpha) \cdot \sin[\beta(\alpha)]$ $c(\gamma) \approx \frac{b(\alpha)}{3}$ <table border="1" data-bbox="520 1406 1094 1680"> <thead> <tr> <th>Paramètres calculés</th> <th>Différence</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$a_{\text{calculé}}(\gamma) = 15,219 \text{ \AA}$</td> <td>$\cong 0 \%$</td> </tr> <tr> <td>$b_{\text{calculé}}(\gamma) = 20,80 \text{ \AA}$</td> <td>+0,4 %</td> </tr> <tr> <td>$c_{\text{calculé}}(\gamma) = 9,09 \text{ \AA}$</td> <td>-0,2 %</td> </tr> </tbody> </table>	Paramètres calculés	Différence	$a_{\text{calculé}}(\gamma) = 15,219 \text{ \AA}$	$\cong 0 \%$	$b_{\text{calculé}}(\gamma) = 20,80 \text{ \AA}$	+0,4 %	$c_{\text{calculé}}(\gamma) = 9,09 \text{ \AA}$	-0,2 %	<ul style="list-style-type: none"> • Système monoclinique • Groupe d'espace $P2_1/a$ <p>$a(\alpha) = 12,887 \text{ \AA}$</p> <p>$b(\alpha) = 27,280 \text{ \AA}$</p> <p>$c(\alpha) = 15,219 \text{ \AA}$</p> <p>$\beta(\alpha) = 126,2^\circ$</p> <p>$\alpha(\alpha) = \gamma(\alpha) = 90^\circ$</p>
Paramètres calculés	Différence									
$a_{\text{calculé}}(\gamma) = 15,219 \text{ \AA}$	$\cong 0 \%$									
$b_{\text{calculé}}(\gamma) = 20,80 \text{ \AA}$	+0,4 %									
$c_{\text{calculé}}(\gamma) = 9,09 \text{ \AA}$	-0,2 %									

Tableau IV-2 : relations mathématiques entre les paramètres de maille monocliniques du TCP α et les paramètres de maille orthorhombiques du TCP γ (d'après [MAT77])

La figure IV-13 illustre ces relations géométriques entre les mailles orthorhombique et monoclinique sur le plan a - c de la maille monoclinique (schéma du haut) ainsi que la disposition des deux mailles l'une par rapport à l'autre en trois dimensions (schéma central).



projection sur le plan a – c de la maille monoclinique du TCP α



projection sur le plan a – b de la maille hexagonale du TCP β

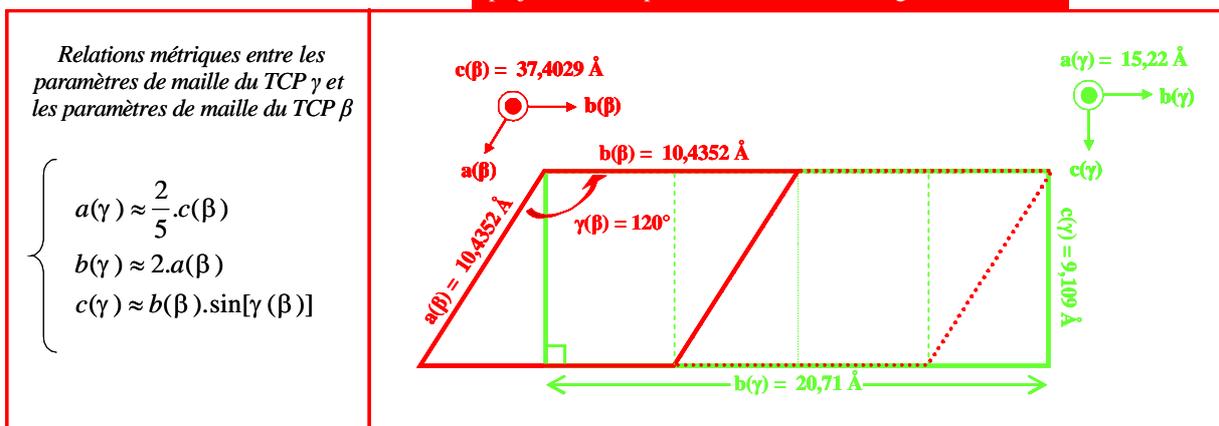


Figure IV-13 : correspondances géométriques entre la maille orthorhombique du TCP γ et les mailles monoclinique du TCP α et hexagonale du TCP β

La très faible différence établie entre les valeurs de paramètres de maille du TCP γ calculés par relations géométriques à partir de la référence 29-359 et celles proposées pour l'indexation DRX du TCP γ (fiche PDF n°9-348) permet d'envisager la possibilité de la constitution d'un sous-réseau dont les familles de plans s'agencent selon un mode orthorhombique. L'apparition de sous-réseau au sein de la structure du phosphate tricalcique α lors d'un refroidissement peut dès lors générer des pics DRX de faible intensité référencés sur la fiche PDF n°9-348 mais absents de la fiche PDF n°29-359.

Une démarche expérimentale analogue nous a permis de relier géométriquement la structure hexagonale du TCP β à la structure orthorhombique du TCP γ . Les schémas correspondants apparaissent sur la figure IV-13 (schéma du bas sur le plan a - b de la maille hexagonale du TCP β et schéma central pour une représentation tridimensionnelle). Le **tableau IV-3** résume les relations métriques déterminées. Contrairement aux relations établies entre le TCP α et le TCP γ , les correspondances entre les phases β et γ ne sont reliées à aucune observation physicochimique. Néanmoins, l'adéquation entre les valeurs de paramètres de maille du TCP γ calculés par relations géométriques à partir des paramètres de maille du TCP β et ceux proposées par la fiche PDF n°9-348 pour le TCP γ permet finalement d'établir des relations géométriques entre les structures du TCP β et du TCP α . Les relations déterminées sont résumées dans le **tableau IV-4**. Les schémas ayant permis d'aboutir à l'établissement de ces relations sont présentés en deux et trois dimensions sur la **figure IV-14**.

TCP γ Cas orthorhombique idéal d'après la fiche PDF 9-348 [MAC53]	Expression des paramètres de maille orthorhombiques du TCP γ en fonction des paramètres de maille hexagonaux du TCP β		TCP β [YAS03-2]
<ul style="list-style-type: none"> • Système orthorhombique • Pas de groupe d'espace connu $a(\gamma) = 15,220 \text{ \AA}$ $b(\gamma) = 20,710 \text{ \AA}$ $c(\gamma) = 9,109 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a(\gamma) \approx \frac{2}{5}.c(\beta)$ $b(\gamma) \approx 2.a(\beta)$ $c(\gamma) \approx b(\beta).\sin[\gamma(\beta)]$		<ul style="list-style-type: none"> • Système hexagonal • Groupe d'espace R3c $a(\beta) = b(\beta) = 10,4352 \text{ \AA}$ $c(\beta) = 37,4029 \text{ \AA}$ $\alpha(\beta) = \beta(\beta) = 90^\circ$ $\gamma(\beta) = 120^\circ$
	Paramètres calculés	Différence	
	$a_{\text{calculé}}(\gamma) = 14,96 \text{ \AA}$	$\cong -1,7 \%$	
	$b_{\text{calculé}}(\gamma) = 20,87 \text{ \AA}$	$+0,7 \%$	
	$c_{\text{calculé}}(\gamma) = 9,04 \text{ \AA}$	$-0,8 \%$	

Tableau IV-3 : relations mathématiques entre les paramètres de maille orthorhombiques du TCP γ et les paramètres de maille hexagonaux du TCP β

TCP β [YAS03-2]	Expression des paramètres de maille monocliniques du TCP α en fonction des paramètres de maille hexagonaux du TCP β		TCP α Fiche PDF 29-359 [MAT77]
<ul style="list-style-type: none"> • Système hexagonal • Groupe d'espace R3c $a(\beta) = b(\beta) = 10,4352 \text{ \AA}$ $c(\beta) = 37,4029 \text{ \AA}$ $\alpha(\beta) = \beta(\beta) = 90^\circ$ $\gamma(\beta) = 120^\circ$	$a(\alpha) \approx \frac{b(\beta)}{\sin[\beta(\alpha)]}$ $b(\alpha) \approx 3.a(\beta).\sin[\beta(\beta)]$ $c(\alpha) \approx \frac{2}{5}.c(\beta)$		<ul style="list-style-type: none"> • Système monoclinique • Groupe d'espace P2₁/a $a(\alpha) = 12,887 \text{ \AA}$ $b(\alpha) = 27,280 \text{ \AA}$ $c(\alpha) = 15,219 \text{ \AA}$ $\beta(\alpha) = 126,2^\circ$ $\alpha(\alpha) = \gamma(\alpha) = 90^\circ$
	Paramètres calculés	Différence	
	$a_{\text{calculé}}(\alpha) = 12,93 \text{ \AA}$	$+0,3 \%$	
	$b_{\text{calculé}}(\alpha) = 27,11 \text{ \AA}$	$-0,6 \%$	
	$c_{\text{calculé}}(\alpha) = 14,96 \text{ \AA}$	$-1,7 \%$	

Tableau IV-4 : relations mathématiques entre les paramètres de maille hexagonaux du TCP β et les paramètres de maille monocliniques du TCP α

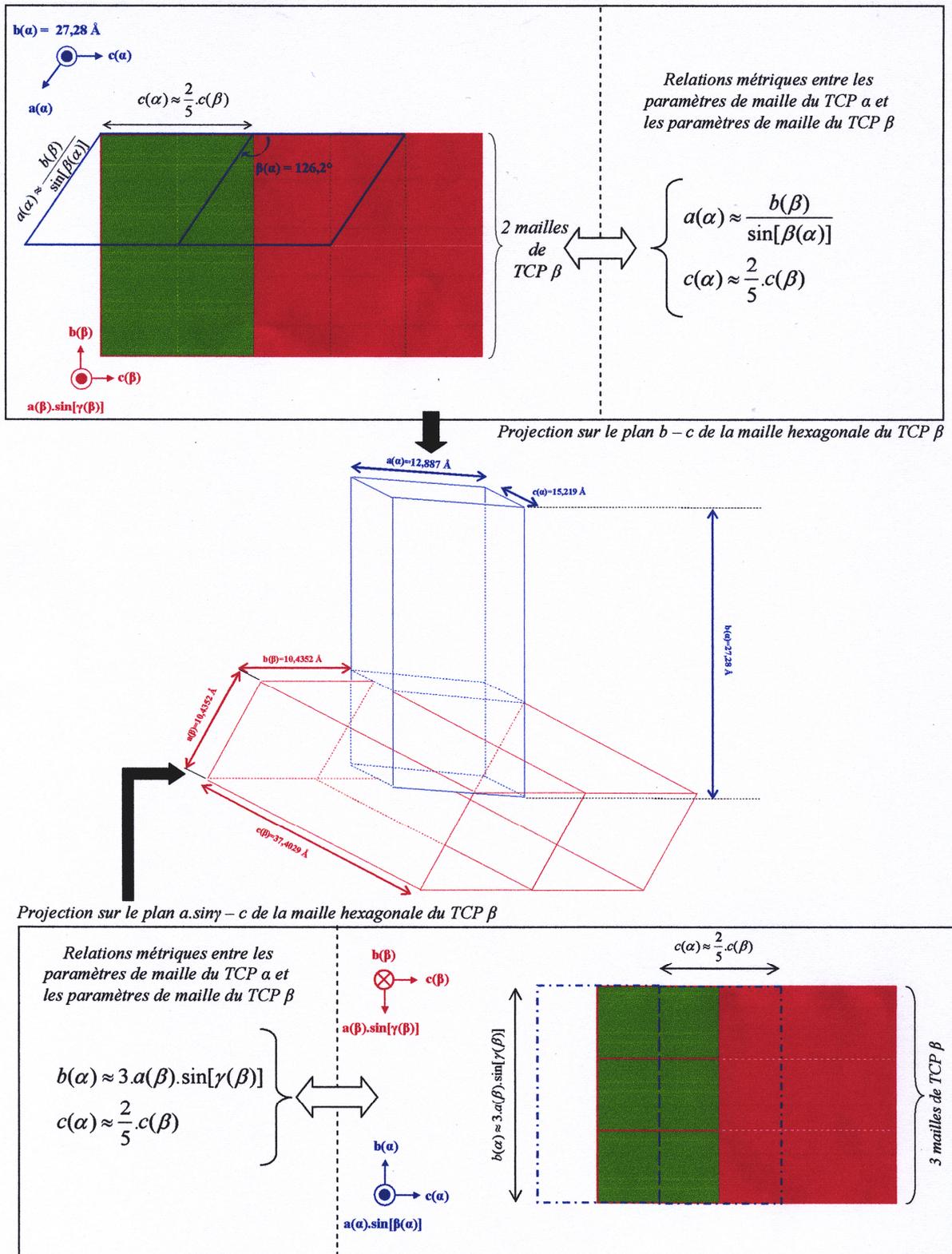


Figure IV-14 : correspondances géométriques entre la maille hexagonale du TCP β et la maille monoclinique du TCP α

L'hypothèse de cette correspondance géométrique entre les mailles du TCP β et du TCP α permet de conclure à la colinéarité des axes c de chaque maille cristallographique, donc à la colinéarité des colonnes atomiques présentées pour chaque forme allotropique β et α au paragraphe IV.2.1. L'expression du paramètre de maille $c(\alpha)$ en fonction du paramètre de maille $c(\beta)$, déduite d'une corrélation exclusivement mathématique, est la suivante :

$$c(\alpha) \approx \frac{2}{5} \cdot c(\beta) \approx 0,40 \cdot c(\beta)$$

Or, si l'on se réfère aux travaux de M. YASHIMA [YAS03-2], l'atome de calcium particulier Ca(4) de la colonne A de la maille hexagonale du TCP β , déjà évoqué comme potentiel site de résorption à l'origine de la forte solubilité du TCP β , présente les caractéristiques spécifiques suivantes :

- Un faible taux d'occupation de site de 0,43 (lacune cationique)
- Une coordinence anormalement faible (configuration planaire, cf. figure IV-8)
- Des longueurs de liaisons aux atomes d'oxygène élevées

L'auteur rapporte que le calcul de la position de cet atome de calcium Ca(4) qui fragilise la structure au sein de la maille donne une valeur de z d'environ 0,41, donc très proche de 0,40. Les caractéristiques critiques de cet atome de calcium sont de possibles conséquences de la distorsion « forcée » de la maille de TCP β qui induit des adaptations au niveau atomique afin de stabiliser sa structure. Ces adaptations concernent donc les colonnes A de la maille du TCP β qui se développent selon l'axe $c(\beta)$, axe colinéaire à l'axe $c(\alpha)$ le long duquel s'édifient les colonnes atomiques du TCP α . Il est donc possible d'envisager la nécessité de désordres ou de changements d'ordre à courte distance des atomes de calcium et des lacunes le long de cet axe lors d'une montée en température pour permettre la déstructuration du TCP β en TCP α . Le maintien métastable du TCP α lors d'une redescente en température peut ainsi trouver son origine dans une difficulté de recréer la structure hexagonale du TCP β à partir de la maille monoclinique du TCP α .

Les hypothèses évoquées dans ce paragraphe impliquent de vérifier le comportement en température du TCP par caractérisations cristallographiques pour tenter de corréler les potentielles adaptations cristallographiques aux événements thermiques observés par ATD. La

compréhension du « blocage » cristallographique du TCP α à température ambiante implique de mieux comprendre, dans un premier temps, les transformations théoriquement réversibles affectant le TCP β lors d'une montée en température.

IV.2.2.2. Diffraction des rayons X en température

Une poudre de TCP pur a été soumise à une analyse par diffraction des rayons X en température. L'évolution cristallographique du matériau a été suivie entre 700°C et 1250°C [Figure IV-15]. La maille orthorhombique du TCP noté γ utilisée dans le paragraphe précédent doit uniquement être considérée comme un modèle mathématique permettant de relier géométriquement les structures cristallines du TCP β et du TCP α mais en aucun cas ne possède une existence avérée. Toutefois, l'appellation des phases α monoclinique et γ pseudo-orthorhombique est conservée pour distinguer les indexations en référence aux fiches PDF 29-359 et 9-348.

Le diagramme DRX réalisé à température ambiante correspond au TCP β , la phase hexagonale étant maintenue jusqu'à 1150°C. Les diffractogrammes enregistrés à 1200°C et 1250°C permettent d'observer la disparition totale de la phase β en faveur du TCP α et du sous-réseau pseudo-orthorhombique TCP γ . Il est probable que la montée en température par chauffage du ruban de platine soit trop rapide et les durées de palier de 40 mn (10 mn de stabilisation + 30 mn de mesure) trop courtes pour stabiliser uniquement la phase α au-dessus de 1150°C (présence de pics propres au TCP γ). Ces observations vont dans le sens des résultats apportés par l'auteur au sujet du taux de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ en fonction de la température et de la durée de chauffe à cette température (figure IV-6a). D'après l'auteur, l'application d'une température de 1200°C durant 40 mn donne un taux de transformation du TCP β en TCP α compris entre 80% et 100%, ce qui expliquerait cette transformation cinétiquement incomplète dans le cas présent.

La raie de diffraction apparaissant à $2\theta \approx 39,5^\circ$ indiquée sur la figure IV-15 par un point d'interrogation peut en théorie correspondre à des raies des variétés β et α du TCP. Cependant ces raies présentent des intensités relatives comprises entre 2 et 4% rendant impossible l'apparition d'un pic de diffraction aussi intense. L'évolution croissante de ce pic avec la température serait donc liée à une modification impliquant le métal constitutif du support de la poudre (platine).

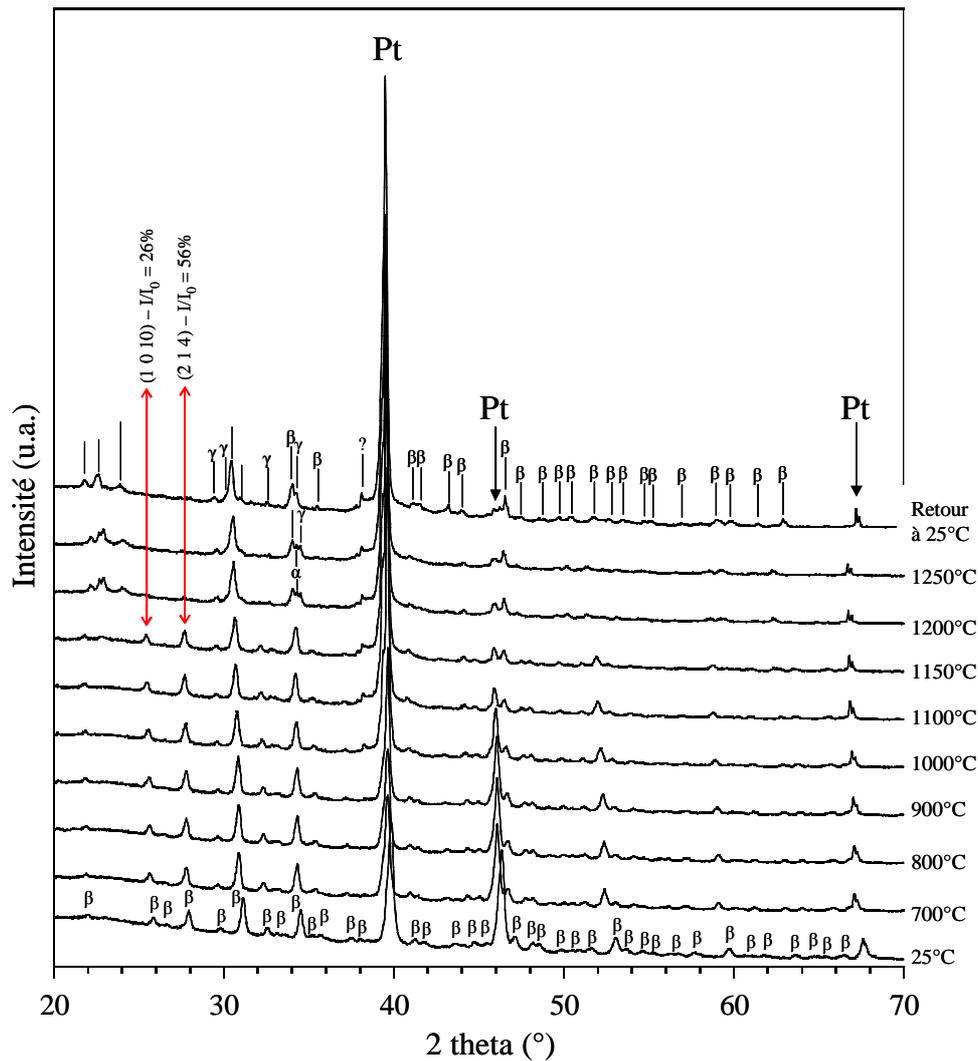


Figure IV-15 : diagrammes DRX en température d'une poudre de phosphate tricalcique pur
Le diffractogramme obtenu après retour à la température ambiante indique que deux des raies de diffraction du TCP β les plus importantes en terme d'intensité relative ne réapparaissent pas :

- la raie correspondant à la famille de plans de diffraction (2 1 4), d'intensité relative $I/I_0 = 56\%$ et de position angulaire $2\theta = 27,8^\circ$;
- la raie correspondant à la famille de plans de diffraction (1 0 10), d'intensité relative $I/I_0 = 26\%$ et de position angulaire $2\theta = 25,7^\circ$.

Ces familles de plans obéissent à l'une des conditions générales de réflexion dans le groupe d'espace R3c du mode hexagonal telle que :

$$-h+k+l = 3n$$

La valeur élevée de l'indice « 1 » indique que ces familles de plans ont une orientation globalement perpendiculaire à l'axe c . Leur extinction est donc significative d'une modification de la structure selon cet axe. Les valeurs angulaires moyennes auxquelles apparaissent en théorie ces plans rendent leur disparition cohérente avec une désorganisation à moyenne distance au sein de la maille de TCP β ($3,2 \text{ \AA} < d < 3,4 \text{ \AA}$). L'existence de raies indexées sur le modèle β pour des valeurs en 2θ supérieures à 40° semble cependant indiquer un maintien de l'ordre à courte distance des atomes au sein de la maille du TCP β ($1,4 \text{ \AA} < d < 2,2 \text{ \AA}$). Ces deux constats confirment une retransformation incomplète du TCP β et permettent d'envisager l'étape de reconstitution de la maille selon l'axe c du modèle hexagonal - selon lequel s'édifient les colonnes A et B - comme étape limitante du processus de recristallisation.

Le résultat des affinements des paramètres de maille du TCP β en fonction de la température est présenté par la **figure IV-16**. Les valeurs a_0 et b_0 de référence correspondent aux valeurs établies par M. YASHIMA, soit respectivement $10,4352 \text{ \AA}$ et $37,4029 \text{ \AA}$. Les affinements ont tous été validés en prenant en considération les facteurs de reliabilité χ^2 et R_{BRAGG} dont les valeurs respectives sont acceptables sur un intervalle de température compris entre 700 et 1080°C .

L'évolution de l'expansion thermique de la maille hexagonale du TCP β n'est pas linéaire et doit être décrite en distinguant six domaines de température distincts :

1. **$700^\circ\text{C} < T < 940^\circ\text{C}$** : Les deux paramètres a et c suivent une évolution linéaire analogue correspondant à la dilatation de la maille avec la montée en température. Le calcul des coefficients de dilatation thermique propres à chaque paramètre donnent des valeurs respectives de α_a et α_c de $24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sur cette gamme de température ;
2. **$940^\circ\text{C} < T < 960^\circ\text{C}$** : l'expansion thermique du paramètre c présente une augmentation soudaine alors que l'expansion thermique du paramètre a reste linéaire ;
3. **$960^\circ\text{C} < T < 980^\circ\text{C}$** : brusque contraction selon l'axe c et diminution analogue mais nettement moins prononcée selon l'axe a ;
4. **$980^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$** : restabilisation de l'expansion thermique des deux axes ;
5. **$1000^\circ\text{C} < T < 1020^\circ\text{C}$** : nouvelle augmentation subite de l'expansion thermique selon chaque axe ;
6. **$1020^\circ\text{C} < T < 1080^\circ\text{C}$** : nouvelle stabilisation linéaire de l'expansion thermique selon chaque axe cristallographique.

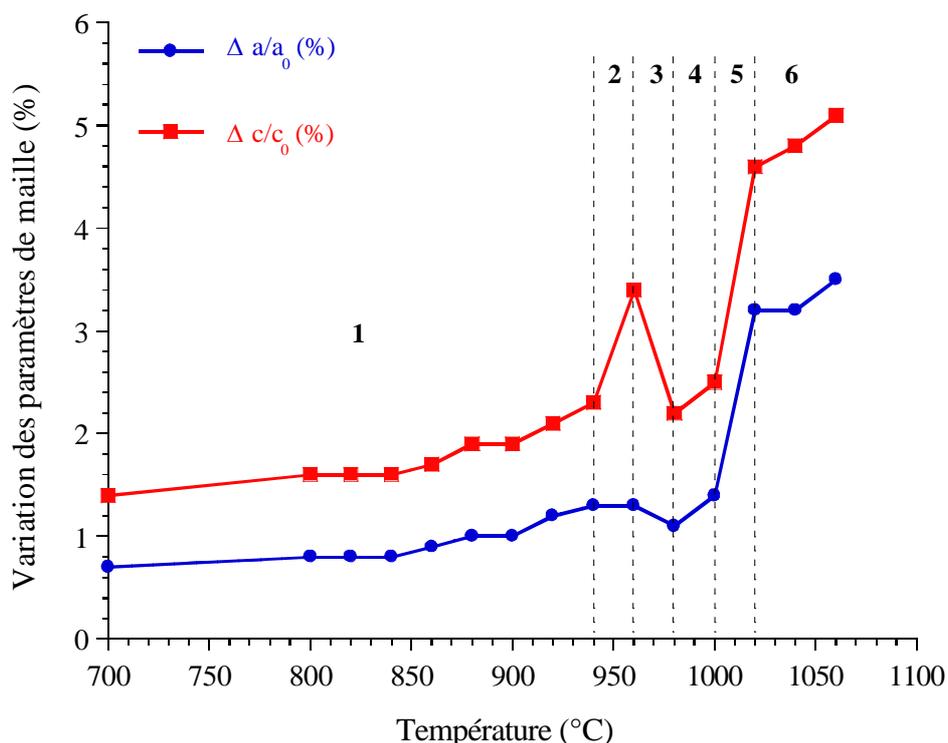


Figure IV-16 : expansion thermique des paramètres a et c de la maille de phosphate tricalcique β calculée à partir des diffractogrammes en température

Le principal résultat concerne l'irrégularité de l'évolution de l'expansion thermique de l'axe c à 940°C. Cette « cassure » dans l'évolution de l'expansion thermique du paramètre c de la maille hexagonale du TCP β a déjà été constatée à une température similaire par S. NAKAMURA [NAK90] qui voit dans ce phénomène une anisotropie du phénomène d'expansion thermique de la maille du TCP β et émet l'hypothèse de l'existence potentielle d'une phase intermédiaire des variétés β et α du phosphate tricalcique.

Cette température est analogue à celle du premier pic endothermique observé sur la courbe d'analyse thermique différentielle. Cela signifierait que la dilatation thermique est supportée par la maille hexagonale jusqu'à 940°C, température à laquelle l'agitation thermique des atomes couplée à la fragilité du plan de coordonnée $z \cong 0,41$ induit une première adaptation de la structure selon l'axe c sous la forme d'une augmentation importante de la dilatation de la maille jusqu'à 960°C. Cette première modification de l'ordre à longue distance se produit sans modification apparente de la nature du composé chimique. Il est probable que, sous l'effet de la dilatation de la maille, la mobilité des lacunes cationiques au sein de la structure soit accrue, engendrant parallèlement la diffusion de cations Ca^{2+} pour

rééquilibrer la différence de densité atomique existant initialement entre les colonnes A et B de la maille du TCP β . Cette redistribution atomique induirait alors une brusque contraction de la maille hexagonale, observée entre 960°C et 980°C.

Le maintien de la phase β dans ce domaine de température ajouté à la linéarité de l'expansion thermique selon les deux axes cristallographiques de la maille hexagonale entre 980°C et 1000°C implique que la nouvelle structure se dilate de manière « normale » sous l'effet de la température. Il est dès lors possible d'envisager l'existence dans cet intervalle de température d'un état intermédiaire de la maille hexagonale du TCP β qui tend progressivement, du fait de l'élimination des lacunes avec la dilatation thermique, à se rapprocher de la structure hexagonale « optimale » du vanadate de baryum $Ba_3(VO_4)_2$. Cette transition nécessite cependant d'adapter le nombre de motifs $Ca_3(PO_4)_2$ par maille de TCP β ($Z = 21$) pour adhérer au modèle structural de $Ba_3(VO_4)_2$ ($Z = 24$), et donc d'intégrer trois motifs supplémentaires par maille. Cette hypothèse implique une augmentation importante de la densité du composé, ce qui n'est pas compatible, d'une part, avec les observations réalisées par analyse dilatométrique et, d'autre part, avec les données bibliographiques existant sur le comportement au frittage du TCP β . Ce constat implique que la structure du vanadate de baryum représente un idéal vers lequel peut tendre la structure du phosphate tricalcique β sans jamais l'atteindre.

Dans l'hypothèse d'une structure cristalline du TCP β tendant graduellement vers la structure de $Ba_3(VO_4)_2$, la seconde modification cristallographique envisageable doit correspondre à une linéarisation progressive des colonnes atomiques par réorientation des tétraèdres d'oxygène dont la désorientation est à l'origine de la distorsion de la maille du TCP β à basse température. Cette réorientation peut donc s'initier à 960°C et se produire progressivement jusqu'à 1000°C, température à laquelle le phénomène se finalise, engendrant une brusque augmentation de l'expansion thermique de la maille hexagonale. Ce phénomène pourrait ainsi être à l'origine du second événement endothermique observé entre 1020°C et 1040°C par ATD. Cette hypothèse est corroborée par l'observation systématique d'un léger décalage de certaines raies de diffraction entre diffractogrammes calculés et enregistrés dans cette gamme de température. Ces raies correspondent aux plans de diffraction d'indice l élevé (1 0 10), (2 1 7), (0 2 10), (1 2 8), (2 1 10) et (2 4 10), confirmant dès lors une perturbation selon l'axe c de la maille hexagonale. La reprise de l'expansion thermique selon un mode

linéaire entre 1020°C et 1080°C correspondrait donc à la dilatation d'une structure toujours hexagonale proche du modèle du vanadate de baryum.

L'affinement des paramètres de maille du TCP β à partir du modèle théorique n'est plus possible à partir de 1080°C, l'algorithme de calcul présentant une divergence importante et systématique jusqu'à 1150°C. Ce constat confirme la forte perturbation structurale affectant le TCP β pour des températures approchant la température de transition allotropique TCP $\beta \rightarrow$ TCP α qui ne permet plus de valider l'affinement des paramètres de mailles en considérant le modèle du TCP β décrit par les différents auteurs [DIC74, YAS03-2].

Remarque : La différence de température entre les phénomènes observés par ATD et les phénomènes associés observés par affinement de paramètres en DRX ($\Delta T \approx 40^\circ\text{C}$) provient probablement des cycles thermiques imposés pour chaque technique. La thermodiffraction comporte une montée en température de 5°C/mn avec un temps de stabilisation de 10 mn et un temps de palier d'enregistrement des diffractogrammes de 30 mn alors que l'ATD a été effectuée en imposant une vitesse continue de montée en température de 30°C/mn. De plus, les diffractogrammes en température sont réalisés tous les 20°C, ce qui induit également une incertitude minimum de +/- 10°C sur les températures auxquelles peuvent se dérouler les phénomènes cristallographiques présentés. Enfin, la mesure par DRX se faisant en surface de l'échantillon pulvérulent chauffé par le support de platine, l'existence d'un gradient thermique au sein de la poudre est aussi envisageable. Ce gradient peut dès lors engendrer un décalage entre les températures auxquelles sont observées les phénomènes cristallographiques par DRX et les autres méthodes d'analyses thermiques utilisées.

IV.2.3. Hypothèses d'interprétation

L'exploitation géométrique des données cristallographiques existant sur les trois types de structures du TCP a permis d'établir des relations mathématiques simples entre les mailles monoclinique du TCP α [MAT77], hexagonale du TCP β [YAS03-2] et orthorhombique du TCP γ établie à partir de la référence PDF n°9-348 [MAC53]. Ces relations permettent d'émettre plusieurs hypothèses concernant des modifications structurales à l'origine d'événements thermiques ponctuels et peu énergétiques observables sur les courbes d'analyse thermique différentielle. Le caractère endothermique de ces pics étant cohérent avec des modifications cristallographiques adaptatives du phosphate tricalcique, il a tout d'abord été

nécessaire de mieux cerner l'évolution cristallographique du TCP β lors d'une montée en température. La **figure IV-17** présente un résumé des hypothèses développées pour expliquer l'adaptation progressive de la maille de TCP β sur le domaine 850°C-1200°C issu d'un agrandissement de la courbe d'ATD de TCP pur (figure IV-3).

Les événements, fonction de la température, sont donc de deux types :

1. 880°C < T < 960°C : mobilité des lacunes/diffusion cationique \Leftrightarrow contraction de la maille
2. 1000°C < T < 1040°C : linéarisation des tétraèdres d'oxygène \Leftrightarrow dilatation des colonnes atomiques

Les conséquences de ces deux modifications structurales sont observables car elles affectent les colonnes atomiques érigées selon l'axe c de la maille hexagonale du TCP β et impliquent donc une variabilité des données mesurables par DRX rapportées à cet axe cristallographique. Tout se déroule comme si l'excitation thermique croissante des atomes de la structure hexagonale accompagnant la montée en température compensait l'entropie de configuration initiale du TCP β induite par le mauvais rapport ionique $r(\text{Ca}^{2+})/r(\text{O}^{2-})$.

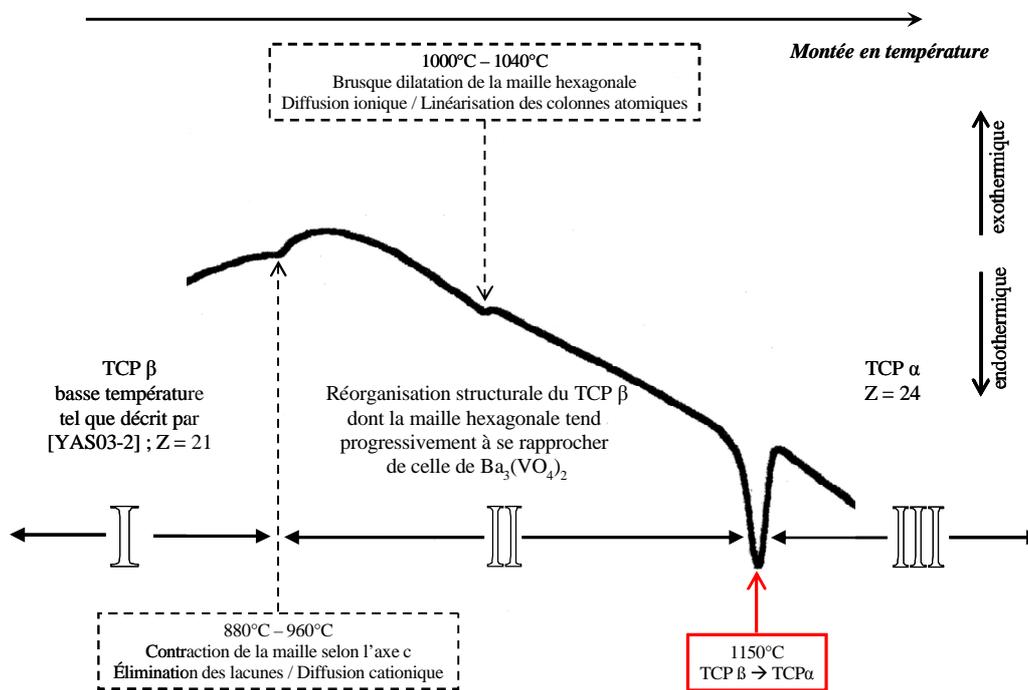


Figure IV-17 : courbe d'ATD et hypothèses d'interprétation des modifications affectant le TCP β lors d'une montée en température

La hausse de la température permettrait ainsi au TCP β de tendre en deux temps vers la structure hexagonale idéale du vanadate de baryum $Ba_3(VO_4)_2$ dont l'expansion thermique selon l'axe c est stable et linéaire jusqu'à $1000^\circ C$ [KRA88]. La mobilité de lacunes étant un phénomène ne nécessitant pas un apport énergétique élevé en comparaison de la diffusion de cations, il est probable que ce soit ce dernier processus qui se déroule en premier lieu entre $880^\circ C$ et $960^\circ C$ sous l'effet de l'expansion thermique de la maille du TCP β . L'importante contraction de la maille observée par DRX à ces températures peut correspondre à une élimination totale des lacunes cationiques. La disparition de ces défauts de structure implique une réorganisation concomitante de la maille par diffusion des cations Ca^{2+} et donc une réorganisation de l'ensemble de la structure dont un phénomène observable peut être la linéarisation progressive qui stabiliserait les colonnes atomiques entre 1000 et $1040^\circ C$.

La réaction TCP $\beta \Leftrightarrow$ TCP α étant renversable, les événements cristallographiques affectant le TCP β lors d'une montée en température doivent l'être eux aussi. Lors d'un refroidissement, la structure monoclinique du TCP α tendrait donc dans un premier temps à se restructurer en subissant une réorientation de ses colonnes atomiques pouvant induire une légère fermeture de l'angle $\beta(\alpha)$ initialement égal à $126,2^\circ$ et engendrant l'apparition d'un sous-réseau pseudo-orthorhombique du TCP γ tel que défini par la référence PDF n°9-348. Pour compléter la retransformation en TCP β , il est par la suite nécessaire de reformer la structure hexagonale du TCP β , donc de reconstituer les colonnes A et B existantes dans ce modèle. C'est cette seconde transition qui pourrait être l'étape limitante du processus de recristallisation du TCP β . En effet, les colonnes atomiques des espèces β et α étant colinéaires mais de constitutions différentes, l'obtention de la structure hexagonale déformée du TCP β nécessite l'activation d'un processus de diffusion ionique ainsi que la création de lacunes, ce qui implique un apport énergétique conséquent. Si cet apport est insuffisant, la retransformation du TCP α se limite à l'apparition d'une structure analogue au TCP γ , ce qui explique l'absence de pics endothermiques sur une courbe d'ATD de poudre de TCP β pur à refroidissement rapide (figure IV-5). Une modulation de la quantité d'énergie conférée au système, soit par refroidissement lent, soit par recuit, doit ainsi permettre d'observer différentes réflexions par diffraction des rayons X imputables à un gradient de retransformation du TCP α . Le taux de retransformation maximum de 100% ne sera donc obtenu que par apport d'une quantité d'énergie suffisante autorisant notamment la

reconstitution des plans atomiques de coordonnées (0 0 0,41) au sein de la maille hexagonale du TCP β . La difficulté principale de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ serait donc le rétablissement des lacunes cationiques au niveau des sites Ca(4) permettant de compenser le rapport de rayons ioniques inadapté entre le calcium et l'oxygène à l'origine de la distorsion de la maille. Cette hypothèse expliquerait les conditions très restrictives de recuit - donc d'énergie à fournir au système - nécessaires pour retransformer le TCP α en TCP β mises en relief par H. MONMA [MON83] sur les diagrammes Temps-Température-Transformation (figure IV-6b). Ces conditions seront précisées expérimentalement au chapitre VII par l'étude du recuit du TCP α .

Ces hypothèses sont par ailleurs cohérentes avec les résultats apportés par la littérature concernant les variations de la température de transition TCP $\beta \Leftrightarrow$ TCP α avec l'introduction de cations divalents différents du calcium au sein de la maille du TCP β . Ainsi, l'incorporation croissante d'ions de rayon ionique inférieur au calcium ($r(\text{Ca}^{2+}) = 0,99 \text{ \AA}$), tel que le magnésium ($r(\text{Mg}^{2+}) = 0,65 \text{ \AA}$), accentue la distorsion de la structure du TCP β basse température, autorisant dès lors son maintien jusqu'à des températures supérieures à 1500°C [AND58, MAT77, SCH77, DEG83, FAM94, TEN99, END05]. A l'opposé, l'introduction d'ions de rayons ioniques équivalents à celui du calcium comme le cadmium ($r(\text{Cd}^{2+}) = 0,97 \text{ \AA}$) ou plus important comme le baryum ($r(\text{Ba}^{2+}) = 1,35 \text{ \AA}$) induit un effet inverse, soit une instabilité de la phase β à basse température qui peut dès lors engendrer la cristallisation en TCP α dès 800°C [AND58, ROM82].

Il est très difficile d'établir des lois empiriques d'évolution de la température de transition TCP $\beta \Leftrightarrow$ TCP α à partir des données bibliographiques car non seulement la taille mais aussi le pourcentage d'ions introduits ont des conséquences sur la stabilité thermique du phosphate tricalcique. L'ensemble de ces résultats concernant les incidences de la présence d'impuretés au sein de la structure du TCP β sur sa stabilité en température explique très probablement la dispersion importante des données relevées dans la littérature ; les impuretés pouvant provenir dans ce cas des réactifs utilisés pour la synthèse du phosphate tricalcique.

IV.3. Conclusion

Le suivi cristallographique du TCP β en température a permis de préciser l'instabilité structurale du composé dans le domaine de température 700°C – 1080°C. La structure

crystalline lacunaire et déformée du TCP β à basse température implique, lors d'une redescende en température après calcination au-dessus de 1150°C, une retransformation lente $\alpha \rightarrow \beta$ qui n'est renversible que par application d'une vitesse de refroidissement adaptée ou par recuit. Dans le cas où ces conditions ne sont pas respectées, le TCP α se conserve à basse température sous la forme d'un composé dont la structure monoclinique haute température se désorganise légèrement le long des colonnes atomiques pour faire apparaître un sous-réseau orthorhombique.

L'ensemble des hypothèses développées à ce sujet nécessiterait cependant d'être étudié par le biais d'analyses complémentaires : approche énergétique au niveau atomique, étude du comportement structural du TCP β pur dans le domaine de température correspondant à la transformation progressive du TCP β par des méthodes diffractométriques puissantes, analyse des réseaux cristallins constitutifs de poudres de TCP calcinées à haute température après retour à la température ambiante par microscopie électronique en transmission haute résolution, ...

CHAPITRE V

Frittage des poudres de phosphate tricalcique

CHAPITRE V – FRITTAGE DES POUDRES DE PHOSPHATE TRICALCIQUE

Le frittage d'une pièce céramique est la dernière étape précédant l'application à laquelle on la destine. Cette étape est donc cruciale à plusieurs niveaux puisqu'elle correspond à l'optimisation de la consolidation de la pièce et donc directement à la stabilisation des propriétés de celle-ci. La réussite du processus de densification est cependant rendue très difficile par le nombre important de paramètres à contrôler : composition chimique, température et vitesse de montée en température, durée de palier de frittage, atmosphère de frittage, morphologie de la poudre de départ, compacité en cru,...

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les conditions optimales de frittage du phosphate tricalcique pur afin d'évaluer les propriétés mécaniques des matériaux frittés.

V.1. Rappels sur le frittage en phase solide [BER93-2]

Le frittage peut être défini comme le développement de liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent ou aggloméré, par la diffusion d'atomes ou de molécules, sous l'action de contraintes superficielles et de la température. Le frittage s'effectue ainsi par une redistribution de la matière permettant la minimisation de l'énergie de surface du milieu divisé.

Le processus de frittage peut être décrit par une suite de stades permettant de passer d'un matériau pulvérulent compacté à froid à un ensemble exempt de porosité et de densité accrue. Quelle que soit la méthode de mise en forme à froid retenue, le compact en cru présente en général une porosité comprise entre 40% et 60% du volume.

Si l'on considère uniquement l'étape de frittage en palier isotherme le processus de densification se déroule en trois grandes étapes [Figure V-1]. Celles-ci peuvent être associées à différents domaines de densité relative du matériau, la densité relative étant le rapport de la masse volumique d'un matériau sur sa masse volumique théorique (ou maximale). En effet,

les matériaux élaborés par frittage de poudres peuvent contenir un taux résiduel de porosité qui implique une masse volumique inférieure à sa valeur maximale. Le rapport $\frac{\text{masse volumique}}{\text{masse volumique théorique}}$ est donc un chiffre adimensionnel inférieur ou égal à 1,

significatif d'un taux de densification du matériau :

1. $0,5 < \rho < 0,65$: formation des joints de grains qui permettent l'établissement d'un squelette solide traversé de pores ouverts sur l'extérieur ;
2. $0,65 < \rho < 0,92$: les pores ouverts diminuent peu à peu de volume pour finalement se scinder en pores fermés ;
3. $0,92 < \rho < 1$: les pores sont isolés dans une matrice devenue très cohérente. Cette étape ultime doit permettre l'élimination de cette porosité fermée.

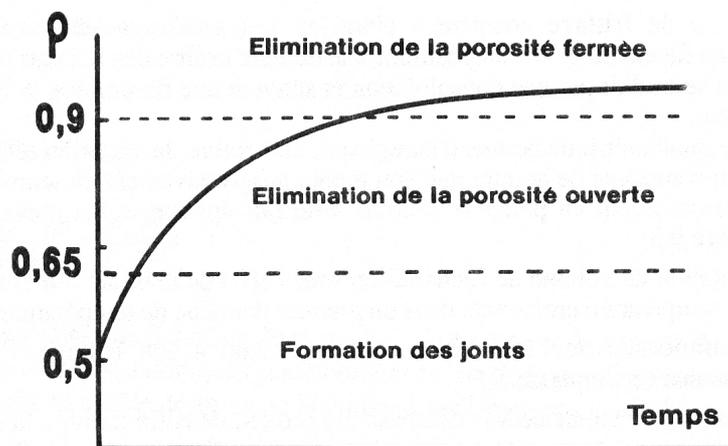


Figure V-1 : Courbe de retrait isotherme d'un comprimé céramique [BER93-2]

La formation des liaisons intergranulaires lors du chauffage du matériau est la conséquence d'un transport de matière entre grains induit par la modification de chimie de surface des grains, elle-même provoquée par l'activation thermique. L'apparition de ces ponts de matière est uniforme mais peut trouver son origine dans différents processus de transport qui n'auront pas les mêmes incidences sur la microstructure de l'échantillon considéré. La variété de ces modes de diffusion provient de l'existence de forts gradients de potentiel chimique analogues à des gradients de contraintes dus aux effets de courbures agissant comme autant de moteurs pour le frittage. La **figure V-2** présente ces modes de diffusion de la matière de manière simplifiée à partir de deux grains de morphologie sphérique idéale reliés par un pont.

Deux types de mécanismes peuvent agir sur la morphologie des joints de grains :

1. **Consolidation sans retrait** (figure V-2a) : la matière provient de la surface des grains, le matériau se consolide alors sans présenter de retrait. Il s'agit dans ce cas de coalescence à densité constante. Les grains initialement tangents le restent puisque la position relative de leurs centres reste inchangée. Le transfert de la matière peut s'effectuer par *diffusion gazeuse* (1) (*processus d'évaporation/condensation*). Une seconde voie peut être suivie par la matière en surface ou en volume. Ces deux processus de transport sont appelés respectivement *diffusion superficielle* (2) et *diffusion en volume* (3).
2. **Consolidation avec retrait** (figure V-2b) : la matière provient du centre du joint de grains ce qui impose un rapprochement progressif des centres des sphères qui deviennent dès lors sécantes. Dans ce cas, il y a à la fois consolidation et retrait, donc densification. Les deux processus possibles de transport de la matière sont alors la *diffusion aux joints de grains* (4) (diffusion de type Coble) ou la *diffusion en volume* (5) via l'intérieur du grain (diffusion de type Babarro – Herring).

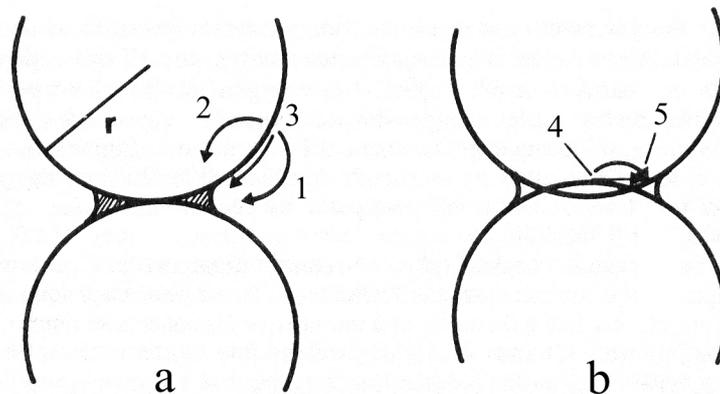


Figure V-2 : chemins de diffusion possible lors du frittage de deux sphères ; (a) consolidation sans retrait, (b) densification [BER93-2]

Lors de la phase finale du frittage, au cours du palier isotherme à haute température, la poursuite de la minimisation de l'énergie superficielle du système entraîne un grossissement des grains. Dans ce cas, si le matériau présente une porosité résiduelle, elle peut soit être déplacée avec les joints de grains donc provoquer un grossissement simultané des pores et des grains, soit se dissocier des joints de grains et conduire à de la porosité intragranulaire.

V.2. Frittage naturel du TCP apatitique : étude dilatométrique

L'étude du frittage naturel des poudres de phosphate tricalcique synthétisées doit permettre d'une part de définir les domaines de température appropriés au frittage du composé et, d'autre part, de préciser le rôle éventuel des modifications cristallographiques décrites au chapitre précédent.

V.2.1. Traitement thermique préliminaire

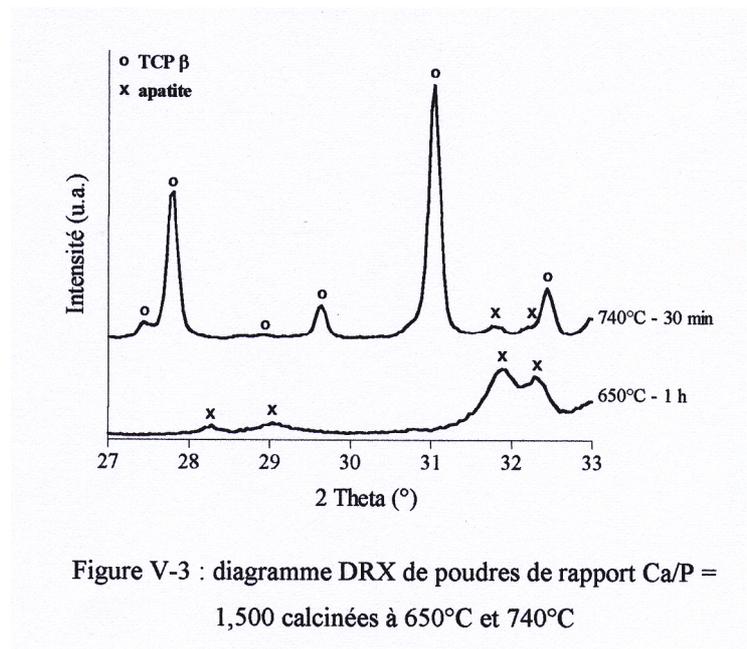
L'étude du comportement thermique du phosphate tricalcique a été complétée par une évaluation de l'aptitude du composé au frittage naturel par analyse dilatométrique. A des fins de comparaison et pour préciser une éventuelle influence de la composition initiale des poudres de phosphate tricalcique sur leur comportement au frittage, les poudres de rapport Ca/P = 1,500 ont subi deux traitements thermiques différents :

1. Calcination à **650°C pendant 1 heure** : permet l'élimination des résidus de synthèse sans transformer le TCP apatitique en TCP β
2. Calcination à **740°C pendant 30 minutes** : implique la transformation du TCP apatitique en TCP β

La **figure V-3** expose les diagrammes DRX des deux poudres calcinées. La poudre traitée à 650°C présente toujours une structure apatitique alors que la poudre chauffée à 740°C s'est décomposée en quasi-totalité en TCP β . Les deux pics principaux correspondant à l'apatite initiale encore observables sont de très faible intensité et indiquent une trace résiduelle et négligeable de TCP apatitique. En

plus de la différenciation en terme de composition, le traitement thermique a permis de modifier la morphologie des poudres, et notamment de réduire la surface spécifique, afin de pouvoir réaliser des pastilles pour analyses dilatométriques. En effet, les poudres brutes de synthèse de phosphate tricalcique apatitique présentent une surface spécifique élevée après séchage de l'ordre de

90 m²/g, ce qui rend pratiquement impossible le pastillage du fait du phénomène de feuilletage. Le **tableau V-1** présente les valeurs de surface spécifique déterminée pour chacune des poudres calcinées.



Cycle thermique	Surface spécifique (m ² /g)	Estimation de la taille des particules élémentaires (nm)
650°C – 1h	24	80
740°C – 30 mn	30	65

Tableau V-1 : surface spécifique de poudres de TCP calcinées à 650°C et 740°C

V.2.2. Courbes de retrait

Les analyses dilatométriques ont été réalisées sous air, jusqu'à 1250°C. La **figure V-4** présente les courbes de retrait linéaire de chacune des deux poudres et les dérivées de ces courbes en fonction de la température. L'étude est réalisée sur des compacts pressés sous une contrainte uniaxiale de 100 MPa. Les taux de compaction en cru obtenus sont de l'ordre de 50% de la densité théorique du TCP β prise égale à 3,067 [DIC74].

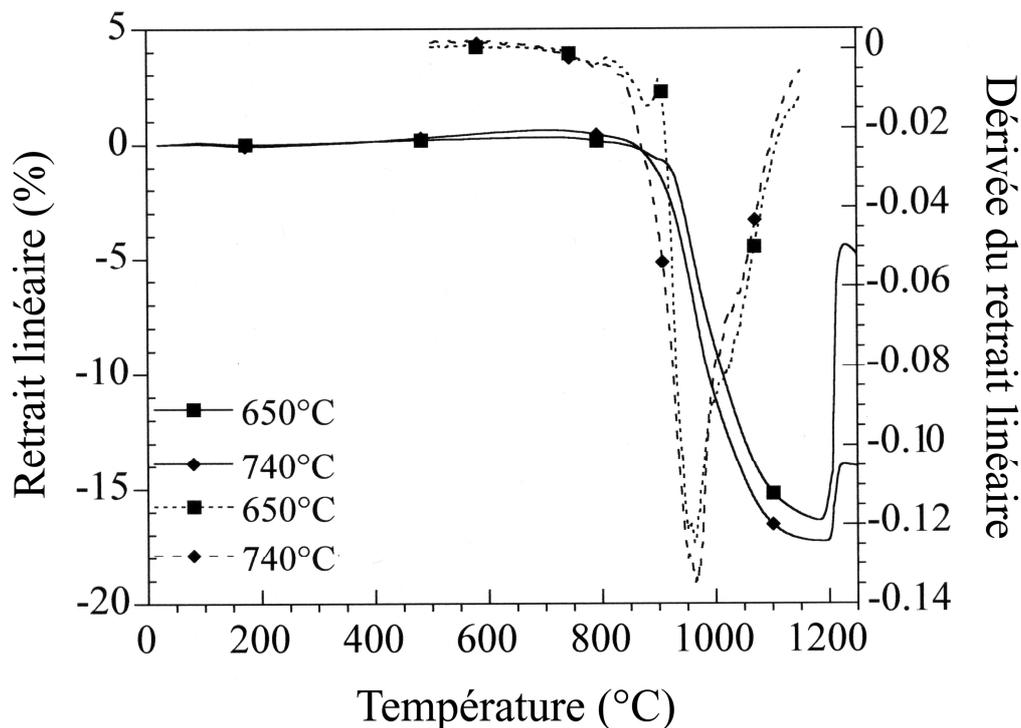


Figure V-4 : analyses dilatométriques de pastilles de TCP initialement calcinées à 650°C et 740°C et courbes dérivées correspondantes (en pointillés)

V.2.2.1. Pastille de TCP β

La pastille de TCP β constituée de la poudre calcinée à 740°C présente une phase de dilatation causée par la montée en température jusqu'à 750°C, température à laquelle débute le frittage. L'optimum de vitesse de densification, qui correspond au point d'inflexion de la courbe de retrait, peut être mis en évidence sur la courbe dérivée. La température à laquelle est constatée la vitesse maximum de densification est de 970°C. En comparaison du comportement thermique de l'hydroxyapatite, le TCP β fritte à plus basse température : la vitesse maximum de densification est observée dans le cas de l'HA à des températures avoisinant les 1100°C [BER03]. Lorsque la température atteint 1200°C, un important phénomène de dilation est observé sur la courbe dilatométrique. Cette expansion est imputable à la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du TCP du fait de la différence de densité entre les deux phases : 3,067 pour la variété β et 2,86 pour la variété α [MAT77]. Cette diminution de la densité équivaut à une augmentation du volume de la maille élémentaire de 7%. L'expansion linéaire déduite de la courbe atteint une valeur de 2,5% en accord avec une isotropie du phénomène de dilatation puisque cette donnée correspond environ au tiers de l'expansion volumique attendue (7%).

L'observation plus approfondie de la courbe dérivée permet d'observer un ralentissement du phénomène de dilatation entre 1000°C et 1050°C. L'évènement à l'origine de cette variation de faible intensité est très probablement à corréler au phénomène de contraction de la maille du TCP β observé par thermodiffraction des rayons X autour de 940°C.

V.2.2.2. Pastille de TCP apatitique

Le matériau constitué de phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ présente un comportement légèrement différent du compact préparé à partir de TCP β . L'observation de la courbe dérivée du retrait linéaire de la poudre initialement calcinée à 650°C permet de remarquer, en comparaison avec la poudre précalcinée à 740°C, l'apparition de deux phénomènes supplémentaires à basse température.

Dans un premier temps un léger retrait se produit entre 500 et 700°C suivi d'un second phénomène accidentel, notamment visible sur la courbe dérivée, qui apparaît entre 800 et 900°C. Le retrait dilatométrique présente dans cet intervalle de température une brusque accélération pour de nouveau se stabiliser et poursuivre de manière analogue à la pastille

constituée de TCP β . Ces phénomènes sont attribués à la décomposition du TCP apatitique en TCP β selon le processus de condensation des ions hydrogénophosphates décrit par A. MORTIER [MOR89] présentée au paragraphe IV.1.2. Le comportement thermique à des températures supérieures est rigoureusement identique à celui de la poudre initialement calcinée à 740°C, exceptée une expansion linéaire beaucoup plus importante à 1200°C. Cette forte dilatation est imputable à la formation de fissures au sein de la pastille sous l'effet des contraintes développées par la variation de volume accompagnant la transition allotropique TCP $\beta \rightarrow$ TCP α et est également observée dans d'autres travaux [ITA94, RYU02].

Les taux de densification des deux pastilles après retour à la température ambiante ont été évalués à 92% pour la pastille de TCP β (calcination initiale à 740°C) et à 88% pour le compact constitué de poudre de TCP apatitique (calcul réalisé à partir de la densité théorique du TCP $\beta = 3,067$). La différence entre les deux valeurs de densité peut être imputée à la fissuration de la pastille de TCP apatitique.

V.2.2.3. Conclusion

Que le TCP soit de nature apatitique ou cristallisé sous forme β , les valeurs de retrait maximum ainsi que l'allure des courbes d'évolution dilatométrique sont analogues. La transformation allotropique TCP $\beta \rightarrow$ TCP α se traduit sur la courbe de retrait par une forte expansion initiée à une température légèrement inférieure à 1200°C. Ce résultat couplé aux précédentes observations permet d'envisager l'application de cycles de frittage à des températures inférieures à 1150°C.

Une optimisation des cycles de frittage naturel sera présentée au chapitre VII dédié à l'élaboration de pièces macroporeuses. Cependant, il apparaît utile de pouvoir établir des relations entre microstructure et propriétés mécaniques du TCP. Dans cet objectif, le frittage sous charge, qui permet l'obtention aisée de matériaux totalement denses, a été utilisé.

V.3. Frittage sous charge et caractérisations mécaniques

V.3.1. Frittage sous charge

V.3.1.1. Cycles thermiques appliqués

En vertu des résultats de l'analyse dilatométrique, le choix de la composition s'est porté sur le phosphate tricalcique β pur déjà cristallisé. La poudre a ainsi été calcinée à 740°C avec un temps de palier augmenté de 30 mn à 2 h. Les températures de frittage sous charge ont été choisies dans l'intervalle 900°C – 1100°C pour des temps de palier allant de 30 minutes à 4 heures. Les cycles sont réalisés sous argon et la contrainte appliquée est de 20 MPa. Le **tableau V-2** présente l'ensemble des cycles effectués.

Cycle n°	Température	Durée du palier de frittage
1	900°C	30 mn
2	950°C	
3	1000°C	
4	1050°C	
5	1100°C	2 h
6		
7		

Tableau V-2 : cycles de frittage sous charge

V.3.1.2. Taux de densification

Une vérification par diffraction des rayons X a permis de constater la stabilité de la phase β pour la totalité des expériences réalisées. Pour une durée de palier de frittage de 30 mn, le taux de densification des pastilles, calculé à partir de la densité théorique du phosphate tricalcique β (3,067), augmente avec la température de palier et des matériaux quasi denses sont obtenus à partir de 1050°C [Figure V-5]. Le taux de

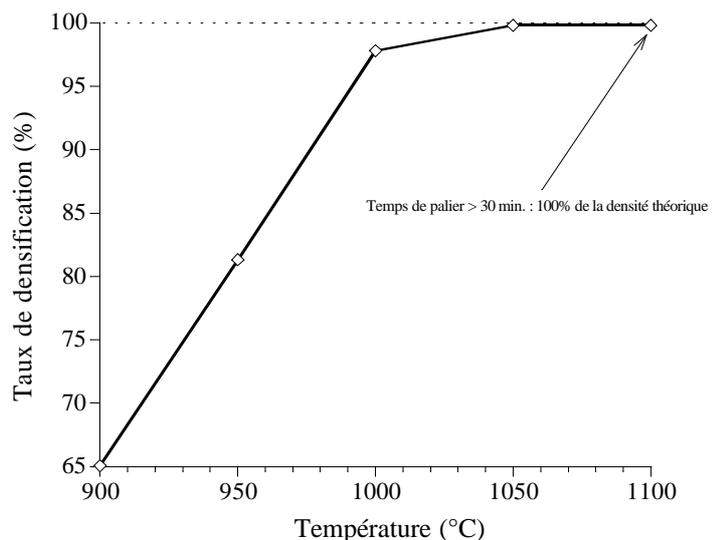


Figure V-5 : évolution du taux de densification des échantillons avec la température de frittage (durée du palier : 30 mn)

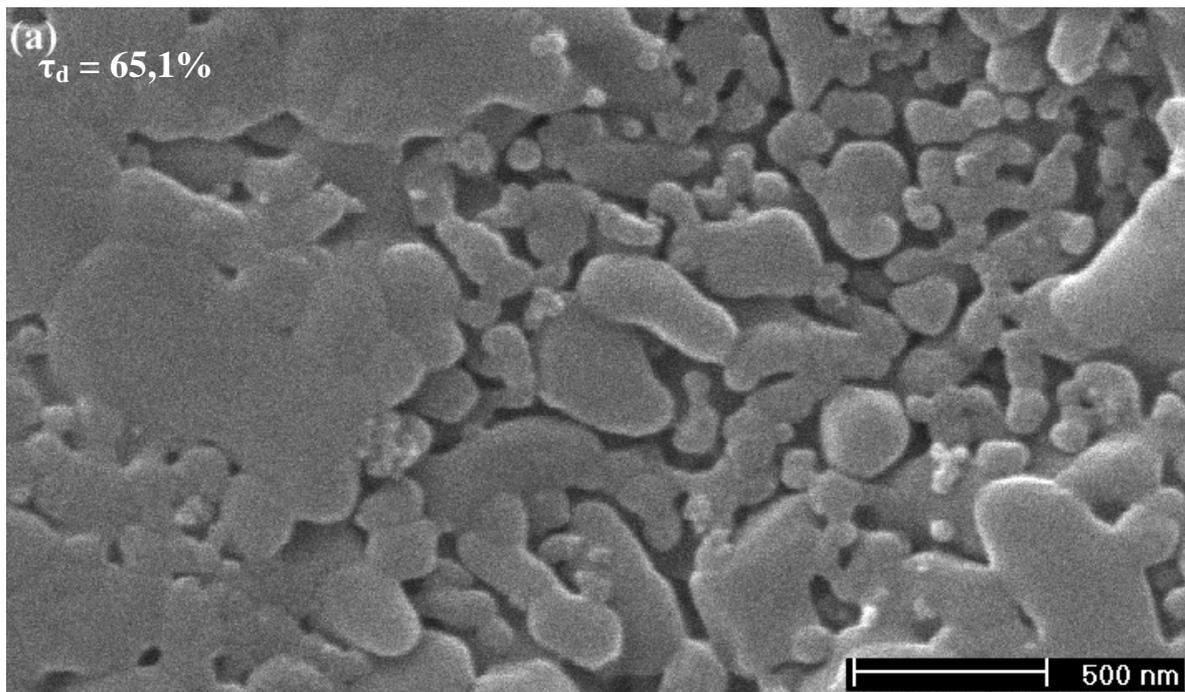
densification maximal de 100% de la densité théorique du TCP β est obtenu pour une température de 1100°C et des temps de palier supérieurs à 30 mn.

V.3.1.3. Microstructure des échantillons frittés

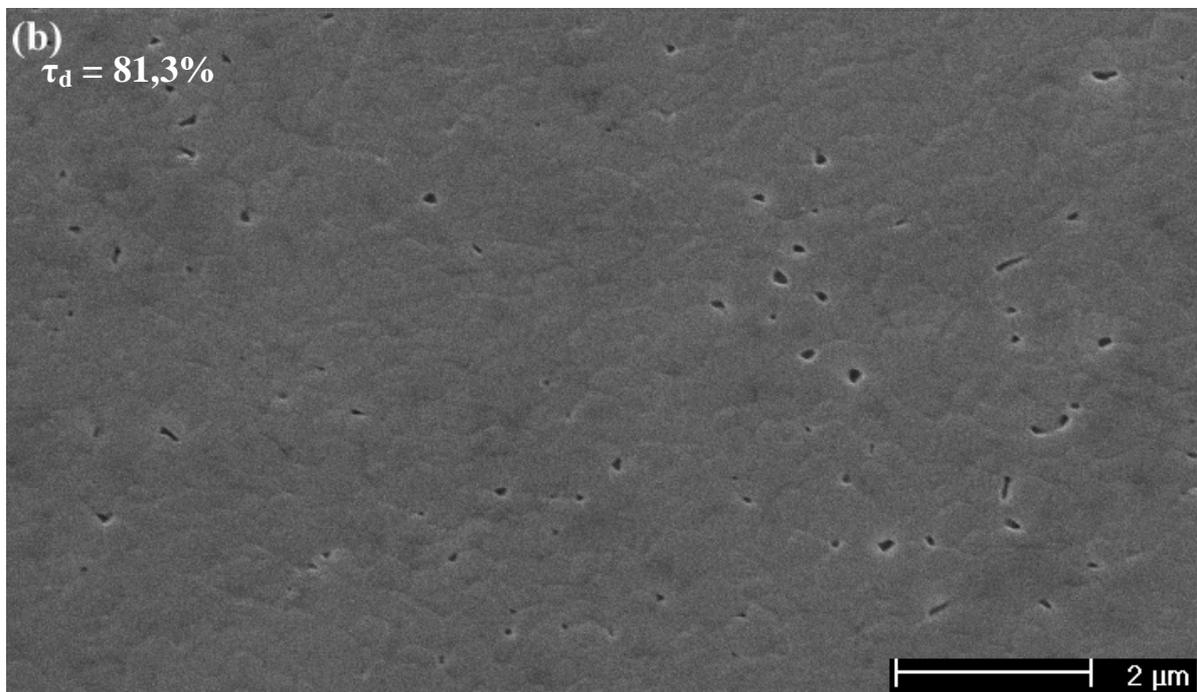
V.3.1.3.1. Description générale

L'ensemble des clichés réalisés par microscopie électronique à balayage montre des matériaux présentant une microstructure relativement homogène [Figures V-6 a à g]. Pour un temps de palier de 30 mn, l'évolution microstructurale est en accord avec l'évolution du taux de densification des matériaux frittés : résorption progressive de la porosité accompagnée d'un grossissement de grains.

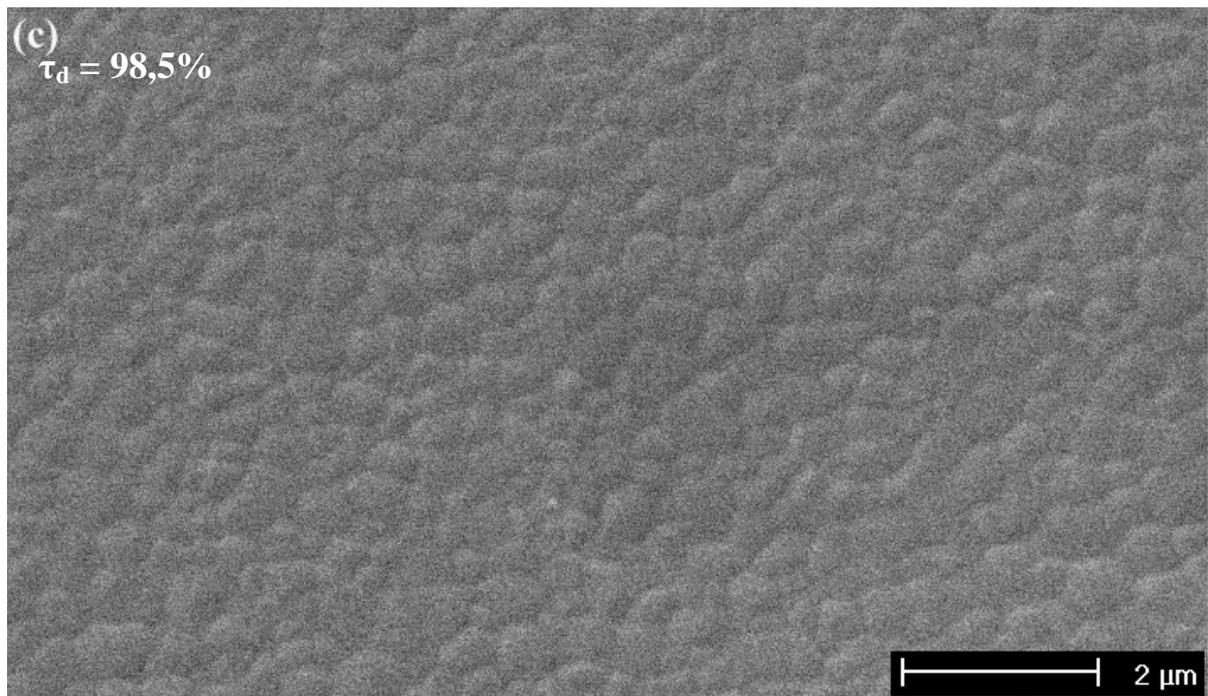
Le matériau fritté à 900°C (figure V-6a) montre une coalescence des grains de très petite taille aboutissant à la formation de joints de grains. Le taux de densification atteint pour ce matériau de 65,1% correspond au seuil conventionnel délimitant la zone de formation des joints de grains et la zone d'initiation d'élimination de la porosité [BER93-2]. A 950°C (figure V-6b), les microstructures gagnent en densité avec réduction de la porosité ouverte ($t_d = 81,3\%$ de la densité théorique). A 1000°C (figure V-6c), la porosité ouverte a entièrement disparu avec un taux de densification τ_d équivalent à 98,5% de la densité théorique et un taux de densification maximal est obtenu à partir de 1050°C ($\tau_d = 99,8\%$ de la densité théorique). Entre ces deux températures apparaît un léger grossissement de grains qui affecte la microstructure de manière homogène (figure V-6d). A 1100°C (figure V-6e) ce phénomène devient plus prononcé du fait du grossissement exagéré de certains grains. Il est ensuite amplifié de manière importante lorsque les temps de palier à 1100°C sont prolongés à 2 heures puis à 4 heures (figures IV-27f/g). La dispersion en terme de taille des grains induite par le grossissement hétérogène à haute température pour des temps de palier élevés ne permet pas de décrire la microstructure par la donnée de la seule taille moyenne des grains et de l'écart-type correspondant comme le permettrait une loi d'évolution log normale de la distribution en taille [RAY99]. La détermination de la distribution granulaire est donc indispensable pour décrire plus fidèlement la microstructure des matériaux.



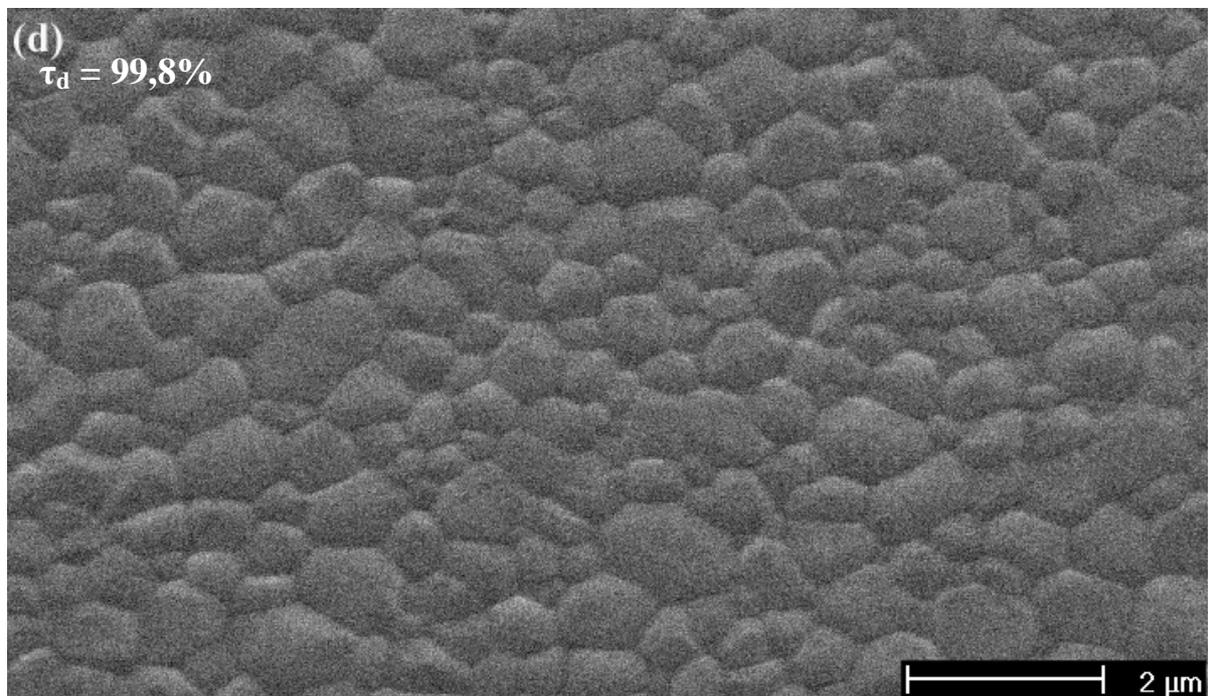
(a) TCP β fritté sous charge à 900°C pendant 30 mn



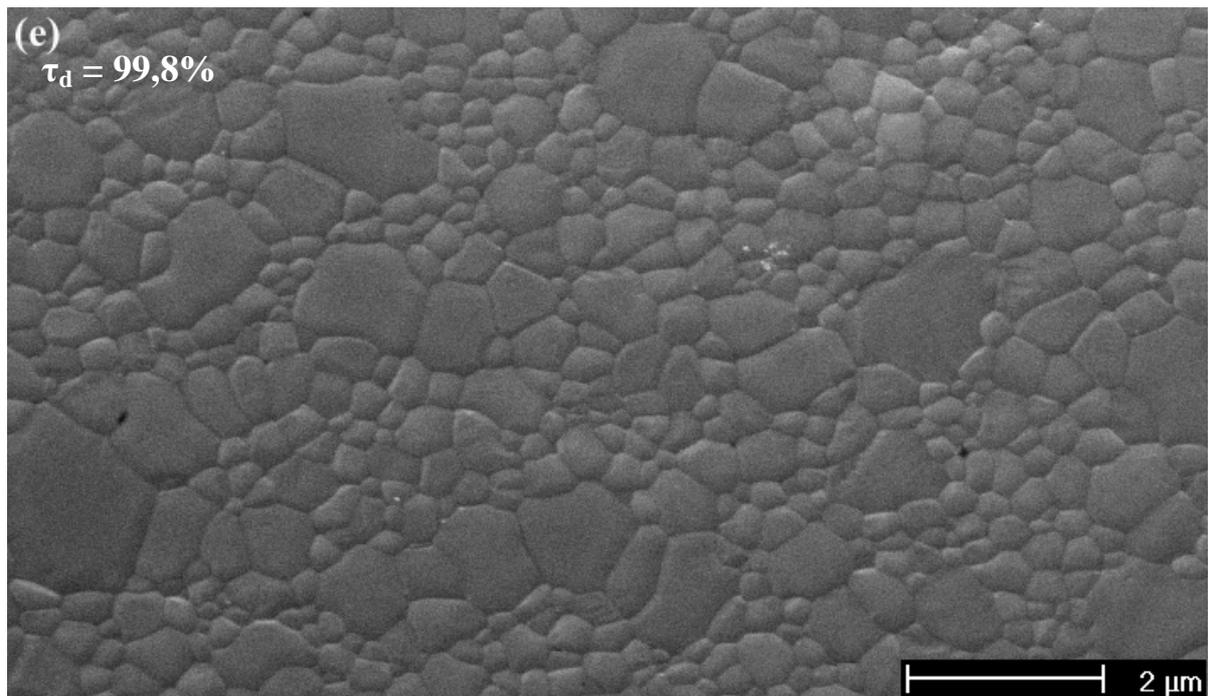
(b) TCP β fritté sous charge à 950°C pendant 30 mn



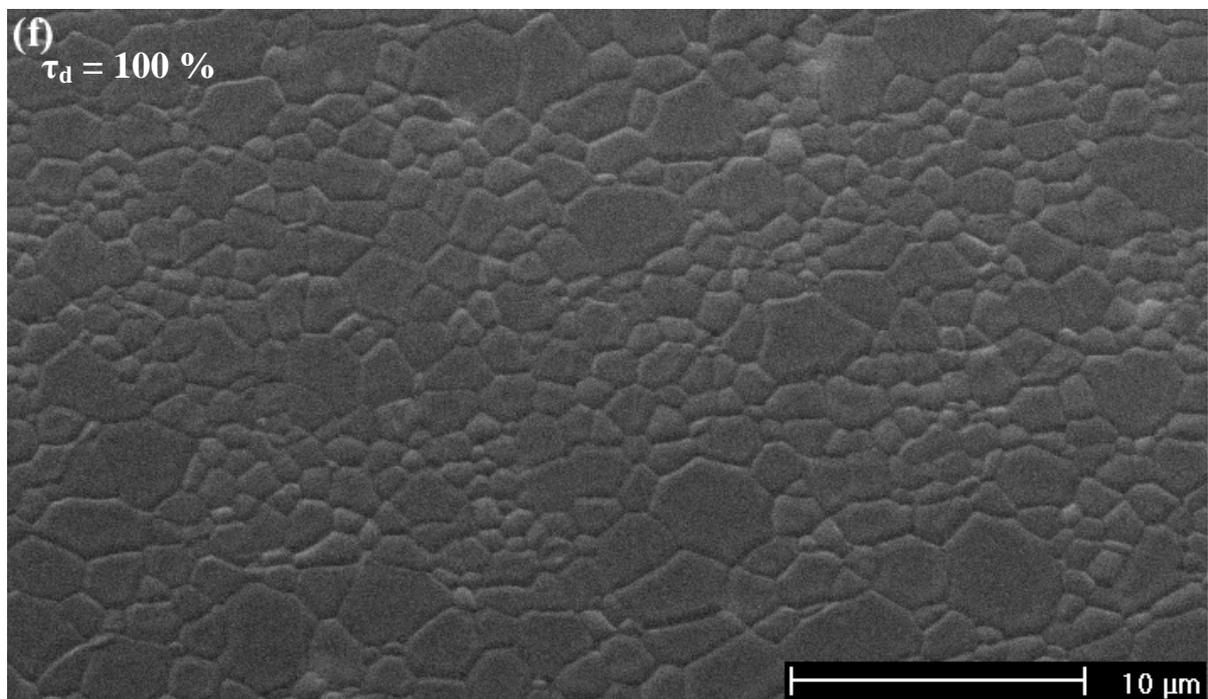
(c) TCP β fritté sous charge à 1000°C pendant 30 mn



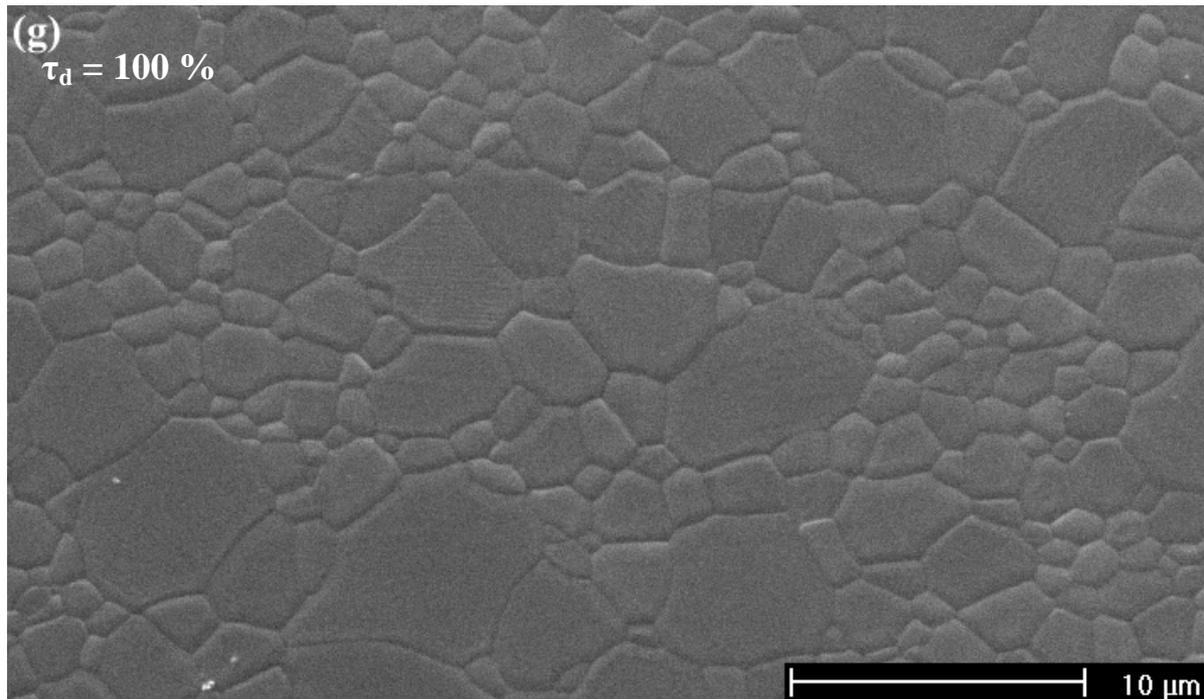
(d) TCP β fritté sous charge à 1050°C pendant 30 mn



(e) TCP β fritté sous charge à 1100°C pendant 30 mn



(f) TCP β fritté sous charge à 1100°C pendant 2 h



(g) TCP β fritté sous charge de 20 MPa à 1100°C pendant 4 h

Figure V-6 : clichés MEB de surfaces d'échantillons de TCP β élaborés par frittage sous charge à différentes températures et temps de palier (20 MPa, sous argon)

V.3.1.3.2. Distribution granulométrique

La distribution granulaire est construite en modélisant chaque grain par son diamètre disque équivalent. Chaque cliché de microscopie électronique utilisé permet l'estimation de la distribution en taille sur un nombre total de grains compris entre 250 et 650. Selon l'hétérogénéité microstructurale constatée, le nombre de clichés utilisés varie de 1 à 4.

La **figure V-7** présente le faisceau de courbes en fréquence cumulée en nombre en fonction du diamètre disque équivalent pour les composés frittés entre 950°C et 1100°C dans les conditions exposées au paragraphe précédent. Les courbes peuvent être classées en deux catégories en fonction de la forme de la courbe de distribution. Pour des températures inférieures à 1100°C, la distribution est étroite avec un D_{50} (diamètre correspondant à 50% en fréquence cumulée) compris entre 0,2 μm et 0,5 μm . La limite supérieure en terme de taille de grains pour ce premier groupe est de 1,20 μm .

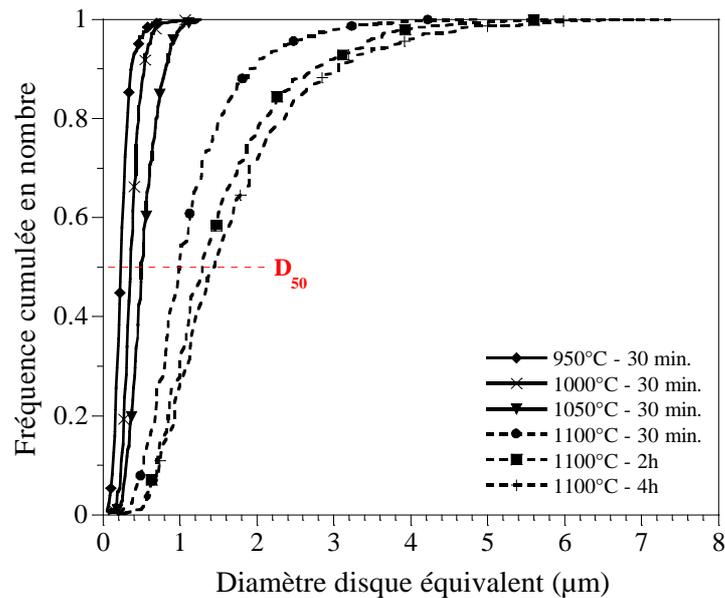


Figure V-7 : distribution granulaire en fréquence cumulée en nombre de TCP β pur fritté sous charge (20 MPa, argon) sous différentes conditions de température et de temps de palier

A partir de 1100°C, le grossissement de grains constaté sur les clichés de microscopie électronique se traduit sur les courbes par un élargissement du domaine de distribution des tailles de grains. Le D_{50} augmente sensiblement pour être compris entre 1,00 μm et 1,50 μm , la distribution granulaire s'étalant de 0,20 μm à 7,00 μm . Ce grossissement est encore plus net sur les courbes de distribution granulaire en fréquence cumulée en surface [Figure V-8].

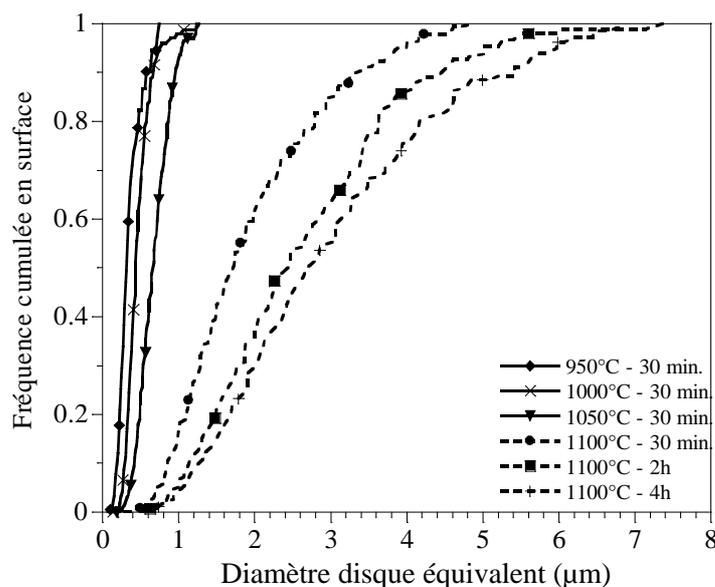


Figure V-8 : distribution granulaire en fréquence cumulée en surface de TCP β pur fritté sous charge (20 MPa, argon) sous différentes conditions de température et de temps de palier

Ainsi, si les courbes présentées par la figure V-7 correspondent sensiblement à des lois statistiques log normales, la transposition en terme de surface cumulée exagère l'élargissement du domaine de distribution pour les frittages réalisés à 1100°C, modifiant fortement la forme générale des courbes correspondantes.

V.3.1.4. Discussion

La préparation d'échantillons de phosphate tricalcique β pur par frittage sous charge a permis l'observation de deux phénomènes propres à ce composé : la coalescence granulaire à basse température et le fort grossissement de grains à haute température.

Le phénomène de coalescence granulaire à basse température est notamment visible sur l'échantillon préparé à 900°C (figure V-6a). D'après les travaux de S. RAYNAUD [RAY99], la vitesse de réduction de surface des poudres de phosphate de calcium sur un intervalle de rapport molaire Ca/P allant de 1,50 à 1,67 est d'autant plus élevée à partir de 700°C que le rapport molaire Ca/P du phosphate de calcium est petit, ce qui explique l'importance du processus au sein des compacts de TCP. Cette phase de coalescence est suivie d'une étape de croissance granulaire rapide des grains de TCP β reportée de nombreuses fois dans la littérature [JAR79, AKA82, MON87, RAY99, VAR01]. Des tailles de grains similaires à celles mesurées ici sont relevées par H.K. VARMA [VAR01] après frittage naturel à 1150°C pendant 3 heures. Le phénomène de grossissement est accentué entre 1050°C et 1100°C. Les images MEB permettent d'observer une hétérogénéité en terme de taille de grains mais aussi en terme de morphologie des joints de grains. Certains joints de grains sont rectilignes, notamment entre grains de petite taille, ce qui traduit un état d'équilibre de diffusion de la matière, alors que d'autres, notamment entre les grains de taille importante et les petits grains, sont concaves. La concavité étant dirigée vers l'intérieur des grains les plus gros (figures V-6f/g), il y a grossissement hétérogène par déplacement des joints de grains des grains de taille importante vers l'intérieur des plus petits.

Par ailleurs, le frittage sous charge a permis de densifier au maximum des échantillons de phosphate tricalcique β , permettant ainsi d'évaluer les propriétés mécaniques du composé en termes de résistance à la rupture et de ténacité. Cette dernière étape doit permettre de relier le comportement sous contrainte mécanique des matériaux à leur état microstructural.

V.3.2. Caractérisations mécaniques

Les phosphates de calcium utilisés en substitution osseuse présentent de nombreux avantages en termes de biocompatibilité et de biomimétisme mais possèdent un inconvénient non négligeable : leurs médiocres propriétés mécaniques. En tant que biocéramiques, ces matériaux sont caractérisés par une résistance en flexion moyenne, une résistance en traction très faible mais présentent en revanche une très bonne résistance en compression. Le point faible des céramiques est leur fort module d'Young reliant la contrainte à la déformation et leur fragilité.

Pour les matériaux synthétiques, la caractérisation microstructurale permet l'établissement de lois d'évolution de la résistance mécanique en fonction des facteurs microstructuraux tels que la porosité et la taille des grains. L'allure générale des courbes est donnée **figure V-9**.

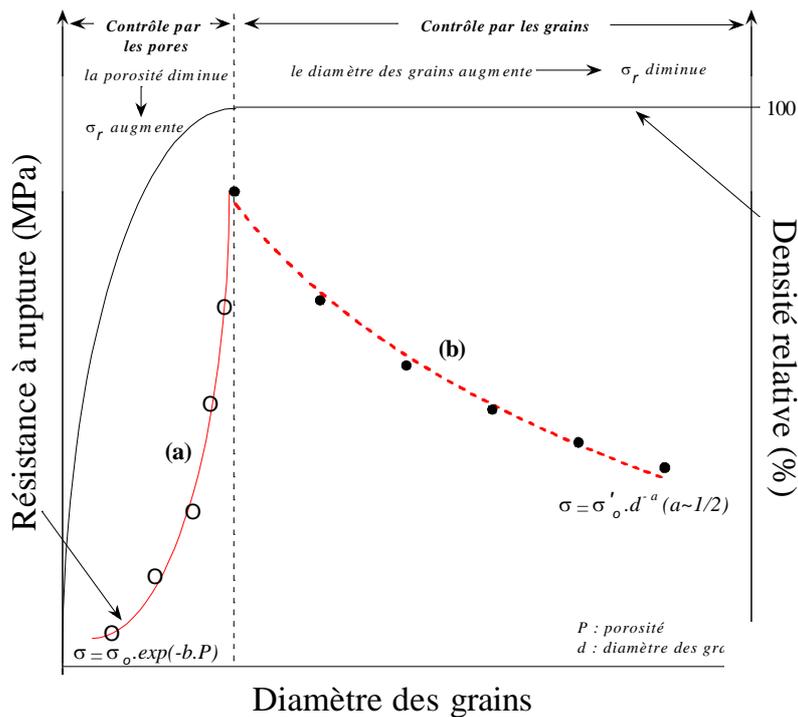


Figure V-9 : effet combiné de la porosité et de la taille des grains sur la résistance mécanique d'échantillons frittés ; P = porosité ; σ_r = résistance mécanique ; d = diamètre des grains

La première courbe (a) montre une hausse constante de la valeur de résistance mécanique du matériau avec l'augmentation de son taux de densification. Cette première phase correspond à un « *contrôle par les pores* » qui constituent les défauts critiques limitant la résistance. Ce résultat n'est plus valable dès lors que le matériau atteint un taux de densification proche de

100%. Le modèle mathématique classiquement employé pour décrire le comportement mécanique des céramiques poreuses dans ce premier domaine est issu d'études en compression et est de la forme suivante [DEP83, DEG91, RAO74] :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-b.P)$$

σ_0 : résistance à la rupture maximum obtenue pour une porosité nulle

b : constante ; P : porosité

Cette relation permet d'estimer la valeur de résistance à la rupture du matériau en extrapolant à une valeur de porosité nulle (P = 0).

Pour les matériaux denses, seconde courbe (**b**), la résistance mécanique est « contrôlée par les grains », c'est alors la taille des grains du matériau qui gouverne sa tenue mécanique et la résistance diminue avec le grossissement des grains. Diminuer la taille de grain est en effet un moyen permettant de limiter la taille des défauts, donc les concentrations de contrainte, et ainsi de rehausser la résistance à la rupture des matériaux céramiques. Le modèle mathématique utilisé dans ce cas met donc en relation la résistance à la rupture au diamètre « d » des grains :

$$\sigma = \sigma'_0 \cdot d^{-a}$$

σ'_0 : constante ; d : diamètre des grains

a : constante (~ 1/2 pour les métaux [FRA93-2])

Pour un matériau donné, la résistance mécanique maximale est obtenue au point d'intersection des deux courbes d'évolution. L'optimisation des propriétés mécaniques correspond donc au développement de matériaux denses à grains fins. La composition chimique des échantillons analysés peut également fortement influencer les résultats de caractérisations mécaniques. Ainsi, il a été mis en évidence que le TCP β en faible proportion joue le rôle de renfort mécanique au sein d'une matrice d'hydroxyapatite [RAY99].

Le **tableau V-3** reprend les valeurs des principales caractéristiques mécaniques pour l'os cortical (ou os compact), l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique β .

Caractéristiques mécaniques	Os cortical humain	Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Phosphate tricalcique β $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Résistance à la flexion (MPa)	50 – 170	40 – 200	85 – 185
Résistance à la compression (MPa)	130 – 280	120 – 680	470 – 600
Module d'élasticité (GPa)	18 – 20	40 – 120	33 – 130
Ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	4 (peut chuter à 2 avec l'âge)	0,5 – 1	1,1 – 1,3

Tableau V-3 : propriétés mécaniques de l'os cortical (os compact), de l'HA et du TCP β (échantillons denses) [REI74, BUR75, JAR79, AKA82, DRI82, DEG83, AKA84, RAE84, BON89, DEL89, HEN91, LAV91, BER93-1, TAM97, SLO98, MET99, MUS99-1].

La dispersion importante des valeurs met en relief les problèmes inhérents aux facteurs liés à la procédure expérimentale de mesure : technique d'essai, mode de préparation des échantillons, orientation des échantillons, influence de la vitesse de mise en charge, influence de la température. Pour l'os, la complexité est accrue du fait de la nécessité de tenir compte des facteurs propres : âge et sexe du patient, minéralisation et structure histologique, variations topographiques [REI74, BUR75].

V.3.2.1. Résistance à la rupture

Le **tableau V-4** présente les résultats de mesure de résistance à la rupture obtenus par flexion 3 points sur des échantillons de TCP β frittés sous charge entre 900°C et 1100°C pour des temps de palier allant de 30 mn à 2 heures. L'intégralité de ces résultats est reportée sur la **figure V-10**.

La résistance à la rupture des échantillons de TCP β varie avec l'état microstructural, conformément au comportement général des céramiques fragiles décrit au paragraphe précédent. Ainsi pour des cycles de frittage réalisés en deçà de 1050°C (temps de palier de 30 mn), les matériaux présentent une porosité qui nuit à leur tenue mécanique. La montée en température jusqu'à 1100°C pour un temps de palier constant de 30 mn permet une résorption progressive de la porosité des échantillons dont la résistance en flexion augmente de 31,5 +/-

6,0 MPa pour une porosité de 34,9 % à 84,2 +/- 6,0 MPa pour une porosité résiduelle de 0,2%.

Frittage	Taux de densification τ_D (%)	D_{50} (μm)	Résistance à la rupture (MPa)	Incertitude absolue (MPa)
900°C - 30 mn	65,1	0,20	31,5	6,0
950°C - 30 mn	81,3	0,23	54,4	5,0
1000°C - 30 mn	98,5	0,35	68,5	5,0
1050°C - 30 mn	99,8	0,49	84,2	6,0
1100°C - 30 mn	99,8	0,99	83,7	10,0
1100°C - 2h	100	1,30	61,7	8,0
1100°C - 4h	100	1,45	63,4	8,0

Tableau V-4 : caractéristiques microstructurales et résistance à la rupture en flexion 3 points d'échantillons de TCP β pur

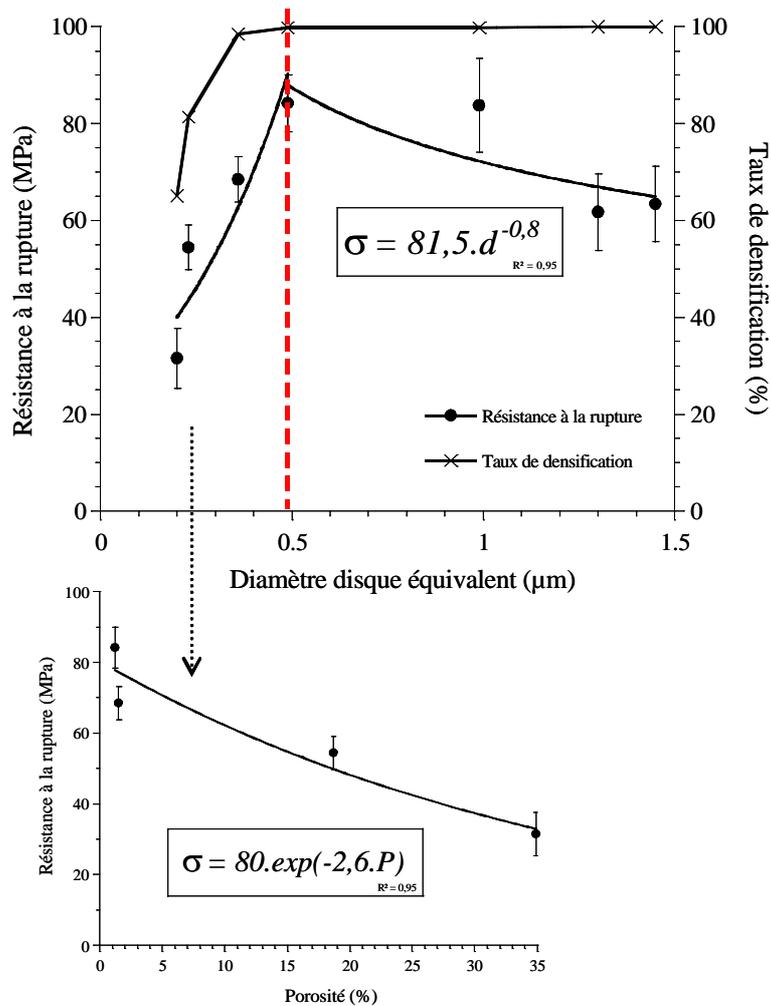


Figure V-10 : résistance à la flexion des échantillons de TCP β frittés sous charge en fonction de la taille des grains

La porosité constitue le défaut critique à l'origine de la rupture des matériaux frittés jusqu'à 1050°. L'équation de régression obtenue pour décrire l'évolution de la résistance mécanique à la rupture (figure V-9) en fonction de la porosité est la suivante :

$$\sigma = 80.exp(-2,6.P)$$

La valeur de σ_0 estimative de la résistance des céramiques de TCP β pour une porosité nulle est de 80 MPa. La résistance maximum mesurée d'environ 84 MPa est en accord avec cette valeur.

Pour les matériaux denses frittés à 1100°C, la taille des grains contrôle la tenue mécanique. La résistance à la rupture des échantillons chute ainsi de près de 24 % entre 1100°C 30 mn (environ 84 MPa) et 1100°C 4 h (environ 64 MPa). Cette fragilité accrue est associée à une augmentation de la taille moyenne des grains de presque 50%, l'estimation du diamètre disque équivalent passant d'environ 1 μm à pratiquement 1,5 μm . Le modèle mathématique de régression devient pour ce domaine de variation de la résistance mécanique le suivant :

$$\sigma = 81,5.d^{-0,8}$$

L'intersection des deux modèles permet graphiquement d'évaluer la résistance à la rupture maximale des échantillons à une valeur voisine de 85 MPa. Cette valeur correspond à celle déterminée pour les matériaux denses à microstructure fine frittés sous charge à 1050°C et 1100°C pendant 30 mn (84 MPa).

Des clichés MEB du faciès de rupture de l'échantillon fritté sous charge à 1100°C pendant 2 heures sont présentés par la **figure V-11**. La présence d'un relief granuleux (figure V-11a) laisse supposer que la rupture se propage selon un mode intergranulaire. Néanmoins, une observation de la microstructure (figure V-11b) montre un relief saillant et accidenté sans définition claire des joints de grains séparant les grains de TCP β . Ce constat pourrait être significatif de l'existence d'un mode de propagation transgranulaire minoritaire.

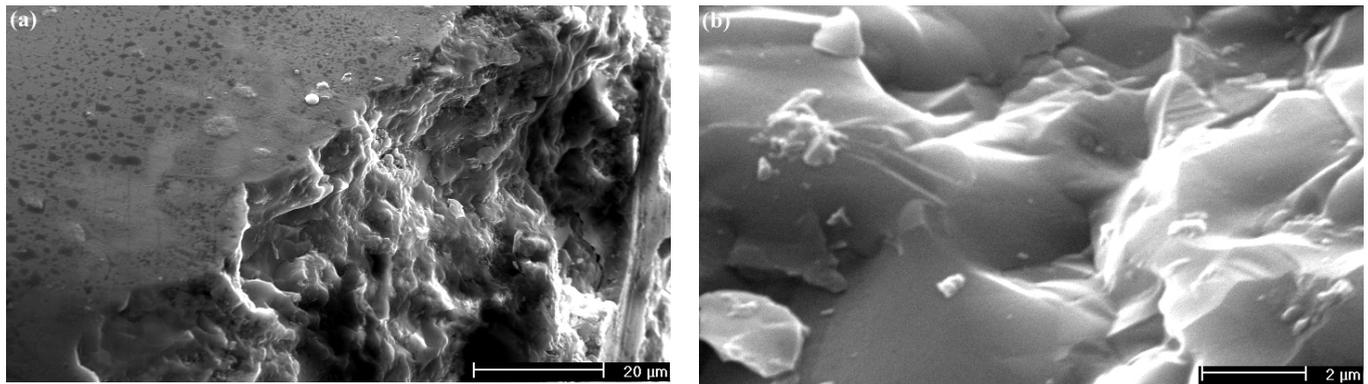


Figure V-11 : faciès de rupture de l'échantillon de TCP β fritté sous charge à 1100°C pendant 2 heures ; (a) zone de rupture, (b) agrandissement

V.3.2.2. Ténacité

La ténacité est la grandeur mécanique qui relie la taille des défauts d'un solide à sa résistance à la rupture en traction :

$$K_c = Y \cdot \sigma_r \cdot \sqrt{a_c}$$

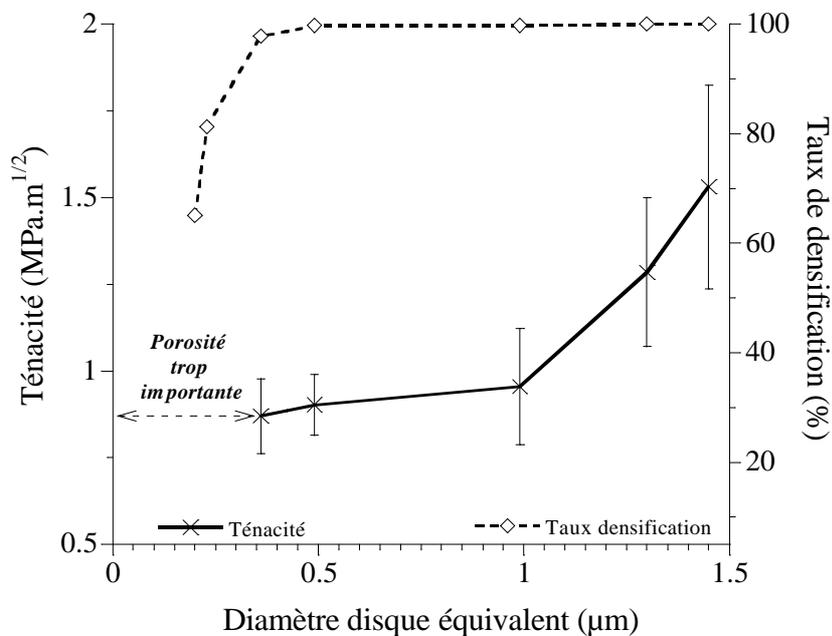
Y : facteur géométrique ; σ_r : résistance à rupture ; a_c : taille du défaut critique

Contrairement à la résistance à rupture qui est fonction de la taille des défauts, cette caractéristique est intrinsèque au matériau et définit sa résistance à la propagation de fissures. La méthode d'indentation Vickers utilisée permet de réaliser une fissuration limitée (macrodéfaut) et ainsi d'évaluer le mode de propagation des fissures de faible énergie. Ce chemin peut être facilement perturbé par la présence de pores résiduels qui constituent dès lors autant d'obstacles à la propagation des fissures par dissipation de l'énergie du front de fissure. Dans cette configuration, les pores ne constituent plus des défauts de la structure mais, au contraire, font office de renforts ayant pour conséquence une surévaluation de la ténacité réelle des échantillons. De ce fait, la ténacité des matériaux frittés à 900°C et 950°C n'a pu être établie, eu égard à leur trop forte porosité respective (34,9 % et 18,7 %). Le **tableau V-5** reprend les résultats de mesure de la ténacité sur les échantillons frittés sous charge de TCP β . Ces résultats sont reportés sur la **figure V-12**.

Frittage	Taux de densification τ_D (%)	Diamètre disque équivalent (μm)	Ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Incertitude absolue ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
1000°C - 30 mn.	98,5	0,35	0,87	0,10
1050°C - 30 mn.	99,8	0,49	0,90	0,10
1100°C - 30 mn. Plan 90°	99,8	0,99	0,95	0,20
1100°C - 30 mn. Plan 0°	99,8	0,99	1,12	0,20
1100°C - 2h	100	1,30	1,28	0,20
1100°C - 4h	100	1,45	1,53	0,30

Tableau V-5 : ténacité par indentation Vickers d'échantillons du TCP β pur

La ténacité augmente de manière constante avec la taille de grains, et donc avec la montée en température et la durée du cycle de frittage. La plus faible valeur est de $0,87 \pm 0,10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour une taille de grains de $0,35 \mu\text{m}$ et une porosité résiduelle de 1,5 %, tandis que la valeur la plus élevée est de $1,53 \pm 0,30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour une taille de grains de $1,45 \mu\text{m}$ et une porosité nulle. La valeur maximale se situe au-dessus de celles trouvées dans la bibliographie (tableau IV-3), cependant il est difficile de comparer des résultats issus de techniques de mesure de nature potentiellement différente.

Figure V-12 : ténacité des échantillons de TCP β frittés sous charge en fonction de la taille des grains

L'examen de la surface des matériaux indentés [Figure V-13] révèle par ailleurs une importante fissuration latérale sous la surface de type Palmquist (phénomène d'écaillage ; figure II-17). L'apparition de ces écailles rend difficile une bonne appréciation de la longueur des fissures radiales et explique l'incertitude importante affectée aux résultats de ténacité.

Afin de pouvoir déterminer le mode de propagation des fissures issues de l'indentation, un cliché MEB a été réalisé sur la surface indentée d'un échantillon fritté sous charge à 1100°C pendant 2 heures [Figure V-14].

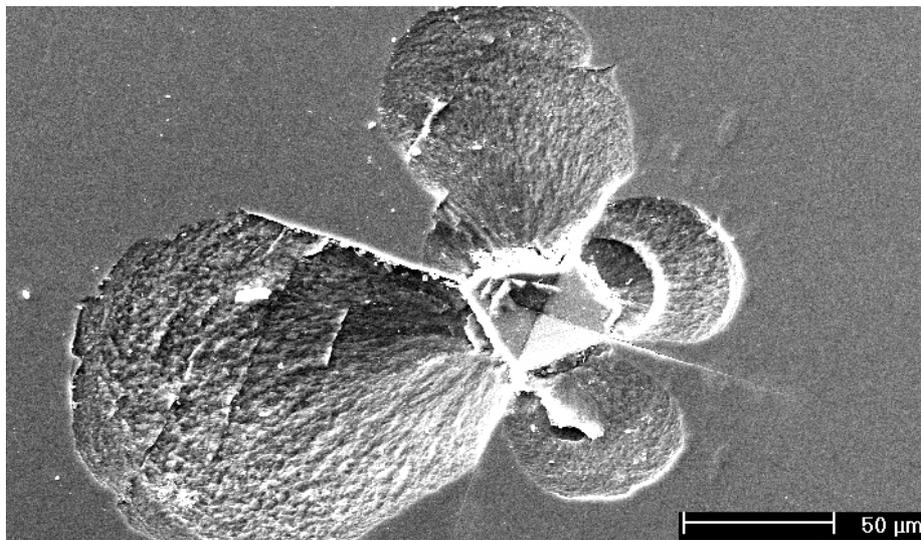


Figure V-13 : phénomène d'écaillage après indentation d'un échantillon de TCP β fritté à 1100°C – 2 h

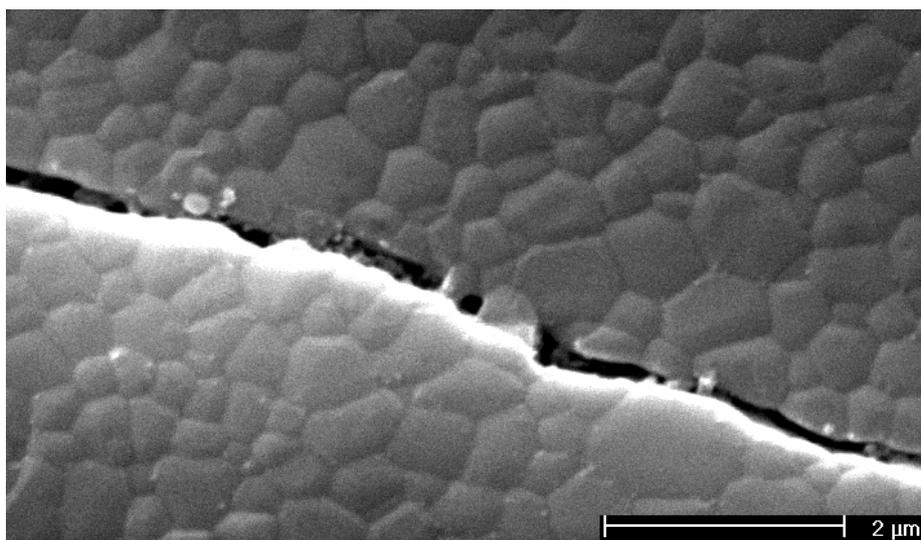


Figure V-14 : fissure après indentation d'un échantillon de TCP β fritté à 1100°C – 2 h

Le profil de fissure observé ne permet pas de confirmer l'hypothèse avancée au paragraphe précédent concernant un mode mixte de progression du front de fissure. La fissure observée contourne en effet les grains en suivant les joints de grains, ce qui est significatif d'une propagation intergranulaire.

Le frittage sous charge d'un matériau peut avoir une conséquence importante pour l'interprétation des résultats de caractérisation : une différence de microstructure selon que l'on considère le plan perpendiculaire ou le plan parallèle à l'axe de pression de la charge lors du traitement thermique. Il est en effet possible d'imaginer un phénomène de déformation ou d'écrasement des grains dans le plan perpendiculaire à l'axe de pression, notamment lors des phases de grossissement des grains par une croissance préférentielle dans ces directions. L'analyse d'image sur des surfaces parallèles et perpendiculaires à la direction de pressage à chaud n'a pas permis de mettre en évidence ce phénomène. De plus, une mesure de ténacité réalisée sur ces deux surfaces pour l'échantillon fritté sous charge à 1100°C pendant 30 mn a donné des valeurs de $0,95 \pm 0,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ dans le plan perpendiculaire et de $1,10 \pm 0,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ dans le plan parallèle. L'incertitude de mesure rend la différence entre les deux valeurs difficilement significative.

V.4. Conclusion

La densification maximale de compacts de TCP β se heurte au problème inhérent à la nécessité de fritter le matériau à une température inférieure à 1150°C afin de stabiliser la phase β . Des compacts de TCP β pur densifiés à 100 % ont pu être préparés par frittage sous charge à 1100°C pendant un temps de palier d'au moins 30 mn. Cette température présente l'intérêt d'éviter la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du TCP à 1150°C néfaste aux propriétés mécaniques des matériaux frittés. Les valeurs maximales de résistance à la rupture et de résistance à la propagation de fissures obtenues confirment la meilleure tenue mécanique à l'air du TCP β par rapport à l'HA ($\sigma_{r(\text{HA})} = 70 \text{ MPa}$, $K_{Ic(\text{HA})} = 0,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [RAY99] ; $\sigma_{r(\text{TCP } \beta)} = 85 \text{ MPa}$, $K_{Ic(\text{TCP } \beta)} = 1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Cependant, la comparaison entre ces deux composés n'est réellement significative que si l'on considère l'évolution possible de leurs propriétés intrinsèques au sein du milieu dans lequel ils doivent être implantés : le corps humain. Ainsi, si le TCP présente de meilleures dispositions en terme de résistance, sa dissolution rapide dans les fluides biologiques implique l'apparition de nombreux défauts dans la structure. Ces

défauts peuvent alors se propager de manière lente et sous-critique sous l'influence de contraintes inférieures au seuil de résistance à la rupture et ruiner le matériau de manière progressive (contrairement aux mesures mécaniques qui sont réalisées dans des conditions de rupture quasi-statique initiée par une propagation des fissures rapide et critique). C'est d'ailleurs sur cette base que s'est développée la préparation de matériaux biphasés HA/TCP β , l'hydroxyapatite ne subissant qu'une dissolution superficielle lors de son immersion en fluide biologique. L'alliance des deux phases, outre une dissolution contrôlée en fonction de leurs proportions, peut présenter l'avantage d'augmenter la résistance mécanique des matériaux, jusqu'à doubler la résistance à la rupture de l'HA pour une teneur de 10% en TCP β [RAY02].

- SECONDE PARTIE -

*ELABORATION DE PIECES
MACROPOREUSES EN
PHOSPHATES DE CALCIUM*

CHAPITRE VI

Rhéologie des suspensions de phosphate de calcium

CHAPITRE VI – RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE PHOSPHATE DE CALCIUM

VI.1. Caractérisation des poudres de départ

Les poudres de phosphate de calcium utilisées par la société CERAVÉR dans le cadre de la réalisation de biomatériaux voués à la substitution osseuse sont soumis à un contrôle qualité définissant des spécifications propres à chaque type de biocéramique. Deux compositions d'intérêt ont été retenues pour l'étude : le TCP β et un mélange biphasé HA/TCP β . L'intervalle de tolérance concernant la composition de poudres de phosphate tricalcique β est ainsi de 4% maximum de phase secondaire au sein d'une poudre contenant donc au minimum 96% de TCP β . La tolérance appliquée sur les matériaux biphasés dans les proportions nominales 65% HA/35% TCP β est un peu plus élevée puisqu'elle est de +/- 5%.

VI.1.1. Poudres de phosphate tricalcique β

VI.1.1.1. Etude préliminaire de calcination des poudres

Les poudres de phosphate de calcium CERAVÉR[®] sont obtenues par synthèse en milieu aqueux selon un procédé analogue à celui décrit dans le chapitre III. Les caractéristiques physico-chimiques des poudres sont donc après synthèse identiques à celles décrites dans les chapitres précédents et le composé théorique obtenu est du phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_n\text{H}_2\text{O}$.

Les poudres présentent une surface spécifique élevée de l'ordre de 90 m²/g qui rend le produit très réactif et difficilement utilisable pour la suite de l'étude. En effet, la mise en suspension par broyage-mélange en milieu aqueux à pH non neutre de telles poudres risque d'engendrer des réactions de dissolution/reprécipitation qui peuvent modifier la composition chimique même de la poudre [HYA90, KOH93, ELL94]. A l'opposé, une taille de grains peut élevée peu rendre très difficile la mise en suspension des poudres [LEL92, ROD01] ainsi que le frittage ultérieur du matériau et nuire fortement aux propriétés mécaniques des pièces

macroporeuses. Enfin, F. LELIEVRE a démontré que des traitements thermiques à haute température de poudres d'hydroxyapatite induisent une forte modification de la chimie de surface des particules, et donc de la charge de surface, qui affecte la stabilité des suspensions [LEL96]. Sur ces bases, les poudres de TCP β sont soumises à différents traitements thermiques qui doivent conférer aux matériaux pulvérulents deux caractéristiques importantes :

1. La cristallisation du phosphate tricalcique apatitique en phosphate tricalcique β
2. Une diminution de la surface spécifique préservant la bonne frittabilité des pièces macroporeuses (valeur finale de l'ordre de 10 à 15 m²/g après broyage)

La cristallisation du TCP apatitique en TCP β impose de calciner les poudres à une température minimum de 700°C. Afin d'assurer cette transformation chimique et de diminuer suffisamment la surface spécifique des poudres, les deux températures testées sont de 800°C et de 900°C. Les temps de palier retenus sont de 30 mn ou 60 mn à 800°C et temps de palier nul, de 30 mn ou de 60 mn pour une température de 900°C. La **figure VI-1** présente les diffractogrammes des poudres en sortie des cinq cycles de calcination.

La poudre calcinée à 800°C pendant 30 mn présente encore le pic principal correspondant à la raie (211) de l'apatite (pic principal d'intensité 100%, $2\theta = 31,8^\circ$). La présence de ce pic signifie qu'une petite partie du TCP apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_n\text{H}_2\text{O}$ n'est pas transformée en TCP β anhydre cristallisé $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Une augmentation de 30 mn du palier de calcination à 800°C améliore la cristallinité mais celle-ci ne semble réellement assurée

qu'à une température de 900°C. A cette température, les durées de palier retenues donnent des résultats analogues en termes de cristallinité. Les valeurs de surface spécifique mesurées et les résultats des mesures granulométriques sont répertoriés pour chaque poudre au sein du **tableau VI-1**.

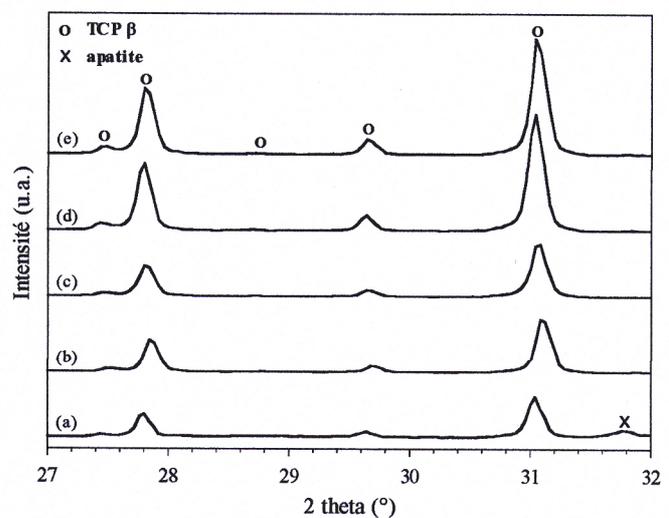


Figure VI-1 : diffractogrammes DRX de poudres de TCP apatitique soumises à différents cycles thermiques ;
(a) 800°C 30 mn, (b) 800°C 60 mn, (c) 900°C 0 mn,
(d) 900°C 30 mn, (e) 900°C 60 mn

Cycle de calcination	Granulométrie (μm)				Surface spécifique (m^2/g)	Estimation du diamètre des particules élémentaires (nm)*
	D _{10%}	D _{50%}	D _{90%}	D _{moyen}		
800°C – 30 mn	1,9	13,3	32,9	15,3	11,20 +/- 0,04	175
800°C – 60 mn	2,4	15,2	36,4	17,5	9,00 +/- 0,02	228
900°C sans palier	1,8	14,2	37,8	17,2	11,90 +/- 0,02	164
900°C – 30 mn	1,8	13,5	36,0	16,2	7,40 +/- 0,07	264
900°C – 60 mn	1,5	12,2	34,3	15,0	6,70 +/- 0,05	292

(*) déterminé à partir de l'expression II-10 du paragraphe II.3.1.3.

Tableau VI-1 : distributions granulométriques et surface spécifique de poudres de phosphate tricalcique soumises à différents traitements thermiques

La répartition granulométrique des poudres [Figure VI-2] évolue peu avec une intensification du cycle de calcination, ce qui n'est pas le cas de la surface spécifique qui diminue avec la montée en température et une augmentation du temps de palier. Le calcul du diamètre élémentaire des particules composant les poudres à partir de la surface spécifique donne des valeurs comprises entre 175 et 300 nm alors que le diamètre moyen déterminé par mesure granulométrique évolue entre 15 μm et 18 μm .

Ces résultats mettent en relief un caractère aggloméré des poudres puisque des tailles allant jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres sont mesurées. La similarité des courbes de répartition permet de conclure à une coalescence des particules intra-agglomérats lors de la calcination des poudres.

La cristallinité du composé étant assurée pour une température de 900°C minimum, il est nécessaire de se référer à la valeur de surface spécifique des poudres pour faire un choix sur la durée du traitement thermique qui sera retenu. Les surfaces

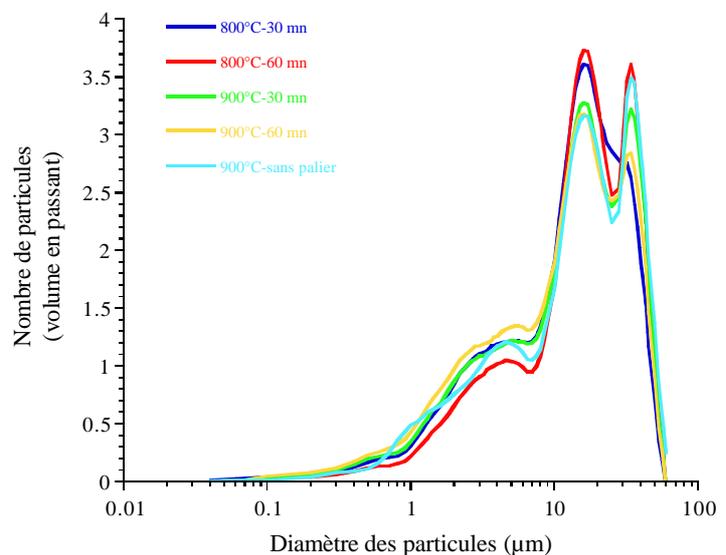


Figure VI-2 : répartition granulométrique de poudres de TCP soumises à différents cycles thermiques

spécifiques mesurées pour les poudres calcinées à 900°C pendant 30 mn et 60 mn sont proches de 7 m²/g, ce qui permet d'être dans l'intervalle envisagé initialement (10 à 15 m²/g) après une étape de broyage conséquente. Sans palier à cette température, la valeur de la surface spécifique 11,90 m²/g devient analogue à celle souhaitée. Le cycle de calcination à 900°C sans palier (montée de 250°C/h) permet donc d'établir un bon compromis entre l'état cristallin et la morphologie des poudres de TCP, ce sera donc le cycle retenu pour la suite de l'étude portant sur la rhéologie des suspensions de phosphate tricalcique.

Afin d'évaluer la reproductibilité des cycles de calcination, la surface spécifique des différents lots de poudres de TCP utilisés pour ce travail et calcinés à 900°C sans palier est présentée au sein du **tableau VI-2**. Les poudres TCP 1 et TCP 2, issues du même lot de production (n°020654), présentent une surface spécifique moyenne de 11,15 +/- 0,75 m²/g, soit une variation relative inférieure à 7%. Il semble cependant que cette reproductibilité soit altérée d'un lot à l'autre. Le lot dénommé TCP 4 présente ainsi une surface spécifique de 7,7 m²/g, ce qui correspond à un écart relatif avec la poudre TCP 1 de plus de 35%. Il est possible que cette variabilité soit en partie imputable à de légères variations de composition entre les différents lots.

Dénomination	N° de lot	Surface spécifique (m ² /g)
TCP 1	020564 (C1)	11,90 +/- 0,02
TCP 2	020564 (C2)	10,40 +/- 0,07
TCP 3	035039	8,50 +/- 0,14
TCP 4	043479	7,70 +/- 0,03

Tableau VI-2 : caractéristiques des poudres de TCP utilisées pour l'étude et calcinées à 900°C sans palier (montée en température : 250°C/h)

En effet, l'analyse par diffraction des rayons X permet d'affirmer l'absence d'hydroxyapatite au sein des poudres de TCP β (seuil de détection < 0,5% en masse). Il n'en est cependant pas de même pour le pyrophosphate de calcium Ca₂P₂O₇ β . Une vérification par analyse thermique différentielle (1400°C sous air ; vitesse de montée en température de 30°C/min) a permis de détecter la présence en faible quantité de CPP β en mélange avec le TCP β dans les quatre lots de poudre [**Figure VI-3**] : les courbes présentent toutes en intensité variable le pic caractéristique de fusion du CPP α à 1280°C. Bien que non quantifiée cette phase est présente

à un taux inférieur à 4% puisque non détectée par DRX dont ce taux correspond à son seuil de détection.

Une étude complémentaire a permis de démontrer que ces faibles teneurs en $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ β n'ont pas de conséquence notable sur la mise en suspension des poudres en comparaison d'un lot ne contenant que du TCP β . Il ne faut toutefois pas négliger l'importance de la composition qui, associée à une petite différence morphologique (variation de la valeur de surface spécifique des quatre lots), peut légèrement modifier la préparation de suspensions stables et homogènes à teneur en matière sèche élevée. Pour prendre en compte ces variations pouvant affecter la morphologie des grains, la mise en suspension des poudres sera par la suite indexée sur la surface spécifique de chaque lot de poudre utilisé.

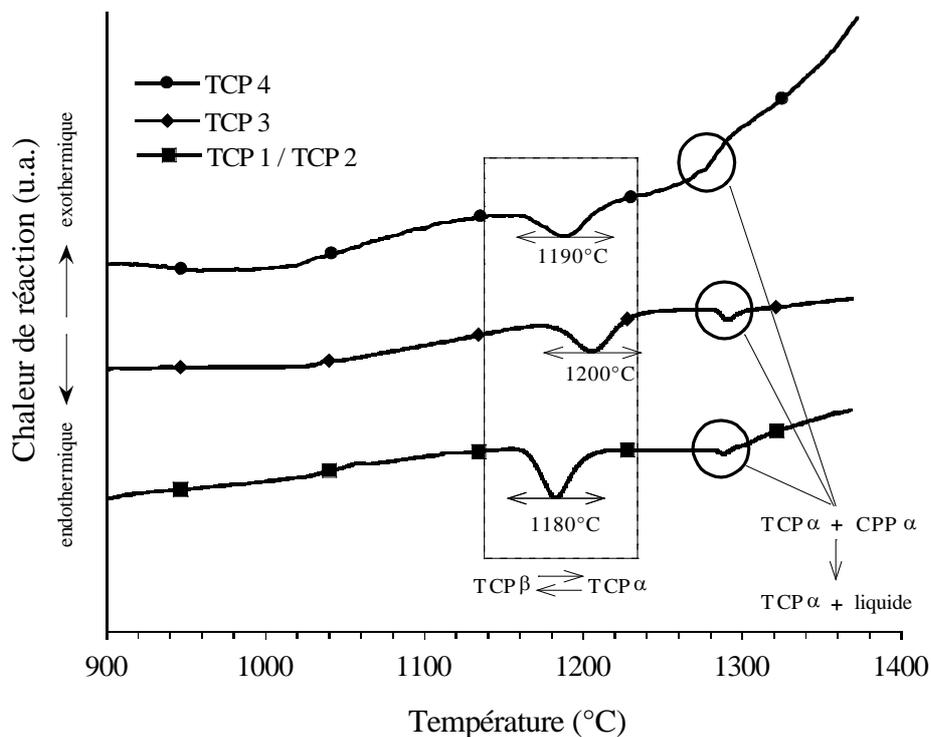


Figure VI-3 : ATD réalisées sur poudres de TCP calcinées à 900°C sans palier

VI.1.1.2. Microscopie électronique

La **figure VI-4** présente trois clichés à grossissements différents de la poudre issue du lot TCP 1 calcinée à 900°C. La poudre de TCP est très hétérogène et contient des agglomérats de l'ordre de 10 μm (figure VI-4a). Pour des grossissements plus importants (figure VI-4b/c), on

observe des agglomérats plus petits, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ces analyses permettent de compléter celles réalisées par granulométrie laser puisqu'elles confirment l'existence au sein des poudres d'agglomérats pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Cette donnée est très importante pour la suite de l'étude. En effet, les agglomérats, en absorbant rapidement l'eau, peuvent nuire à la bonne mise en suspension de la poudre. Ce paramètre est primordial pour déterminer la procédure de broyage-mélange, et notamment les différentes étapes de chargement en poudre de la jarre.

VI.1.2. Poudres de mélange biphasé 65% HA/35% TCP β

VI.1.2.1. Calcination des poudres

Afin de réduire le nombre de paramètres et d'homogénéiser la préparation des poudres de phosphate de calcium quelle que soit leur composition, il a été décidé, sous couvert d'une bonne cristallinité et d'une surface spécifique acceptable pour la mise en suspension, de calciner les poudres de mélange biphasé 65% HA/35% TCP β dans les mêmes conditions que le TCP, soit 900°C sans palier. Le **tableau VI-3** présente les

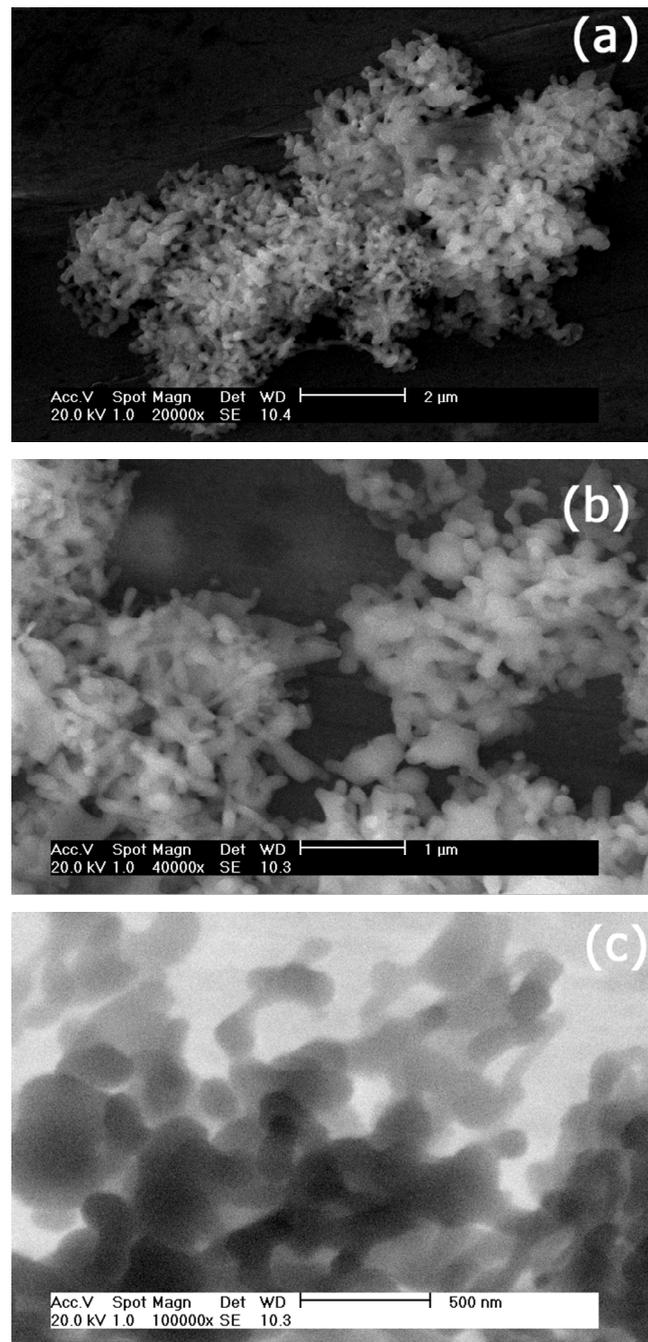


Figure VI-4 : clichés M.E.B. de la poudre TCP 1 calcinée à 900°C sans palier ; (a) X 10000, (b) X 40000, (c) X 100000

caractéristiques des lots de poudres BCP utilisés pour l'étude rhéologique des suspensions de mélange biphasé.

Dénomination	N° de lot	Composition (pourcentage massique)	Rapport molaire Ca/P	Surface spécifique (m ² /g)
BCP 1	035953	35% TCP β (+/-3%) 65% HA (+/-3%)	1,605 +/- 0,006	7,20 +/- 0,10
BCP 2	030199	31,4% TCP β (+/-3%) 68,6% HA (+/-3%)	1,612 +/- 0,006	7,40 +/- 0,04

Tableau VI-3 : caractéristiques des poudres de BCP calcinées à 900°C sans palier (montée en température : 250°C/h)

L'analyse par diffraction des rayons X rend compte d'une bonne cristallisation des deux phases HA et TCP β [Figure VI-5]. L'analyse granulométrique des poudres de BCP [Figure VI-6] fournit des résultats similaires à ceux obtenus sur les poudres de phosphate tricalcique (figure V-2).

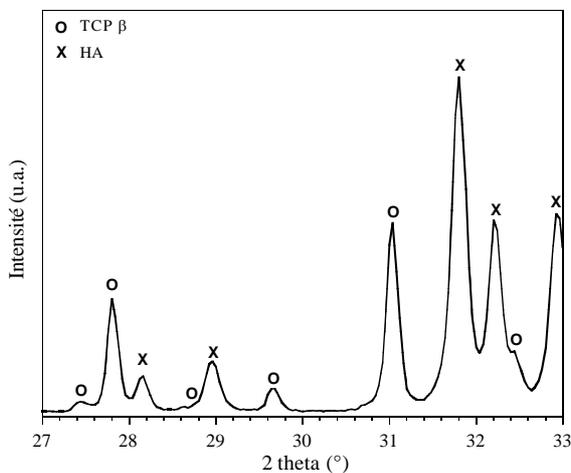


Figure VI-5 : diffractogramme DRX de la poudre BCP calcinée à 900°C sans palier

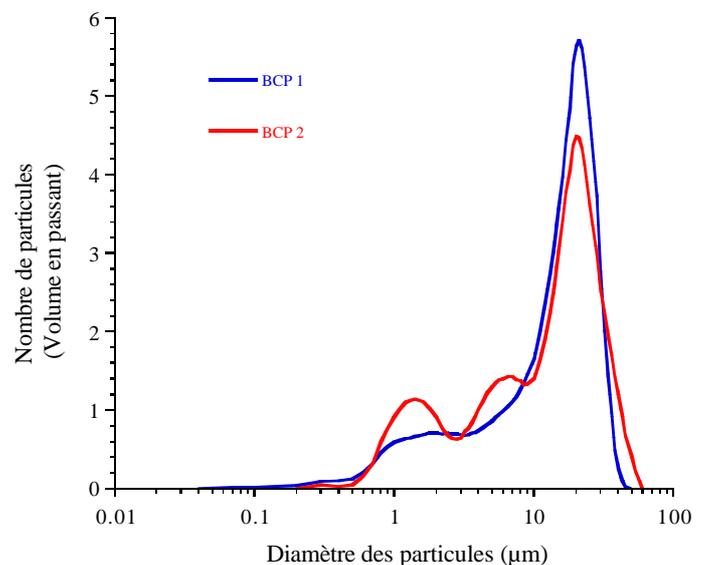


Figure VI-6 : répartitions granulométriques de poudres de BCP calcinées 900°C sans palier

Les poudres sont fortement agglomérées puisque les diamètres moyens des poudres BCP 1 et BCP 2 sont respectivement de 14,5 μm et 14,4 μm . Ce dernier résultat montre par ailleurs une morphologie des deux poudres très proche, significative d'une étape de calcination reproductible. Contrairement aux poudres de phosphate tricalcique β , le traitement thermique appliqué aux mélanges HA/TCP β traduit en termes de surface spécifique est également très

reproductible avec un faible écart relatif de moins de 3%. La valeur moyenne obtenue sur les deux lots de poudres présentés est de $7,30 \pm 0,10 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est cependant inférieure à celle des poudres de TCP β calcinées dans les mêmes conditions.

VI.1.2.2. Microscopie électronique

La **figure VI-7** présente trois clichés de la poudre issue du lot BCP 1 à des grossissements différents.

Comme l'a précédemment montré l'analyse granulométrique, les grains sont fortement agglomérés (figure VI-7a). Les grains sont de forme aciculaire (figures VI-7b/c) nettement plus prononcée que pour les poudres de phosphate tricalcique (figure VI-4). Cette morphologie est classiquement rencontrée pour l'HA. Elle a fait l'objet de nombreux travaux traitant des phénomènes cinétiques concomitants de nucléation-croissance et de dissolution des phosphates de calcium [NAN76, MON78, HYA90, KOH93, CHR98]. L'origine exacte de cette configuration est complexe à préciser, notamment du fait du grand nombre de facteurs impliqués : type et nombre de sites de nucléation, solubilité des phosphates de calcium, domaines d'existence des complexes

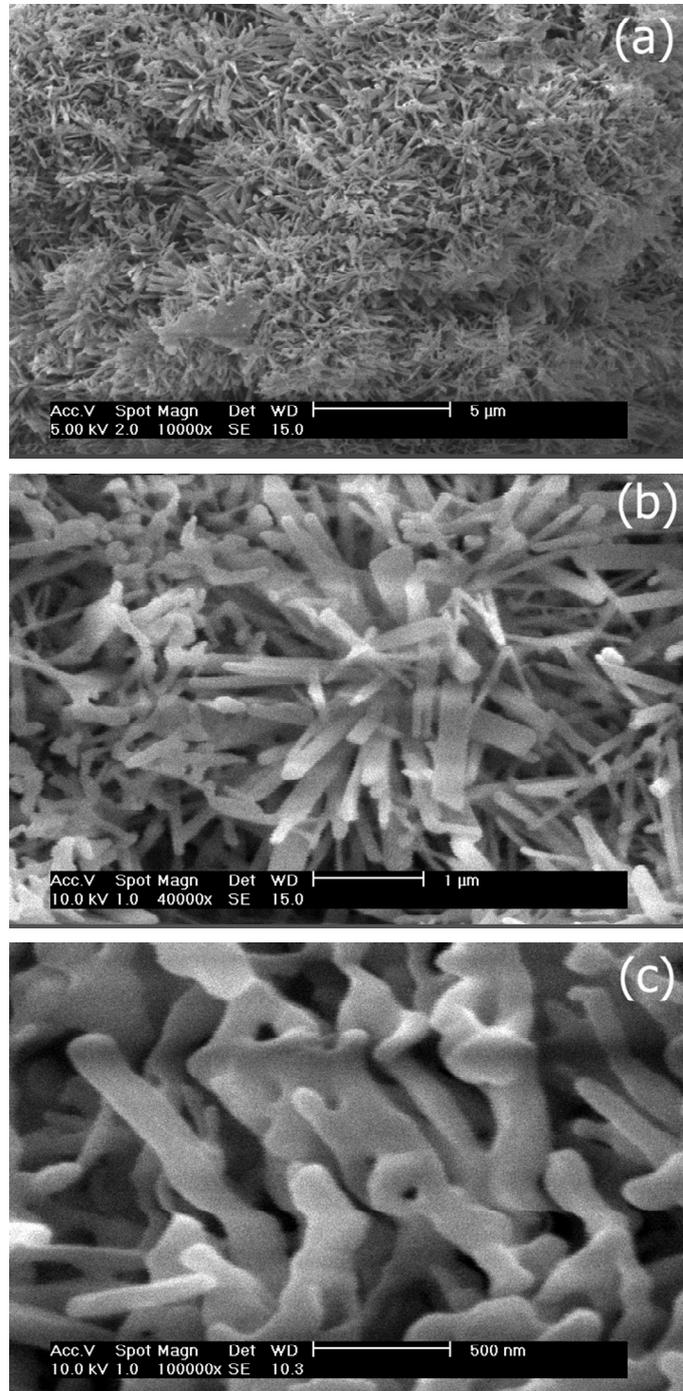


Figure VI-7 : clichés M.E.B. de la poudre BCP 1 calcinée à 900°C sans palier ; (a) X 10000, (b) X 40000, (c) X 100000

à base de calcium et de phosphore en fonction du pH, concentration des espèces en solution, force ionique, etc.

VI.2. Méthodologie expérimentale

VI.2.1. Déroulement de l'étude rhéologique

D'un point de vue expérimental, l'étude rhéologique doit se dérouler en trois étapes définies afin de cerner rapidement le problème de la mise en suspension de poudre de phosphate de calcium et notamment en s'appuyant sur des travaux similaires déjà réalisés sur l'hydroxyapatite [LEL92].

La première étape consiste à étudier l'évolution de la viscosité des barbotines en fonction du temps de broyage-mélange. Le but est ici de déterminer le temps minimum de broyage nécessaire à une stabilisation de la viscosité afin d'assurer la reproductibilité des expériences de mise en suspension.

La seconde étape doit permettre de déterminer la teneur optimale en défloculant à introduire au sein des barbotines pour une mise en suspension correcte et une viscosité applicable à l'imprégnation de mousses. La **figure VI-8** présente la courbe théorique d'évolution. Elle passe par un minimum qui correspond plus à un intervalle de teneurs adéquates en dispersant qu'à une teneur optimale précise. Afin d'améliorer la tenue des suspensions en surface des mousses polymériques,

il est envisagé d'avoir recours à l'introduction d'un liant organique. Cette seconde étape de l'étude rhéologique sera donc réalisée avec et sans liant pour connaître l'influence exacte de

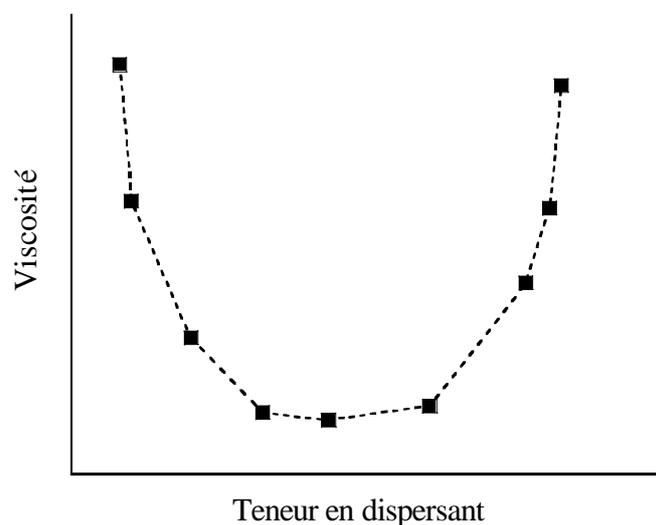


Figure VI-8 : évolution de la viscosité des barbotines avec la teneur massique en dispersant

l'introduction d'un tel composé sur le comportement à l'écoulement des suspensions de phosphate de calcium.

La troisième et dernière étape doit permettre de définir la teneur massique en matière sèche maximale qu'il est possible de mettre en suspension pour un intervalle de viscosité déterminé [Figure VI-9].

Le modèle mathématique permettant de décrire l'évolution de la viscosité

en fonction de la teneur en matière sèche pour des teneurs élevées est généralement le suivant :

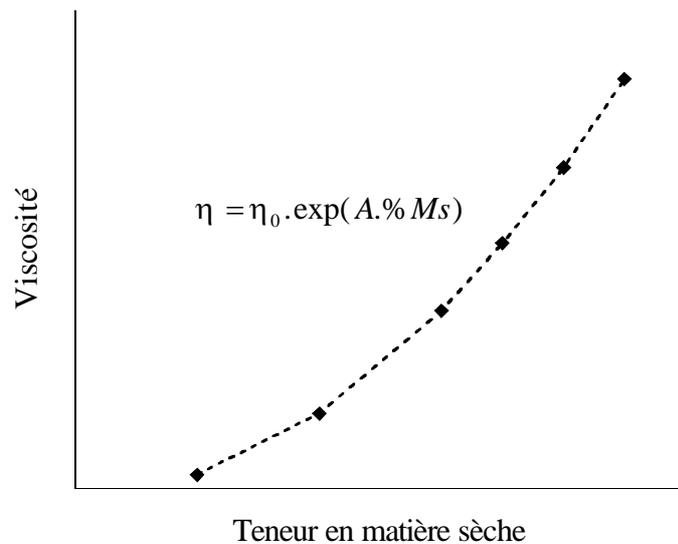


Figure VI-9 : évolution de la viscosité des barbotines avec la teneur massique en matière sèche

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(A \cdot \% Ms)$$

La constante η_0 correspond ainsi à la viscosité d'une barbotine présentant une teneur massique en matière sèche nulle. Pour l'imprégnation de mousses, la valeur de viscosité à atteindre, pour une vitesse de cisaillement de 450 s^{-1} , doit être comprise entre 100 mPa.s et 200 mPa.s. Cet intervalle a pu être déterminé empiriquement lors de précédents travaux réalisés au sein du laboratoire sur la mise en suspension de poudre d'hydroxyapatite [LEL92, LEL96] et correspond à une adéquation entre la fluidité nécessaire à la pénétration des suspensions au sein de la structure poreuse de la mousse et leur accrochage en surface.

VI.2.2. Choix du dispersant

Du fait du caractère médical des applications auxquelles sont destinés les phosphates de calcium, le choix du type de défloculant doit être porté sur une catégorie de composés chimiques répondant à plusieurs critères. La connaissance du comportement en solution aqueuse de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique permet de définir le pH optimal d'efficacité du dispersant. Les travaux consacrés à la mise en suspension de poudres d'hydroxyapatite ont en effet démontré que le phénomène de dissolution superficielle en

milieu aqueux du composé peut donner lieu à l'apparition d'un nombre important de groupements ioniques en solution en fonction, notamment, du pH [CHU68, BEL73, DUC92, GRA00]. Les études menées sur la mise en suspension de l'hydroxyapatite concluent à la nécessité de travailler à un pH basique du fait de l'apparition en surface de composés tels que les groupements OH^- ou HPO_4^{2-} [BEL73, DUC92, GRA00]. Ces ions, en passant en solution, impliquent une augmentation du pH qui confère à l'HA un pH naturel alcalin proche de 8,3 [BEL73]. Bien que travaillant sur des poudres de TCP β et de BCP, les résultats apportés par les études menées sur l'hydroxyapatite ont permis d'affiner le choix du défloculant. Le produit doit avoir un maximum d'efficacité pour un domaine de pH basique. Il ne peut pas contenir d'alcalis jugés indésirables.

Sur ces bases, un dispersant dont la fiche technique fait état d'un pH optimal d'efficacité de 8,5 a été retenu suite à une série d'expérimentations préliminaires de mise en suspension de TCP et de BCP. La nature du dispersant et son appellation commerciale devant rester confidentielles, il sera dénommé DISP pour la suite de l'étude. L'élimination du dispersant, déterminée par ATG, est totale à 800°C. La solution commerciale contient 25% en masse de molécules actives et 75% en masse d'eau.

VI.2.3. Choix du liant

L'utilisation d'un liant organique comme second adjuvant organique pour la mise en suspension des phosphates de calcium a un double objectif. D'une part, il devra jouer un rôle de plastifiant pour renforcer la tenue des suspensions lors des phases d'imprégnation (résistance accrue aux contraintes de cisaillement permettant d'éviter l'apparition de craquelures lors du séchage) et d'autre part améliorer l'accroche des suspensions sur la mousse. Le comportement d'un liant est en effet comparable à celui d'un verre passant d'un comportement élastique à un comportement viscoplastique au-dessus de sa température de transition vitreuse T_g . La nature du liant ainsi que son appellation commerciale devant également rester confidentielles, il sera pour la suite de l'étude dénommé LIANT.

V.2.4. Préparation des suspensions

Les phosphates de calcium sont connus pour leur faible densité apparente à l'état pulvérulent. Dans une étude consacrée aux modifications morphologiques et chimiques du TCP β sous

activation mécanique, U. GBUREK [GBU03] mesure une masse volumique apparente d'une poudre de TCP β obtenue par voie solide à $0,79 \text{ g/cm}^3$. La masse volumique apparente des poudres de phosphate tricalcique β utilisées pour la mise en suspension est mesurée en moyenne à $0,5 \text{ g/cm}^3$ alors qu'elle s'approche de 1 g/cm^3 pour les composés biphasés HA/TCP β . Compte tenu de cette faible densité apparente et du caractère aggloméré des poudres, il n'est pas possible d'introduire tous les constituants de la suspension simultanément dans la jarre. L'eau étant rapidement absorbée par les agglomérats, le fractionnement du chargement en poudre et une désagglomération progressive sont nécessaires pour éviter la prise en masse consécutive à un chargement unique.

VI.3. Mise en suspension de poudres de phosphate tricalcique β

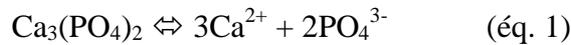
VI.3.1. Mesures d'acoustophorèse sur suspensions de TCP β

Afin d'étudier l'influence des différents paramètres de mise en suspension sur la stabilité des barbotines de phosphate tricalcique, les mesures d'acoustophorèse sont réalisées sur quatre types de mélanges différents :

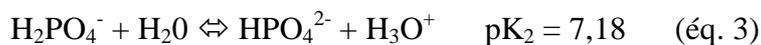
1. Poudre initiale de TCP calcinée à 900°C sans adjuvant et non broyée
2. Mélange Poudre de TCP + DISP non broyé dans les proportions suivantes : 60% en masse de matière sèche + 3% en masse de DISP
3. Mélange Poudre de TCP + DISP + LIANT non broyé dans les proportions suivantes : 60% en masse de matière sèche + 3% en masse de DISP + 1% en masse de LIANT
4. Poudre de TCP issue d'une suspension broyée puis séchée (60% en masse de matière sèche + 3% en masse de DISP)

La **figure VI-10** présente l'évolution du signal E.S.A. (donc du potentiel zêta ζ) avec le pH pour les quatre mélanges. Si l'on considère dans un premier temps le TCP β mis seul en solution sans adjuvant et n'ayant subi aucun broyage, la surface de la poudre est de signe positif pour des valeurs de pH inférieures à 9,4. Cette dernière valeur de pH correspond au P.C.N. (point de charge nulle ou point isoélectrique) du TCP β et correspond donc au point où les particules sédimentent du fait de la compensation des charges de surface. Le signe positif du potentiel de surface des particules de phosphate de calcium pour des pH inférieurs au P.C.N. est un phénomène connu depuis longtemps, notamment pour l'hydroxyapatite [GRA00].

Le processus de dissolution du TCP β en milieu aqueux peut être décrit par l'équilibre suivant :



Or l'espèce phosphatée prédominante en solution en fonction du pH est donnée par les valeurs de pKa des équilibres mettant en jeu les ions PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- :



Ce sont donc les espèces H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} qui sont majoritaires pour des pH acides compris entre 3 et 7 (domaine 1 sur la courbe d'acoustophorèse de la poudre de TCP seule). Ces deux espèces cohabitent donc en surface des particules et agissent par attractions électrostatiques sur les ions calcium qui s'adsorbent dès lors sur les sites surfaciques correspondants. Pour des pH plus basiques (domaine 2 sur la figure VI-10), les espèces acides sont neutralisées par les ions OH^- jusqu'à compenser la totalité des charges positives (pH = P.C.N.).

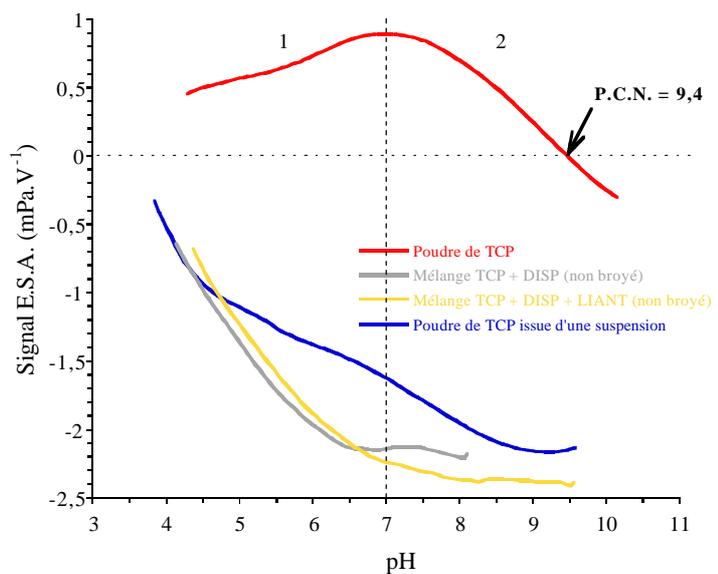


Figure VI-10 : mesures d'acoustophorèse sur des mélanges à base de poudre de TCP β

La surface positive du TCP pour des valeurs de pH intermédiaires permet donc aisément l'accroche du dispersant anionique DISP par attraction électrostatique, rendant dès lors la surface suffisamment négative pour une bonne dispersion du mélange. Par ailleurs, l'ajout de liant ne semble par ailleurs influencer en aucune manière la valeur du potentiel de surface.

Le suivi de l'évolution du potentiel de surface en solution aqueuse d'une poudre de TCP β obtenue après séchage d'une suspension et contenant initialement 3% en masse de dispersant permet de constater que, malgré la phase de séchage, l'action du défloculant n'est aucunement altérée lors de la remise en suspension.

VI.3.2. Evolution de la viscosité avec le temps de broyage-mélange

La préparation de suspensions colloïdales à partir de particules céramiques nécessite d'adapter la granulométrie des poudres en suspension, notamment en supprimant les agglomérats à l'origine du phénomène de sédimentation [SHA96]. Cette étape consiste donc à évaluer la durée minimum nécessaire à une désagglomération complète lors du broyage-mélange, donc à une stabilisation de la viscosité. L'action mécanique n'est cependant pas la seule méthode rencontrée dans la littérature puisqu'il est aussi possible d'agir par ultrasons [ROD01]. Les conditions expérimentales de réalisation de cette première expérience sont les suivantes :

- 60% en masse de matière sèche
- 40% en masse d'eau
- 2,5 mg/m² de dispersant (soit une teneur massique d'environ 3%)

Les durées de broyage-mélange auxquelles seront effectués les prélèvements et les mesures viscosimétriques sont 2h30, 3h, 4h30, 6h et 10h. La **figure VI-11** expose les résultats de la mesure de viscosité avec le temps de broyage-mélange ainsi que l'évolution du diamètre moyen des particules mesuré par granulométrie laser. La courbe de viscosité obtenue présente deux domaines :

- 1^{er} domaine : concerne les temps de mélange les plus courts (jusqu'à 4h) pour lesquels la viscosité chute très rapidement

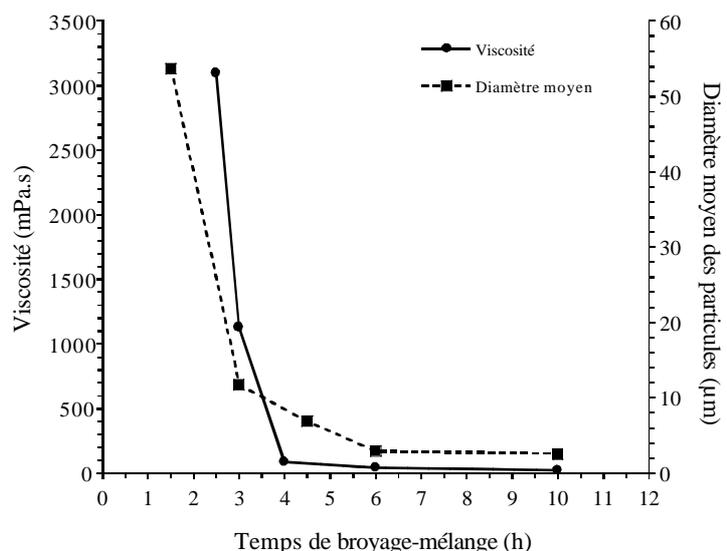


Figure VI-11 : évolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) et du diamètre moyen des particules d'une suspension de TCP β avec le temps de broyage-mélange (%Ms=60%, D=2,5 mg/m²)

(diminution relative de 97% en 1h30 entre 2h30 et 4h) ;

- 2nd domaine : concerne les temps les plus longs (entre 4h et 10 h) pour lesquels la viscosité se stabilise et n'évolue pratiquement plus. Elle atteint une valeur très faible de l'ordre de 15 mPa.s pour cette suspension.

La mesure de la surface spécifique avec le temps de broyage-mélange montre qu'il n'y a pratiquement pas de variation : de 11,9 m²/g initialement, la surface spécifique de la poudre broyée pendant 6h passe à 12,8 m²/g, soit une variation de 7%. Il s'agit donc d'un broyage très léger assimilable à une forte désagglomération comme le montre l'évolution de la granulométrie qui est similaire à celle de la viscosité : une forte chute de la taille des agglomérats dès les deux premières heures suivie d'une stabilisation avec une augmentation du temps de broyage. Le diamètre moyen des particules de TCP β en suspension se stabilise au bout de 6h à une valeur proche

de 2,5 μ m. Cette diminution du diamètre moyen se traduit sur les courbes de répartition granulométrique par une disparition progressive des agglomérats de plus grande taille [Figure VI-12]. La répartition granulométrique des poudres en suspension est bimodale pour des durées de broyage intermédiaires (3h – 4h30). Pour des temps plus courts, plusieurs tailles d'agglomérats subsistent, la désagglomération n'étant que

partielle. La mesure réalisée après 1h30 de broyage montre la présence en suspension d'agglomérats de taille importante (comprise entre 100 μ m et 1 mm) absents de la poudre de départ. Cette observation confirme l'existence d'une durée minimum de broyage-mélange pour assurer la défloculation puis la désagglomération de la poudre dont le comportement naturel après immersion en solution aqueuse est la floculation. Pour des temps de broyage-mélange importants (> 4h30), la granulométrie des poudres en suspension est presque monomodale.

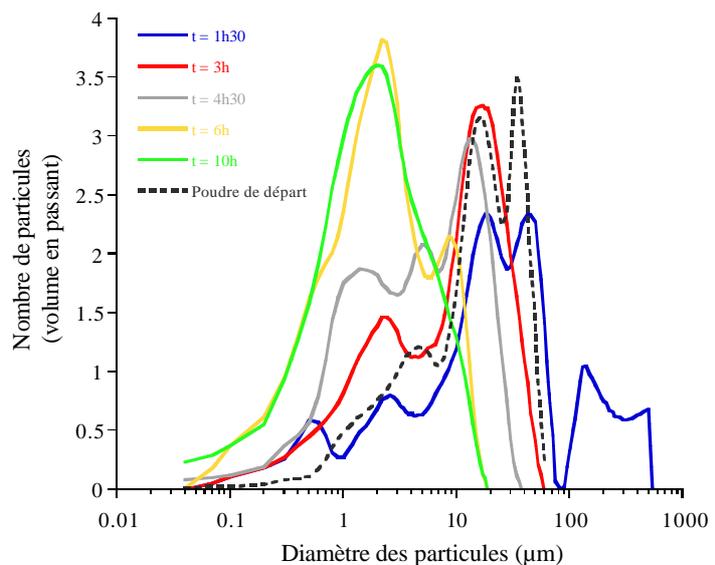


Figure VI-12 : évolution de la répartition granulométrique des suspensions de TCP β avec le temps de broyage-mélange

Les mesures de température et de pH faites sur les suspensions montrent qu'il y a peu d'évolution des deux paramètres. La température oscille autour de 30°C alors que le pH reste pratiquement constant puisqu'il est mesuré à une valeur de 8,5 au bout de 10h de broyage-mélange et que la suspension « eau + dispersant » de départ présente un pH de 8,2.

En combinant l'ensemble de ces premiers résultats, il semble que la durée de broyage-mélange doit être au minimum de 6 heures afin de satisfaire au critère de stabilité de la viscosité et ainsi assurer la reproductibilité de la mise en suspension. Il est néanmoins nécessaire de mieux caractériser la rhéologie des suspensions de TCP β afin d'appréhender leur comportement lors d'une faible mise sous contrainte comme ce sera le cas lors de l'imprégnation de mousse.

VI.3.2.1. Equations rhéologiques

Le tracé des rhéogrammes pour des durées variables de broyage-mélange est présenté **figure VI-13**. Les faisceaux d'évolution de la viscosité avec la vitesse de cisaillement sont de forme analogue quel que soit le temps de broyage-mélange. Seules les valeurs de viscosité mesurées diminuent progressivement au fur et à mesure de la destruction des agglomérats. Les

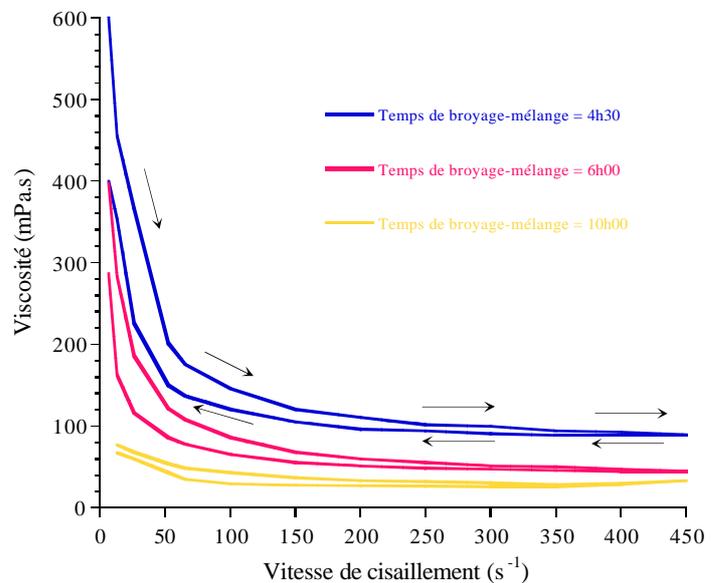


Figure VI-13 : rhéogrammes de suspensions de TCP β chargée à 60% de matière sèche et contenant 2,5 mg/m² de dispersant en fonction de la durée de broyage-mélange

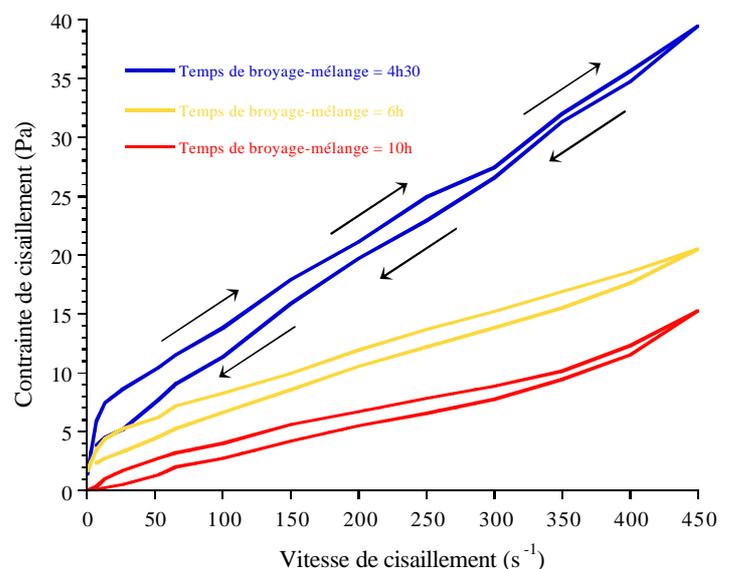


Figure VI-14 : courbes d'écoulement des suspensions de TCP chargée à 60% de matière sèche et contenant 2,5 mg/m² de dispersant en fonction de la durée de broyage-mélange

courbes présentent un léger phénomène d’hystérésis qui caractérise une tendance des suspensions à la thixotropie. La régénération des suspensions nécessite donc un temps de repos minimum pour être complète. La **figure VI-14** présente l’évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse appliqué aux suspensions broyées pendant 4h30, 6 h et 10 h. Le comportement rhéologique des suspensions peut être décrit en deux temps [**Figure VI-15**] :

- $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$: comportement pseudo-plastique fluidifiant
- $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$: comportement linéaire

La modélisation de ce double comportement doit donc faire appel à deux lois d’écoulement distinctes. Le comportement pseudo-plastique peut être décrit par la loi de Herschel-Bulkley : $\tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n$ alors que le comportement linéaire,

du fait de l’existence d’une contrainte minimum τ_c à la transition entre les deux modes d’écoulement (réponse du liquide à $\dot{\gamma}_c$), doit être représenté par la loi de Bingham $\tau = \tau_{c''} + a\dot{\gamma}$. Néanmoins, la valeur de $\tau_{c''}$ n’est pas significative puisqu’elle est extrapolée. Il est donc préférable de décrire le comportement rhéologique du fluide par une loi linéaire, donc une équation de type $\tau = \eta\dot{\gamma}$ pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$. Le **tableau VI-4** présente les résultats de modélisation de chaque comportement à l’écoulement des suspensions de TCP β broyées pendant 4h30, 6h et 10h. Au vu de l’ensemble des comportements rhéologiques, la valeur de $\dot{\gamma}_c$ retenue pour définir la limite permettant de distinguer les modes d’écoulement est de 30 s⁻¹.

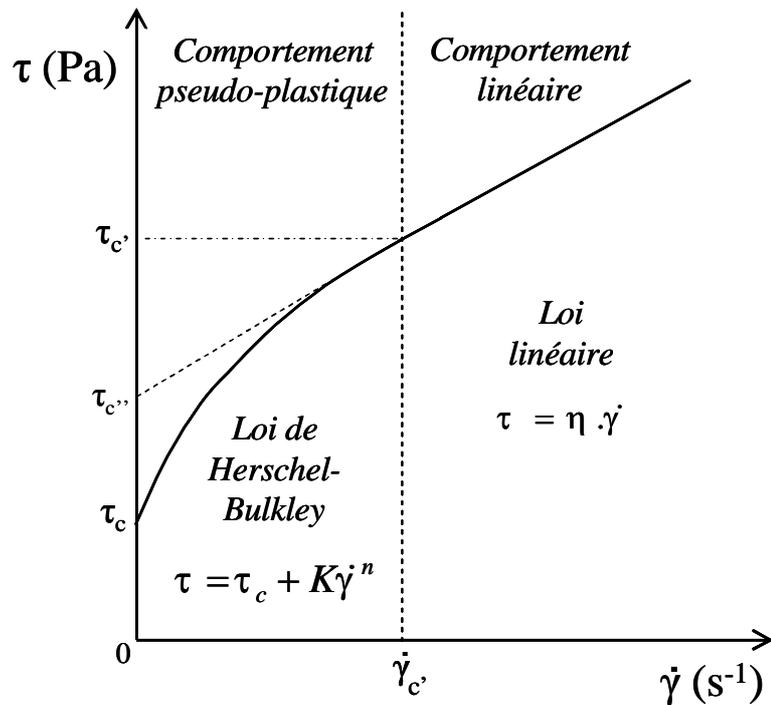


Figure VI-15 : modélisation des courbes d’écoulement des suspensions de TCP β

A faible vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$) jusqu'à 6h00 de broyage-mélange, le coefficient n est inférieur à 1 ($n \cong 0,3$) quel que soit le temps d'homogénéisation considéré. Ce résultat implique un caractère rhéofluidifiant marqué des suspensions de phosphate tricalcique. Ce caractère rhéofluidifiant a tendance à s'amenuiser avec l'augmentation du temps de broyage-mélange, ce qui laisse supposer une grande homogénéité des particules colloïdales ne nécessitant pas l'énergie apportée par une vitesse minimum de cisaillement pour se réarranger. Ainsi, la suspension broyée pendant 10h présente un comportement de type binghamien ($n = 1$ dans l'équation de Herschel-Bulkley) sur toute la gamme de vitesse de cisaillement étudiée. La faible valeur de la contrainte seuil pour cette suspension ($\tau_c = 0,7 \text{ Pa}$) permet d'affirmer que pour une durée de broyage très élevée les suspensions adoptent un caractère quasi-newtonien. L'équation rhéologique devient alors $\tau \cong \eta\dot{\gamma}$.

Durée de broyage-mélange	$\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c = 30 \text{ s}^{-1}$			$\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c = 30 \text{ s}^{-1}$		
	Modèle	Coefficients	Coefficient de corrélation	Modèle	Coefficients	Coefficient de corrélation
4h00	Herschel-Bulkley $\tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n$	$\tau_c = 1,4$ $K = 3,6$ $n = 0,27$	$R^2 = 0,99$	Linéaire $\tau = \eta\dot{\gamma}$	$\eta = 0,07$	$R^2 = 0,99$
6h00		$\tau_c = 1,7$ $K = 2,0$ $n = 0,30$	$R^2 = 0,99$		$\eta = 0,03$	$R^2 = 0,99$
10h00	Bingham $\tau = \tau_{c''} + \eta\dot{\gamma}$	$\tau_{c''} = 0,7$ $\eta = 0,03$	$R^2 = 0,99$		$\eta = 0,03$	$R^2 = 0,99$

Tableau VI-4 : modélisation du comportement rhéologique de suspensions de TCP β en fonction du temps de broyage-mélange

Quel que soit le temps de broyage-mélange, les suspensions présentent une contrainte seuil d'écoulement qui permet de concevoir leur utilisation en imprégnation. En effet, ce résultat implique qu'en l'absence de cisaillement les suspensions présentent un caractère adhérent permettant une accroche naturelle des suspensions en surface des mousses.

VI.3.2.2. Caractérisation des poudres après broyage-mélange

L'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur la poudre de barbotine broyée pendant 10 h puis séchée 24 heures à 80°C montre l'apparition des pics caractéristiques de la structure apatitique [Figure VI-16]. Ce résultat, généralisable quelles que soient les durées de broyage-mélange, peut signifier que le TCP β a subi une hydrolyse en apatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}$.

$x(\text{OH})_{2-x}$ au cours de la mise en suspension. Un diffractogramme réalisé sur la même poudre calcinée à 1000°C pendant 15 heures (figure VI-16c) ne montre cependant plus que l'unique présence de TCP β . Ce dernier résultat signifie donc que l'apatite relevée dans la poudre de barbotine séchée correspond en réalité au phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ ($x = 1$ dans la formule de l'apatite). La réaction d'hydrolyse est la réaction inverse de celle qui permet la cristallisation du TCP β à partir de TCP apatitique :



Il n'est pas possible d'évaluer le taux de transformation, néanmoins si l'on considère les nombreux processus chimiques se déroulant en solution, il semblerait que l'on puisse le qualifier de superficiel. L'hydrolyse du TCP β en TCP apatitique peut alors avoir deux origines. D'une part, la transformation chimique en surface est uniquement due à une durée importante d'immersion en milieu aqueux. D'autre part, il est possible que le broyage-mélange soit assez violent pour accélérer le processus d'hydrolyse du TCP β par activation mécanique. Une étude menée par U. GBUREK [GBU03] démontre ainsi qu'une augmentation du temps d'homogénéisation dans un broyeur de type centrifuge à une vitesse réduite de 250 tours/mn multiplie la solubilité du phosphate tricalcique β par 1,3 entre 4h et 24 h de broyage dans l'éthanol. L'auteur considère que le broyage a pour effet de créer de nombreux défauts au sein de la maille cristalline de TCP β , provoquant dès lors la nucléation de nanocristaux de nature apatitique au sein de chaque particule. La croissance de ces cristaux fait alors chuter la cristallinité (-26% entre 4h et 24h de broyage) et parallèlement fragilise suffisamment le solide pour que sa solubilité soit augmentée. La forte activité de surface des phosphates de calcium immergés en milieu aqueux et l'importance des défauts superficiels dans les processus de réprécipitation et d'échanges ioniques rendent cette explication tout à fait envisageable.

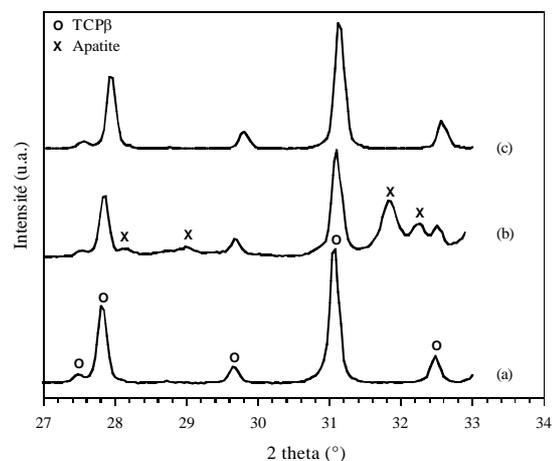


Figure VI-16 : diffractogrammes de poudres de TCP β ; poudre de départ (a), poudre issue de la suspension broyée pendant 10h séchée à 80°C pendant 24h (b) puis calcinée à 1000°C pendant 15h (c)

VI.3.3. Evolution de la viscosité avec la teneur en dispersant

Pour une durée de broyage-mélange de 6h, la viscosité atteinte par une suspension de TCP β concentrée à 60% est faible, de l'ordre de 45 mPa.s, ce qui est très inférieur aux besoins en terme de viscosité pour l'imprégnation de mousse ($100 \text{ mPa.s} < \eta < 200 \text{ mPa.s}$). Afin d'augmenter la valeur de viscosité des suspensions, la teneur massique en matière sèche a dans un premier temps été fixée à 70%. Les conditions expérimentales de réalisation de cette expérience sont les suivantes :

- 70% en masse de matière sèche ;
- 30% en masse d'eau ;
- Temps de broyage-mélange : 6 heures ;
- 5 teneurs en dispersant étudiées : 0,8 mg/m², 1,3 mg/m², 1,6 mg/m², 2,6 mg/m², 3,4 mg/m².

Dans ces conditions opératoires et après 6 h de broyage-mélange, la valeur moyenne de surface spécifique des poudres est proche de 15 m²/g, ce qui constitue une valeur acceptable pour la stabilité des suspensions de TCP β et le frittage des pièces après imprégnation. La **figure VI-17** expose les résultats de mesure de viscosité (à $\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) avec la teneur massique en dispersant. Le fort taux de matière sèche de 70% implique une prise en masse très rapide et systématique pour des teneurs en dispersant inférieures ou égales à 1,5 mg/m². Des teneurs massiques en dispersant comprises entre 1,7 mg/m² et 2,5 mg/m² permettent d'obtenir des barbotines disponibles pour l'imprégnation. Néanmoins, afin de satisfaire à la rigueur de l'étude, la courbe entière ainsi que celle correspondant à l'ajout du liant ont été obtenues en abaissant la teneur massique en matière sèche à 65% [**Figure VI-18**].

La quantité de liant introduite a été choisie à partir des données fournisseurs qui conseillent d'ajouter dans les suspensions de 0,5% à 1,5% en masse du composé. Suite à une étude préliminaire sur l'influence de la teneur en liant, la valeur de 1 mg/m² de poudre a été retenue pour l'étude. Cette valeur correspond environ à 1% en masse.

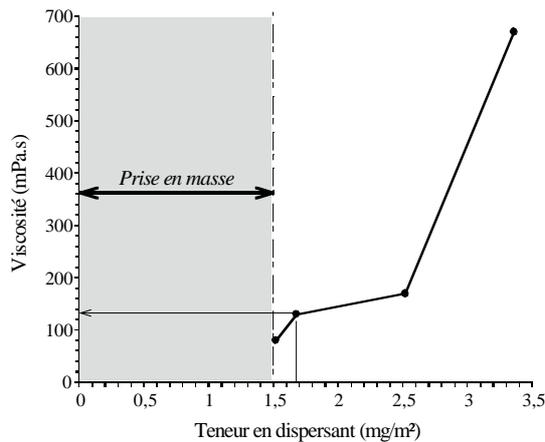


Figure VI-17 : évolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) d'une suspension contenant 70% en masse de matière sèche avec la teneur massique en dispersant

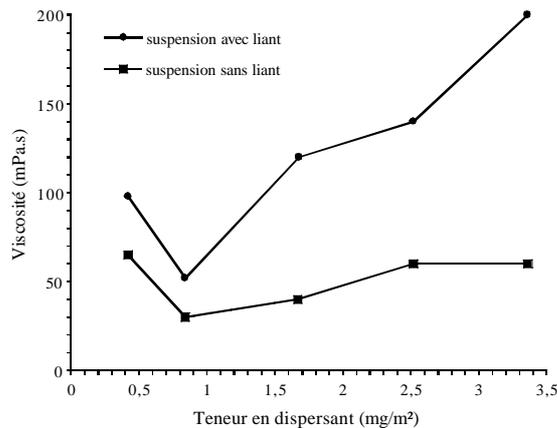


Figure VI-18 : évolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) d'une suspension de TCP β chargée à 65% en masse de matière sèche avec la teneur massique en dispersant ; influence de l'addition de 1 mg/m² de liant

La courbe d'évolution de la viscosité d'une suspension ne contenant pas de liant avec une augmentation de la teneur massique en dispersant est conforme à la forme théorique (figure VI-8). L'intervalle d'intérêt (« plateau » de viscosité constante) est alors compris entre 1 mg/m² et 2,5 mg/m² de dispersant. Cependant, ces valeurs correspondent à une suspension ne contenant pas de liant et si l'on compare les viscosités d'une suspension de même composition à laquelle a été ajouté 1 mg/m² de liant, l'évolution de la viscosité est sensiblement différente. L'intervalle correct de teneur en dispersant pour une viscosité compatible avec l'imprégnation doit être compris entre 1,5 mg/m² et 2,5 mg/m². La teneur en dispersant retenue à introduire en suspension pour accéder à une valeur de viscosité adéquate pour l'imprégnation des mousses a été fixée à 2 mg/m².

La teneur en liant est fixée à 1 mg/m². Bien que l'influence de la teneur en matière sèche ait été démontrée au sein de ce paragraphe, il est cependant nécessaire de connaître, pour finaliser cette étude, l'influence d'une variation de la teneur en matière sèche sur la viscosité des suspensions pour les teneurs en adjuvants organiques définies dans ce paragraphe.

VI.3.4. Evolution de la viscosité avec la teneur en matière sèche

Qu'il s'agisse de céramiques traditionnelles ou techniques, la mise en suspension d'une forte quantité de matière sèche présente de nombreux avantages [LEL92] :

- Meilleur taux de densification en cru

- Diminution des temps de séchage
- Amenuisement des risques de fissuration et de déformation
- Limitation des phénomènes de retrait

Les études consacrées à la mise en suspension du TCP β étant peu nombreuses, aucun résultat ne concerne la mise en suspension de très fortes teneurs en matière sèche de poudre. Les seuls travaux existants concernent la mise en suspension de l'hydroxyapatite avec des valeurs maximum relevées dans la littérature proches de 75% en masse [LEL96, ROD01]. Les conditions de mise en suspension étant très variables, il est difficile de définir un optimum pour ce paramètre. Les conditions de réalisation de cette expérimentation sont les suivantes :

- 8 teneurs massiques en matière sèche : $M_s = 50\%, 55\%, 60\%, 65\%, 70\%, 72\%, 74\%, 75\%$
- 2 mg/m² de DISP
- 1 mg/m² de LIANT
- 6 heures de broyage-mélange

La **figure VI-19** expose les résultats de la mesure de viscosité en fonction de la teneur massique en matière sèche. Cette courbe est analogue à celle généralement rencontrée avec une limite supérieure en matière sèche à 70%. L'application du modèle mathématique présenté au paragraphe VI.2.1. permet d'établir la relation suivante entre la viscosité (mesurée à pour une vitesse de cisaillement de 450 s⁻¹) et la teneur massique en matière sèche :

$$\eta = 0,03 \cdot \exp(12,2 \cdot \% Ms)$$

Le coefficient $A = 12,2$ affecté à $\% Ms$

indique que l'ajout d'une faible quantité de matière sèche aura pour conséquence une hausse importante de la viscosité. La prise en masse systématique constatée au-delà d'une teneur

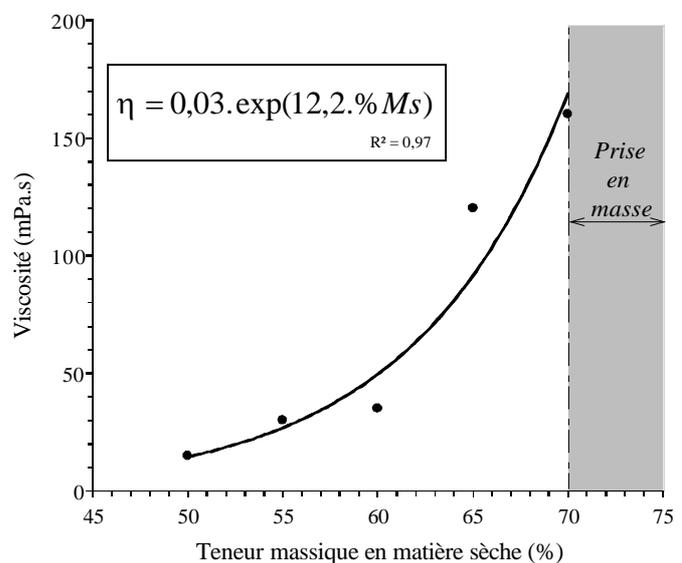


Figure VI-19 : évolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) de suspensions de TCP β contenant 2 mg/m² de dispersant et 1 mg/m² de liant avec la teneur en matière sèche

massique en poudre de 70% introduite dans la suspension confirme ce résultat. Une étude parallèle dont les résultats ne sont pas présentés dans ce mémoire a montré qu'il était néanmoins possible, en faisant varier la procédure de chargement de la jarre, d'atteindre des valeurs plus élevées, jusqu'à 80% en masse de matière sèche (soit 50% à 55% en volume). Dans ce cas, les viscosités sont cependant très élevées et ne sont plus compatibles avec l'imprégnation.

La valeur maximum de 70% en masse de matière sèche permet donc d'obtenir une suspension de TCP β dont la viscosité mesurée à 450 s^{-1} , soit 160 mPa.s, est conforme au cahier des charges pour l'imprégnation de mousses polymériques. Par ailleurs, pour un intervalle de faibles valeurs de vitesse de cisaillement de $[20-30] \text{ s}^{-1}$ correspondant à la contrainte de pressage des mousses, la viscosité de la barbotine est alors comprise entre 600 mPa.s et 750 mPa.s, ce qui la rend adéquate pour son utilisation ultérieure en imprégnation.

VI.3.5. Conclusion

Les paramètres optimisés de mise en suspension de poudres de phosphate tricalcique β $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ pour l'imprégnation de mousse sont donc les suivants :

- 70% en masse de matière sèche
- 30% en masse d'eau
- 2 mg/m² de la molécule active du dispersant
- 1 mg/m² de la molécule active du liant
- 6h de broyage-mélange

VI.4. Mise en suspension de poudres de mélange biphasé HA/TCP β

VI.4.1. Mesures d'acoustophorèse sur suspensions de BCP

De manière analogue aux mesures réalisées sur suspensions de poudre de TCP β , les mesures d'acoustophorèse sur suspensions de poudre biphasée sont réalisées sur quatre types de mélanges différents :

1. Poudre initiale de BCP calcinée à 900°C sans adjuvant et non broyée

2. Mélange Poudre de BCP + DISP non broyé dans les proportions suivantes : 60% en masse de matière sèche + 3% en masse de DISP
3. Mélange Poudre de BCP + DISP + LIANT non broyé dans les proportions suivantes : 60% en masse de matière sèche + 3% en masse de DISP + 1% en masse de LIANT
4. Poudre de BCP issue d'une suspension broyée puis séchée (60% en masse de matière sèche + 3% en masse de DISP)

La **figure VI-20** présente les résultats des mesures d'acoustophorèse réalisées sur des mélanges à base de poudre de mélange biphasé 65% HA/35% TCP β calcinée à 900°C. Les observations faites pour le phosphate tricalcique restent valables pour la poudre de BCP, la modification principale étant un P.C.N. plus bas (8,4 pour le BCP contre 9,4 pour le TCP). Les effets de répulsions électriques du dispersant sont à nouveau observables. Le potentiel de surface de la poudre initialement positif (pour un pH < P.C.N.) devient fortement négatif par adsorption des molécules du dispersant. L'efficacité du défloculant est donc similaire quelle que soit la poudre considérée. Il semble néanmoins que les variations du signal E.S.A. avec le pH soit moins prononcées pour le BCP que pour le TCP.

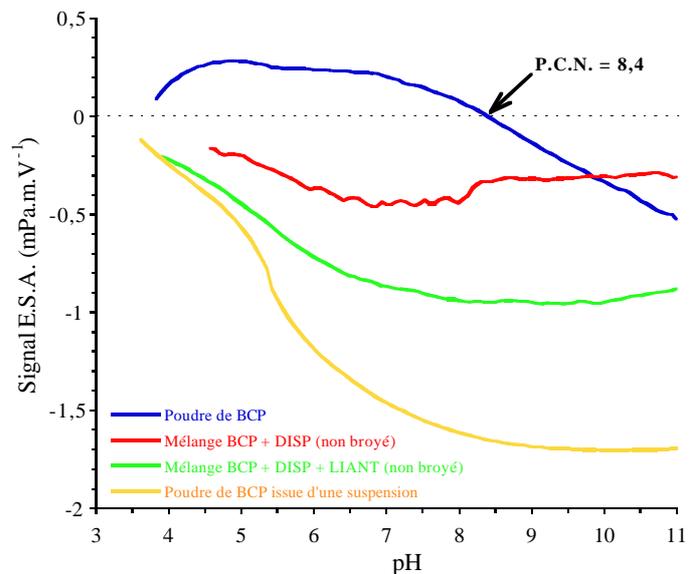


Figure VI-20 : mesures d'acoustophorèse sur mélange à base de poudre de BCP

La baisse du P.C.N. peut avoir deux origines. La première est directement imputable à la présence majoritaire d'HA dont le PCN se trouve entre 8 et 8,5 selon la bibliographie [BEL73, GRA00], la seconde peut être liée à la présence avec l'HA du TCP de plus grande solubilité. L.C. BELL, dans une étude consacrée au P.C.N. de l'HA en solution aqueuse, a mené des recherches pour connaître l'influence de la présence de divers ions en solution sur l'évolution du P.C.N. de l'HA, et notamment l'ajout d'ions calcium Ca^{2+} et phosphate PO_4^{3-} [BEL73]. Les résultats apportés par l'auteur montrent que le P.C.N. peut fortement évoluer dans le cas de concentrations importantes des ions ajoutés. Ainsi l'ajout de calcium à la solution d'immersion de l'HA augmente la valeur du P.C.N. vers des valeurs basiques (le P.C.N. passe de 8,6 à 11 pour une concentration en calcium ajouté de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) alors que

l'ajout d'ions phosphate fait chuter le P.C.N. vers des valeurs acides de pH (le P.C.N. passe de 8,6 à 6,8 dans le cas d'une concentration en ions phosphate ajoutés de 10^{-3} mol.L⁻¹). Ces résultats démontrent une forte propension de l'hydroxyapatite à enrichir sa surface en calcium ou en phosphate dans le cas d'une mise en contact avec une solution aqueuse contenant des ions calcium ou phosphate. La poudre de BCP étant constituée de 35% en masse de TCP β dont la solubilité est très supérieure à l'hydroxyapatite, il est possible que les concentrations en calcium et phosphate résultant de la dissolution dans l'environnement proche de la surface de la poudre augmentent sensiblement, déplaçant les équilibres chimiques en surface des particules d'HA.

VI.4.2. Evolution de la viscosité avec le temps de broyage – mélange

Les résultats obtenus dans la première partie de cette étude ont permis de mieux appréhender la mise en suspension de poudres de mélange biphasé HA/TCP β . Au vu des résultats obtenus pour le TCP β , la composition de la suspension destinée à l'étude de l'influence du temps de broyage-mélange a été modifiée. La teneur en matière sèche a ainsi été augmentée de 60% pour l'étude du TCP à 72% pour la poudre biphasée. Cette valeur retenue est également analogue à celle atteinte dans des conditions expérimentales proches par F. LELIEVRE au cours de ses travaux sur le comportement rhéologique de l'HA [LEL96]. Les paramètres de l'expérimentation sont ainsi les suivants :

- 72% en masse de matière sèche
- 28% en masse d'eau
- 2,5 mg/m² de dispersant DISP

La courbe d'évolution de la viscosité en fonction du temps de broyage-mélange présente ainsi un profil analogue à celle établie pour le TCP : une diminution rapide de la viscosité jusqu'à 7h de broyage (diminution de plus de 85%) puis une stabilisation jusqu'à 10h (diminution de 6,5%). La surface spécifique augmente modérément avec la durée de broyage pour atteindre 15,1 m²/g au bout de 7h et 16,4 m²/g après 10h de broyage, ce qui rend la poudre en suspension utilisable pour la suite du procédé de préparation de pièces macroporeuses. La **figure VI-21** présente l'évolution comparée de la viscosité des suspensions et du diamètre moyen des particules colloïdales avec le temps de broyage-mélange. De manière analogue à la

viscosité, la taille des grains subit une décroissance importante jusqu'à 5h30 de broyage et se stabilise par la suite autour de 2,5 μm pour des temps de broyage-mélange supérieurs.

Les courbes de répartition granulométrique permettent de visualiser la forte désagglomération de la poudre de BCP en suspension avec le broyage-mélange par rapport à la poudre de départ [Figure VI-22]. A partir de 5h30 de broyage-mélange, la répartition granulométrique, comme le diamètre moyen des grains, n'évolue quasiment plus. Malgré la relative intensité du broyage, la température et le pH des suspensions de BCP en fin de cycle restent stables à des valeurs respectives proches de 30°C pour la température et de 8,5 pour le pH. Les caractéristiques des suspensions de BCP sont donc en de nombreux points similaires à celles des poudres de TCP β .

Un temps de broyage de 7 heures permet donc de satisfaire aux conditions du cahier des

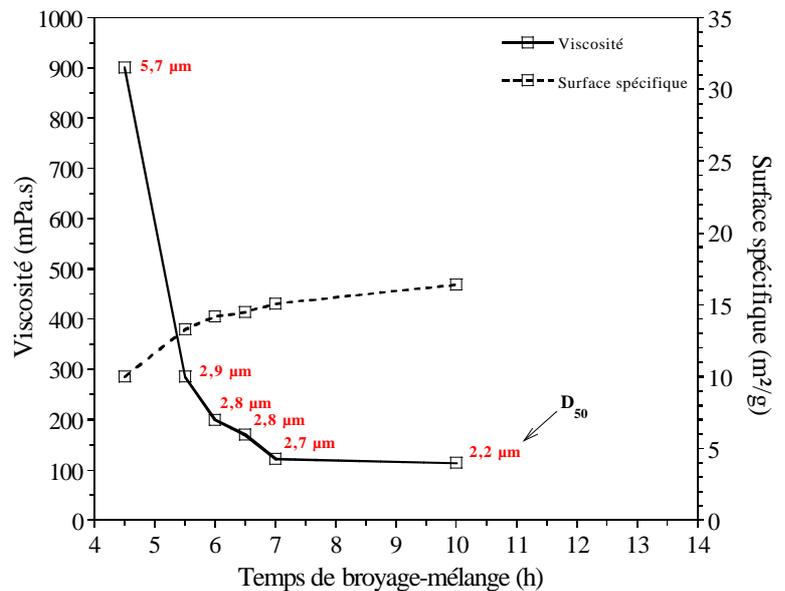


Figure VI-21 : évolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$), de la surface spécifique et du diamètre moyen des poudres de suspensions de BCP avec le temps de broyage-mélange (%Ms = 72%, $D = 2,5 \text{ mg/m}^2$)

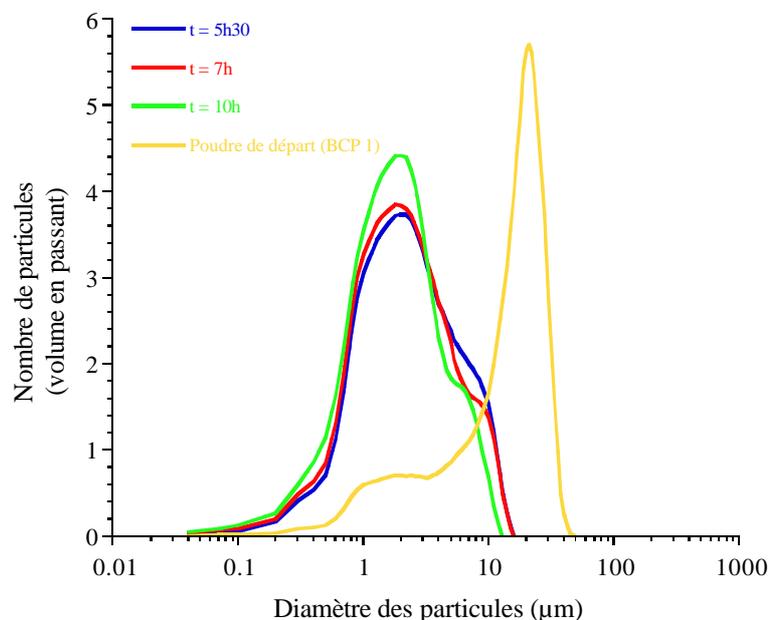


Figure VI-22 : évolution de la répartition granulométrique des suspensions de BCP avec le temps de broyage-mélange (%Ms=72%, $D=2,5 \text{ mg/m}^2$)

charges : une viscosité des suspensions de BCP stable et comprise entre 100 et 200 mPa.s pour une vitesse de cisaillement de 450 s^{-1} (130 mPa.s).

VI.4.2.1. Equations rhéologiques

Le comportement des suspensions de mélange biphasé HA/TCP β est similaire à celui développé par les suspensions de TCP β [Figure VI-23]. Une augmentation du temps de broyage-mélange permet de conserver un comportement identique des suspensions en ne modifiant que les valeurs de viscosité atteintes (du fait d'une forte analogie entre les courbes obtenues pour 7h et 10h de broyage-mélange, seul le rhéogramme de la suspension broyée 7h est présenté sur la figure). Ce résultat implique une stabilité des suspensions dans cet intervalle de temps. Les courbes d'écoulement des suspensions de BCP en fonction de la durée de broyage-mélange sont présentées par la figure VI-24. La morphologie des faisceaux de courbes est analogue à celle déjà observée pour les suspensions de TCP β .

Les suspensions de mélange biphasé HA/TCP présentent toujours deux domaines

d'évolution rhéologique distincts. Malgré une augmentation du temps de broyage-mélange

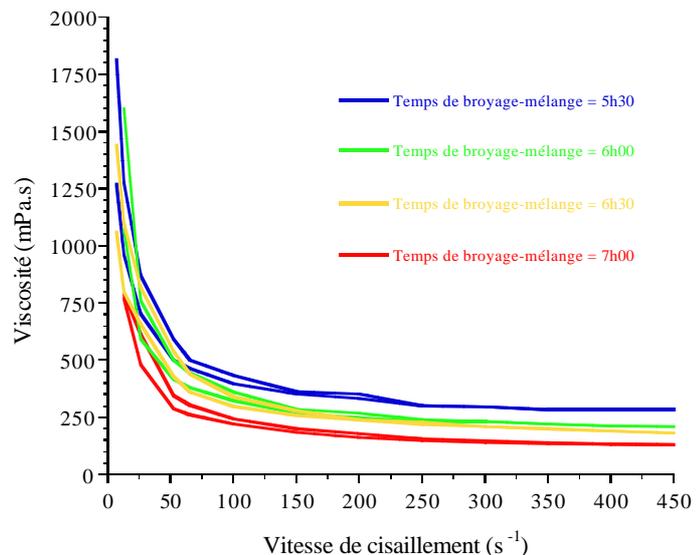


Figure VI-23 : rhéogrammes de suspensions de BCP en fonction de la durée de broyage-mélange (%Ms=72%, $D=2,5 \text{ mg/m}^2$)

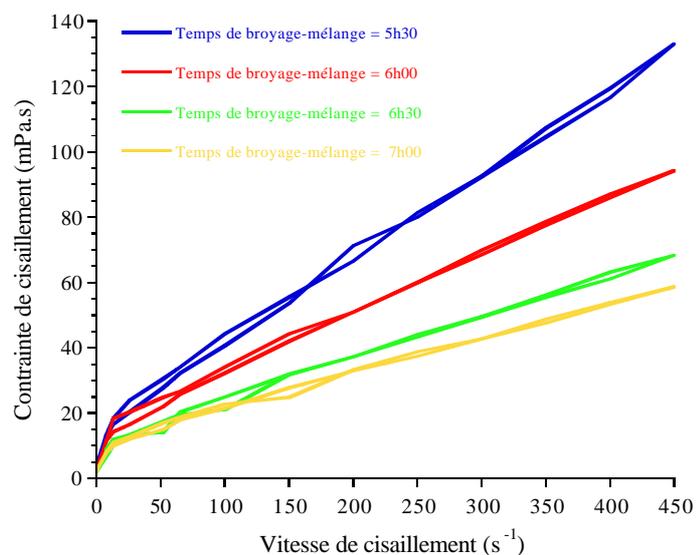


Figure VI-24 : courbes d'écoulement des suspensions de BCP en fonction du temps de broyage-mélange (%Ms=72%, $D=2,5 \text{ mg/m}^2$)

d'une heure par rapport aux suspensions de TCP β , les suspensions n'adoptent pas de caractère linéaire sur la totalité de l'intervalle de vitesse étudié. Pour des vitesses de cisaillement inférieures à 30 s^{-1} le comportement est pseudo-plastique rhéofluidifiant, décrit par une équation type Herschel-Bulkley puis devient linéaire pour des vitesses de cisaillement supérieures. Les résultats de la modélisation des comportements rhéologiques des suspensions de BCP sont présentés au sein du **tableau VI-5**.

Durée de broyage-mélange	$\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c'} = 30 \text{ s}^{-1}$			$\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{c'} = 30 \text{ s}^{-1}$		
	Modèle	Coefficients	Coefficient de corrélation	Modèle	Coefficients	Coefficient de corrélation
5h30	Herschel-Bulkley $\tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n$	$\tau_c = 4,2$ $K = 5,3$ $n = 0,47$	$R^2 = 0,99$	Linéaire $\tau = \eta\dot{\gamma}$	$\eta = 0,26$	$R^2 = 0,99$
6h00		$\tau_c = 2,8$ $K = 4,6$ $n = 0,46$	$R^2 = 0,99$		$\eta = 0,17$	$R^2 = 0,99$
6h30		$\tau_c = 2,2$ $K = 2,5$ $n = 0,53$	$R^2 = 0,99$		$\eta = 0,13$	$R^2 = 0,99$
7h00		$\tau_c = 2,5$ $K = 3,9$ $n = 0,37$	$R^2 = 0,99$		$\eta = 0,11$	$R^2 = 0,99$
10h00		$\tau_c = 5,9$ $K = 6$ $n = 0,31$	$R^2 = 0,96$		$\eta = 0,10$	$R^2 = 0,99$

Tableau VI-5 : modélisation du comportement rhéologique de suspensions de BCP en fonction du temps de broyage-mélange

Les contraintes seuil d'écoulement t_c relevées pour les suspensions de BCP sont en moyenne plus élevées que celles mesurées pour les suspensions de TCP β (en moyenne $1,55 \pm 0,15 \text{ Pa}$ pour le TCP et $3,50 \pm 1,50 \text{ Pa}$ pour le BCP), ce qui doit impliquer une meilleure tenue des barbotines de BCP sur les mousses après imprégnation. Par ailleurs, l'exposant n défini pour l'intervalle où les suspensions présentent un caractère pseudo-plastique ($\dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$) est compris entre 0,3 et 0,5. Ce résultat implique un écoulement de type rhéofluidifiant similaire à celui des suspensions de TCP β .

VI.4.2.2. Caractérisation des poudres après broyage-mélange

L'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur la poudre de suspension de BCP broyée pendant 10 h puis séchée 24 heures à 80°C est donnée **figure VI-25**. De même que dans le cas des suspensions de phosphate tricalcique, une hydrolyse du TCP β en apatite semble se produire. Afin de le vérifier, l'analyse quantitative des phases a été réalisée par diffraction des rayons X sur les poudres obtenues pour différentes durées de broyage-mélange étudiées [**Tableau VI-6**]. En considérant l'incertitude de 3% affectée à la mesure, les teneurs massiques en phosphate tricalcique ne semblent pas évoluer en fonction du temps de broyage-mélange avec des teneurs comprises entre 30 et 32%. Néanmoins, la quantification de la poudre de départ avait permis de déterminer 35% en masse de TCP β (+/- 3%) au sein du mélange biphasé. La diminution de la teneur nominale en TCP β peut donc être significative d'une légère hydrolyse du phosphate tricalcique β en apatite.

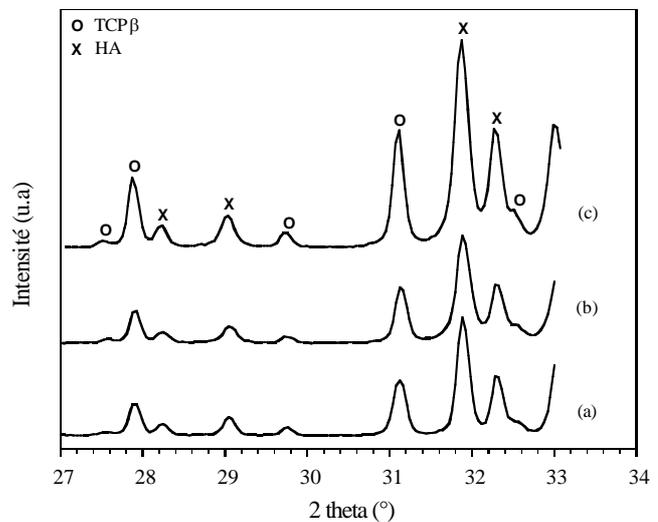


Figure VI-25 : diffractogrammes de poudres de BCP ; poudre de départ (a), poudre issue de la suspension broyée pendant 10h séchée à 80°C pendant 24h (b) puis calcinée à 1000°C pendant 15h (c)

<i>Durées de broyage-mélange</i>	<i>Teneurs massiques en TCP β</i>	<i>Incertainde</i>
5h00	30,9 %	+/- 3%
5h30	32,3 %	
6h00	30,1 %	
8h00	32,1 %	

Tableau VI-6 : résultats de quantification de phases par DRX des poudres de suspensions de BCP en fonction de la durée de broyage-mélange ; poudre initiale composé de 35% en masse de TCP β (+/- 3%)

VI.4.3. Evolution de la viscosité avec la teneur en dispersant

Les conditions opératoires de cette expérimentation sont les suivantes :

- 72% en masse de matière sèche
- 28% en masse d'eau

- Temps de broyage-mélange : 7 heures
- 5 teneurs en dispersant étudiées : 0,5 mg/m², 1 mg/m², 2 mg/m², 3 mg/m², 4 mg/m²

En l'absence de liant, la courbe d'évolution de la viscosité avec une augmentation de la teneur massique en dispersant est conforme à l'allure théorique [Figure VI-26]. L'intervalle d'intérêt est similaire à celui établi pour les suspensions de phosphate tricalcique et est compris entre 1 mg/m² et 3 mg/m² de dispersant. Les valeurs de viscosité correspondant à ces teneurs sont cependant élevées en comparaison avec celles du TCP puisque comprises entre 90 mPa.s et 150 mPa.s. En présence de liant, une forte augmentation de la viscosité est enregistrée avec des valeurs de 500 mPa.s à 900 mPa.s pour des teneurs en dispersant comprises entre 0,5 mg/m² et 2 mg/m². La courbe construite à partir de ces données étant par ailleurs incomplète, la teneur massique en matière sèche a dû être diminuée de 72% à 71%. L'introduction de 1 mg/m² de liant au sein d'une suspension contenant 71% en masse de matière sèche autorise ainsi l'établissement d'une courbe d'évolution analogue à la théorie. Le plateau de stabilité de la viscosité est similaire à celui obtenu pour les suspensions exemptes de liant et se situe sur l'intervalle allant de 1 mg/m² à 3 mg/m². La valeur minimum de viscosité sur cet intervalle est obtenue pour une teneur en dispersant intermédiaire de 2 mg/m², identique à celle retenue pour la préparation des suspensions de TCP β . La viscosité proche de 280 mPa.s est cependant trop élevée pour la préparation de barbotines destinées à l'imprégnation, ce qui implique une diminution de la teneur en matière sèche.

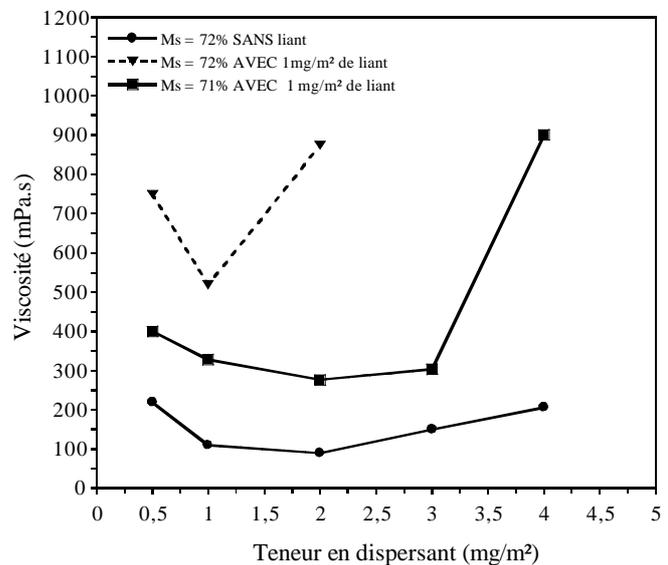


Figure VI-26 : évolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) de suspensions de BCP avec la teneur massique en dispersant ; influence de l'addition de 1 mg/m² de liant

VI.4.4. Evolution de la viscosité avec la teneur massique en matière sèche

Les conditions d'élaboration des suspensions sont les suivantes :

- 5 teneurs massiques en matière sèche étudiées : $M_s = 70\%$, $70,5\%$, 71% , $71,5\%$, 72
- 2 mg/m^2 de dispersant
- 1 mg/m^2 de liant
- 7 heures de broyage-mélange

Au vu de la valeur de viscosité atteinte par la suspension chargée à 72% en masse de matière sèche pour 2 mg/m^2 de DISP (875 mPa.s), aucune mesure n'a été effectuée pour des teneurs supérieures. La **figure VI-27** présente l'évolution de la viscosité des suspensions de BCP en fonction d'une teneur croissante en matière sèche en suspension. Conformément à la courbe théorique, une faible augmentation de la teneur en matière sèche induit une augmentation importante de la viscosité. Contrairement à l'étude analogue menée sur les suspensions de TCP β , il n'est pas possible, du fait du faible intervalle de teneur massique en matière sèche considéré, de déterminer une équation phénoménologique cohérente par régression permettant de décrire l'évolution de la viscosité. Seule une teneur de 70% en masse de matière sèche permet l'obtention d'une barbotine dont la viscosité est comprise dans l'intervalle 100 mPa.s - 200 mPa.s (170 mPa.s). Une augmentation de $0,5 \%$ de cette teneur induit une hausse de plus de 50% de la viscosité (260 mPa.s), ce qui rend la suspension correspondante trop visqueuse pour l'imprégnation de mousse. La valeur finale retenue de 70% en masse de poudre est donc analogue à celle établie pour les suspensions de TCP β .

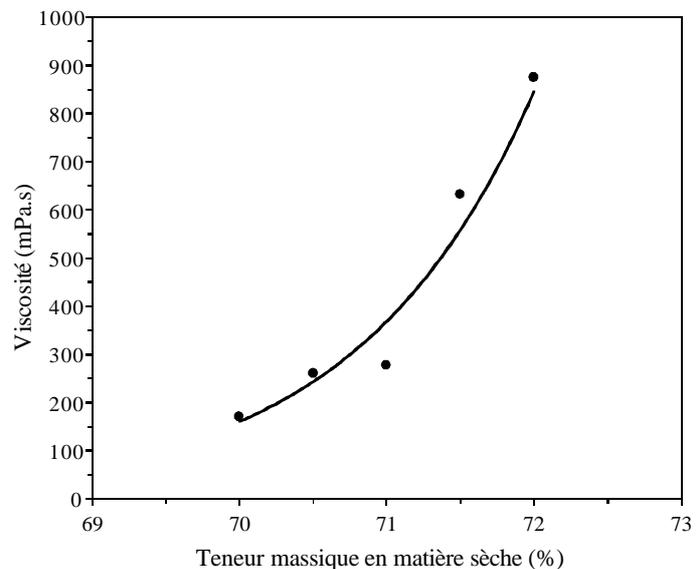


Figure VI-27 : évolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) de suspensions de BCP contenant 2 mg/m^2 de dispersant et 1 mg/m^2 de liant avec la teneur en matière sèche

VI.4.5. Conclusion

Bien que les poudres de départ soient de composition très différente, la rhéologie des suspensions de mélange biphasé 65% HA/35% TCP β est très semblable à celle des suspensions de TCP β . Seule la durée de broyage-mélange doit être augmentée d'une heure afin de satisfaire au cahier des charges. Les paramètres optimisés de mise en suspension de poudres de BCP destinées à l'imprégnation de mousse sont donc les suivants :

- 70% en masse de matière sèche
- 30% en masse d'eau
- 2 mg/m² de la molécule active du dispersant DISP
- 1 mg/m² de la molécule active du liant organique LIANT
- 7h de broyage-mélange

VI.5. Influence de la température sur la viscosité des suspensions de phosphates de calcium

L'échauffement des suspensions de phosphate de calcium lors de la phase de broyage-mélange est un fait avéré puisque les barbotines présentent une température moyenne de 30°C durant cette phase. Cette hausse de la température, imputable aux frottements induits entre les billes, la poudre et la paroi interne de la jarre en alumine a pour effet théorique une décroissance de la viscosité. L'évolution de la viscosité des suspensions de TCP et de BCP avec la température entre 10°C et 50°C est présentée par la **figure VI-28**. Ce phénomène de fluidification peut s'expliquer par une agitation

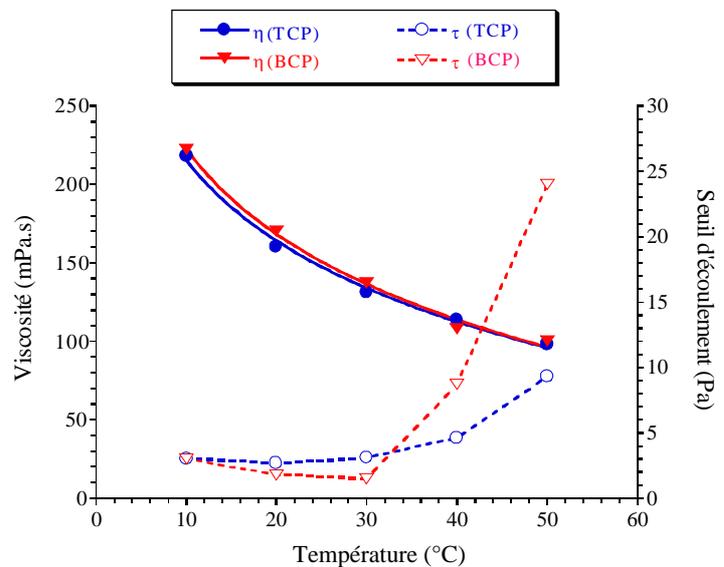


Figure VI-28 : évolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) et du seuil d'écoulement de suspensions de TCP β et de BCP avec la température (%Ms=70%, D=2 mg/m², L=1 mg/m²)

thermique accrue des molécules du solvant qui induisent dès lors une défloculation améliorée [LEL92]. Les courbes décrivant l'évolution de la viscosité des suspensions avec la température peuvent être décrites à l'aide d'une loi logarithmique de la forme suivante :

$$\eta = a + b.Ln(T)$$

(a : constante, b : constante)

Les valeurs de coefficients a et b obtenues par régression pour chaque suspension sont résumées au sein du **tableau VI-7**. Les courbes d'évolution sont similaires pour les deux composés, la viscosité des suspensions subissant une forte décroissance avec la montée en température. Une variation de la température entre 15°C et 40°C permet néanmoins de maintenir la viscosité dans l'intervalle 100 mPa.s-200 mPa.s, ce qui autorise toujours l'utilisation des suspensions pour l'imprégnation de mousse. Bien que cette gamme de températures soit analogue aux températures de travail normalement rencontrées en laboratoire, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution de la contrainte seuil à l'écoulement t des barbotines. En effet, si t varie similairement à la viscosité entre

Composés en suspension	Modèle	a	b	R^2
TCP	$\eta = a + b.Ln(T)$	387	-171	> 0,99
BCP		403	-180	> 0,99

Tableau VI-7 : résultats de la modélisation de l'évolution de la viscosité (mesurée pour $\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$) de suspensions de TCP et de BCP avec la température (%Ms=70%, D=2 mg/m², L=1 mg/m²)

10°C et 30°C en conservant des valeurs proches de celles mesurées lors de l'étude rhéologique de chaque type de suspension (tableaux VI-4 et VI-5), elle subit une hausse critique pour des températures supérieures à 30°C. Cette augmentation de la contrainte seuil est en fait concomitante à la solidification progressive de la surface des suspensions imputable à l'évaporation non négligeable du solvant à température élevée (H₂O). Cette évaporation fige alors la structure colloïdale par durcissement des adjuvants (dispersant, liant). Ce constat implique donc de définir un intervalle de température de travail compris entre 15 et 35°C.

VI.6. Conclusion

La rhéologie des suspensions de TCP β et de mélange biphasé 65%HA/35% TCP β a pu être évaluée et contrôlée afin de répondre aux contraintes imposées par le procédé d'imprégnation de mousses pour la préparation de pièces macroporeuses de phosphate de calcium.

La première étape consiste à calciner les poudres de phosphate de calcium afin que leur morphologie autorise d'une part l'action du dispersant et, d'autre part, une bonne frittabilité des pièces dans la suite du procédé d'élaboration. Cette étape se révèle d'autant plus cruciale que les observations par microscopie électronique montrent une forme aciculaire prononcée des deux poudres étudiées pouvant rendre difficile leur mise en suspension. Le compromis entre cristallinité des poudres et surface spécifique intermédiaire (de l'ordre de $10 \text{ m}^2/\text{g}$) a pu être établi en calcinant les poudres à 900°C sans palier.

Quelle que soit la composition chimique des particules, les suspensions de phosphate de calcium présentent des comportements à l'écoulement identiques à ceux de l'hydroxyapatite seule [LEL92, GAU97] : un comportement pseudo-plastique rhéofluidifiant pour de faibles valeurs de vitesse de cisaillement suivi d'un écoulement de type linéaire pour un cisaillement plus intense. Un léger phénomène d'hystérésis significatif d'un comportement thixotrope des suspensions est par ailleurs systématiquement observé lors de la phase de décroissance de la vitesse de cisaillement. La thixotropie des barbotines ainsi que le comportement pseudo-plastique qu'elles présentent pour de faibles valeurs de vitesse de cisaillement ont tendance à s'amenuiser avec une augmentation du temps de broyage-mélange qui permet de réduire progressivement les agglomérats contenus dans les poudres calcinées. Enfin, Les suspensions présentent toutes une contrainte seuil d'écoulement comprise entre 1 Pa et 6 Pa qui permet d'envisager une bonne accroche mécanique en surface des mousses lors de l'imprégnation.

L'étude rhéologique de la mise en suspension des poudres de TCP β et de BCP conduit à des paramètres expérimentaux identiques : 70% en masse de matière sèche, 30% en masse d'eau, $2 \text{ mg}/\text{m}^2$ de dispersant, $1 \text{ mg}/\text{m}^2$ de liant. La stabilisation de la viscosité des suspensions de BCP nécessite cependant de broyer une heure de plus que pour les suspensions de TCP β , soit 7 heures pour le mélange biphasé et 6 heures pour le phosphate tricalcique. Cette différence est probablement imputable à la différence de morphologie des poudres de départ, les poudres de BCP ayant une surface spécifique initiale plus faible.

L'étude de l'influence de la température sur la viscosité des suspensions de phosphates de calcium autorise l'établissement d'un intervalle de température de travail compris entre 15°C et 35°C . Cette gamme de température permet de conserver l'intégrité des suspensions telle qu'elle a été définie par le cahier des charges pour l'imprégnation de mousses ($100 \text{ mPa}\cdot\text{s} < \eta < 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à $\dot{\gamma} = 450 \text{ s}^{-1}$, soit $600 \text{ mPa}\cdot\text{s} < \eta < 750 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ pour $20 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$).

CHAPITRE VII

Mise en forme et frittage
de pièces macroporeuses
en phosphates de calcium

CHAPITRE VII – MISE EN FORME ET FRITTAGE DE PIÈCES MACROPOREUSES EN PHOSPHATES DE CALCIUM

VII.1. Mise en forme de pièces macroporeuses par imprégnation de mousses

Les procédés permettant l'obtention de mousses céramiques synthétiques sont très nombreux au sein de la littérature. Outre la réplique de produits naturels comme le corail [WHI72, ROY74] ou l'os trabéculaire [TAN98, LIN00], il est possible d'obtenir des structures macroporeuses par l'introduction d'agents moussants au sein de suspensions céramiques [RYS53, REJ77, DRI82, SEP00, TAM02, ALM04], par imprégnation de mousses polymériques [WOY92, MIL99, CHA00, TAM01, EBA02, ZHA02, JUN03], par introduction de porogènes organiques au sein des poudres [BOU96, TSU97, MET99, MIL99, CHA00, DON02, KOC03, TAD04, HAB05], par mélange polymères/suspensions céramiques [LI02], par stéréolithographie [LIM02], par atomisation électrostatique [JAY02], par réactions entre poudres avec dégagement gazeux [JIN02], ou encore par prototypage rapide [BOS03, WIL04]. La majeure partie de ces techniques aboutit à une distribution aléatoire de la porosité, tant en terme d'interconnexions que de volume de pores. Les techniques de stéréolithographie ou de prototypage rapide permettent une grande maîtrise de l'architecture tridimensionnelle de l'échantillon mais sont encore trop coûteuses aujourd'hui pour convenir à un développement industriel du procédé. Pour un compromis acceptable entre efficacité et facilité de mise en œuvre, c'est finalement la technique d'imprégnation de mousses qui a été retenue. Ce procédé semble en effet le mieux adapté à la préparation reproductible de blocs macroporeux possédant une porosité interconnectée. L'objectif consiste dans un premier temps à réaliser une préforme à partir de l'imprégnation d'une mousse polymérique par une suspension de TCP ou de BCP et par la suite de brûler la trame organique pour ne conserver que la phase céramique inorganique. Idéalement, la céramique doit donc devenir la réplique exacte, au retrait de frittage près, de la trame polymérique.

VII.1.1. Les mousses

Les échantillons de mousses présentent différentes tailles de pores allant de 15 ppi (*Pores Per Inch*) à 90 ppi. Les valeurs retenues pour l'imprégnation sont 30 ppi [Figure VII-1a] et 60 ppi [Figure VII-1b]. Les mousses possèdent une porosité interconnectée, les pores n'étant aucunement obstrués par la présence de membranes organiques résiduelles (défauts de fabrication fréquemment rencontrés jusqu'à une période récente).

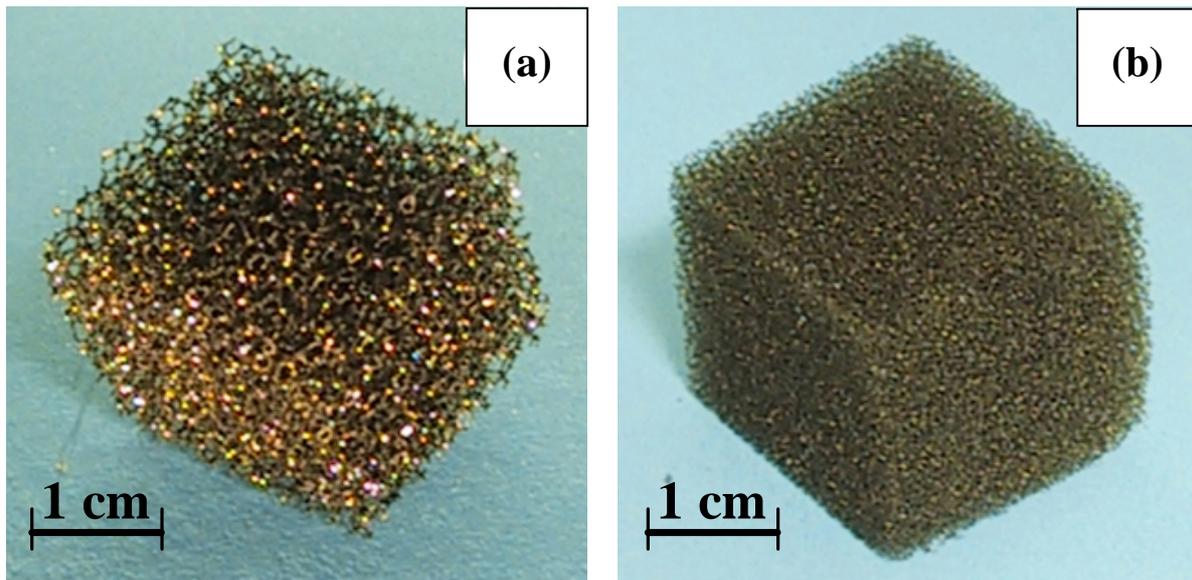


Figure VII-1 : échantillons de mousse polymérique de différentes porosités ;

(a) 30 ppi, (b) 60 ppi

L'unité « ppi » utilisée pour définir la porosité des mousses correspond à une considération linéaire du nombre de pores par unité de longueur, le pouce (*inch*) [Figure VII-2]. Si le rapport théorique entre les diamètres de pores de la mousse 30 ppi et ceux de la mousse 60 ppi est de 2, la disposition des pores en réseau tridimensionnel implique une densité de pores de la mousse 60 ppi plus importante que dans le cas de la mousse 30 ppi. Cela implique une densité de trabécules du réseau alvéolaire plus importante pour

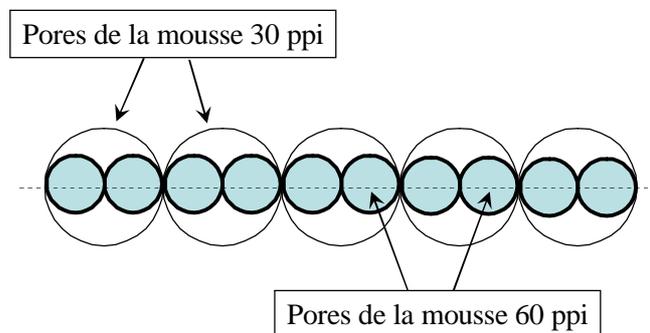


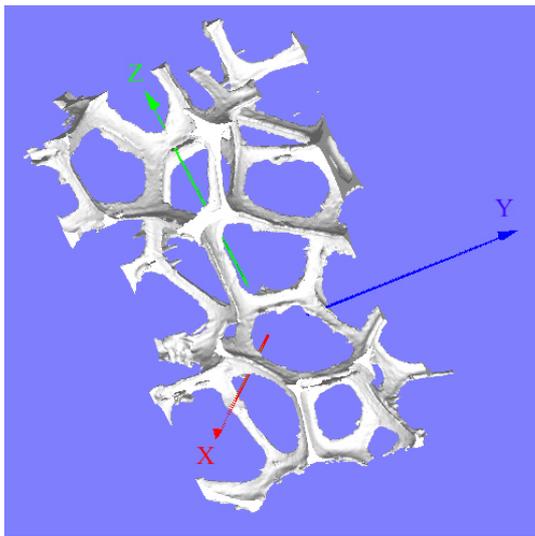
Figure VII-2 : représentation de la disposition théorique des pores des mousses 30 et 60 ppi

une porosité exprimée en ppi plus élevée. L'analyse des mousses par la technique de microtomographie à rayons X [Figure VII-3a/b] a permis de caractériser la morphologie de chaque mousse en fonction de sa porosité (30 et 60 ppi) [Tableau VII-1].

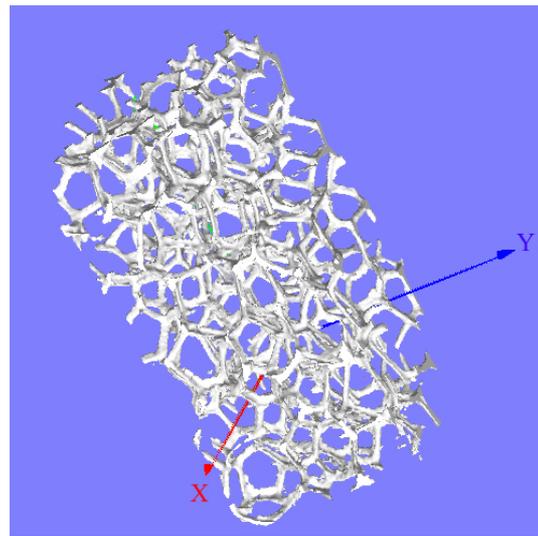
Porosité de la mousse	Surface spécifique (m ² /m ³ = m ⁻¹)	Taille moyenne des trabécules du réseau (µm)	Variation relative	Taille moyenne des pores (µm)	Variation relative
30 ppi	≅ 40000	87 +/- 33	38 %	1376 +/- 595	43 %
60 ppi	≅ 60000	65 +/- 18	28 %	501 +/- 175	35 %

Tableau VII-1 : morphologie des mousses organiques 30 et 60 ppi évaluée par microtomographie à rayons X

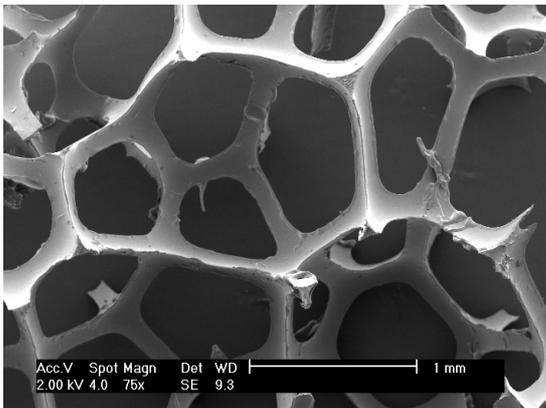
Contrairement aux données théoriques, les mousses 30 ppi présentent une taille moyenne de pores pratiquement trois fois plus élevée que les mousses 60 ppi (environ 1400 µm et 500 µm respectivement) pour une taille de trabécules en moyenne 25% plus importante. Cette différence implique une surface développée par la mousse 30 ppi environ égale au deux tiers de celle développée par la mousse 60 ppi (respectivement 40000 m⁻¹ contre 60000 m⁻¹). Une plus grande surface de contact doit donc se traduire par une quantité de suspension imprégnée plus importante. Les mesures réalisées montrent cependant une forte hétérogénéité de tailles des pores et des trabécules pour les deux types de mousse. L'observation des structures polymériques au microscope électronique confirme la présence au sein des mousses de « pores » de tailles différentes [Figure VII-3 c/d]. La forme particulière des cellules constituant le réseau polymérique d'une mousse a été étudié par L.J GIBSON et M.F. ASHBY [GIB88]. La figure VII-4 présente le modèle proposé par ces auteurs et illustré par J.T. RICHARDSON [RIC00]. La cellule unité est schématisée par une figure géométrique particulière (figure VII-4a/b) contenant 8 hexagones de côté *l* et 6 cubes, soit un nombre total de faces égal à 14. Cette structure est appelée *tétrakaïdécaèdre*. Par ailleurs, en référence au même modèle, les trabécules constitutives du réseau présenteraient une largeur *t_s* et seraient creuses en leur centre (figure VII-4c). Cette modélisation de la cellule unité du réseau organique est celle privilégiée dans la majorité des études puisqu'elle permet de relier la structure physique des mousses à leurs propriétés physicochimiques et mécaniques [RIC00].



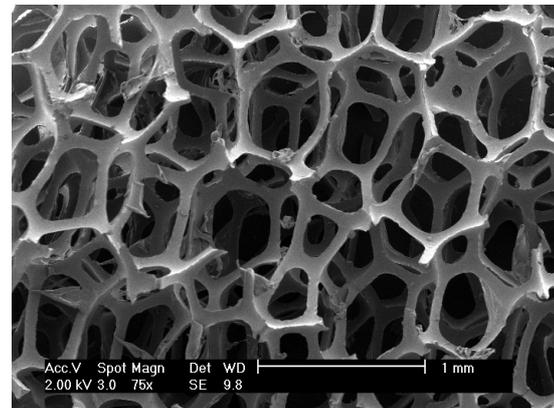
(a) – 30 ppi



(b) – 60 ppi



(c) – 30 ppi



(d) – 60 ppi

Figure VII-3 : structures tridimensionnelles des mousses organiques obtenues par microtomographie à rayons X (a-b) et par MEB (c-d)

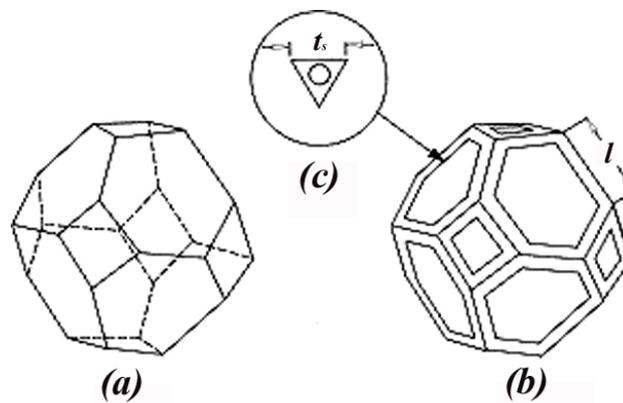


Figure VII-4 : modèle de cellule unité des mousses polymériques (d'après [GIB88] et [RIC00]) ; le tétrakaïdécaèdre

Ce modèle explique les variations mesurées en terme de taille de pores des mousses par microtomographie à rayons X, les cubes et les hexagones ne présentant pas une surface identique. Néanmoins, l’observation MEB ne permet pas de constater la présence de cavités au centre des trabécules.

Une analyse thermogravimétrique réalisée sous air d’un échantillon de mousse montre que la pyrolyse du polymère est complète à 735°C. La partie de l’étude concernant les cycles de déliantage devant rester confidentielle, les deux types de cycle étudiés seront désignés par les termes de « cycle lent » et « cycle rapide » afin de les différencier.

VII.1.2. Etude de la mouillabilité des suspensions

La **figure VII-5** présente les résultats de la mesure de l’angle de mouillage θ et de la tension superficielle σ_{LV} de solutions aqueuses exemptes de poudres en suspension en fonction d’une augmentation de la teneur en liant pour une teneur constante en dispersant calculée sur la base de 2 mg/m² de poudre pour un suspension de composition %Ms = 70%, D = 2 mg/m² de poudre, L = 1 mg/m² de poudre. Cette figure présente également les mesures

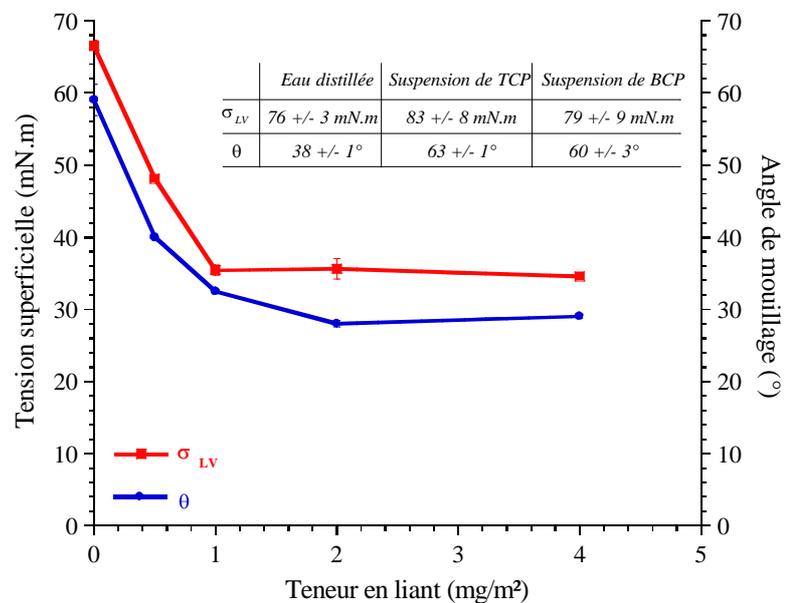


Figure VII-5 : évolution des propriétés de mouillabilité de solutions eau + DISP en fonction de la teneur en liant – comparaison avec les valeurs déterminées pour des suspensions de TCP et de BCP

réalisées à partir de suspensions de TCP et de BCP de composition identique ainsi que sur l’eau distillée utilisée comme solvant pour la totalité des expériences. Les valeurs de θ et σ_{LV} ont été déterminées en moyennant le résultat de deux approches algorithmiques distinctes mais complémentaires d’affinement du profil de goutte nommées respectivement méthode de détermination directe et méthode itérative.

Pour des teneurs en liant croissantes comprises entre 0 et 1 mg/m², l'angle de mouillage et la tension superficielle des solutions aqueuses diminuent de manière analogue [Figure VII-6 a/b/c]. Alors que la présence de dispersant induit une augmentation de la tension de surface de l'eau, l'introduction de liant permet d'abaisser la tension superficielle des solutions. L'angle de mouillage θ étant inférieur à 90°C, cette évolution implique que l'ajout croissant de liant renforce le pouvoir mouillant de l'eau. Cet effet est néanmoins contrebalancé par la présence des poudres de TCP et de BCP en suspension puisque la tension superficielle devient analogue à celle de l'eau distillée (≈ 80 mN.m) pour un angle de mouillage nettement supérieur (proche de 60° pour les suspensions contre 38° pour l'eau distillée) [Figure VII-6 d/e]. Les valeurs déterminées permettent néanmoins de conclure à un caractère mouillant des suspensions sur le substrat organique. Ce résultat permet d'envisager une accroche de bonne qualité des suspensions en surface des mousses lors de l'étape d'imprégnation.

VII.1.3. Mise en forme par imprégnation

Les échantillons de mousse utilisés sont de forme parallélépipédique de dimensions 20 mm \times 20 mm \times 10 mm, soit un volume des pièces de 4 cm³. Les blocs de mousse ont été imprégnés par deux suspensions de TCP et de BCP chargées à 70% en matière sèche pour une teneur en

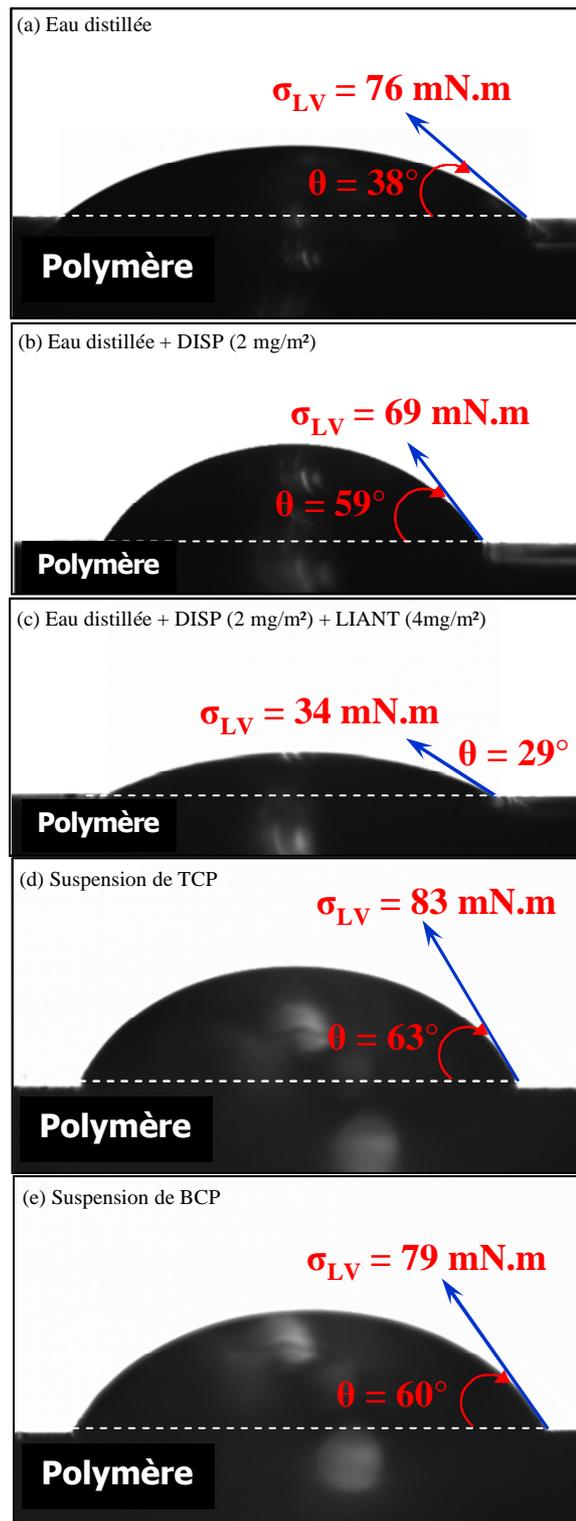


Figure VII-6 : clichés de mouillabilité

dispersant de 2 mg/m² de poudre et une teneur en liant de 1 mg/m² de poudre. La **figure VII-7** présente l'évolution de la masse volumique de suspension imprégnée en fonction de la porosité des mousses pour les deux composés. La masse considérée est évaluée après séchage des échantillons 24 heures à l'air libre en soustrayant au résultat la masse de mousse initiale. Le système d'imprégnation semble assurer une reproductibilité acceptable puisque la variation relative n'excède pas 5% quelle que soit la porosité de la mousse employée. Par ailleurs, la nature de la suspension utilisée (TCP ou BCP) n'induit pas de variation importante de la masse de suspension imprégnée par unité de volume puisque cette donnée est analogue pour les deux compositions pour une porosité donnée de la mousse. Pour une mousse de 30 ppi, la masse volumique de suspension imprégnée est d'environ 0,40 g/cm³ alors qu'elle augmente à une valeur d'environ 0,50 g/cm³ pour l'imprégnation de mousse 60 ppi. Ce résultat est en accord avec une plus grande surface de contact des mousses 60 ppi qui contient dès lors une quantité de matière plus importante.

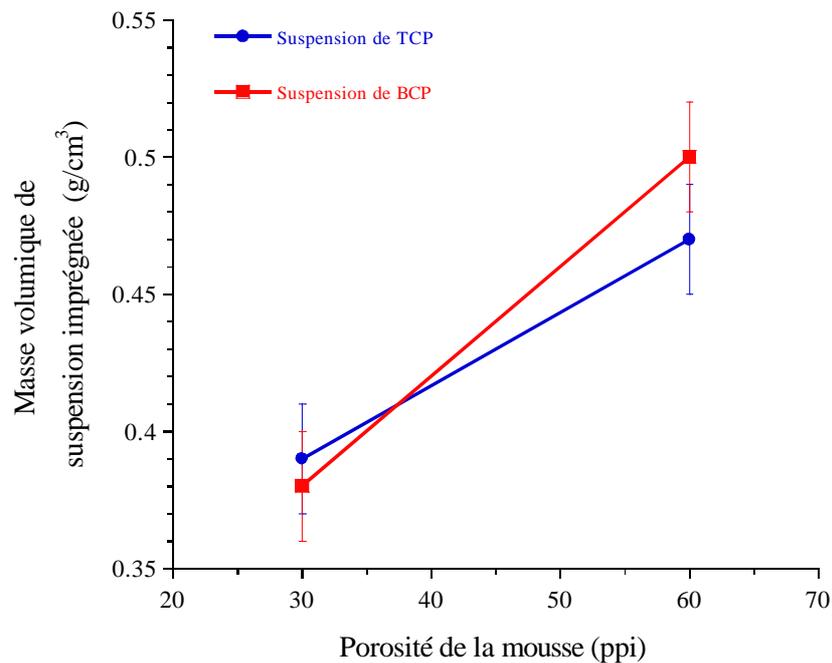


Figure VII-7 : évolution de la masse volumique de suspension imprégnée en fonction de la porosité de la mousse de départ

L'observation par microscopie électronique à balayage des échantillons imprégnés montre un recouvrement total de la surface de la mousse par la poudre, comme l'illustre l'exemple d'imprégnation d'une suspension de BCP sur mousse 30 ppi de la **figure VII-8**.

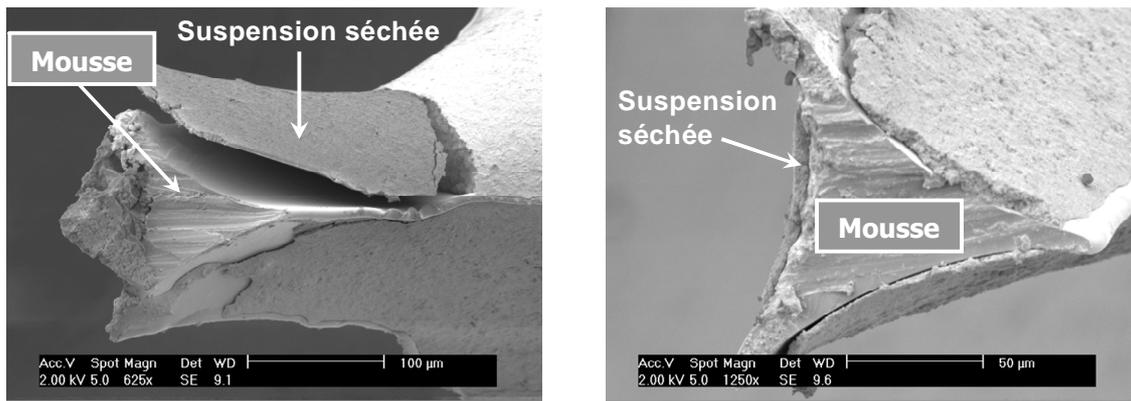


Figure VII-8 : clichés MEB d'échantillons de mousse imprégnés par une suspension de BCP (%Ms=70%, D=2 mg/m², L=1 mg/m²)

L'épaisseur du dépôt n'est cependant pas constante et semble comprise entre 5 et 100 µm. Si l'accroche des suspensions sur le polymère est une condition nécessaire à la réussite du procédé d'imprégnation, le fort caractère mouillant des barbotines induit l'apparition d'un phénomène de cellularisation des échantillons (exemple **figure VII-9**). Ce phénomène est très certainement imputable à la constitution de fines membranes de suspension entre les trabécules du réseau lors de la phase de pressage des échantillons. La structure alvéolaire des mousses expliquée par le modèle du tétrakaidécaèdre au premier paragraphe de ce chapitre permet de schématiser, en le simplifiant, le réseau tel que présenté par la **figure VII-10**. Le pressage des mousses induit un rapprochement des trabécules imprégnées, ce qui engendre le développement de fines membranes au moment de la relaxation de la structure alvéolaire [**Figure VII-11**]. Ces membranes sont maintenues après séchage du fait du durcissement des adjuvants organiques qui permettent de structurer le réseau de grains de phosphate de calcium avant frittage. Ces films de quelques microns d'épaisseurs peuvent présenter un inconvénient s'ils se stabilisent lors du frittage des blocs imprégnés puisqu'ils constituent un obstacle à l'interconnexion de la porosité.

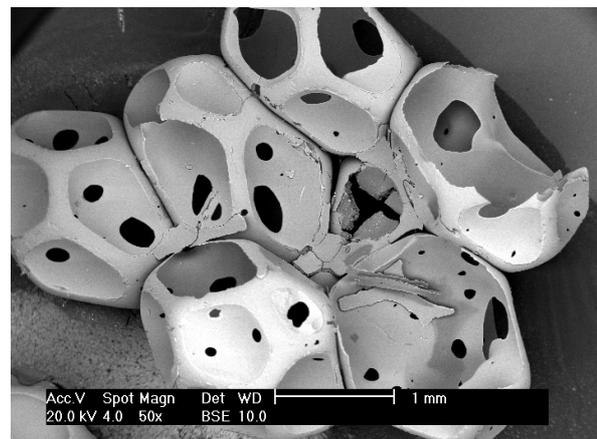


Figure VII-9 : mise en évidence du caractère cellulaire des échantillons macroporeux (mousse 30 ppi imprégnée de suspension de TCP β)

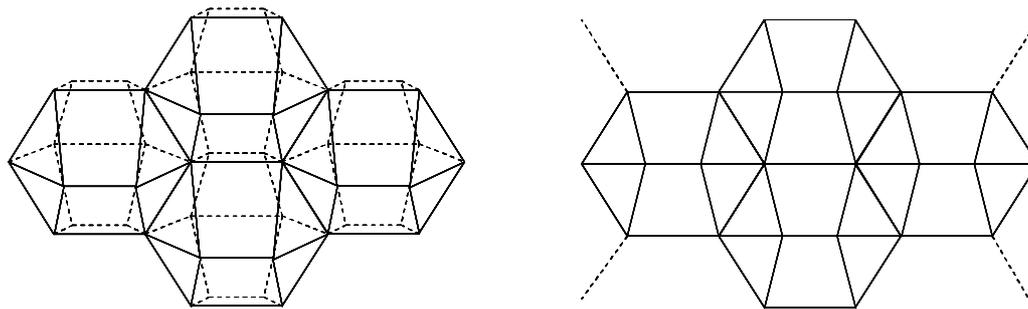


Figure VII-10 : représentation schématique en trois dimensions et projection en deux dimensions du réseau trabéculaire des mousses

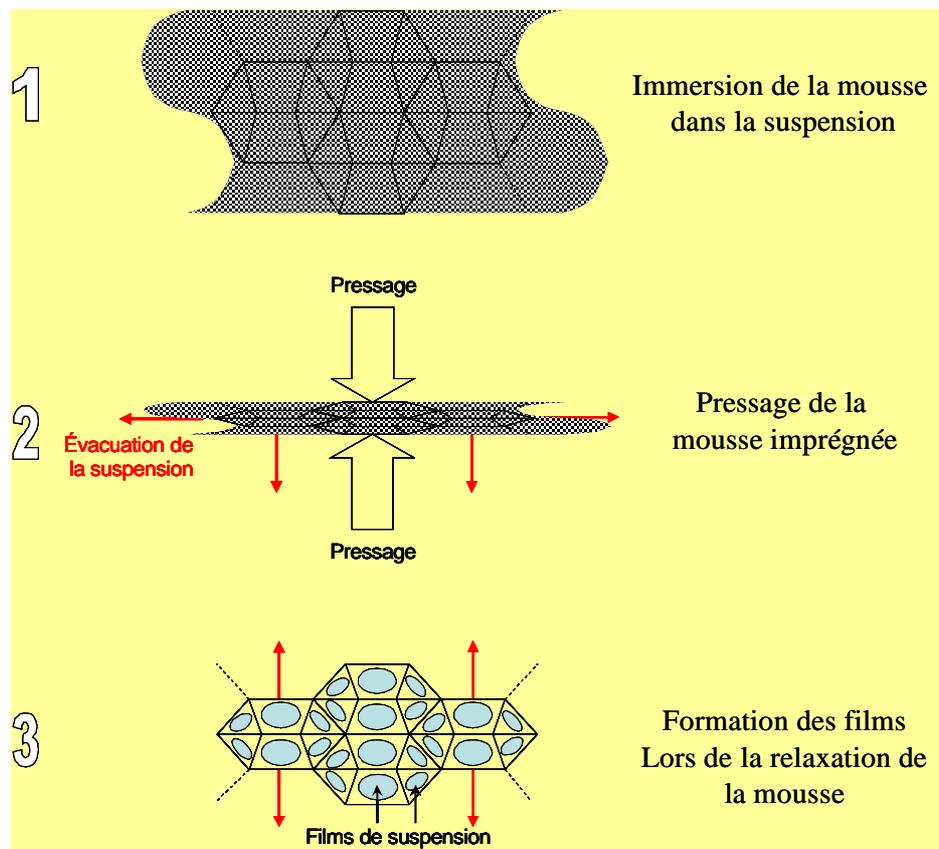


Figure VII-11 : étapes de formation des films de suspension lors de l'imprégnation des mousses

Il s'avère néanmoins que ces fines membranes se dégradent très rapidement sous le faisceau d'électrons utilisé pour la microscopie, ce qui implique une fragilité de l'édifice qui a toutes les chances de se déstructurer lors de la décomposition du squelette polymérique. La **figure VII-12** présente les clichés MEB d'un échantillon avant et après frittage qui permet de constater la dégradation de ces membranes avec un traitement thermique. Il est néanmoins

indispensable d'éviter la formation de cellules céramiques aux parois trop épaisses qui peuvent engendrer l'isolation de certaines cavités et ainsi nuire aux qualités d'ostéoconduction du matériau.

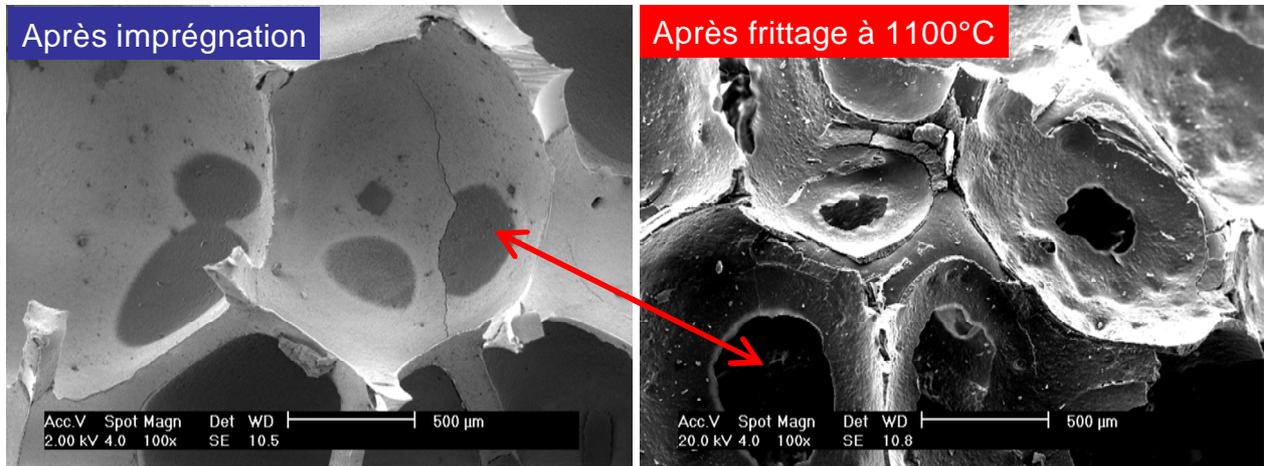


Figure VII-12 : mise en évidence du caractère cellulaire des échantillons macroporeux (mousse 30 ppi imprégnée de suspension de TCP β)

VII.1.4. Conclusion sur le choix du procédé de mise en forme

La mise en forme par imprégnation de mousses organiques donne lieu à l'édification reproductible de matériaux macroporeux dont les structures ne correspondent pas à la réplique exacte des trames organiques initiales mais plutôt à un empilement de cellules céramiques. Deux raisons permettent d'expliquer ce résultat. La première concerne la structure complexe de la mousse organique de départ. Il est aujourd'hui admis que la structure de la mousse est assimilable à un réseau de tétrakaïdécaèdres, ce qui implique une conformation de chaque cellule telle que l'orientation de chaque trabécule ne peut être considérée comme aléatoire. La seconde raison, intimement liée à la première, met en jeu les propriétés plastifiantes des suspensions et le système d'imprégnation par pressage. La combinaison de ces deux facteurs induit en effet l'apparition de films de faible épaisseur entre les pores au sein de la préforme après imprégnation. Ces films, stabilisés par l'action structurante des adjuvants organiques lors du séchage, permettent de visualiser des cellules dont la morphologie est proche du modèle du tétrakaïdécaèdre.

La forme particulière des cellules laisse envisager une variabilité de la taille des interconnexions entre pores. En effet, les clichés MEB confirment l'existence au sein de

mousses de faces de morphologies différentes (cubes et hexagones pour le modèle proposé par [GIB88]), ce qui implique un diamètre de membranes, donc un diamètre maximum d'interconnexion, variable selon le site où elles se forment.

VII.2. Frittage de pièces macroporeuses en phosphates de calcium

VII.2.1. Pièces macroporeuses de phosphate tricalcique β

VII.2.1.1. Courbes de retrait

Bien que l'étude dilatométrique du TCP β ait été réalisée au chapitre IV (§ V.2.2.), il était important de vérifier si le comportement en température du matériau pouvait être influencé par sa composition et sa morphologie, toutes deux modifiées après l'étape de broyage-mélange en suspension. Afin de répondre à cette problématique, des crus ont été élaborés par coulage d'une suspension de TCP β en moule de plâtre. Les pastilles issues de ce coulage (14 mm de hauteur et 8 mm de diamètre) sont ensuite polies à sec en échantillons de forme parallélépipédique de faibles dimensions pouvant être insérés dans le dilatomètre. Pour éviter toute pollution de l'appareil, les échantillons destinés à la mesure ont tous été déliantés à 600°C pendant 6 heures (vitesse de montée du four : 2°C/mn). Les taux de densification des pastilles obtenus après de cycle sont de l'ordre de 50%. L'analyse dilatométrique réalisée jusqu'à 1300°C (montée en température de 10°C/mn) avec temps de palier de 3h est présentée par la **figure VII-13**. La courbe de retrait obtenue est analogue à celle réalisée au chapitre V de ce mémoire sur une pastille de TCP apatitique (poudre brute de synthèse calcinée à 650°C pendant 1 h). Elle présente ainsi la même chronologie d'évènements :

- une dilatation légère du matériau due à la montée en température entre 100°C et 770°C ;
- une première variation remarquable par une légère inflexion à 770°C imputable à la recristallisation du TCP apatitique formé après broyage-mélange en TCP β (§ V.2.2.2.) ;
- une seconde variation marquée par une inflexion forte de la courbe de retrait à 870°C qui correspond à l'initiation du frittage du matériau ;
- un accident visible sur la courbe dérivée à une température voisine de 1200°C ;
- transformation allotropique du TCP β en TCP α engendrant une forte dilatation à 1250°C.

La transition de phase affectant le TCP étant fortement nuisible à la tenue mécanique du matériau ainsi qu'à son comportement en milieu biologique (solubilité accrue), il est nécessaire d'envisager un frittage à une température inférieure à 1250°C. L'optimum de vitesse de densification du matériau est atteint vers 1100°C pour un retrait maximum de 16%, c'est donc à cette température qu'est fixée le palier de frittage.

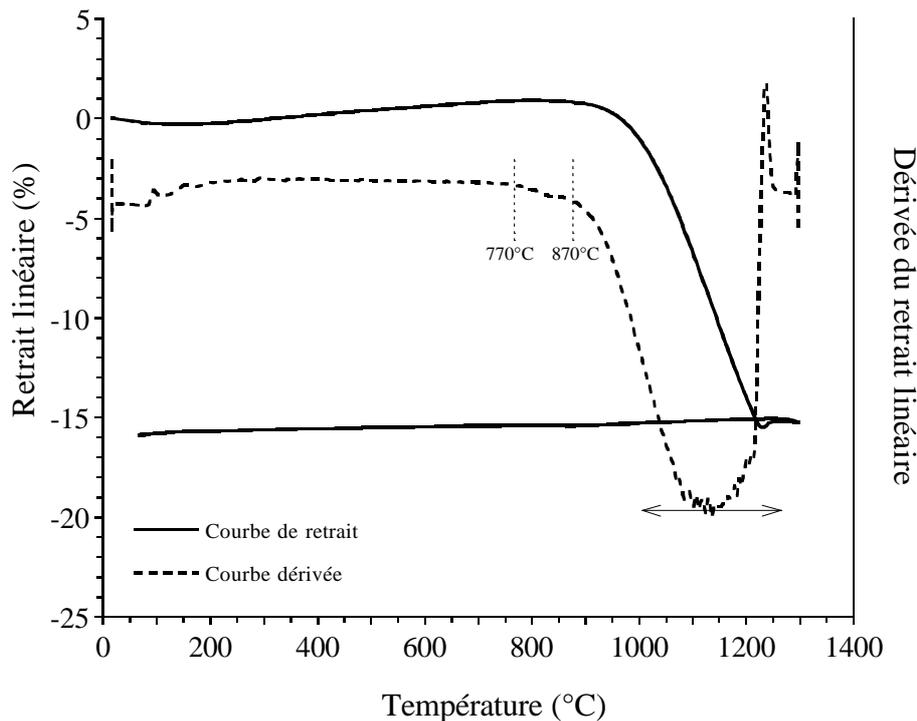


Figure VII-13 : analyse dilatométrique de pastille de TCP coulée en moule de plâtre (montée en température de 10°C/mn jusqu'à 1300°C)

Tous les essais présentés dans les paragraphes suivants ont été réalisés sur des blocs de mousse 30 et 60 ppi imprégnés par une suspension de TCP élaborée en respectant les paramètres optimisés décrits dans le chapitre précédent : 70% en masse de matière sèche, 30% en masse d'eau, 2 mg de DISP par m² de poudre et 1 mg de LIANT par m² de poudre.

VII.2.1.2. Essais préliminaires de frittage

Une étude parallèle, non présentée dans ce mémoire, a permis d'établir une durée adéquate de palier de frittage à 2 h. Le cycle de déliantage retenu pour cette expérience correspond au cycle *lent* annoncé au paragraphe VII.1.1. de ce chapitre.

Le cycle thermique global est donc le suivant :

1. 20°C → 1100°C : cycle de déliantage *lent*
2. Palier de 2 heures à 1100°C
3. Descente en température de 10°C/mn

Les résultats en termes de porosité et de résistance en compression des blocs sont présentés dans le **tableau VII-2**. Les caractérisations des blocs macroporeux de TCP β et de BCP (porosité, résistance en compression) sont réalisées sur un nombre fixe de 12 échantillons.

Cycle de frittage	Mousse d'imprégnation	Porosité (%)	Résistance en compression (MPa)
<ul style="list-style-type: none"> • 20°C → 1100°C : cycle <i>lent</i> • Palier de 2 h à 1100°C • 1100°C → 20°C : 10°C/mn 	30 ppi	77 +/- 1	0,7 +/- 0,3
	60 ppi	76 +/- 1	1,4 +/- 0,4

Tableau VII-2 : caractérisation mécanique et porosité de blocs de TCP β macroporeux frittés à 1100°C pendant 2 heures

La porosité des échantillons est environ de 77 %, ce qui induit une faible valeur de résistance en compression. A porosité pratiquement égale, l'imprégnation de mousses 60 ppi permet de doubler la résistance en compression des pièces frittées en comparaison des blocs obtenus à partir de mousses 30 ppi (de 0,7 à 1,4 MPa). Les faibles variations de porosité d'environ 1% pour chaque matériau impliquent par ailleurs une bonne reproductibilité du procédé d'élaboration des pièces macroporeuses. La nature même des pièces induit cependant une variation plus importante comprise entre 30 et 40 % des mesures de résistance en compression.

Au regard des macrostructures des deux types de matériaux [**Figure VII-14**], il semble que l'utilisation de mousse 30 ppi induise une hétérogénéité structurale plus importante que la mousse 60 ppi. Les blocs réalisés à partir d'une mousse 30 ppi présentent une taille de pores conséquente d'environ 1 mm pour des tailles d'interconnexions très variables de quelques dizaines à plusieurs centaines de microns. Les pièces élaborées à partir de mousse 60 ppi sont plus homogènes et présentent des pores d'environ 500 μm pour des interconnexions de quelques dizaines de microns à 250 μm environ.

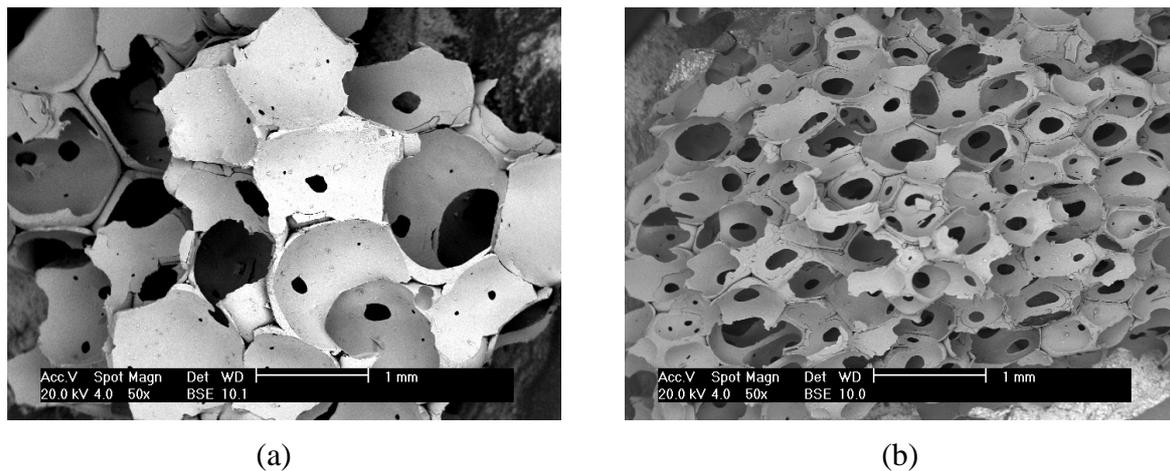


Figure VII-14 : macrostructure d'échantillons de TCP frittés à 1100°C pendant 2h avec un cycle de déliantage *lent* ; (a) 30 ppi, (b) 60 ppi

Les films formés au moment de l'imprégnation semblent induire un épaississement des parois entre pores, ce qui nuit à l'interconnexion de la porosité. Ce phénomène, moins présent au sein des échantillons préparés à partir d'une mousse 60 ppi, peut être relié au processus de formation des films de suspension. La taille des trabécules étant plus importante au sein de la mousse 30 ppi (tableau VII-1), les volumes de suspension formant les membranes peuvent être plus importants, induisant dès lors une épaisseur accrue des parois après frittage. Il est néanmoins difficile de rendre compte de la réelle configuration spatiale des échantillons car les pièces doivent être découpées pour l'analyse en microscopie, ce qui engendre un désordre important du fait de la grande fragilité des blocs macroporeux. L'observation des clichés MEB des blocs réalisés à partir de mousse 30 ppi [Figure VII-15] montre l'existence de deux types de macroporosité :

1. la macroporosité constituée par les pores et les interconnexions entre pores ;
2. la macroporosité laissée par la trame organique après pyrolyse (failles de taille moyenne 10 μm).

Deux méthodes de *double imprégnation*, non présentées dans ce mémoire, ont été étudiées pour combler les cavités laissées vacantes par la décomposition de la mousse. Ces deux techniques, basées sur l'imprégnation d'une seconde suspension plus fluide par capillarité au sein des espaces vides laissés par la trame organique après une étape de préfrittage, n'ont cependant pas permis de remédier à ce problème.

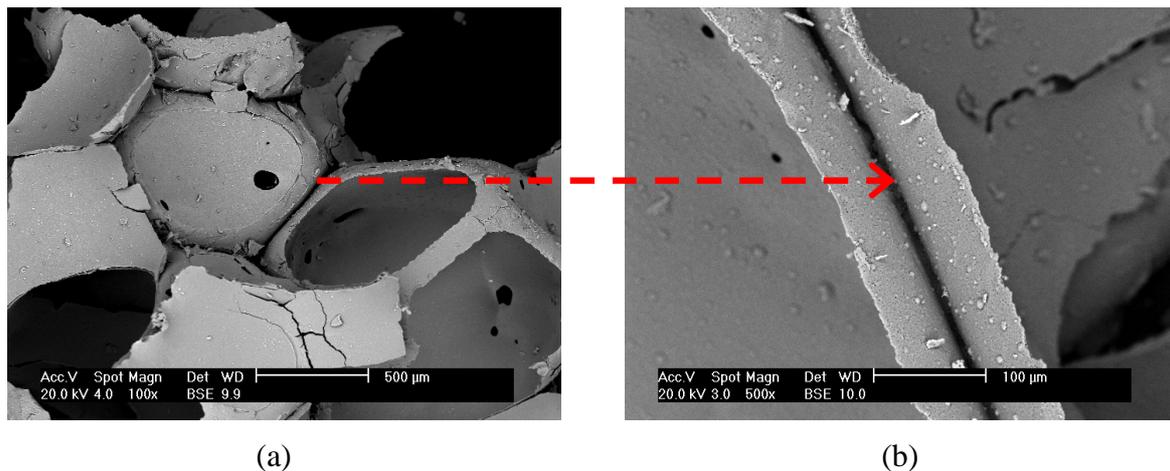


Figure VII-15 : macrostructure d'un échantillon de mousse 30 ppi imprégnée par une suspension de TCP fritté à 1100°C pendant 2h avec un cycle de déliantage *lent* ; (a) X 100 (b) X 500

L'observation de la surface des blocs [Figure VII-16] permet de déceler l'hétérogénéité microstructurale des matériaux frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle lent de montée en température. On distingue très nettement un frittage différentiel caractérisé par la présence d'agglomérats frittés dont la taille est comprise entre 5 et 10 µm. La microstructure laisse aussi paraître une hétérogénéité importante en terme de taille de grains, ceux-ci étant compris entre 0,5 et 2 µm environ. Les deux types de porosité existant au sein des matériaux expliquent la forte variation des mesures de résistance en compression. D'une part, la macroporosité fragilise la structure du fait d'un réseau céramique fin supportant les contraintes mécaniques et, d'autre part, la microporosité induit la présence de nombreux défauts qui diminuent la résistance à la propagation de fissures le long du réseau. En fonction de la prédominance de l'un ou de l'autre de ces deux phénomènes, la résistance en compression varie donc de manière importante.

La phase de coalescence granulaire se déroulant à basse température se traduit par la consolidation des matériaux et non par leur densification. Les phosphates de calcium étant très sensibles à cette réduction de surface sous l'effet de la chaleur, la montée en température très lente a pour conséquence une coalescence des particules engendrant un frittage différentiel néfaste à la densification homogène du matériau. Cette étape constitue dès lors l'étape limitante du frittage des blocs et doit donc être adaptée.

VII.2.1.3. Optimisation du cycle de frittage des pièces macroporeuses de TCP β

Le cycle de déliantage *lent* est donc modifié à la faveur d'un cycle *rapide*. Le cycle de thermique appliqué pour cette phase d'optimisation est donc le suivant :

1. 20°C → 1100°C : cycle de déliantage *rapide*
2. Palier de 2 heures à 1100°C
3. Descente en température de 10°C/mn

Le **tableau VII-3** présente les résultats en termes de porosité et de résistance en compression des blocs. La **figure VII-17** retranscrit ces résultats sous forme graphique en les comparant à ceux obtenus sur des blocs ayant subi le même palier de frittage à 1100°C pendant 2 heures mais avec un cycle de brûlage lent des matières organiques.

L'application d'un cycle de déliantage plus rapide permet d'améliorer la tenue mécanique des échantillons de près de 50 % malgré une variation nulle de la porosité pour les échantillons réalisés à partir d'une mousse 30 ppi et une faible diminution de la porosité

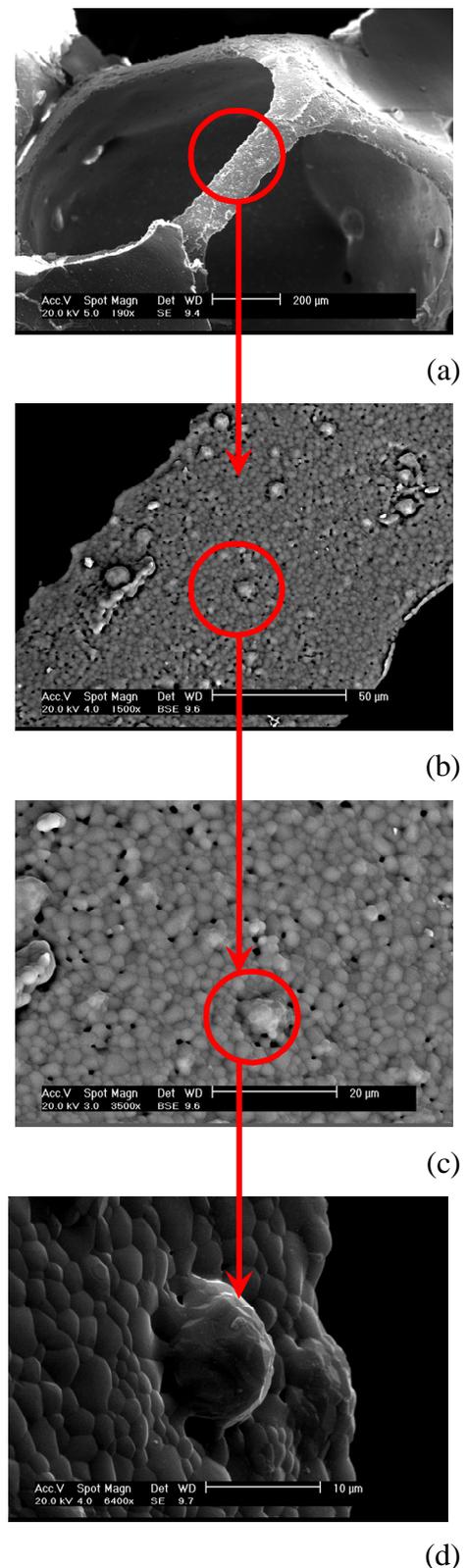


Figure VII-16 : clichés M.E.B. de surface de blocs macroporeux frittés à 1100°C pendant 2 heures

de 3 % pour les pièces élaborées à partir de mousse 60 ppi.

Cycle de frittage	Mousse d'imprégnation	Porosité (%)	Résistance en compression (MPa)
<ul style="list-style-type: none"> • 20°C → 1100°C : cycle <i>rapide</i> • Palier de 2 h à 1100°C 	30 ppi	77 +/- 1	1,0 +/- 0,1
<ul style="list-style-type: none"> • 1100°C → 20°C : 10°C/mn 	60 ppi	73 +/- 1	2,1 +/- 0,2

Tableau VII-3 : résultats de la caractérisation de blocs de TCP β macroporeux frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle rapide de montée en température

Pour un fort taux de porosité, une loi d'évolution de la résistance en compression σ_c en fonction de la porosité P classique de la forme $\sigma_c = \sigma_0 \cdot \exp(-b \cdot P)$ (b = constante) peut expliquer en partie la variation importante de la résistance en compression avec une faible variation de la porosité. L'amélioration de la tenue mécanique des échantillons ne peut cependant pas être expliquée uniquement par une légère diminution de la porosité, mais également par une microstructure plus favorable.

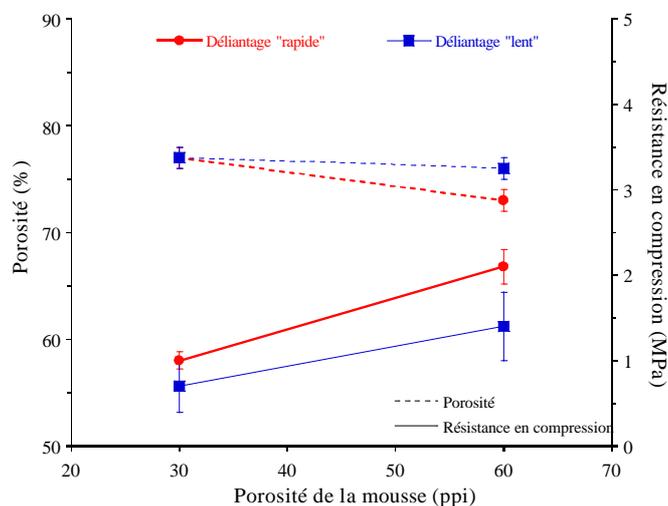


Figure VII-17 : évolutions de la porosité et de la résistance en compression de blocs de TCP β frittés à 1100°C durant 2 heures en fonction du cycle de déliantage appliqué

Les échantillons réalisés à partir de mousse 30 ppi présentent une taille de pores d'environ 1 mm de diamètre [Figure VI-18a] avec des diamètres d'interconnexion variables en fonction du taux de dégradation des membranes inter-pores dans un intervalle plus réduit

que celui déterminé précédemment compris entre 100 μm et 500 μm . La différence constatée pour ce premier type d'échantillon peut avoir pour origine l'accélération du cycle de déliantage. En effet, la décomposition des matières organiques étant accélérée et la quantité de matière à évacuer constante, le flux d'effluents gazeux peut devenir plus intense et induire une dégradation accrue des membranes qui font obstacle à sa diffusion. Pour un cycle de déliantage plus lent, des cavités de morphologie particulière avaient pu être repérées par microscopie électronique [Figure VI-19].

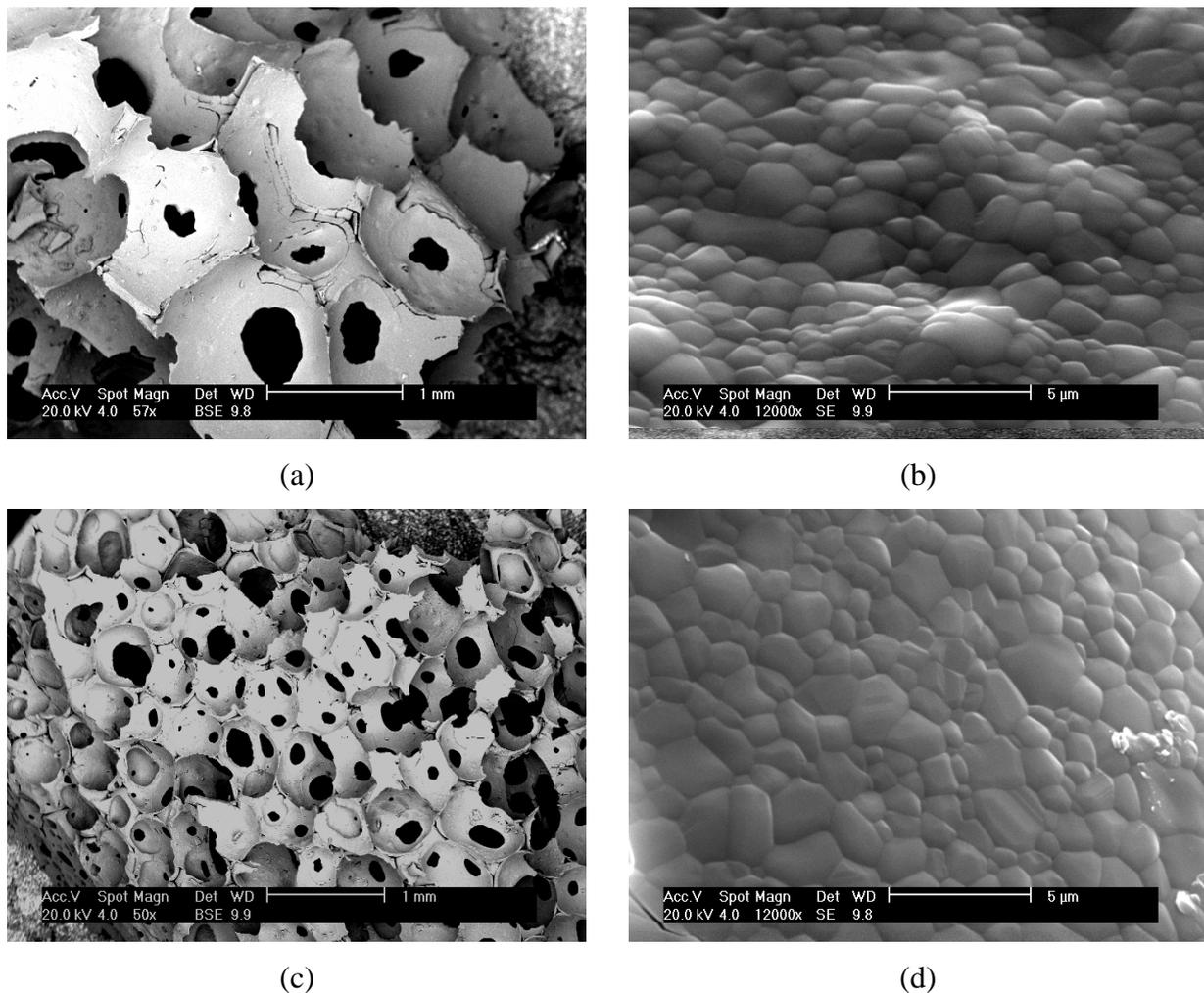


Figure VII-18 : clichés MEB de surface de blocs macroporeux de TCP frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle de déliantage rapide ; (a/b) bloc issu de l'imprégnation de mousse 30 ppi, (c/d) bloc issu de l'imprégnation de mousse 60 ppi

Leurs formes laissent penser à une diffusion lente des effluents gazeux au travers de la matière en cours de coalescence. Ce phénomène n'a pu être mis en évidence sur les échantillons frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle rapide de déliantage.

Les échantillons préparés à partir des mousses 60 ppi présentent une macrostructure homogène avec un diamètre moyen de pores d'environ 500 μm pour un diamètre d'interconnexion compris entre 50 et 250 μm [Figure VI-18c].

Les échantillons frittés à 1100°C pendant 2 heures avec le cycle de déliantage rapide ont une microstructure dense et présentent une taille de grains relativement hétérogène, leur diamètre étant compris entre 0,5 μm et 3 μm (analyse sur la surface interne des pores **figure VII-18b/d** ^(*)). L'observation d'un pont de matière de morphologie analogue aux trabécules de la mousse au sein des blocs macroporeux élaborés à partir d'une mousse 60 ppi confirme la bonne densification des échantillons [Figure VII-20]. L'intégrité microstructurale de ces ponts de matière est indissociable d'une bonne tenue mécanique des pièces macroporeuses puisqu'ils sont par nature plus fragiles que les cellules formées par les pores.

Au regard des propriétés d'interconnexion et de la valeur de résistance associée, le choix des blocs de TCP réalisés à partir de l'imprégnation de mousses 60 ppi semble préférable. La **figure VII-21** présente un agrandissement de la structure correspondant à cette structure macroporeuse qui permet de visualiser les interconnexions d'un pore avec les pores adjacents. La validation du procédé nécessite cependant de mieux caractériser la structure tridimensionnelle des échantillons et la répartition de la porosité.

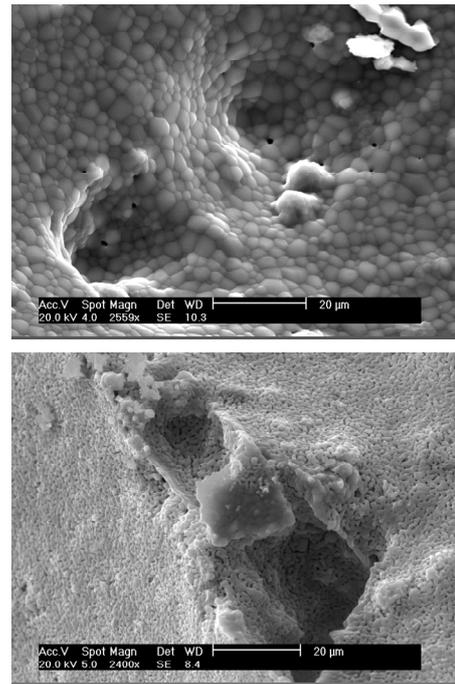


Figure VII-19 : cavités créées par l'évacuation des matières organiques au sein de blocs macroporeux de TCP déliantés *lentement*

^(*) Du fait de la surface courbe des échantillons, il n'est pas possible d'appliquer la technique d'analyse d'image des microstructures. Les tailles de grains sont donc évaluées par lecture directe sur les clichés de microscopie

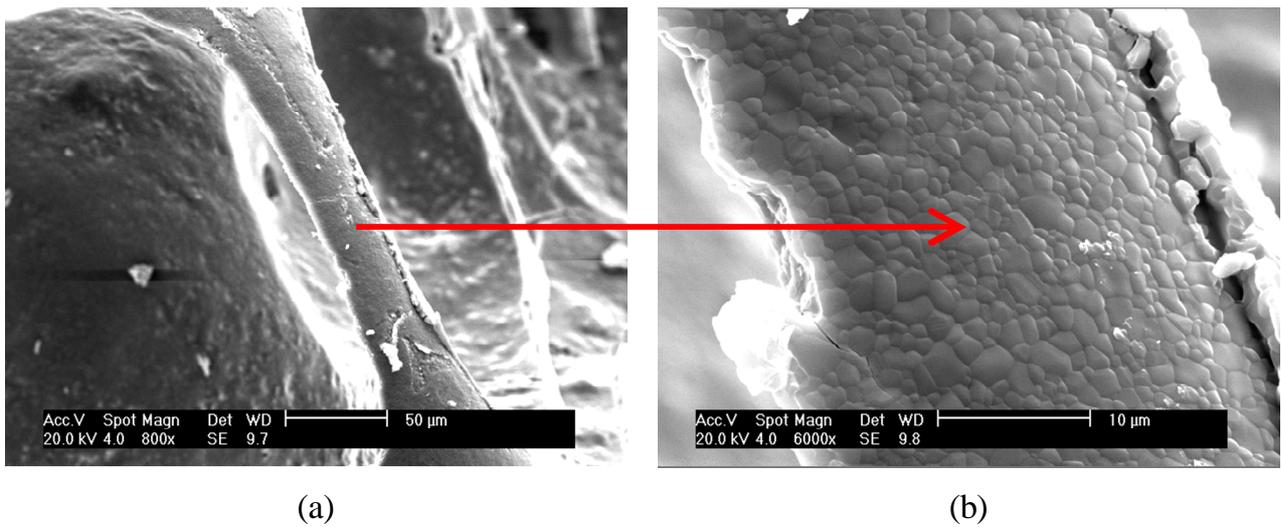


Figure VII-20 : clichés MEB de surface d'un pont sur blocs macroporeux réalisés par imprégnation de mousse 60 ppi et frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle rapide de montée en température ; (a) pont de matière, (b) agrandissement

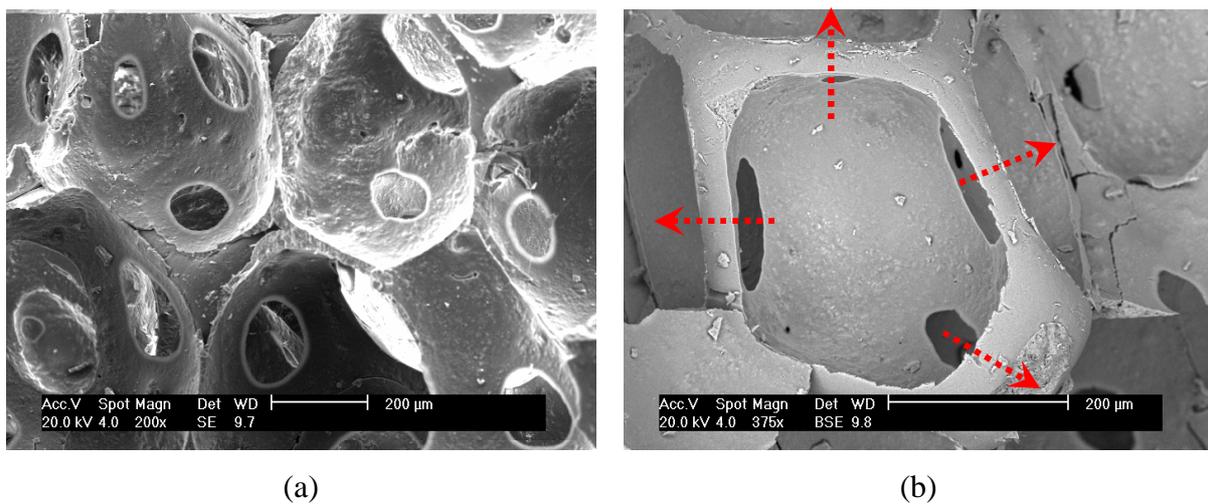


Figure VII-21 : clichés MEB de blocs macroporeux réalisés par imprégnation de mousse 60 ppi et frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle rapide de montée en température ; (a) vue générale de la structure des blocs, (b) agrandissement sur un pore et ses interconnexions

Le problème déjà évoqué des cavités laissées vacantes par la mousse au cours du déliantage des échantillons semble en partie endigué dans le cas d'un frittage approprié [Figure VII-22]. Le contact entre pores apparaît aussi dense que le reste de la microstructure, ce qui confère une bonne cohésion des cellules céramiques disposées en réseau.

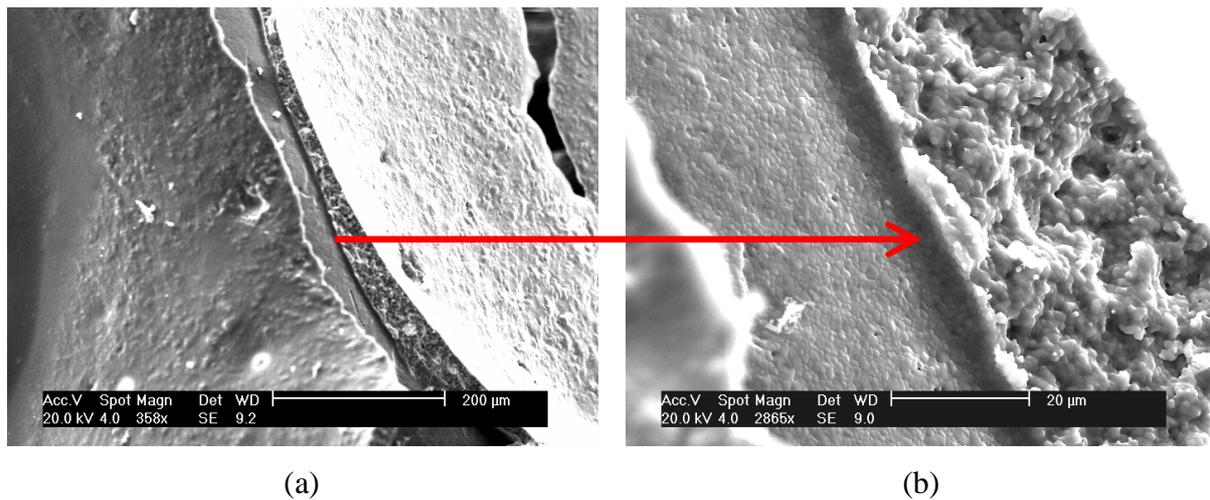


Figure VII-22 : clichés MEB de blocs macroporeux de TCP frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle de déliantage rapide : (a) vue générale de la porosité laissée vacante par la structure polymérique, (b) agrandissement

VII.2.1.4. Caractérisations physiques des pièces macroporeuses de TCP β

Le **tableau VII-4** présente les caractérisations morphologiques réalisées sur les échantillons de TCP 30 et 60 ppi frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle de déliantage rapide. Les caractéristiques morphologiques des mousses de départ sont aussi présentées à titre de comparaison.

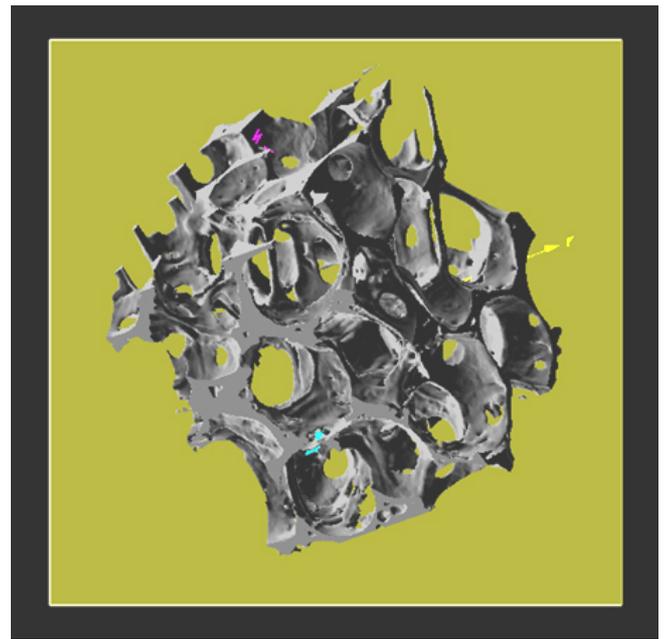
	Microtomographie à rayons X			Surface spécifique (m ² /g) (+/- 0,1 m ² /g)	Porosité géométrique (+/- 1%)	Méthode d'Archimède	
	Taille moyenne des trabécules (μm)	Taille moyenne des pores (μm)	Porosité			Porosité totale (+/- 0,5 %)	Porosité ouverte (+/- 0,5 %)
Mousse 30 ppi	87 +/- 33	1376 +/- 595	-	-	-	-	-
TCP 30 ppi	164 +/- 69	1657 +/- 723	84 %	1,1	77 %	73 %	71 %
Mousse 60 ppi	65 +/- 18	501 +/- 175	-	-	-	-	-
TCP 60 ppi	151 +/- 67	533 +/- 141	73 %	1,1	73 %	76 %	73 %

Tableau VII-4 : caractérisations de blocs de TCP β macroporeux frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle rapide de montée en température

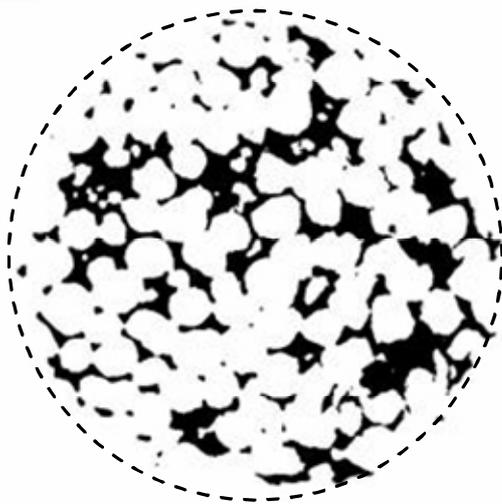
La **figure VII-23** présente les coupes bidimensionnelles et les architectures tridimensionnelles des mêmes échantillons construites à partir des données de microtomographie.



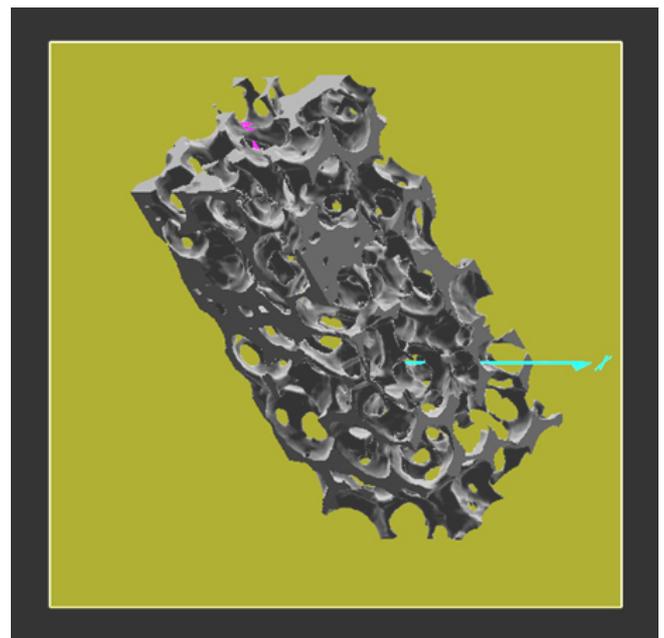
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure VII-23 : coupes 2D et reconstructions 3D de blocs macroporeux de TCP réalisées à partir des clichés de microtomographie à rayons X ; (a – b) 30 ppi, (c – d) 60 ppi

Les reconstructions 3D des échantillons (figures VII-23b/d) indiquent des macrostructures poreuses avec un taux d'interconnexions apparent élevé. Les valeurs de porosité obtenues par la méthode d'Archimède rendent compte que 98% de la porosité est ouverte pour l'échantillon

30 ppi et 96% pour l'échantillon 60 ppi. Ce résultat induit un réseau poreux interconnecté en quasi-totalité pour les deux types de structures.

Les zones sombres présentes sur les coupes 2D (figures VII-24a/c) sont significatives d'un excès de matière qui pourrait contenir des pores de faibles tailles et isolés, donc dépourvus d'interconnexions avec des pores adjacents. La présence de ces îlots de matière, bien que réduite grâce à un procédé d'imprégnation adapté, est le principal inconvénient évoqué dans la littérature concernant la méthode d'élaboration de pièces macroporeuses céramiques par imprégnation de mousses polymériques [JAY02].

La comparaison entre les données structurales des échantillons frittés et celles correspondant aux mousses initiales montre que, quelle que soit la porosité considérée, le réseau solide céramique est en moyenne deux fois plus épais que le réseau polymérique des mousses (respectivement proches de 75 μm et de 150 μm). La forte variabilité des tailles moyennes mesurées, déjà observée pour les mousses, est ici probablement accentuée par la présence des membranes inter-pores qui déforment et agrandissent les entités constitutives du réseau solide. Les pores de la structure céramique semblent cependant plus proches en terme de diamètre de ceux des mousses d'imprégnation. Les diamètres moyens mesurés pour les mousses 30 et 60 ppi sont respectivement de 1376 et 501 μm alors qu'ils sont de 1657 et 533 μm pour les échantillons frittés de TCP 30 et 60 ppi. Les variations mesurées autour de ces valeurs induisent des intervalles de tailles de pores suivants pour chaque type d'échantillon :

- TCP 30 ppi : diamètre de pores compris entre 930 et 2380 μm
- TCP 60 ppi : diamètre de pores compris entre 390 et 680 μm

Pour l'échantillon de TCP 60 ppi, la porosité déterminée par microtomographie est identique à celle obtenue de manière géométrique et égale à 73%. Pour l'échantillon 30 ppi, la porosité déterminée par analyse microtomographique est supérieure de 7% à la porosité déterminée géométriquement (84% contre 77%). Cette différence de résultats peut s'expliquer par le choix du seuillage réalisé, rendu particulièrement difficile par la nature de la structure macroporeuse 30 ppi. En effet, l'hétérogénéité des échantillons à l'échelle microscopique est complexe à retranscrire en trois dimensions, notamment à cause d'une résolution de l'appareil du même ordre de grandeur que l'épaisseur des membranes présentes aux interconnexions des pores (environ 12 μm).

La surface spécifique est constante quelle que soit l'échantillon considéré et mesurée à 1,1 m²/g. La connaissance de la densité des échantillons (densité du TCP β = 3,067) et de leur surface spécifique permet d'évaluer la surface céramique développée par unité de volume qui correspond au produit des deux paramètres. Les calculs sont résumés pour chaque échantillon au sein du **tableau VII-5**. Les surfaces développées calculées pour les mousses de départ sont aussi présentées à titre de comparaison. Afin de conserver l'ordre de grandeur des dimensions des échantillons dédiés à l'implantation, la surface développée est exprimée en m²/cm³. Les valeurs de porosité prises en compte dans le cadre de ces calculs sont celles déterminées par mesure géométrique.

	<i>Surface spécifique</i> (m ² /kg)	<i>Masse volumique</i> (kg/cm ³)	<i>Surface développée</i> (m ² /cm ³)	
			<i>Echantillons de</i> <i>TCP β</i>	<i>Mousses</i> <i>polymériques</i>
<i>TCP 30 ppi</i>	1100	7,1.10 ⁻⁴	≅ 0,8	0,04
<i>TCP 60 ppi</i>		8,3.10 ⁻⁴	≅ 0,9	0,06

Tableau VII-5 : surface développée de blocs de TCP β macroporeux frittés à 1100°C pendant 2 heures avec un cycle rapide de montée en température

Les surfaces développées par les échantillons céramiques 30 et 60 ppi sont donc respectivement proches de 0,8 et 0,9 m²/cm³, ce qui correspond à un coefficient multiplicatif de 15 par rapport aux surfaces initialement développées par les échantillons de mousses polymériques. Le procédé d'imprégnation des mousses permet donc l'obtention d'une surface vouée à rentrer en contact avec les fluides biologiques relativement élevée.

VII.2.1.5. Bilan

Le cycle thermique de frittage permettant l'obtention d'échantillons de phosphate tricalcique β à microstructure dense est le suivant :

1. 20°C → 1100°C : cycle de déliantage *rapide*
2. Palier de 2 heures à 1100°C
3. Descente en température de 10°C/mn

Les caractéristiques de chaque type d'échantillon (30 et 60 ppi) sont répertoriées dans le **tableau VII-6**. La porosité moyenne considérée correspond à la moyenne des valeurs obtenues par les trois méthodes (géométrique, microtomographie, Archimède).

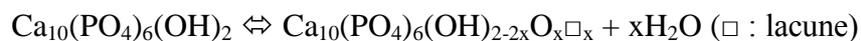
	Porosité moyenne	Taux d'interconnexion	Diamètres des pores	Diamètre d'interconnexion	Surface développée	Résistance en compression
TCP 30 <i>ppi</i>	78 +/- 6 %	98 %	930 μm < Φ < 2380 μm	100 μm < Φ < 500 μm	≅ 0,8 m ² /cm ³	1,0 +/- 0,1 MPa
TCP 60 <i>ppi</i>	74 +/- 2 %	96 %	390 μm < Φ < 680 μm	50 μm < Φ < 250 μm	≅ 0,9 m ² /cm ³	2,1 +/- 0,2 MPa

Tableau VII-6 : résumé des caractéristiques des échantillons de TCP β macroporeux

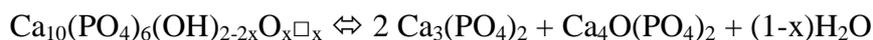
VII.2.2. Pièces macroporeuses de mélange biphasé HA/TCP β

VII.2.2.1. Courbes de retrait

La présence d'hydroxyapatite au sein des poudres implique de reconsidérer les cycles de frittage des blocs macroporeux réalisés à partir du mélange biphasé 65% HA/ 35% TCP β. L'HA est plus stable en température mais peut subir deux modifications de sa composition au-dessus de 1000°C [RIB73, RAY99]. La première a lieu entre 1000°C et 1420°C et correspond à une déshydroxylation du composé en oxyhydroxyapatite selon la réaction suivante :



La seconde réaction est plus critique et se déroule entre 1450°C et 1500°C. Elle correspond au départ d'eau associé à la décomposition de l'HA avec formation de TCP α et de phosphate tétracalcique TCPM Ca₄O(PO₄)₂. Cette réaction est la suivante :



Le frittage naturel de l'hydroxyapatite est pour ces deux raisons limité en température à des valeurs comprises entre 1200°C et 1250°C. Le problème inhérent au frittage d'un composé mixte HA/TCP β est la transformation du TCP β en TCP α dans ce domaine de température. Il est néanmoins difficilement concevable de fritter le mélange à une température inférieure à 1150°C. Une analyse dilatométrique a été réalisée sur pastille coulée de BCP de manière analogue au TCP (§ VII.2.1.1.) à 1300°C sous air et sans palier (montée en température de 10°C/mn) [Figure VII-24]. Les pastilles présentent une densité en cru d'environ 55%. Similairement à la courbe de retrait établie pour le TCP, la courbe de retrait correspondant au BCP présente une première phase de dilatation jusqu'à 800°C, température à laquelle débute le frittage.

Entre 800°C et 1300°C, la densification du matériau se déroule en trois étapes :

- Entre 800°C et 1100°C : densification continue avec un retrait d'environ 2,5% à 1100°C ;
- Entre 1100°C et 1220°C : un ralentissement important de la densification est visible sur la courbe dérivée à 1100°C puis le frittage du composé se poursuit avec une vitesse plus élevée jusqu'à 1220°C pour un retrait proche de 7% à cette température ;
- Entre 1220°C et 1300°C : diminution brutale de la vitesse de densification pour une valeur finale de retrait de 7,6%.

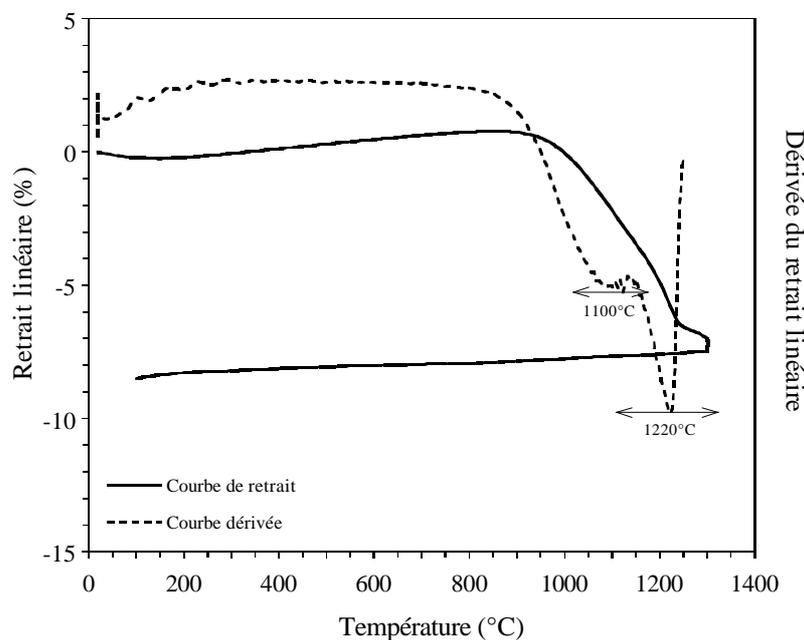


Figure VII-24 : analyse dilatométrique de pastille de BCP coulée en moule de plâtre avec une montée en température de 10°C/mn jusqu'à 1300°C

L'accident dilatométrique à partir de 1100°C est analogue à celui observé sur les courbes de retrait du TCP β à une température proche de 1200°C. Le ralentissement peut donc être la conséquence de la réorganisation de la maille hexagonale du TCP β qui subit une dilatation s'opposant à la densification du matériau biphasé. A une température voisine de 1220°C, la transition allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ induit un ralentissement de la densification qui se poursuit jusqu'à 1300°C mais correspond dans cet intervalle au frittage d'un mélange biphasé HA/TCP α .

Une analyse par diffraction des rayons X réalisée sur la pastille après calcination montre que cette composition est maintenue après retour à la température ambiante [Figure VII-25]. Le taux de densification de la pastille est donc déterminé à partir de la densité calculée d'un mélange 65%HA/35%TCP α , le TCP β n'apparaissant pas sur le diffractogramme. La densité de l'HA étant de 3,156 et celle du

TCP α de 2,86, la valeur calculée est proche de 3,05. Le taux de densification de la pastille est dans ce cas de 71%. La cristallisation du TCP α et son maintien à température ambiante explique le taux de densification moyen de la pastille. La température de 1220°C à laquelle est relevée la vitesse maximale de densification du composé biphasé correspond à la température de transition allotropique TCP $\beta \rightarrow$ TCP α . Il

est donc nécessaire d'envisager le palier de frittage à une température inférieure pour maintenir le TCP sous sa forme basse température. Une analyse dilatométrique à 1200°C a donc été réalisée sur une seconde pastille de BCP [Figure VII-26]. Un temps de palier de 4h à 1200°C a été appliqué afin d'observer l'évolution de la densification du matériau et de déterminer la durée optimale de frittage à cette température. La courbe dilatométrique présente une évolution analogue à la courbe obtenue à 1300°C. Le retrait linéaire à 1200°C est proche de 5% en début de palier mais n'évolue quasiment plus après environ 15 minutes à cette température. Le retrait maximum obtenu au bout de 4 heures de palier est proche de 7%.

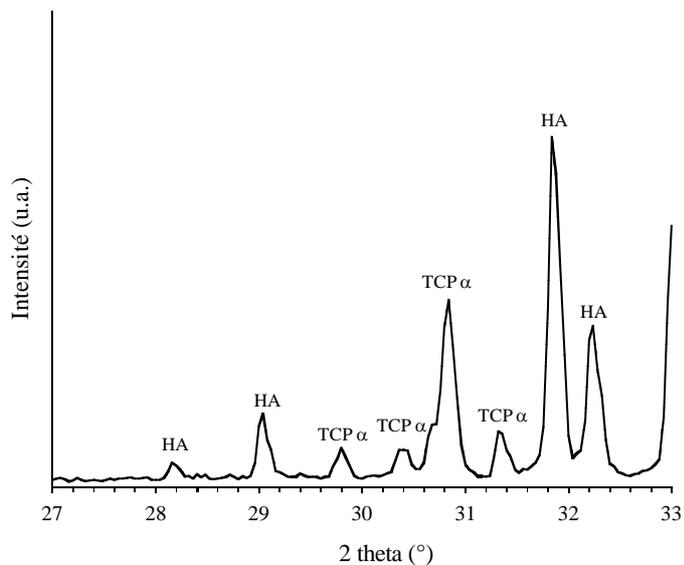


Figure VII-25 : diagramme DRX d'une pastille de BCP calcinée à 1300°C sous air après retour à la température ambiante (étude dilatométrique)

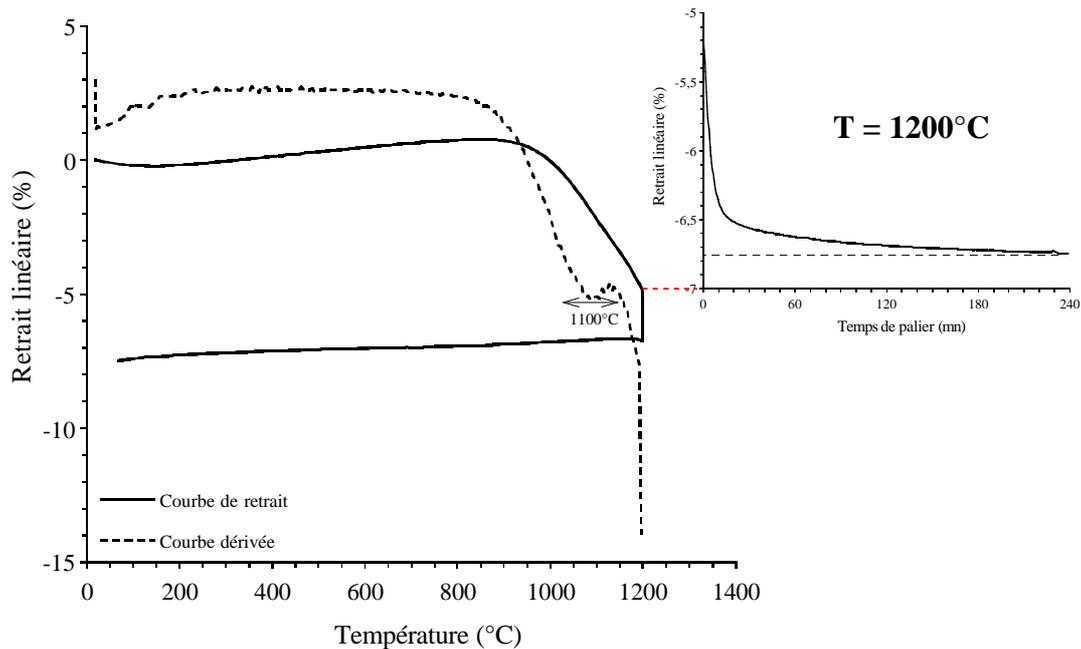


Figure VII-26 : analyse dilatométrique de pastille de BCP coulée en moule de plâtre (montée en température de 10°C/mn jusqu'à 1200°C) et évolution du taux de densification à 1200°C avec le temps de palier

Une vérification par diffraction des rayons X montre que le TCP est toujours sous forme β et le taux de densification de la pastille après ce cycle est de 69%. Le taux de densification du matériau, analogue à celui de la première pastille, est toujours nettement insuffisant pour le frittage du composé biphasé. La stabilisation du retrait linéaire dès les premiers instants du palier à 1200°C induit la nécessité d'augmenter la température du palier de frittage. Ce constat impliquant la densification à haute température d'un système biphasé HA/TCP α , il semble préférable de fritter au mieux le matériau sous cette composition et d'envisager l'application d'un recuit après frittage pour retransformer le TCP α en TCP β . La **figure VII-27** présente le résultat de l'analyse dilatométrique réalisée à 1350°C pendant 3 h sous air d'une troisième pastille de BCP. La température a été choisie afin de stabiliser le TCP α sans pour autant dénaturer l'hydroxyapatite. Le retrait linéaire à 1350°C est de 8,5 % et augmente avec le temps de palier jusqu'à une valeur proche de 12,5 % au bout de 3 h. Cette augmentation se traduit après retour à la température ambiante par un taux de densification de 88 %. Néanmoins, le retrait n'évolue quasiment plus après 1h de palier à 1350°C. Sa valeur évolue de 8,5% à 11,5% en une heure alors qu'elle n'est que de 12,5% environ après trois heures de palier.

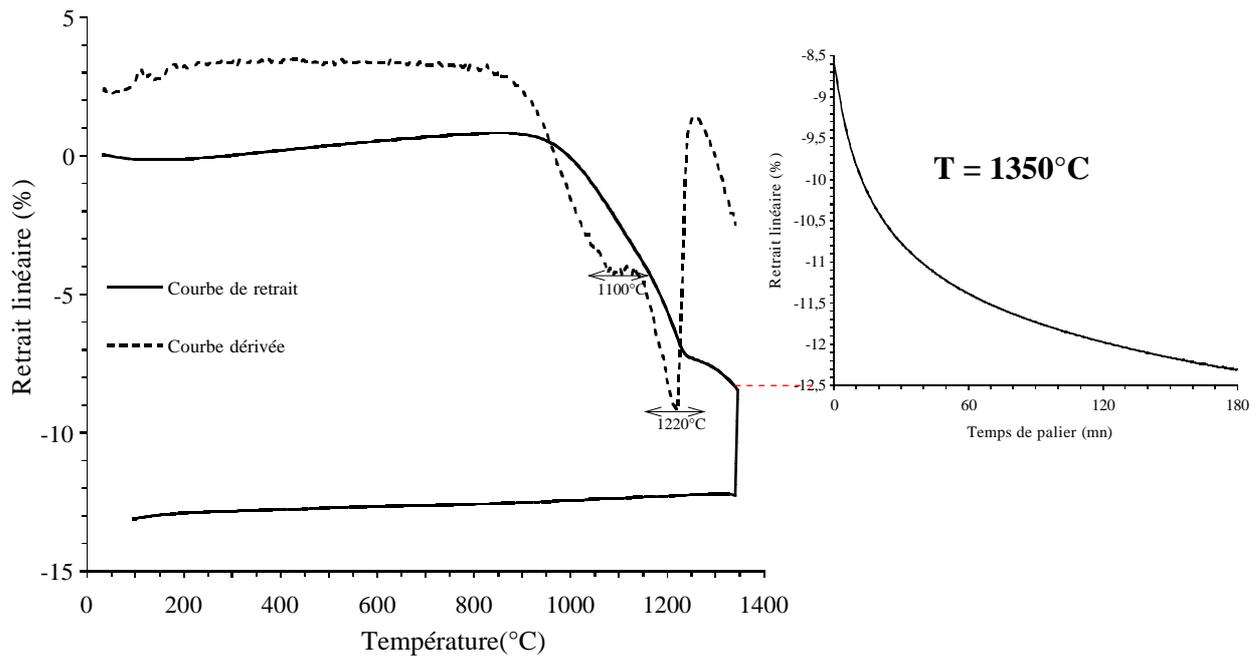


Figure VII-27 : analyse dilatométrique de pastille de BCP coulée en moule de plâtre (montée en température de 10°C/mn jusqu'à 1350°C) et évolution du taux de densification à 1350°C avec le temps de palier

Une analyse dilatométrique réalisée dans les mêmes conditions à 1380°C n'ayant pas montré d'amélioration du taux de densification, la température de frittage retenue pour le frittage du composé biphasé HA/TCP β est donc de 1350°C pour une durée de palier de 1 heure. Le retrait n'évoluant que très peu au-delà de cette durée, il est alors nécessaire d'étudier les conditions de recuit permettant de retransformer l'intégralité du TCP α en TCP β . Après ce cycle, la composition est identique à celle déterminée pour la première pastille calcinée à 1300°C (HA/TCP α).

VII.2.2.2. Etude du recuit des matériaux biphasés HA/TCP α

L'étude menée par H. MONMA [MON83], exposée au chapitre IV de ce mémoire, renseigne sur l'évolution du taux de retransformation TCP $\alpha \Leftrightarrow$ TCP β en fonction de la température appliquée et de la durée du recuit (figure IV-6b). D'après les conclusions de cette étude, un recuit de 4 h à 850°C permet de retransformer intégralement le TCP α en TCP β . Ces résultats ne sont cependant valables que sur une poudre monophasée de phosphate tricalcique. H. MONMA explique par ailleurs que le taux de retransformation est fonction de la qualité de broyage des poudres (très fines). Des matériaux compacts et la présence d'HA peuvent

modifier les conditions de retransformation au sein du mélange biphasé. L'étude du recuit sera donc réalisée sur des pastilles réalisées par pressage sous contrainte uniaxiale de 100 MPa dans un moule métallique de diamètre 10 mm pour un taux de compaction final proche de 55%. Le cycle de déliantage-frittage retenu pour l'étude du recuit est le suivant :

- 20°C → 1350°C : cycle de déliantage rapide
- Palier de 1h à 1350°C
- Descente en température de 10°C/mn

VII.2.2.2.1. Influence de la température de recuit

La durée de recuit est initialement fixée à 24 heures. Les températures testées couvrent tout le domaine considéré par H. MONMA : 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C. La vitesse de montée en température est fixée à 10°C/mn pour la totalité de l'étude. Les diffractogrammes réalisés après recuit sur chaque pastille sont présentés sur la **figure VII-28**. L'évolution des hauteurs des pics de diffraction principaux ($I/I_0 = 100\%$) respectifs du TCP β ($2\theta = 31,05^\circ$) et du TCP α ($2\theta = 31,70^\circ$) indique qu'une température de 1000°C permet d'obtenir le meilleur taux de retransformation $\alpha \rightarrow \beta$. Ce résultat est différent de celui apporté par H. MONMA. Cela semble confirmer la nécessité d'un apport énergétique beaucoup plus important du fait de la présence d'HA et de l'étude sur compacts en comparaison d'un composé monophasé sous forme pulvérulente. Par ailleurs, aucune méthode fiable n'existant pour la quantification du TCP α , les variations du taux de retransformation ne peuvent être évaluées que par lecture directe des diagrammes de diffraction des rayons X. Il est donc difficile d'avoir accès au taux de densification exact des pastilles après recuit, néanmoins, en se basant sur la densité du TCP α , aucune variation notable n'a pu être observée. Le taux de densification évalué est proche de 86%.

Un cliché de microscopie électronique réalisé sur la pastille référence (non recuite) [**Figure VII-29**] montre une microstructure hétérogène avec une taille des grains variable comprise entre 1 μm et 3 μm . Le taux de densification des pastilles étant proche de 90%, la porosité ouverte est encore visible mais peu importante.

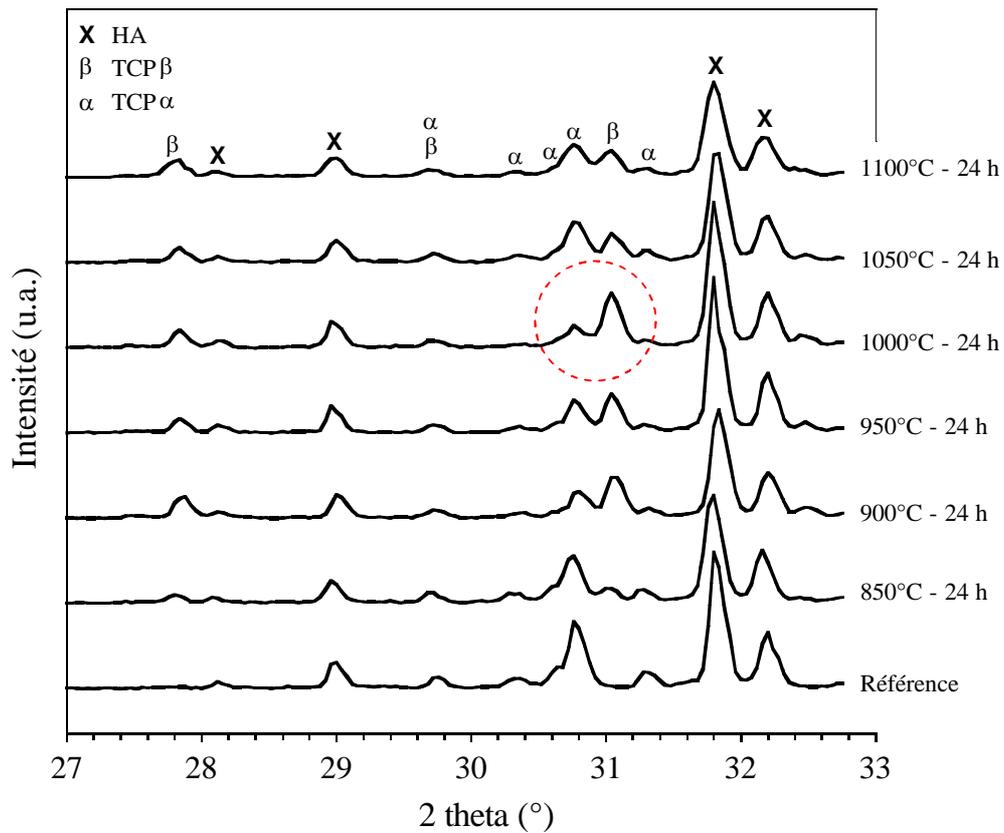


Figure VII-28 : diagrammes DRX réalisés sur compacts initialement frittés à 1350°C pendant 1h (référence) puis recuits 24h à différentes températures

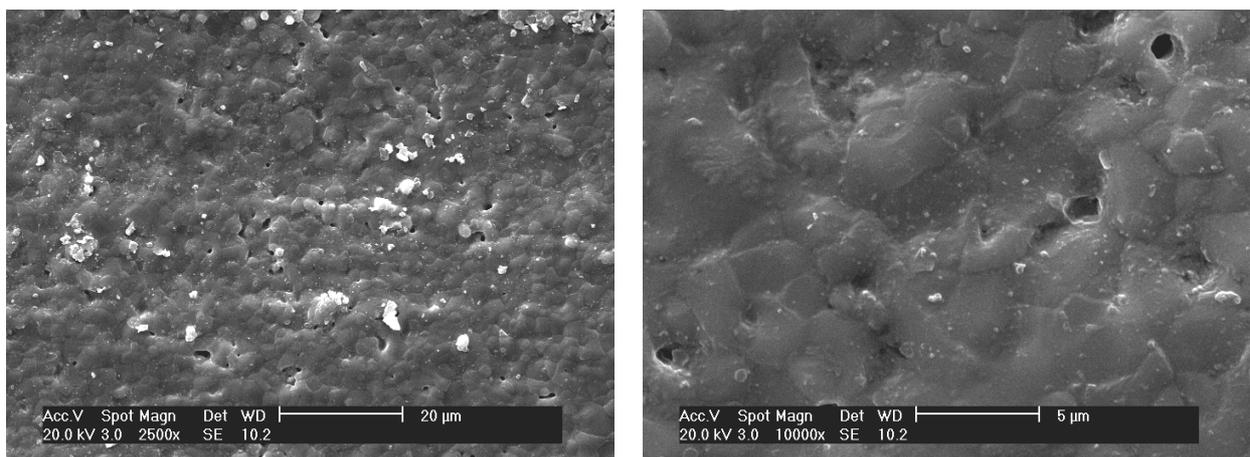
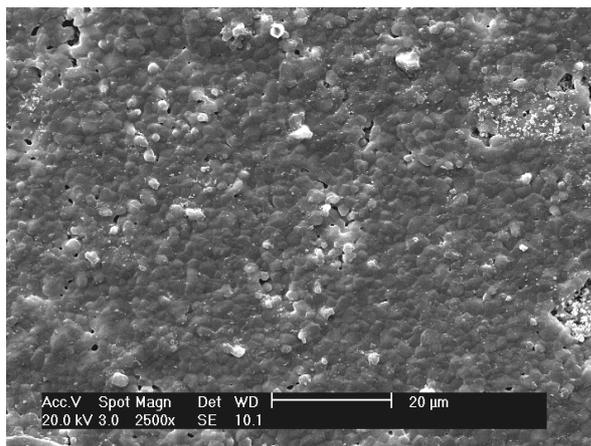
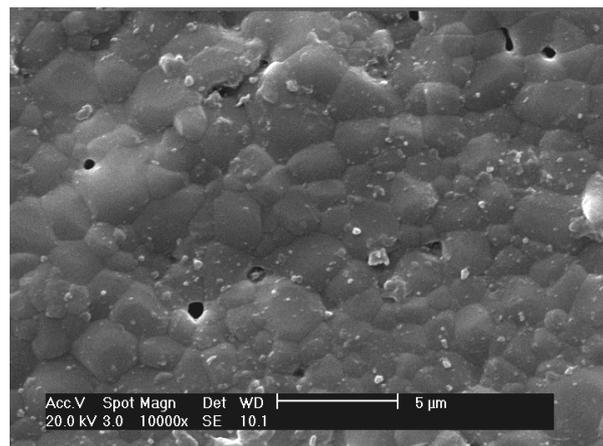


Figure VII-29 : microstructure d'un compact de BCP calciné à 1350°C pendant 1h

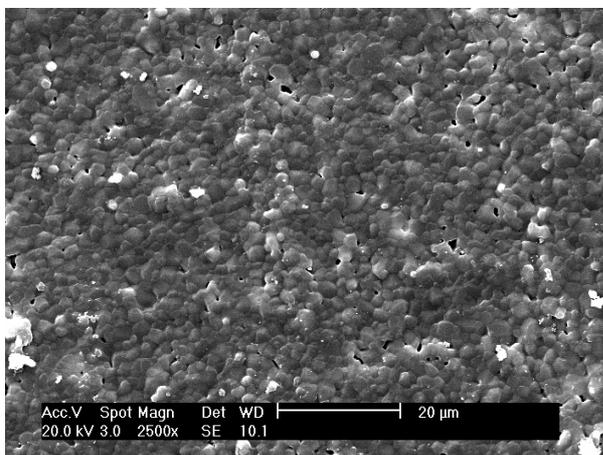
La **figure VII-30** présente les microstructures des échantillons recuits 24h à 850°C, 1000°C et 1100°C.



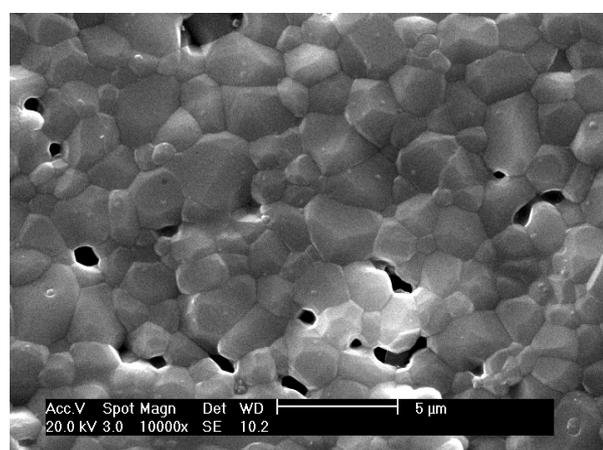
(a) 850°C 24 h ; X 2500



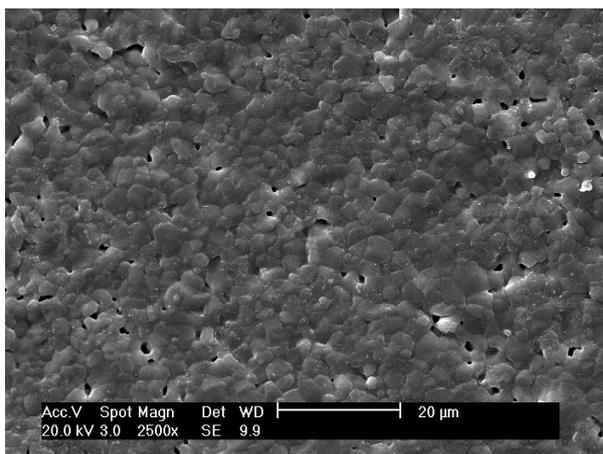
(b) 850°C 24h ; X 10000



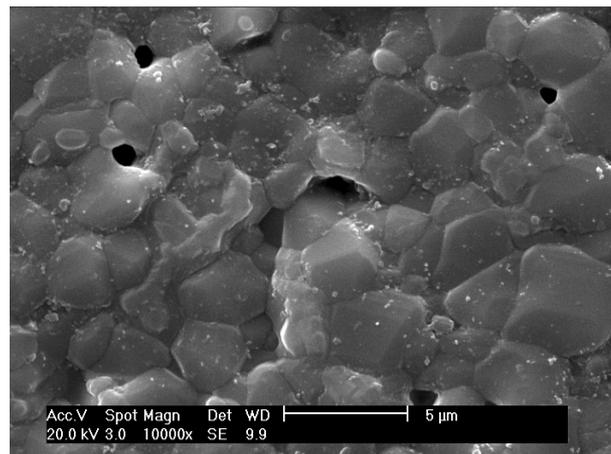
(c) 1000°C 24 h ; X 2500



(d) 1000°C 24h ; X 10000



(e) 1100°C 24 h ; X 2500



(f) 1100°C 24h ; X 10000

Figure VII-30 : microstructures de compacts de BCP frittés à 1350°C pendant 1h puis recuits pendant 24h à 850°C (a/b), 1000°C (c/d) et 1100°C (e/f)

Pour des températures de 850°C et 1000°C, les microstructures des compacts recuits sont analogues à celle de la pastille référence n'ayant pas subi de recuit. Le cycle thermique à 1100°C semble cependant provoquer un léger grossissement des grains qui peuvent atteindre dans ce cas 5 µm.

VII.2.2.2.2. Influence de la durée de recuit

La durée de seconde calcination de 24h ayant été choisie sans connaissance préalable du comportement au recuit du matériau biphasé, il est nécessaire de faire varier cette durée pour juger de son efficacité. Les durées retenues pour cette évaluation sont de 12h, 24h et 48h. Par ailleurs, si, d'après H. MONMA, la vitesse de descente en température agit comme une trempe sur le matériau au-dessus d'une valeur de 2°C/mn, il est intéressant de comparer les résultats en terme de retransformation $\alpha \rightarrow \beta$ de recuits à 1000°C intégrés et dissociés du cycle de frittage. Pour les matériaux recuits directement après frittage sans retour à la température ambiante, le cycle thermique sera donc le suivant :

- 20°C → 1350°C : cycle de déliantage rapide
- Palier de 1h à 1350°C
- Descente à température de recuit à 10°C/mn
- Recuit de 12h, 24h ou 48h à 1000°C
- Descente en température de 10°C/mn

Les diffractogrammes obtenus pour chaque pastille sont présentés **figure VII-31**. Les résultats montrent très nettement l'inefficacité d'un recuit intégré au cycle de frittage quelle que soit sa durée. Aucune retransformation du TCP α en TCP β n'est en effet visible sur les diffractogrammes correspondants. Ce constat confirme donc la nécessité de refroidir totalement les échantillons avant l'application du recuit.

Pour les recuits dissociés du cycle de frittage, le taux de retransformation du TCP α en TCP β augmente avec la durée du palier et n'est total que pour l'application d'un cycle de recuit de 48 heures à 1000°C. Le taux de densification mesuré sur la pastille correspondante est de 87% en prenant comme référence une densité du mélange HA/TCP β calculée en appliquant la loi des mélanges de 3,13.

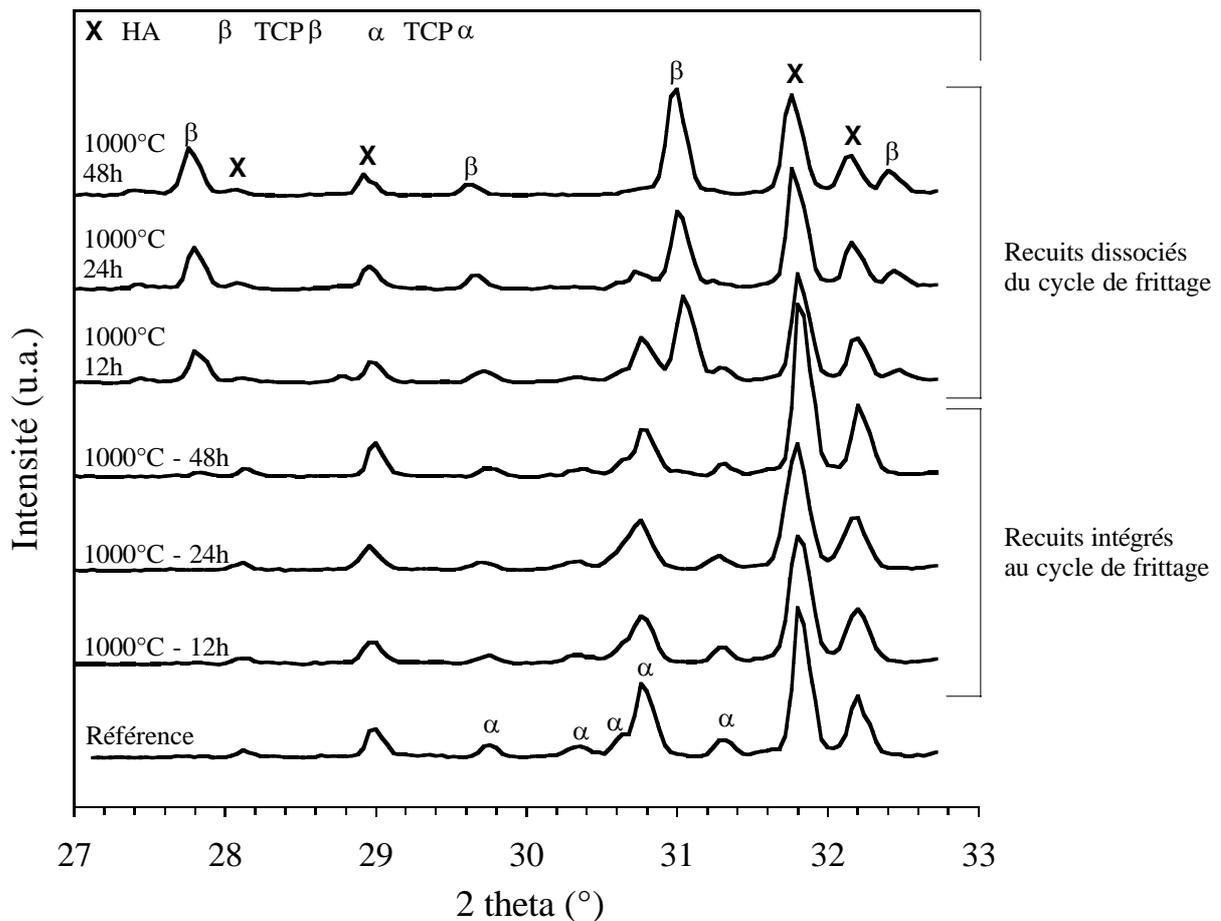


Figure VII-31 : diagrammes DRX de compacts de BCP initialement frittés à 1350°C pendant 1h (réf.érence) puis recuits à 1000°C pendant 12h, 24h et 48h soit par recuits intégrés au cycle de frittage, soit par recuits dissociés du cycle de frittage

VII.2.2.3. Frittage des pièces macroporeuses de BCP

Les mousses 30 et 60 ppi sont imprégnées par des suspensions de BCP dont les caractéristiques, déterminées au chapitre précédent, sont identiques à celles de TCP : 70% en masse de matière sèche, 30% en masse d'eau, 2 mg/m² de dispersant, 1 mg/m² de liant. En raison de la possibilité de modification de la retransformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ du TCP par recuit au sein d'un matériau macroporeux en comparaison d'un matériau dense, deux durées de recuits de 24 h et 48 h ont été testées. Les résultats confirment la nécessité de recuire les échantillons macroporeux pendant 48 h pour atteindre un taux complet de transformation. Les échantillons imprégnés sont donc soumis après séchage aux cycles thermiques suivants :

1. 20°C → 1350°C : cycle de déliantage *rapide*

2. Palier de 1h à 1350°C
3. Descente à température de recuit à 10°C/mn
4. Cycle de recuit :
 - 20°C → 1000°C à 10°C/mn
 - Palier de 48h à 1000°C
 - 1000°C → 20°C à 10°C/mn

Les propriétés rhéologiques et de mouillage des suspensions de BCP étant analogues à celles des suspensions de phosphate tricalcique, les macrostructures des pièces élaborées à partir du mélange biphasé sont similaires [Figure VII-32].

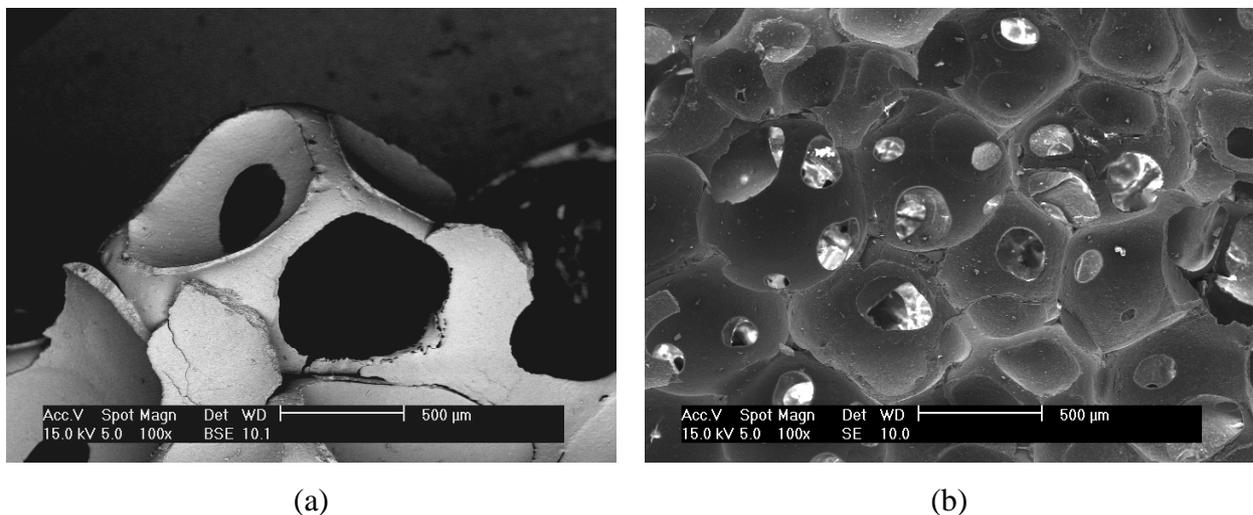


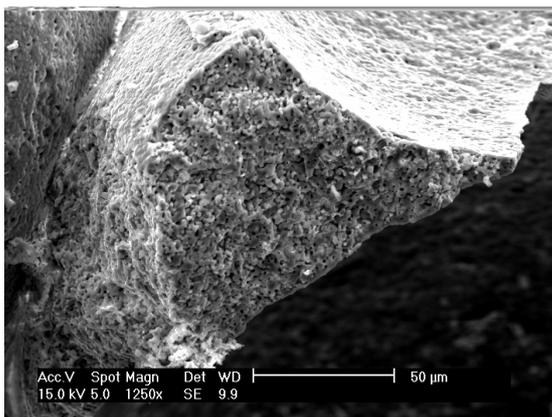
Figure VII-32 : macrostructures de blocs macroporeux de BCP frittés à 1350°C pendant 1h avec un cycle de déliantage rapide puis recuits à 1000°C pendant 48h ; (a) bloc issu de l'imprégnation de mousse 30 ppi, (b) bloc issu de l'imprégnation de mousse 60 ppi

Les pièces issues de l'imprégnation de mousse 30 ppi présentent une taille de macropores d'environ 1 mm pour des tailles d'interconnexions variables comprises entre 50 µm et 500 µm. Les pièces obtenues par imprégnation d'une structure alvéolaire de porosité 60 ppi présentent une taille de macropores de 500 µm en moyenne et des diamètres d'interconnexions compris entre 50 µm et 250 µm. Les résultats des mesures de porosité et de résistance en compression réalisées sur ces pièces sont résumés au sein du **tableau VII-7**. A mousse d'imprégnation équivalente, la porosité des pièces macroporeuses de BCP après frittage est supérieure de 5 à 6% à celle des échantillons de TCP.

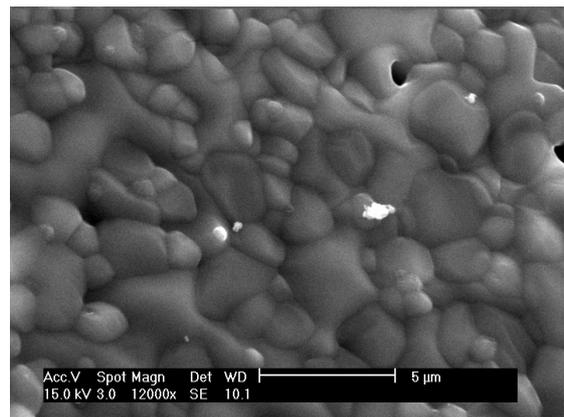
Cycle de frittage	Mousse d'imprégnation	Porosité (%)	Résistance en compression (MPa)
<ul style="list-style-type: none"> • 20°C → 1350°C : cycle de déliantage rapide • Palier de 1h à 1350°C • Descente en température de 10°C/mn • Cycle de recuit : <ul style="list-style-type: none"> - 20°C → 1000°C à 10°C/mn - Palier de 48h à 1000°C - 1000°C → 20°C à 10°C/mn 	30 ppi	83 +/- 1	0,2 +/- 0,1
	60 ppi	78 +/- 1	0,4 +/- 0,2

Tableau VII-7 : résultats de la caractérisation de blocs de BCP macroporeux frittés à 1350°C pendant 1 heure avec un cycle de déliantage rapide puis recuits à 1000°C pendant 48h

Les blocs macroporeux présentent par ailleurs une tenue mécanique 5 fois moins importante que les blocs de phosphate tricalcique pour une valeur maximum de 0,4 +/- 0,2 MPa mesurée pour les blocs 60 ppi. De plus, le résultat de la mesure de résistance en compression est soumis à une forte incertitude relative de 50%. Ces résultats s'expliquent par la présence de microporosité en surface des pores ainsi qu'au cœur de leurs parois et par une taille de grains très hétérogène de quelques dixièmes de microns à 5 µm environ [Figure VII-33].



(a)



(b)

Figure VII-33 : microstructures de blocs macroporeux de BCP frittés à 1350°C pendant 1 heure avec un cycle de déliantage rapide puis recuits à 1000°C pendant 48h ; (a) paroi d'un pore, (b) microstructure en surface des pores

La comparaison des courbes d'écrasement des échantillons de TCP et de BCP en fonction de la porosité initiale de la mousse met en évidence l'influence de la microstructure sur la tenue mécanique des pièces macroporeuses [Figure VII-34]. La forte porosité des matériaux induit la rupture progressive des parois des pores se traduisant par une courbe de déformation constituée de pics successifs. La fracture d'un élément de la structure conduit à une propagation des contraintes par redistribution en son voisinage, entraînant ainsi une réaction en chaîne.

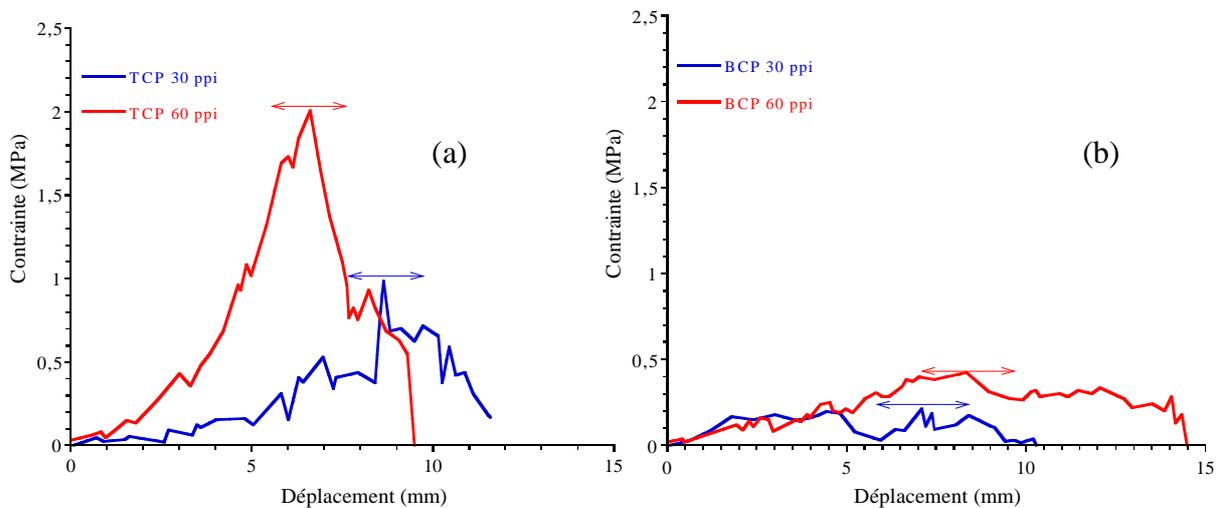


Figure VII-34 : courbes contrainte/déformation des échantillons macroporeux frittés de TCP (a) et de BCP (b)

Dans le cas des échantillons de TCP préparés à partir de mousses 60 ppi, la microstructure dense permet au matériau de conserver un comportement fragile classique jusqu'à la rupture. Les parois opposent une résistance mesurable à la contrainte appliquée, le matériau se brisant de manière homogène lorsque le seuil maximum de résistance en compression est atteint. Pour une macroporosité plus importante des échantillons de TCP (30 ppi), la structure est fragilisée par un réseau trabéculaire plus fin, ce qui se traduit sur la courbe d'écrasement par un nombre de rupture plus important avant la ruine totale du matériau. La présence de microporosité au sein des échantillons de BCP modifie très nettement le comportement à la rupture des pièces macroporeuses. Les nombreux micropores constituent autant de sites de fragilisation des trabécules qui dès lors se brisent en opposant une très faible résistance. Le mode de rupture macroscopique des échantillons de BCP n'est donc plus rigoureusement celui d'un matériau fragile cohésif.

VII.2.2.4. Caractérisations physiques des pièces macroporeuses de BCP

Le **tableau VII-8** présente les caractérisations morphologiques réalisées sur les échantillons de BCP 30 et 60 ppi frittés puis recuits 48 heures à 1000°C.

	<i>Microtomographie à rayons X</i>			<i>Surface spécifique (m²/g) (+/- 0,1 m²/g)</i>	<i>Porosité géométrique (+/- 1%)</i>	<i>Méthode d'Archimède</i>	
	<i>Taille moyenne des trabécules (µm)</i>	<i>Taille moyenne des pores (µm)</i>	<i>Porosité</i>			<i>Porosité totale (+/- 0,5%)</i>	<i>Porosité ouverte (+/- 0,5%)</i>
<i>Mousse 30 ppi</i>	87 +/- 33	1376 +/- 595	-	-	-	-	-
<i>BCP 30 ppi</i>	170 +/- 89	2781 +/- 1020	88 %	1,0	83 %	69 %	66 %
<i>Mousse 60 ppi</i>	65 +/- 18	501 +/- 175	-	-	-	-	-
<i>BCP 60 ppi</i>	232 +/- 111	439 +/- 208	61 %	0,9	78 %	79 %	77 %

Tableau VII-8 : caractérisations des blocs macroporeux de BCP

La **figure VII-35** présente les coupes bidimensionnelles et les architectures tridimensionnelles des mêmes échantillons construites à partir des données de microtomographie.

Les reconstructions tridimensionnelles des échantillons de BCP (figures VII-35b/d) montrent des structures macroporeuses d'apparence hétérogène. L'échantillon 30 ppi présente une structure très ouverte avec des diamètres de pores très importants puisque évalués à 2781 +/- 1020 µm, soit un intervalle défini entre 1760 et 3800 µm. Les diamètres de pores de la mousse 30 ppi ayant été estimés à 1376 +/- 595 µm, cela implique une augmentation artificielle de la taille de certains pores par association de plusieurs pores adjacents. Cette association est certainement la conséquence d'une fragilité de la structure lors du frittage aboutissant à la destruction de membranes inter-pores et de trabécules. Ce constat s'appuie sur la coupe 2D correspondant à l'échantillon 30 ppi (figure VII-35a) qui montre une faible quantité de matière entre les pores au sein de l'échantillon.

La dimension du réseau solide est équivalente à celle déterminée pour les échantillons de TCP β, la taille des trabécules étant comprise dans un intervalle 80 – 260 µm. La valeur de porosité microtomographique de 88% est par ailleurs cohérente d'une part avec la forte taille moyenne des pores, et d'autre part avec la porosité évaluée géométriquement de l'ordre de 84%. Cette structure étant fortement poreuse, la mesure de la porosité totale par la méthode d'Archimède

est probablement biaisée par une difficulté à évaluer la masse humide, cependant le taux de porosité ouverte est important et proche de 96% de la porosité totale.

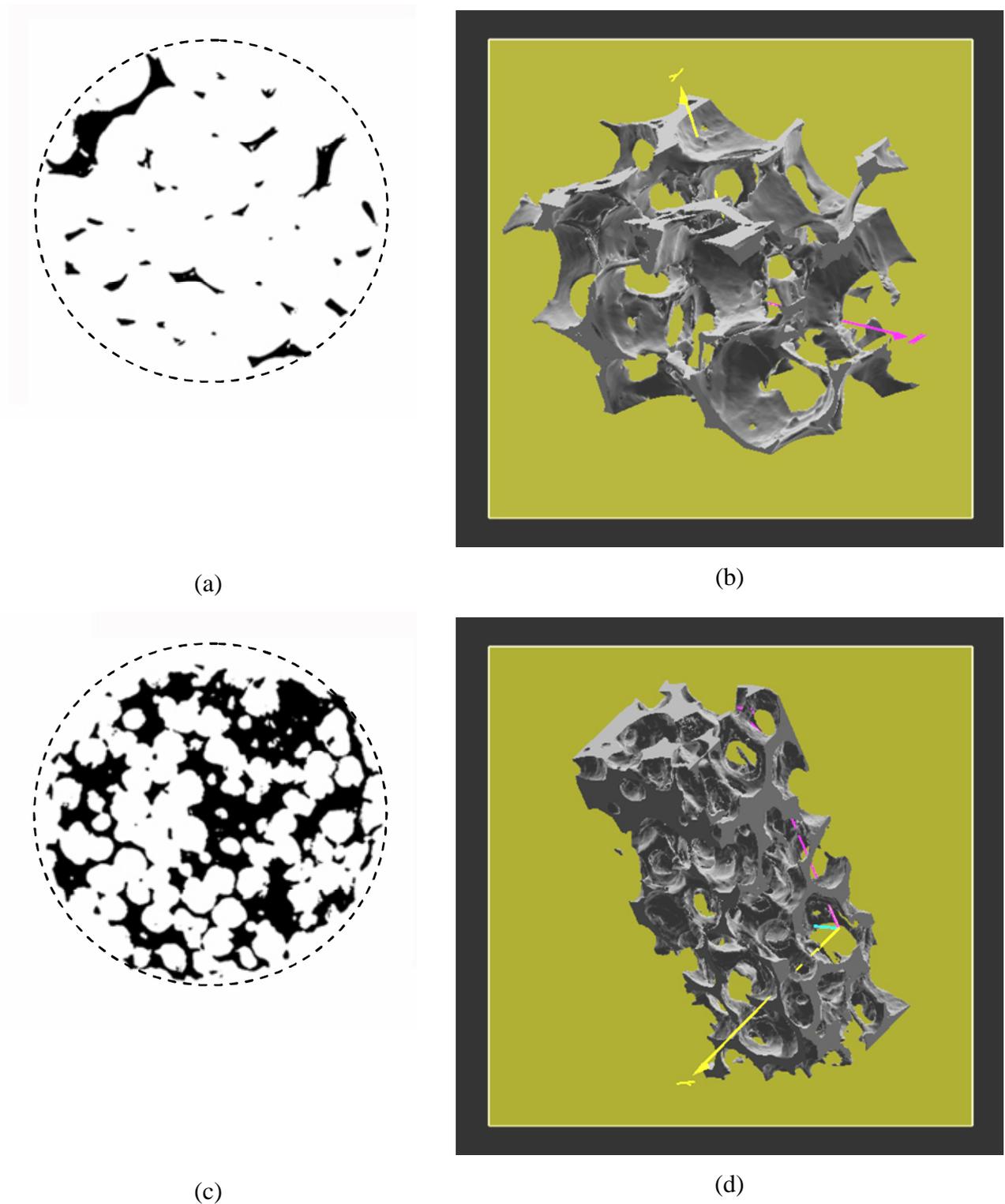


Figure VII-35 : coupes 2D et reconstructions 3D de blocs macroporeux de BCP réalisées à partir des clichés de microtomographie à rayons X ; (a – b) 30 ppi, (c – d) 60 ppi

La dimension du réseau solide est équivalente à celle déterminée pour les échantillons de TCP β , la taille des trabécules étant comprise dans un intervalle 80 – 260 μm . La valeur de porosité microtomographique de 88% est par ailleurs cohérente d'une part avec la forte taille moyenne des pores, et d'autre part avec la porosité évaluée géométriquement de l'ordre de 84%. Cette structure étant fortement poreuse, la mesure de la porosité totale par la méthode d'Archimède est probablement biaisée par une difficulté à évaluer la masse humide, cependant le taux de porosité ouverte est important et proche de 96% de la porosité totale.

L'échantillon 60 ppi, moins hétérogène que la structure 30 ppi, présente une taille moyenne de pores évaluée à 429 +/- 208 μm , soit un intervalle défini entre 330 et 650 μm . La taille moyenne des trabécules est plus élevée que pour les autres blocs macroporeux et calculée à 232 +/- 111 μm , soit un diamètre compris entre 120 et 330 μm environ. Cet intervalle est plus large que celui déterminé pour l'échantillon de TCP 60 ppi (80 – 220 μm) alors que les propriétés de mouillabilité des deux suspensions de phosphate de calcium sont analogues. Il est donc probable que la différence de taille du réseau solide soit la conséquence de la densification plus importante et plus homogène du TCP par rapport au mélange biphasé. Les mesures de porosité par la méthode d'Archimède et par mesure géométrique conduisent à deux résultats proches, respectivement de 79% et 78% alors que l'évaluation microtomographique donne une valeur inférieure de l'ordre de 61%. Ce résultat peut s'expliquer par l'impossibilité de détecter par microtomographie la microporosité observée par MEB de taille comprise entre quelques dixièmes de microns à environ 3 μm (figure VII-33). Il est donc possible de considérer que la différence entre les deux gammes de résultats corresponde au taux de microporosité de l'échantillon, soit une valeur absolue de 16-17 % sur une porosité totale de 77-78%. La porosité de l'échantillon serait donc constituée d'environ 20% de microporosité et à 80% de macroporosité. Par ailleurs, la porosité ouverte évaluée par la méthode d'Archimède constitue dans ce cas 97% de la porosité totale, ce qui implique une interconnectivité presque totale du réseau poreux.

De manière analogue aux mesures réalisées sur les échantillons de phosphate tricalcique, la surface spécifique des pièces macroporeuses de BCP est constante et proche de 1 m^2/g . De même que pour les échantillons de TCP, la surface développée par unité de volume pour chaque échantillon a été calculée [**Tableau VII-9**]. La densité du mélange

biphasé 65% HA/35% TCP β retenue est la même que celle utilisée pour calculer les taux de densifications des pastilles de BCP lors des essais de recuit (§VII.2.2.2.2.), soit 3,13.

Les surfaces développées par les échantillons céramiques 30 et 60 ppi sont donc respectivement proches de 0,5 et 0,7 m²/cm³, ce qui correspond à une coefficient multiplicatif de 10 par rapport aux surfaces initialement développées par les échantillons de mousses polymériques.

	<i>Surface spécifique</i> (m ² /kg)	<i>Masse volumique</i> (kg/cm ³)	<i>Surface développée</i> (m ² /cm ³)	
			<i>Echantillons de</i> <i>BCP</i>	<i>Mousses</i> <i>polymériques</i>
<i>BCP 30 ppi</i>	1000	5.10 ⁻⁴	≅ 0,5	0,04
<i>BCP 60 ppi</i>		7,2.10 ⁻⁴	≅ 0,7	0,06

Tableau VII-9 : surface développée de blocs de BCP macroporeux frittés à 1350°C pendant 1 h puis recuits 48 h à 1000°C

Les valeurs obtenues sont donc inférieures aux résultats obtenus pour les pièces macroporeuses de TCP β (respectivement 0,8 et 0,9 m²/cm³), ce qui implique une surface de contact avec les fluides biologiques moins importante dans le cas d'échantillons de BCP.

VII.2.2.5. Bilan

Le cycle thermique retenu permettant l'obtention d'échantillons de BCP au sein desquels le TCP est sous forme β basse température est donc le suivant :

1. 20°C → 1350°C : cycle de déliantage *rapide*
2. Palier de 1h à 1350°C
3. Descente en température de 10°C/mn
4. Cycle de recuit :
 - 20°C → 1000°C à 10°C/mn
 - Palier de 48h à 1000°C
 - 1000°C → 20°C à 10°C/mn

Les caractéristiques de chaque type d'échantillon (30 et 60 ppi) sont résumées dans le **tableau VII-10**. L'analyse microtomographique ne permettant pas d'avoir accès à la microporosité, la

porosité moyenne des échantillons de BCP est exprimée à partir des résultats obtenus par la méthode d'Archimède et la méthode géométrique.

	<i>Porosité moyenne</i>	<i>Taux d'interconnexion</i>	<i>Diamètres des pores</i>	<i>Diamètre d'interconnexion</i>	<i>Surface développée</i>	<i>Résistance en compression</i>
<i>BCP 30 ppi</i>	76 +/- 7%	96 %	1760 $\mu\text{m} < \Phi < 3800 \mu\text{m}$	50 $\mu\text{m} < \Phi < 500 \mu\text{m}$	$\cong 0,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$	0,2 +/- 0,1 MPa
<i>BCP 60 ppi</i>	78,5 +/- 0,5%	97 %	330 $\mu\text{m} < \Phi < 650 \mu\text{m}$	50 $\mu\text{m} < \Phi < 250 \mu\text{m}$	$\cong 0,7 \text{ m}^2/\text{cm}^3$	0,4 +/- 0,2 MPa

Tableau VII-10 : résumé des caractéristiques des échantillons de BCP macroporeux

VII.3. Conclusion

Le procédé de mise en forme de pièces macroporeuses de phosphates de calcium par imprégnation de mousses polymériques permet l'obtention de matériaux à porosité contrôlée par le choix de la porosité de la trame organique imprégnée. La structure tridimensionnelle particulière des mousses ajoutée aux propriétés plastifiantes des suspensions de phosphates de calcium induit l'édification de matériaux macroporeux de type cellulaire. Ces structures sont constituées d'un réseau de cellules interconnectées présentant des morphologies semblables.

Les démarches expérimentales choisies pour la préparation des biomatériaux de TCP β et de BCP ont cependant été différenciées du fait de la présence d'hydroxyapatite au sein du mélange biphasé. L'étude menée sur le TCP a permis d'établir la nécessité d'un cycle de brûlage des matières organiques « rapide » pour éviter la coalescence des grains à basse température qu'il a, par la suite, été possible d'appliquer aux échantillons de BCP. Un cycle de 2 heures à 1100°C a permis la densification optimale du TCP, la microstructure des échantillons ne présentant aucune microporosité. Le frittage du BCP a été abordé de manière distincte du fait de la nécessité de fritter le mélange biphasé à 1350°C pendant 1 heure, donc au-dessus de la température de transformation allotropique TCP $\beta \rightarrow \alpha$. Du fait du caractère métastable du TCP α à basse température dans les conditions de frittage appliquées, ce choix implique de recuire les composés obtenus pour retransformer l'intégralité du TCP α en TCP β . L'étude réalisée sur compacts a permis de déterminer la nécessité de recuire les échantillons de BCP frittés à 1000°C pendant 48 heures. Le taux de densification final mesuré sur les compacts après recuit dans ces conditions est de l'ordre de 87%, ce qui est significatif d'une porosité résiduelle majoritairement ouverte.

L'absence de microporosité au sein des échantillons de TCP β induit une meilleure tenue mécanique de ces échantillons en comparaison des échantillons de BCP. Les résultats en terme de résistance en compression indiquent qu'une utilisation de mousses 60 ppi comme support d'imprégnation est préférable aux mousses 30 ppi puisque, pour des porosités proches, la structure 60 ppi permet une concentration de matière plus importante de parois et de trabécules céramiques qui s'opposent à la ruine du matériau et améliore en conséquence la tenue du matériau. La microporosité présente au sein des échantillons de BCP altère néanmoins suffisamment le comportement à la rupture des échantillons de BCP par rapport au TCP, les résistances en compression respectives de chaque matériau étant de 0,4 +/- 0,2 MPa et 2,1 +/- 0,1 MPa pour des porosités moyennes respectives de 78,5 +/- 0,5% et 74 +/- 2% et des taux d'interconnexion proches de 97 et 96%. Ces taux élevés d'interconnexion permettent l'obtention de surfaces développées importantes : 0,9 m²/cm³ pour les pièces macroporeuses de TCP β et 0,7 m²/cm³ pour les pièces de BCP. Ce résultat est en adéquation avec le cahier des charges impliquant la nécessité d'une surface d'échange importante pour la bonne recolonisation osseuse de l'implant. La distribution des tailles de pores et d'interconnexions pour chaque matériau est par ailleurs adéquate pour assurer une bonne qualité d'ostéoconduction :

- BCP : 330 μm < Φ (pores) < 650 μm ; 50 μm < Φ (interconnexions) < 250 μm
- TCP β : 390 μm < Φ (pores) < 680 μm ; 50 μm < Φ (interconnexions) < 250 μm

La géométrie aisément adaptable des mousses de départ permet par ailleurs des géométries variées des biomatériaux en fonction des besoins du chirurgien. Bien que la cohésion mécanique des pièces soit suffisante pour les rendre manipulables, leur niveau de résistance à la rupture interdit cependant leur implantation dans des sites soumis à forte contrainte.

Conclusion

Conclusion

La forte implication des phosphates de calcium dans le domaine de l'implantation osseuse et l'interdépendance entre réponse biologique et propriétés des biomatériaux implantés nécessitent en amont un haut niveau de maîtrise et de contrôle de la préparation de ces matériaux céramiques. Si c'est le cas pour l'HA, la forte dispersion des données de la littérature concernant le TCP β a rendu nécessaire de porter une attention particulière à ce composé.

La méthode choisie pour la synthèse de phosphate tricalcique est la précipitation en voie aqueuse. Le composé précipité est le produit final de réactions d'hydrolyse différenciées selon le rapport molaire Ca/P du précipité en maturation. Pour un rapport molaire Ca/P inférieur à 1,500, l'hydrolyse progressive du phosphate dibasique CaHPO_4 en TCP apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ est prépondérante. Pour un rapport molaire Ca/P supérieur à 1,500, le phosphate tricalcique apatitique subit une hydrolyse croissante pour donner une hydroxyapatite déficiente en calcium de type $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$. Les paramètres principaux de la synthèse sont le pH, la température de la solution et la durée de maturation. Les conditions de stabilité permettant d'envisager la synthèse reproductible de TCP apatitique pur, i.e. précipité de rapport molaire Ca/P égal à 1,500, sont réunies pour un temps de maturation minimal de 10 heures à une température de 30°C et un pH compris entre 6,5 et 7,0, sous couvert d'un contrôle et d'une régulation stricts de ces paramètres.

La calcination de TCP apatitique conduit à la cristallisation de TCP β $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Mais, pour un rapport molaire Ca/P < 1,500, le précipité calciné contient du pyrophosphate de calcium β $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et, pour un rapport molaire Ca/P > 1,500, l'HA $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ constitue la phase secondaire. La validation du protocole de synthèse du TCP pur en phase aqueuse a donc nécessité l'étude du comportement thermique de poudres de rapport molaire Ca/P proche de 1,500 et la mise en place de méthodes de caractérisation par ATD et DRX autorisant la détection à des seuils très faibles de ces deux phases secondaires qu'est susceptible de contenir le TCP.

Un suivi cristallographique du TCP β par thermodiffraction des rayons X a permis de proposer des hypothèses concernant l'évolution de la structure cristallographique du TCP β lors d'une montée en température. Cette évolution semble se traduire par une compensation progressive des altérations structurales affectant initialement le TCP β du fait de la faible taille du cation calcium par rapport à l'oxygène. Cette caractéristique empêche le TCP β de cristalliser selon une structure hexagonale type, comme c'est le cas de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, duquel il dérive. Deux phénomènes endothermiques se produisant à des températures proches de 900°C et 1040°C peuvent être associés à cette restructuration et correspondraient, d'une part, aux phénomènes concomitants de diffusion de cations Ca^{2+} et de lacunes cationiques et, d'autre part, à une réorientation des tétraèdres d'oxygènes. Le degré de symétrie plus élevé de la structure hexagonale du TCP β par rapport à la structure monoclinique du TCP α implique ensuite une déstructuration cristallographique du composé lors de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ à 1150°C . La réversibilité de la transformation lors d'une redescende en température est rendue délicate par la nécessité d'un caractère réversible de l'ensemble des processus se déroulant lors de la montée en température, ce qui ne semble possible que sous certaines conditions restrictives de refroidissement ou de recuit du phosphate tricalcique α . Ces hypothèses permettent de mieux comprendre le maintien à basse température de la phase α du TCP et, par voie de conséquence, d'explicitier l'origine de la dispersion des résultats de la littérature concernant la température de transition TCP $\beta \Leftrightarrow$ TCP α .

Enfin, concernant les propriétés mécaniques du TCP β , les valeurs optimales de résistance à la rupture et de ténacité sont atteintes pour des compacts denses, obtenus par frittage sous charge à 1100°C pendant 30 mn sous 20 MPa. Ces valeurs sont respectivement de 85 MPa et de $1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, pour une taille moyenne de grains comprise entre 0,5 et $1,0 \mu\text{m}$.

Sur la base des résultats apportés par l'étude du TCP, la deuxième partie des travaux a été consacrée à la préparation de pièces macroporeuses de TCP β ou de composés mixtes 65% HA/35% TCP β vouées à la substitution osseuse. Le procédé de mise en forme retenu est l'imprégnation de mousse polymérique par des suspensions de phosphate de calcium. Qu'il s'agisse de TCP β ou de BCP, les suspensions adéquates pour l'imprégnation de mousses doivent être composées de : 70% en masse de matière sèche, 30% en masse d'eau, 2 mg/m² de dispersant, 1 mg/m² de liant. Le procédé de broyage-mélange choisi implique de calciner les poudres de TCP β et de BCP sous air à 900°C sans palier avant mise en suspension. La

stabilité des propriétés des suspensions est assurée pour une durée de broyage-mélange minimale de 7h pour le mélange biphasé et de 6h pour le phosphate tricalcique. L'intervalle de température de travail doit par ailleurs être compris entre 15°C et 35°C pour ne pas nuire aux propriétés rhéologiques des suspensions. Dans ces conditions, les suspensions de TCP β et BCP ont un comportement pseudo-plastique rhéofluidifiant pour de faibles valeurs de vitesse de cisaillement suivi d'un écoulement de type linéaire pour un cisaillement plus intense. Elles présentent de plus une contrainte seuil à l'écoulement qui leur assure une bonne tenue en surface des mousses lors de l'imprégnation. Le produit final est obtenu après application d'un traitement thermique étagé comprenant un cycle de pyrolyse des matières organiques suivi d'une étape de frittage des matériaux. Si le cycle de pyrolyse des matières organiques est identique pour les deux compositions, le mélange biphasé implique une température de frittage élevée se traduisant par la densification d'un mélange HA/TCP α . L'application d'un cycle de recuit est alors indispensable pour retransformer intégralement le TCP α en TCP β . Les cycles thermiques établis pour chaque composition sont les suivants :

- Pièces macroporeuses de TCP β : cycle de frittage de 2 heures à 1100°C
- Pièces macroporeuses de BCP : cycle de frittage de 1 heure à 1350°C suivi d'un recuit de 48 heures à 1000°C

La nécessité pour les pièces macroporeuses de présenter une résistance en compression compatible avec leur manipulation par le chirurgien incite à retenir préférentiellement la mousse 60 ppi comme support d'imprégnation. Dans ce cas, les pièces de TCP β présentent après frittage une microstructure dense exempte de microporosité pour une porosité totale de 74% (+/-2%). La résistance en compression de ces matériaux est de 2,1 MPa (+/-0,1 MPa). Les échantillons de BCP présentent, après recuit, une porosité totale de 78,5% (+/- 0,5%) composée de 80% de macropores et de 20% de micropores. La présence de micropores ($\Phi < 10 \mu\text{m}$) engendre une plus faible tenue mécanique des échantillons de BCP, la valeur moyenne étant de 0,4 MPa (+/- 0,2 MPa). Les pièces cellulaires ont des diamètres de macropores compris entre 390 et 680 μm pour le TCP β et entre 330 et 650 μm pour le BCP. Une taille de pores moyenne proche de 500 μm et des diamètres d'interconnexion compris entre 50 et 250 μm permettent d'envisager une bonne qualité d'ostéoconduction de ces pièces macroporeuses après implantation, avec des surfaces spécifiques vouées à entrer en contact avec les fluides biologiques respectivement égales à 0,9 et 0,7 m^2/cm^3 pour le TCP et le BCP.

La validation du procédé de mise en forme de ces pièces cellulaires en terme de reproductibilité en vue d'une production industrielle a nécessité la fabrication au laboratoire d'un montage pilote spécifique. Ce montage a permis de confirmer la reproductibilité du procédé et d'entériner la faisabilité du transfert de cette technologie à l'échelle industrielle.

Les caractéristiques des pièces macroporeuses élaborées dans cette étude permettent également d'envisager rapidement l'utilisation des ces biomatériaux en association avec des facteurs bioactifs greffés à leur surface, et de poursuivre l'étude dans un cadre faisant intervenir l'ingénierie tissulaire. Il sera cependant indispensable d'évaluer les conséquences du choix des compositions TCP β ou BCP sur l'activité de résorption ostéoclastique. Rigoureusement, cette évaluation implique de discerner l'influence du taux de résorbabilité propre à chaque matériau et l'influence de l'état microstructural des pièces macroporeuses sur l'activité cellulaire.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [AFN98] AFNOR (1998). "Détermination quantitative du rapport Ca/P de phosphates de calcium". NF S 94-066.
- [AKA82] M. Akao, H. Aoki et K. Kato (1982). "Dense polycrystalline β -tricalcium phosphate for prosthetic applications". J. Mater. Sci., **17**: 343-346.
- [AKA84] M. Akao, N. Miura et H. Aoki (1984). "Fracture toughness of sintered hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate". Yogyo Kyokai Shi, **92**: 78-80.
- [ALB20] F.H. Albee (1920). "Studies on bonegrowth-triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis". Ann. Surg., **71**: 32.
- [ALM04] A. Almirall, G. Larrecq, J.A. Delgado, S. Martinez, J.A. Planell et M.P. Ginebra (2004). "Fabrication of low temperature macroporous hydroxyapatite scaffolds by foaming and hydrolysis α -TCP paste". Biomaterials, **25**: 3671-3680.
- [AND58] J. Ando (1958). "Tricalcium phosphate and its variations". Bull. Chem. Soc. Jpn, **31**: 196-201.
- [AVE96] M.T. Averbuch-Pouchot et A. Durif (1996). *Topics in phosphate chemistry*. Singapour, World Scientific.
- [BAB89] A.J. Babchin, R.S. Chow et R.P. Sawatzky (1989). "Electrokinetic measurements by electroacoustical methods". Adv. Colloid Interface Sci., **30**: 111-151.
- [BEL73] L.C. Bell, A.M. Posner et J.P. Quirk (1973). "The point of zero charge of hydroxyapatite and fluoroapatite in aqueous solutions". J. Colloid Interface Sci., **42**: 250-261.
- [BEN94] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain-Tourbier (1994). *Plans d'expériences : construction et analyse*. Paris, Edition Lavoisier.
- [BER93-1] D. Bernache-Assollant (1993). "Les biocéramiques : élaborations et propriétés". L'Industrie Céramique & Verrière, **883**: 421-436.
- [BER93-2] D. Bernache-Assollant, M. Soustelle, C. Monty, H. Pastor et J.M. Chaix (1993). *Le frittage. Chimie - physique du frittage*, Forceram, Paris, Hermès.
- [BER03] D. Bernache-Assollant, A. Ababou, E. Champion et M. Heughebaert (2003). "Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. I. Calcination and particle growth". J. Eur. Ceram. Soc., **23**: 229-241.

- [BIG02] M. Bigerelle, K. Anselme, E. Dufresne, P. Hardouin et A. Iost (2002). "An unscaled parameter to measure the order of surfaces: a new surface elaboration to increase cells adhesion". *Biomol. Eng.*, **19**: 79-83.
- [BIG03] A. Bignon, J. Chouteau, J. Chevalier, G. Fantozzi, J.P. Carret, P. Chavassieux, G. Boivin, M. Melin et D. Hartmann (2003). "Effect of micro- and macroporosity of bone substitutes on their mechanical properties and cellular response". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **14**: 1089-1097.
- [BON89] W. Bonfield et J.C. Behiri (1989). *Fracture toughness of natural composites with reference to cortical bone*. Application of fracture mechanics to composite materials. K. Friedrich. B. V., Elsevier Science publishers. **6**: 615-635.
- [BOS03] S. Bose, J. Darsell, M. Kintner, H. Hosick et A. Bandyopandhyay (2003). "Pore size and pore effects on alumina and TCP ceramic scaffolds". *Mater. Sci. Eng.*, **C23**: 479-486.
- [BOU96] J.M. Bouler, M. Trecant, J. Delecrin, J. Royer, N. Passuti et G. Daculsi (1996). "Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics : Influence of five synthesis parameters on compressive strength". *J. Biomed. Mater. Res.*, **32**: 603-609.
- [BOW04] J.S. Bow, S.C. Liou et S.Y. Chen (2004). "Structural characterization of room-temperature synthesized nano-sized β -tricalcium phosphate". *Biomaterials*, **25**: 3155-3161.
- [BOX78] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter (1978). *Statistics for experimenters*. Ed. J. Wiley and Sons, Inc.
- [BOY96] B.D. Boyan, T.W. Hummert, D.D. Dean et Z. Schwartz (1996). "Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response". *Biomaterials*, **17**: 137-146.
- [BUC87] R.W. Bucholz, A. Carlton et R.E. Holmes (1987). "Hydroxyapatite and tricalcium phosphate bone graft substitutes". *Orthop. Clin. North Am.*, **18**: 323-334.
- [BUF04] A. Buford et T. Goswami (2004). "Review of wear mechanisms in hip implant : Paper I - General". *Materials and Design*, **25**: 385-393.
- [BUR75] F. Burny (1975). "Propriétés mécaniques du tissu osseux". *Acta Orthopaedica Belgica*, **41**: 9-23.
- [BUR00] K.J.L. Burg, S. Porter et J.F.K. Kellam (2000). "Biomaterial developments for bone tissue engineering". *Biomaterials*, **21**: 2347-2359.
- [CHA72] J. Charnley (1972). "The long-term results of low-friction arthroplasty of the hip performed as a primary intervention". *J. Bone Joint Surg.*, **54B**: 61 - Reédité dans *Clin. Orthop.*, **319** : 4 (1995).

- [CHA89] D. Chappard (1989). *Les cellules osseuses*. Le tissu osseux. Ed. L. Teot, J. Vidal and J. Dossa. Montpellier, Sauramps Médical: 47-56.
- [CHA94] H. Chair, J.C. Heughebaert, M. Heughebaert et M. Vaillant (1994). "Statistical analysis of apatite tricalcium phosphate preparation". *J. Mater. Chem.*, **4**: 765-770.
- [CHA00] B.S. Chang, C.K. Lee, K.S. Hong, H.J. Youn, H.S. Ryu, S.S. Chung et K.W. Park (2000). "Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations". *Biomaterials*, **21**: 1291-1298.
- [CHR98] M.R. Christoffersen, J. Dohrup et J. Christoffersen (1998). "Kinetics of growth and dissolution of calcium hydroxyapatite in suspensions with variable calcium to phosphate ratio". *J. Cryst. Growth*, **186**: 283-290.
- [CHU68] A. Chughtai, R. Marshall et G.H. Nancollas (1968). "Complexes in calcium phosphate solutions". *J. Phys. Chem.*, **72**: 208-211.
- [COH89] M.E. Cohen-Solal, S. Liu et J.L. Sebert (1989). *Facteurs systémiques du métabolisme osseux*. Le tissu osseux. Ed. L. Teot, J. Vidal and J. Dossa. Montpellier, Sauramps Médical: 39-46.
- [COU91] G. Couarraze et J.L. Grossiord (1991). *Initiation à la rhéologie*. Tec & Doc, Paris, Edition Lavoisier.
- [DAC03] G. Daculsi, O. Laboux, O. Malard et P. Weiss (2003). "Current state of the art of biphasic calcium phosphate bioceramics". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **14**: 195-200.
- [DAM91] C.J. Damien et J.R. Parsons (1991). "Bone graft and bone graft substitutes: A review of current technology and applications". *J. Appl. Biomater.*, **2**: 187-208.
- [DEG83] K. De-Groot (1983). *Ceramics of calcium phosphate: preparation and properties*. Bioceramics of calcium phosphate. K. D. Groot. Boca Raton, FL, USA, CRC Press: 99-114.
- [DEG91] K. De-Groot et C.P.T.A. Klein (1991). "Calcium phosphate bioceramics: their futur in clinical practice, *Biomaterials degradation : fundamental aspects and related clinical phenomena*". *Eur. Mat. Res. Soc.*, monographie, North-Holland: 169-185.
- [DEG93] K. De-Groot (1993). "Application of porous bioceramics in surgery". *Mat. Tech.*, **8**: 12-15.
- [DEL89] P.D. Delmas et L. Malaval (1989). *Les protéines osseuses non collagéniques*. Le tissu osseux. Ed. L. Teot, J. Vidal and J. Dossa. Montpellier, Sauramps Médical: 19-34.
- [DEL99] C. Delaunay (1999). "Prothèse totale de Charnley : où en est aujourd'hui le "Gold-Standard" de l'arthroplastie primaire de la hanche ?" - Disponible en ligne à l'adresse suivante: <http://www.maitrise-orthopedique.com>.

- [DEP83] C. De-Putter, K. De-Groot et P.A.E.S. Smitt (1983). *Transmucosal application of implants of dense hydroxyapatite in prosthetic dentistry*. Ceramics in surgery, Ed. P. Vincenzini, Elsevier.
- [DES03] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant et E. Laborde (2003). "Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate". *Mater. Chem. Phys.*, **80**: 269-277.
- [DIC74] B. Dickens, L.W. Schroeder et W.E. Brown (1974). "Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. I. The crystal structure of pure beta- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ". *J. Solid State Chem.*, **10**: 232-248.
- [DOB04] M. Doblaré, J.M. Garcia et M.J. Gomez (2004). "Modelling bone tissue fracture and healing : a review". *Eng. Fracture Mechanics*, **71**: 1809-1840.
- [DON02] J. Dong, T. Uemura et Y. Shiras (2002). "Promotion of bone formation using highly pure porous beta-TCP combined with bone marrow-derived osteoprogenitor cells". *Biomaterials*, **23**: 4493-4502.
- [DRI82] A.A. Driessen, C.P.A.T. Klein et K. De-Groot (1982). "Preparation and some properties of sintered beta-whitlockite". *Biomaterials*, **3**: 113-116
- [DUC92] P. Ducheyne, C.S. Kim et S.R. Pollack (1992). "The effect of phase differences on the time-dependent variation of the zeta potential of hydroxyapatite". *J. Biomed. Mater. Res.*, **26**: 147-168.
- [DUP00] C. Dupuy, G. Bréart, C. Cormier, C.L. Galès et M.C.D. Vernejoul (2000). "L'ostéoporose" - Disponible en ligne à l'adresse suivante: <http://www.frm.org>.
- [EAN65] E.D. Eanes, I.H. Gillessen et A.S. Posner (1965). "Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite". *Nature*, **208**: 365-367.
- [EBA02] E. Ebaretonbofa et J.R.G. Evans (2002). "High porosity hydroxyapatite foam scaffolds for bone substitute". *J. Porous Mater.*, **9**: 257-263.
- [ELL94] J.C. Elliot (1994). *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Studies in inorganic chemistry, Amsterdam, Elsevier Science B.V.
- [END05] R. Enderle, F. Götz-Neunhoeffler, M. Göbbels, F.A. Müller et P. Greil (2005). "Influence of magnesium doping on the phase transformation temperature of beta-TCP ceramics examined by Rietveld refinement". *Biomaterials*, **26**: 2279-3384.
- [FAM94] R. Famery, N. Richard et P.Boch (1994). "Preparation of α and β Tricalcium Phosphate Ceramics, with and without Magnesium Addition". *Ceram. Int.*, **20**: 327-336.

- [FRA93-1] P. Frayssinet, J.L. Trouillet, N. Rouquet, E. Azimus et A. Autefage (1993). "*Osseointegration of macroporous calcium phosphate ceramics having different chemical composition*". *Biomaterials*, **14**: 423-429.
- [FRA93-2] D. François, A. Pineau et A. Zaoui (1993). *Comportement mécanique des matériaux*. Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact, Paris, Hermès.
- [FRO41] Frondel (1941). "*Withlockite : A new calcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$* ". *Am. Mineral.*, **26**: 145-152.
- [GAU97] S. Gautier (1997). "*Elaboration et propriétés mécaniques de composites à matrice Hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$ et plaquettes d'Alumine*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [GBU03] U. Gbureck, O. Grolms, J.E. Barralet, L.M. Grover et R. Thull (2003). "*Mechanical activation and cement formation of β -TCP*". *Biomaterials*, **24**: 4123-4131.
- [GIB88] L.J. Gibson et M.F. Ashby (1988). *Cellular solids, Structures and Properties*. Ed. D.R. Clarke, S. Sureh, I.M. Ward. Oxford, Pergamon Press.
- [GOU96] J. Goupy (1996). *La méthode des plans d'expériences*. Paris, Edition Dunod.
- [GRA00] P. Gramain et P. Schaad (2000). "*Dissolution of calcium hydroxyapatite*". *Surfactant Science Series*, **88**: 475-512.
- [GRI92] M. Grimaldi, G. Faour, A. Bois et J. Richou (1992). "*Mesure en temps réel de la tension interfaciale entre deux liquides par traitements d'images numériques*". *Science Technique Technologie*, **21**: 31-37.
- [HAB05] P. Habibovic, H. Yuan, C.M.V.d. Valk, G. Meijer, C.A.V.d. Blitterswijk et K. De-Groot (2005). "*3D microenvironment as essential element for osteoinduction by biomaterials*". *Biomaterials*, **26**: 3565-3575.
- [HAR00] P. Hardouin, K. Anselme, B. Flautre, F. Bianchi, G. Bascoulergue et B. Bouxin (2000). "*Ingénierie tissulaire et maladie du squelette*". *Rev. Rhum. [Ed. Fr.]*, **67**: 498-504.
- [HEN91] L.L. Hench (1991). "*Bioceramics: from concept to clinic*". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**: 1487-1510.
- [HEN94] L.L. Hench (1994). *Bioactive ceramics: Theory and clinical applications*. 7th International Symposium on Ceramics in Medicine, Ed. Turku (Finland), Butterworth-Heinemann Ltd.

- [HEU77] J.C. Heughebaert (1977). "*Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques*". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [HYA90] K. Hyakuna, T. Yamamuro, Y. Kotoura, M. Oka, T. Nakamura, T. Kitsugi, T. Kokubo et H. Kushitani (1990). "*Surface reactions of calcium phosphate ceramics to various solutions*". J. Biomed. Mater. Res., **24**: 471-488.
- [ITA94] K. Itatani (1994). "*Sinterability of beta calcium orthophosphate powder prepared by spray hydrolysis*". J. Am. Ceram. Soc., **77**: 801-805.
- [JAR79] M. Jarcho, L. Salsbury, M.B. Thomas et R.H. Doremus (1979). "*Synthesis and fabrication of β -tricalcium phosphate (whitlockite) ceramics for potential prosthetic applications*". J. Mater. Sci., **14**: 142-150.
- [JAR81] M. Jarcho (1981). "*Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics*". Clin. Orthop. Rel. Res., **157**: 259-278.
- [JAR92] M. Jarcho (1992). "*Retrospective analysis of hydroxyapatite development for oral implant applications*". Dental Clinics of North America, **36**: 19-26.
- [JAY02] S.N. Jayasinghe et M.J. Edirisinghe (2002). "*A novel method of forming open cell ceramic foam*". J. Porous Mater., **9**: 265-273.
- [JIA94] Z. Jianguo, Z. Xingdong, C. Müller-Mai et U. Gross (1994). "*The early host and material response of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate porous ceramics after implantation into the femur of rats*". J. Mater. Sci.: Mater. Med., **5**: 243-251.
- [JIN02] S. Jinawath et P. Sujaridworakun (2002). "*Fabrication of porous calcium phosphate*". Mater. Sci. Eng., **C 22**: 41-46.
- [JUN03] Y.K. Jun, W.H. Kim, O.K. Kweon et S.H. Hong (2003). "*The fabrication and biochemical evaluation of alumina reinforced calcium phosphate porous implants*". Biomaterials, **24**: 3731-3739.
- [KAN82] T. Kanazawa, T. Umegaki et N. Uchiyama (1982). "*Thermal Crystallisation of Amorphous Calcium Phosphate to alpha-TCP*". J. Chem. Tech. Biotechnol., **32**: 399-406.
- [KAY64] M.Y. Kay et R.A. Young (1964). "*Crystal structure of hydroxyapatite*". Nature, **204**: 1050-1052.
- [KIV98] N. Kivrak et A.C. Tas (1998). "*Synthesis of calcium hydroxyapatite-tricalcium phosphate (HA-TCP) composite bioceramic powders and their sintering behavior*". J. Am. Ceram. Soc., **81**: 2245-2252.

- [KOC03] N. Koc, M. Timucin et F. Korkusuz (2003). "*Fabrication and characterization of porous tricalcium phosphate ceramics*". *Ceram. Int.*, **30**: 205-211.
- [KOH93] M. Kohri, K. Miki, D.E. Waite, H. Nakajima et T. Okabe (1993). "*In vitro stability of biphasic calcium phosphate ceramics*". *Biomaterials*, **14**: 299-304.
- [KRA88] W.E. Kramer, A.M. Stewart et R.H. Hopkins (1988). "*Growth of pure and Ta-substituted Ba₃(VO₄)₂ single crystals*". *J. Cryst. Growth*, **89**: 155-159.
- [KRE67] E.R. Kreidler et F.A. Hummel (1967). "*Phase relationship in the system SrO-P₂O₅ and the influence of water vapor on the formation of Sr₄P₂O₉*". *Inorg. Chem.*, **6**: 884-891.
- [LAB92] J.C. Labbe, A. Lachau-Durand, A. Laimeche, V. Paulyou, D. Tétard et J.F. Goujard (1992). "*Utilisation de l'analyse d'image dans la détermination de la tension superficielle d'une goutte de métal fondu*". *High Temp. Chem. Processes*, **1**: 151-156.
- [LAF97] M.H. Lafage-Proust (1997). "*Le tissu osseux*" - Disponible en ligne à l'adresse suivante: <http://www.univ-st-etienne.fr/facmed/finit/mh1lafag/os/mh11.html>.
- [LAU01] R. Laucournet (2001). "*Dispersions d'alumine en milieu aqueux : préparation de suspensions concentrées et mise en forme d'objet par coagulation*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [LAV91] C. Laverina et J.M. Schoenung (1991). "*Calcium phosphate ceramics as bone substitute*". *Ceram. Bull.*, **70**: 95-100.
- [LEG90] R.Z. LeGeros et G. Daculsi (1990). *In vivo transformation of biphasic calcium phosphate ceramics: ultrastructural and physicochemical characterizations*. Calcium phosphate and HAP ceramics. T. Yamahuro, L. L. Hench and J. Wilson. Boca Raton, CRC Press. II: 17-28.
- [LEG03] R.Z. LeGeros, S. Lin, R. Rohanzadeh, D. Mijares et J.P. Legeros (2003). "*Biphasic calcium phosphate bioceramics : preparation, properties and applications*". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **14**: 201-209.
- [LEL92] F. Lelièvre (1992). "*Etude du coulage et du frittage de l'hydroxyapatite. Application à la réalisation de pièces cellulaires*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [LEL96] F. Lelièvre, D. Bernache-Assollant et T. Chartier (1996). "*Influence of powder characteristics on the rheological behavior of HAP slurries*". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **7**: 489-494.
- [LI02] L.H. Li, J.R.d. Wijn, P. Layrolle et K.D. Groot (2002). "*Synthesis of macroporous hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering*". *J. Biomed. Mater. Res.*, **61**: 109-120.

- [LIM02] S. Limpanuphap et B. Derby (2002). "Manufacture of biomaterials by a novel printing process". J. Mater. Sci.: Mater. Med., **13**: 1163-1166.
- [LIN00] F.H. Lin, C.J. Liao, K.S. Chen, J.S. Sun et C.Y. Lin (2000). "Preparation of β -TCP/HAP biphasic ceramics with natural bone structure by heating bovine cancellous bone with the addition of $(NH_4)_2HPO_4$ ". J. Biomed. Mater. Res., **51**: 157-163.
- [LU99] G. Lu, G.Q. Lu et Z.M. Xiao (1999). "Mechanical properties of porous materials". J. Porous Mater., **6**: 359-368.
- [LU04] J. Lu, M.C. Blary, S. Vavasseur, M. Descamps, K. Anselme et P. Hardouin (2004). "Relationship between bioceramics sintering and micro-particles-induced cellular damages". J. Mater. Sci.: Mater. Med., **15**: 361-365.
- [MAC53] A.L. Mackay (1953). "A preliminary explanation of the structure of alpha- $Ca_3(PO_4)_2$ ". Acta Cryst., **6**: 743-744.
- [MAI98] D. Mainard, D. Zanardo, L. Galois et J.P. Delagoutte (1998). "Principes généraux et classification des substituts de l'os". Revue de Chirurgie Orthopédique, **84**: 52-56.
- [MAT77] M. Matthew, L.W. Schroeder, B. Dickens et W.E. Brown (1977). "The crystal structure of α - $Ca_3(PO_4)_2$ ". Acta Cryst., **B33**: 1325-1333.
- [MES63] R.E. Mesmer et R.R. Irani (1963). "Changes in enthalpy during the heating of $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ". J. Chem. Eng. Data, **8**: 530-533.
- [MET82] D.S. Metsger, T.D. Driskell et J.R. Paulsrud (1982). "Tricalcium phosphate ceramic - a resorbable bone implant : review and current status". JADA, **105**: 1035-1038.
- [MET99] D.S. Metsger, M.R. Rieger et D.W. Foreman (1999). "Mechanical properties of sintered hydroxyapatite and tricalcium phosphate". J. Mater. Sci.: Mater. Med., **10**: 9-17.
- [MIL99] M. Milosevski, J. Bossert, D. Milosevski et N. Gruevska (1999). "Preparation and properties of dense and porous calcium phosphate". Ceram. Int., **25**: 693-696.
- [MON78] H. Monma, S. Ueno, M. Tsutsumi et T. Kanazawa (1978). "Changes in composition and structure of tricalcium phosphate under different pH conditions". Yogyo Kyokai Shi, **86**: 590-597.
- [MON83] H. Monma et M. Goto (1983). "Behavior of the alpha \leftrightarrow beta phase transformation in tricalcium phosphate". Yogyo Kyokai Shi, **91**: 473-475.
- [MON87] H. Monma (1987). "Tricalcium phosphate ceramics complexed with hydroxyapatite". Yogyo Kyokai Shi, **95**: 60-64.

- [MOR89] A. Mortier, J. Lemaître et P.G. Rouxhet (1989). "*Temperature-programmed characterization of synthetic calcium-deficient phosphate apatites*". *Thermochim. Acta*, **143**: 265-282.
- [MUS99-1] D. Muster, J.L. Vouillot et J.H. Dubruille (1999). "*Biomatériaux, biomatériels et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillofaciale (I)*". *Encyclopédie Médico-Chirurgicale*, **22-014-F-10**: 1-23.
- [MUS99-2] D. Muster, J.L. Vouillot et J.H. Dubruille (1999). "*Biomatériaux, biomatériels et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillofaciale (II)*". *Encyclopédie Médico-Chirurgicale*, **22-014-F-15**: 1-23.
- [NAK90] S. Nakamura, R. Otsuka, H. Oaki, M. Akao, N. Miura et T. Yamamoto (1990). "*Thermal expansion of hydroxyapatite β -tricalcium phosphate ceramics*". *Thermochim. Acta*, **165**: 57-72.
- [NAN76] G.H. Nancollas et J.S. Wefel (1976). "*Seeded growth of calcium phosphates : effect of different calcium phosphate seed material*". *J. Dent. Res.*, **55**: 617-624.
- [PAR79] J.B. Park (1979). *Biomaterials - An introduction*. New-York, Plenum Press.
- [PAS95] N. Passuti (1995). *Ostéoconduction et ostéo-induction à la surface des prothèses*. Conférence d'enseignement de la SOFCOT.
- [PAS89] N. Passuti et G. Daculsi (1989). "*Céramiques en phosphate de calcium en chirurgie orthopédique*". *La Presse Médicale*, **18**: 28-31.
- [PON89] C.B. Ponton (1989). "*Vickers indentation fracture toughness test - Part I - Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations*". *Mater. Sci. Technol.*, **5**: 865-871.
- [RAE84] W.V. Raemdonck, P. Ducheyne et P.D. Meester (1984). *Calcium phosphate ceramics*. Metal and ceramic biomaterials. P. Ducheyne and G. W. Hastings, CRC Press. II: 143-166.
- [RAO74] W.R. Rao et R.F. Boehm (1974). "*A study of sintered hydroxyapatite*". *J. Dent. Res.*, **51**: 1351.
- [RAY99] S. Raynaud (1999). "*Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphate de calcium dans le système hydroxyapatite - phosphate tricalcique*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [RAY01] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant et J.P. Laval (2001). "*Determination of Calcium/Phosphorus Atomic Ratio of Calcium Phosphate Apatites Using X-ray Diffractometry*". *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**: 359-366.

- [RAY02] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant et P. Thomas (2002). "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering". *Biomaterials*, **23**: 1073-1080.
- [RED87] A.H. Reddi et S. Wientraub (1987). "Biological principles of bone induction". *Orthop. Clin. North Am.*, **18**: 207-212.
- [REI74] D.T. Reilly et A.H. Burstein (1974). "The mechanical properties of cortical bone". *The J. Bone Joint Surg.*, **56-A**: 1001-1021.
- [REJ77] B.V. Rejda, J.G. Peelen et K.D. Groot (1977). "Tri-calcium phosphate as a bone substitute". *J. Bioeng.*, **1**: 93-97.
- [RIB73] P.V. Riboud (1973). "Composition et stabilité des phases à structure apatitique dans le système CaO-P₂O₅-Oxyde de fer-H₂O à haute température". *Ann. Chim. Fr.*, **8**: 381-390.
- [RIC00] J.T. Richardson, Y. Peng et D. Remue (2000). "Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports : Pressure Drop". *Appl. Catal., A*, **204**: 19-32.
- [ROD01] L.M. Rodriguez-Lorenzo, M. Vallet-Regi et J.M.F. Ferreira (2001). "Colloidal processing of hydroxyapatite". *Biomaterials*, **22**: 1847-1852.
- [ROM82] S.S. Romdhame et G. Bonel (1982). "Sur la stabilisation de la phase alpha du phosphate tricalcique par des ions cadmium en substitution". *C.R. Acad. Sc. Paris*, **294**, n°II: 245-247.
- [ROY74] D.M. Roy et S.K. Linnehan (1974). "Hydroxyapatite formed from coral skeletal carbonate by hydrothermal exchange". *Nature*, **247**: 220-222.
- [ROY93] A. Royer, J.C. Viguie, M. Heughebaert et J.C. Heughebaert (1993). "Stoichiometry of hydroxyapatite : influence on the flexural strength". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **4**: 76-82.
- [RYS53] E. Ryshkewitch (1953). "Compression strength of porous sintered alumina and zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**: 65-68.
- [RYU02] H.S. Ryu, H.J. Youn, K.S. Hong, B.S. Chang, C.K. Lee et S.S. Chung (2002). "An improvement in sintering property of β -TCP by addition of calcium pyrophosphate". *Biomaterials*, **23**: 909-914.
- [SCH77] L.W. Shroeder, B. Dickens et W.E. Brown (1977). "Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in beta-Ca₃(PO₄)₂. II. Refinement of Mg-containing β -Ca₃(PO₄)₂". *J. Solid State Chem.*, **22**: 253-262.
- [SCH99] R. Schmidt (1999). *Comportement des matériaux dans des milieux biologiques*. *Traité des Matériaux*, **7**, Lausanne, Presse Polytechniques et Universitaires Romande.

- [SED00] L. Sedel (2000). *"Les biomatériaux"*. Université de tous les savoirs, Service du Film de Recherche Scientifique, Paris.
- [SEP00] P. Sepulveda, J.G. Binner, S.O. Rogero, O.Z. Higa et J.C. Bressiani (2000). *"Production of porous hydroxyapatite by the gel-casting of foams and cytotoxic evaluation"*. J. Biomed. Mater. Res., **50**: 27-34.
- [SHA96] D.J. Shanefield (1996). *Organic additive and ceramic processing*. Boston, Kluwer Academic Publishers.
- [SLO96] A. Slosarczyk, E. Stobierska, Z. Paszkiewicz et M. Gawlicki (1996). *"Calcium phosphate materials prepared from precipitates with various calcium/phosphorus molar ratios"*. J. Am. Ceram. Soc., **79**: 2539-2544.
- [SLO97] A. Slosarczyk, C. Paluszkiwicz, M. Gawlicki et Z. Paszkiewicz (1997). *"The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios"*. Ceram. Int., **23**: 297-304.
- [SLO98] A. Slosarczyk et J. Bialoskorski (1998). *"Hardness and fracture toughness of dense calcium-phosphate based ceramics"*. J. Mater. Sci.: Mater. Med., **9**: 103-108.
- [TAD04] D. Tadic, F. Beckmann, K. Schwartz et M. Eppelle (2004). *"A novel method to produce hydroxyapatite objects with interconnecting porosity that avoids sintering"*. Biomaterials, **25**: 3335-3340.
- [TAM02] N. Tamai, A. Myoui, T. Tomita, T. Nakase, J. Tanaka, T. Ochi et H. Yoshikawa (2002). *"Novel hydroxyapatite ceramics with an interconnective porous structure exhibit superior osteoconduction in vivo"*. J. Biomed. Mater. Res., **59**: 110-117.
- [TAM01] A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, A. Delcogliano et S. Franzese (2001). *"Porosity-graded HAP ceramics to replace natural bone"*. Biomaterials, **22**: 1365-1370.
- [TAM97] A. Tampieri, G. Celotti, F. Szontagh et E. Landi (1997). *"Sintering and characterization of HA and TCP bioceramics with control of their strength and phase purity"*. J. Mater. Sci.: Mater. Med., **8**: 29-37.
- [TAN98] D.C. Tancred, B.A.O. McCormack et A.J. Carr (1998). *"A synthetic bone implant macroscopically identical to cancellous bone"*. Biomaterials, **19**: 2303-2311.
- [TAS97] A.C. Tas, F. Korkusuz, M. Timuçin et N. Akkas (1997). *"An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics"*. J. Mater. Sci.: Mater. Med., **8**: 91-96.
- [TEN99] K.S. Tenhuisen et P.W. Brown (1999). *"Phase evolution during the formation of alpha-tricalcium phosphate"*. J. Am. Ceram. Soc., **82**: 2813-2818.

- [TET97] F. Tétard (1997). "*Frittage du carbonate de calcium. Mécanisme de densification et de grossissement des grains. Elaboration d'une biocéramique*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [TOR95] M. Toriyama, A. Ravaglioli, A. Krajewski, G. Celotti et A. Piancastelli (1995). "*Synthesis of hydroxyapatite-based powders by mechano-chemical method and their sintering*". J. Eur. Ceram. Soc., **16**: 429-436.
- [TOV57] A. Tovborg-Jensen et S.L. Rowles (1957). "*Magnesian withlockite, a major constituent of human dental calculus*". Acta Odont. Scand., **15**: 121-139.
- [TRO32] G. Trömel (1932). "*Beiträge zur Kenntnis des Systems Kalziumoxyd-Phosphorpentoxyd. Mitt Kaiser-Wilhelm-Inst Eisenforschg. Düsseldorf. 14*: 25-34.
- [TSU97] E. Tsuruga, H. Takita, H. Itoh, Y. Wakisaka et Y. Kuboki (1997). "*Pore size of porous hydroxyapatite as the cell-substratum controls BMP-induced osteogenesis*". J. Biochem. (Tokyo), **121**: 317-324.
- [VAR01] H.K. Varma et S. Sureshbabu (2001). "*Oriented growth of surface grains in sintered beta-TCP phosphate bioceramics*". Mater. Lett., **49**: 83-85.
- [VER95] C. Véron, M. Chanavaz, J. Ferri, M. Donazzan et H.F. Hildebrand (1995). "*Biomatériaux et biocompatibilité*". Rev. Stomatol. Chir. maxillifac., XXXIV^{ème} Congrès: 274-281.
- [VIG84] M. Vignoles (1984). "*Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B*". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [VIT05] K. Vitalij et P.Y. Zavalij (2005). "*Fundamentals of Powders Diffraction and Structural Characterization of Materials*". Boston, Dordrecht, Londres, Kluwer Academic Publishers. **XXIII**: 493-598.
- [WAR03] S.M. Warren, K.D. Fong, R.P. Nacamuli, H.M. Song, T.D. Fang et M.T. Longaker (2003). "*Biomaterials for skin and bone replacement and repair in plastic surgery*". Operative Techniques in Plastic and Reconstructive Surgery, **9**: 10-15.
- [WEL61] J.H. Welch et W. Gutt (1961). "*High-temperature studies of the system calcium oxide-phosphorus pentoxide*". J. Chem. Soc.: 4442-4444.
- [WHI72] R.A. White, J.N. Weber et E.W. White (1972). "*Replameniform : a new process for preparing porous ceramic, metal, and polymer prosthetic materials*". Science, **176**: 922-924.

- [WIL04] C.E. Wilson, J.D.d. Bruijin, C.A.V. Blitterswijk, A.J. Verbout et W.J.A. Dhert (2004). "*Design and fabrication of standardized hydroxyapatite scaffolds with a defined macro-architecture by rapid prototyping for bone-tissue engineering research*". J. Biomed. Mater. Res., **68A**: 123-132.
- [WOY92] J.S. Woyansky, C.E. Scott et W.P. Minnear (1992). "*Processing of porous ceramics*". Am. Ceram. Soc. Bull., **71**: 1674-1682.
- [YAM97] S. Yamada, D. Heymann, J.M. Bouler et G. Daculsi (1997). "*Osteoclastic resorption of calcium phosphate ceramic with different hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ratios*". Biomaterials, **18**: 1037-1041.
- [YAN98] N. Yang et Z. Wang (1998). "*Synthesis of biphasic ceramics of hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate with controlled phase content and porosity*". J. Mater. Chem., **8**: 2233-2237.
- [YAS03-1] M. Yashima et A. Sakai (2003). "*High-temperature neutron powder diffraction study of the structural phase transition between α and α' phases in tricalcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$* ". Chem. Phys. Lett., **372**: 779-783.
- [YAS03-2] M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama et A. Hoshikawa (2003). "*Crystal structure of β -tricalcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$ by neutron powder diffraction*". J. Solid State Chem., **175**: 272-277.
- [ZHA02] Y. Zhang et M. Zhang (2002). "*Three-dimensional macroporous calcium phosphate bioceramics with nested chitosan sponges for load-bearing bone implants*". J. Biomed. Mater. Res., **61**: 1-8.

Mots clés : Phosphate tricalcique apatitique ; Synthèse ; Stabilité thermique ; Cristallochimie ; Frittage ; Propriétés mécaniques ; Substituts osseux ; Rhéologie ; Macroporosité ; HA ; TCP ; BCP

Résumé :

La synthèse par voie aqueuse du phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$, qui conduit au TCP β anhydre $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ après calcination à une température supérieure à 700°C , a été étudiée par la méthode des plans d'expériences. Sous couvert d'un contrôle précis de la température et du pH, les conditions de stabilité permettant d'envisager la synthèse reproductible de TCP apatitique sont réunies pour une température de 30°C , un pH compris entre 6,5 et 7,0 et une durée de maturation minimale de 10 h. La validation de ce protocole a nécessité la mise en place de méthodes de caractérisation par ATD et DRX autorisant la détection à des seuils très faibles des deux phases secondaires HA et CPP β qu'est susceptible de contenir le TCP synthétisé après calcination à 1000°C . L'évolution cristallographique du TCP β en température semble se traduire par une compensation progressive des altérations structurales affectant la maille hexagonale à basse température. Le caractère renversable des processus mis en jeu ne semble assuré que sous des conditions restrictives de recuit. Les valeurs optimales de résistance à la rupture et à la propagation de fissures sont obtenues pour des compacts de TCP β pur frittés sous charge à 1100°C pendant 30 mn. Ces valeurs sont respectivement de 85 MPa et de $1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Des pièces macroporeuses de TCP β et de mélange biphasé 65% HA/35% TCP β vouées à la substitution osseuse ont été élaborées par imprégnation de mousse polymérique par des suspensions de phosphates de calcium. Après une étape de broyage-mélange, les suspensions ont un comportement pseudo-plastique rhéofluidifiant pour de faibles valeurs de vitesse de cisaillement suivi d'un écoulement de type linéaire pour un cisaillement plus intense. Les pièces de TCP β présentent, après un frittage de 2 h à 1100°C , une microstructure dense exempte de microporosité pour une macroporosité totale de 74% et une résistance en compression de 2,1 MPa. Les échantillons de BCP présentent, après frittage de 1 heure à 1350°C et recuit de 48 h à 1000°C , une porosité totale de 78,5% composée de 80% de macropores et de 20% de micropores pour une valeur moyenne de résistance en compression de 0,4 MPa. Les matériaux cellulaires obtenus sont à porosité contrôlée et interconnectée : diamètres de macropores compris entre 330 et 690 μm et diamètres d'interconnexion compris entre 50 et 250 μm . Les pièces de TCP β et de BCP finalisées ont des surfaces spécifiques respectives de 0,9 m^2/cm^3 et de 0,7 m^2/cm^3 .

Keywords: Apatitic Tricalcium Phosphate ; Synthesis ; Thermal stability ; Crystallography ; Sintering ; Mechanical properties ; Bone substitutes ; Rheological behaviour ; Macroporosity ; HA ; TCP ; BCP

Abstract:

The synthesis via aqueous medium of apatitic tricalcium phosphate $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$, which leads to anhydrous β TCP $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ above 700°C , was studied with the help of Doelhart experimental designs. Under an accurate control of temperature and pH, the experimental conditions allowing the reproducible synthesis of pure apatitic TCP are a temperature of 30°C , a pH between 6,5 and 7,0 and a ripening time of 10 hours. Characterization methods using ATD and DRX were required to validate the synthesis process and to control the purity of the as-synthesized powders by detection of very small quantities of secondary phases (β CPP, HA). Crystallographic changes of β TCP with temperature seems analogue to a progressive compensation of structural alterations affecting its hexagonal lattice at low temperature. Reversibility of the phenomenon involved is not insured without restrictive conditions of additional heat treatment. Flexural strength and indentation toughness of pure β TCP were measured on fully dense materials obtained by hot pressing for 30 minutes at 1100°C . Optimal values are, respectively, 85 MPa and $1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Macroporous bone substitutes were prepared by immersion of polymeric foams in β TCP or biphasic mixture 65% HA/35% β TCP slurries. After milling, BCP and TCP slurries are shear thinning at low shear rate whereas they exhibit a linear rheological behaviour at high shear rates. After sintering at 1100°C for 2 hours, samples of β TCP were dense with a microstructure free from porosity for a total macroporosity of 74% and a compressive strength of 2,1 MPa. Samples of BCP exhibit, after sintering at 1350°C for 1 hour and a secondary firing step at 1000°C during 48 hours, a total porosity of 78,5% made of 80% of macropores and 20% of micropores, for a compressive strength of 0,4 MPa. Cellular materials obtained have a controlled and interconnected porosity: macropores diameters between 330 and 690 μm and interconnexion diameters between 50 and 250 μm . TCP and BCP processed parts have a specific area of, respectively, 0,9 m^2/cm^3 and 0,7 m^2/cm^3 .